

Adsorbentes de CO₂ de bajo costo basados en sílices de porosidad jerarquizada modificadas con magnesio

Low-cost CO₂ adsorbents based on magnesium-modified hierarchical porous silica

Doctorando:

Guillermo Daniel AQUINO

<https://orcid.org/0009-0005-3352-1851>

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA), UNLP, CONICET, CIC, Argentina.
Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Avellaneda, Argentina.
guillermo.aquino.94@gmail.com

Directora:

Andrea Marisa PEREYRA

Codirector:

Germán Pablo BENEDICTTO

Resumen

Se sintetizó un adsorbente de CO₂ de bajo costo utilizando una sílice con porosidad jerarquizada (MAR-22) obtenida a partir de precursores de calidad industrial. La modificación con Mg se realizó mediante intercambio iónico (template ion-exchange), logrando una elevada dispersión en el material y un contenido final del 2,29 % en peso. La incorporación de Mg provocó una leve pérdida de orden en la estructura, sin comprometer significativamente su porosidad. Como resultado, el material modificado superó la capacidad de adsorción de la sílice soporte, alcanzando 0,89 mmol g⁻¹ de CO₂ a 1 bar. En conclusión, a pesar del leve impacto en la estructura, la incorporación de especies de Mg mejora sustancialmente la adsorción de CO₂, validando esta técnica como una alternativa eficiente para tecnologías de captura de carbono.

Palabras clave: Sílice con porosidad jerarquizada; Template ion-exchange; Magnesio; adsorción de CO₂.

Abstract

A low-cost CO₂ adsorbent was synthesized using a hierarchically porous silica (MAR-22) obtained from industrial-grade precursors. Magnesium modification was carried out by template ion-exchange, resulting in a high dispersion in the material and a final Mg loading of 2.29 wt.%. The modification caused a slight loss of ordering in the structure without significantly compromising the material porosity. Consequently, the Mg-modified material exhibited a higher CO₂ adsorption capacity than the parent silica, reaching 0.89 mmol g⁻¹ at 1 bar. In conclusion, despite its minor effect on structural ordering, the incorporation of Mg species substantially improves CO₂ adsorption, validating this technique as an efficient alternative for carbon capture technologies.

Keywords: Hierarchically porous silica; Template ion-exchange; Magnesium; CO₂ adsorption.

Introducción

La creciente necesidad de reducir las emisiones de CO₂ ha impulsado el desarrollo de tecnologías de captura, uso y almacenamiento de carbono (CCUS). Entre ellas, los procesos de adsorción destacan por su bajo requerimiento energético y alta capacidad de captura (Hussin y Aroua, 2020). En este contexto, los óxidos metálicos, particularmente aquellos de metales alcalinotérreos como el MgO, han demostrado propiedades promisorias debido a su alta disponibilidad, bajo costo y alta capacidad de captura de CO₂. Sin embargo, su desempeño práctico suele verse limitado por la baja accesibilidad de los sitios básicos superficiales y por la formación de capas de carbonato que bloquean la fase activa, lo que ha motivado la búsqueda de soportes porosos capaces de dispersar y estabilizar especies de MgO altamente accesibles (Zhu et al., 2024).

Las sílices mesoporosas ordenadas constituyen una alternativa interesante para este propósito, ya que combinan elevada área superficial específica, estabilidad térmica y una arquitectura de poros que favorece la difusión. La incorporación de Mg²⁺ en estas matrices puede lograrse mediante diferentes metodologías. Entre ellas, el Template Ion-exchange (TIE) se destaca por su capacidad de introducir cationes metálicos en el material sin calcinar aprovechando la interacción electrostática entre el surfactante catiónico y la matriz silícea, presente en sílices tipo MCM-41. Este enfoque permite obtener especies altamente dispersas sin obstrucción significativa de los poros y con un costo significativamente menor que otras rutas de funcionalización (Pietraszek et al., 2023).

En este trabajo se desarrolló un adsorbente de bajo costo, basado en una sílice de porosidad jerarquizada (MAR-22), sintetizada a partir de precursores de calidad industrial, a la cual se incorporó Mg²⁺ mediante la metodología de TIE. Posteriormente, se indujo la activación del material mediante tratamiento térmico, con el objetivo de evaluar su desempeño como adsorbente de CO₂. Los resultados se compararon con los obtenidos en un trabajo previo (Aquino et al., 2023), donde el mismo material de base fue modificado con 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTS).

Desarrollo

Materiales

Los reactivos empleados fueron silicato de sodio en solución de calidad industrial (27,35 %p/p SiO₂, 8,30 %p/p Na₂O, Mejorsil), cloruro de hexadeciltrimetilamonio en solución de calidad industrial (48-50 %p/p CTAC, 30-35 %p/p EtOH, Meranol), ácido sulfúrico (98 %p/p, Anedra), cloruro de magnesio hexahidratado (R.A., Anedra) y etanol absoluto (99,5 %p/p, Anedra).

Síntesis del material

La sílice con porosidad jerarquizada (MAR-22) se sintetizó conforme a la metodología desarrollada previamente (Aquino et al., 2024) empleando las soluciones de calidad industrial de silicato de sodio y cloruro de hexadeciltrimetilamonio como fuente de sílice y agente estructurante, respectivamente. Finalizada la síntesis, el sólido fue recuperado por filtración, lavado con agua destilada y llevado a estufa a 70 °C por 24 h para remover la humedad remanente.

La metodología de TIE se realizó empleando una solución de MgCl₂ 0,1 M en etanol. Para ello, se puso en contacto el material seco con la solución utilizando una relación líquido-sólido de 100 mL de solución por cada gramo de material. El intercambio se llevó a cabo a 70 °C bajo agitación por 10 h. Posteriormente, se recuperó la sílice modificada por filtración, realizando lavados con agua destilada y secándolo en estufa a 70 °C por 24 h.

Por último, el material fue calcinado a 550 °C por 5 h, empleando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y un flujo constante de aire.

Caracterización y determinación de la capacidad de adsorción de CO₂

El contenido de magnesio en las muestras se determinó mediante espectrometría de absorción atómica utilizando un espectrofotómetro de doble haz Varian AA220. El material modificado con Mg fue caracterizado por FIB-SEM en un microscopio ZEISS Crossbeam 340 operado a 2 kV, y HRTEM en un microscopio Tecnai F20 G2 operado a 200 kV. Los

experimentos de dispersión de rayos X (SAXS) fueron realizados usando un equipo modelo XEUS 1.0, con un detector Pilatus100K y una fuente de rayos X de Cu K α 1,2 ($\lambda = 1.5419 \text{ \AA}$).

La capacidad de adsorción de dióxido de carbono se analizó mediante isothermas de adsorción de CO₂ a 30 °C, hasta presiones de 800 mmHg, empleando un sortómetro Quantachrome Autosorb iQ. Los materiales fueron desgasificados a 400 °C por 3 h a 2×10^{-3} mmHg.

Resultados

El análisis por espectrometría de absorción atómica permitió confirmar la incorporación de Mg en el material, obteniéndose un contenido de aproximadamente 2,29 % en peso. Las imágenes de SEM de los aglomerados (Fig. 1a) y de los cortes hechos mediante FIB (Fig. 1b) permitieron corroborar la preservación de la estructura jerarquizada del material de partida (Aquino et al., 2024) luego de la modificación. El mapeo elemental (Fig. 1c) constató una distribución homogénea del Mg incorporado.

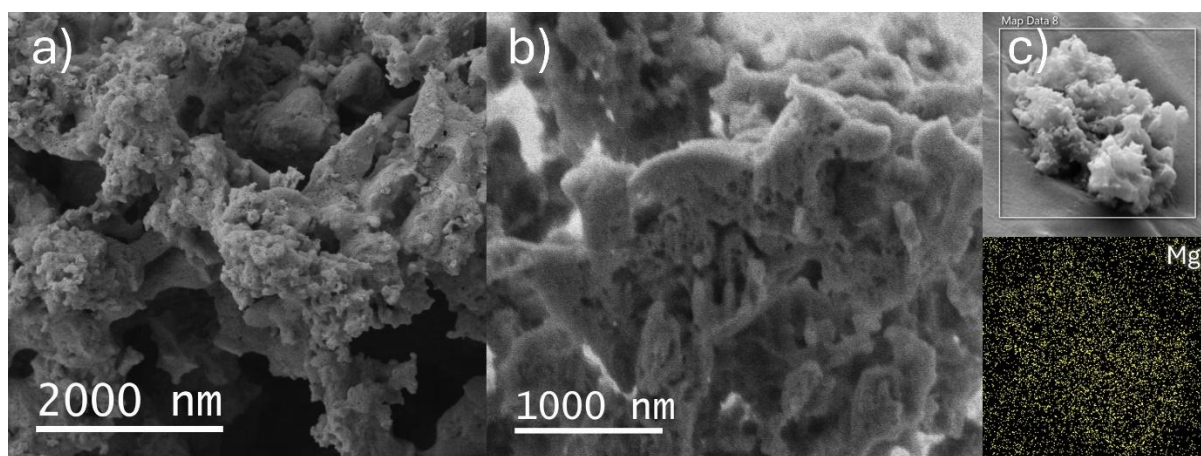


Figura 1: Imágenes de FIB-SEM y mapeo elemental de MAR-22 modificada con Mg.

La modificación de MAR-22 mediante TIE produjo cambios estructurales detectables tanto por SAXS como por TEM. La dispersión de rayos X a bajos ángulos del material modificado (Fig. 2) muestra una marcada disminución del orden de los mesoporos respecto de la sílice de partida. Mientras que el material original exhibe las reflexiones características de la estructura hexagonal tipo MCM-41, el material modificado con Mg conserva únicamente el máximo asociado al plano (10), acompañado de una atenuación casi completa de las reflexiones a ángulos mayores. Esta pérdida de periodicidad evidencia que las condiciones de intercambio seleccionadas afectan el grado de ordenamiento del arreglo mesoporoso.

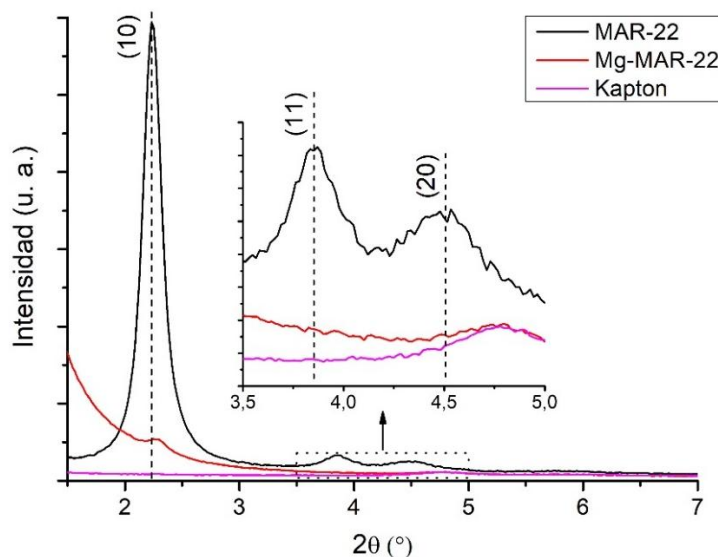


Figura 2: Patrones de dispersión de rayos X a bajos ángulos de MAR-22 modificada con Mg y sin modificar.

Las imágenes de TEM permitieron observar que en el material modificado con Mg (Fig. 3b) se preservan los canales mesoporosos con una menor periodicidad del arreglo hexagonal y se presenta un contraste moteado, no observado en el material sin modificar (Fig. 3a). Tanto en las imágenes de TEM de alta resolución como en la transformada de Fourier de las mismas no se observaron planos cristalinos correspondientes a nanopartículas de MgO. En forma complementaria, los resultados de difracción de electrones filtrados en energía mostraron anillos difusos anchos característicos de material amorfo, sin presencia de reflexiones, en concordancia con las imágenes de alta resolución.

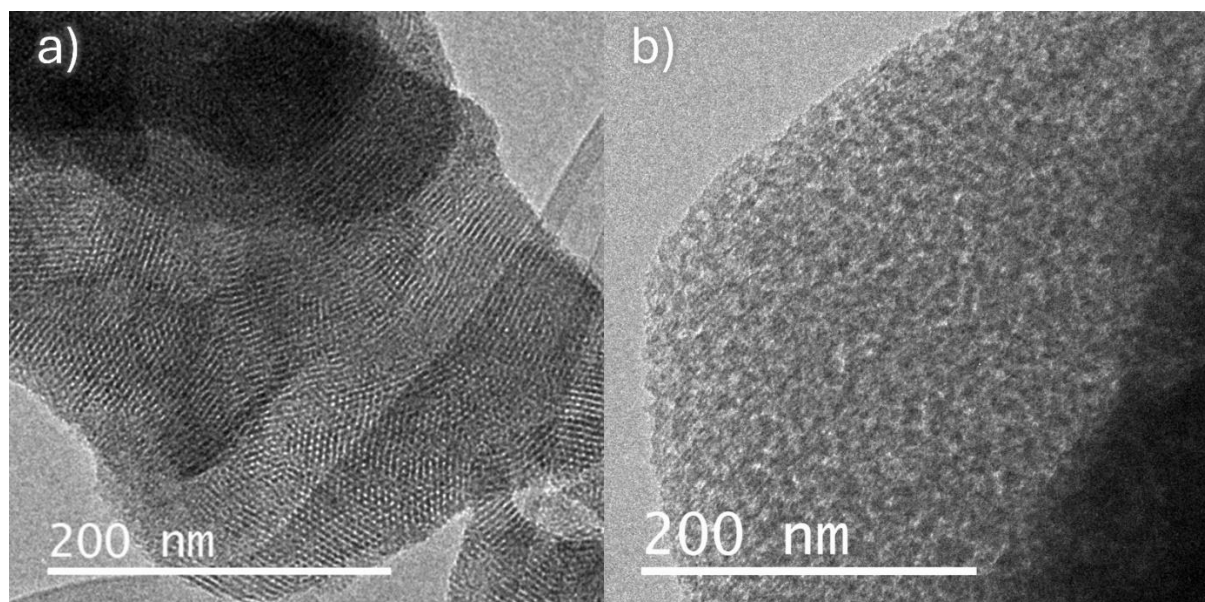


Figura 3: Imágenes de HRTEM de: a) MAR-22 sin modificar y b) modificada con Mg.

Las isothermas de adsorción de CO₂ (Fig. 4) mostraron una mayor capacidad de captura para el material modificado con Mg en todo el rango de presiones evaluado. Asimismo, la incorporación de esta especie incrementó la cantidad de CO₂ quimisorbido, en concordancia con la formación de especies de Mg, químicamente reactivas frente a este gas. La adsorción del material modificado con Mg a 1 bar fue de 0,89 mmol/g. Este valor se encuentra dentro de los rangos reportados en bibliografía para adsorbentes basados en MgO, donde se informan capacidades de captura de entre 0,39 y 2,34 mmol/g (Dziejarski et al., 2023). Sin embargo, resulta inferior al resultado obtenido por nuestro grupo al incorporar APTS al mismo soporte, habiéndose alcanzado en tal caso un valor de 1,28 mmol/g (Aquino et al., 2023).

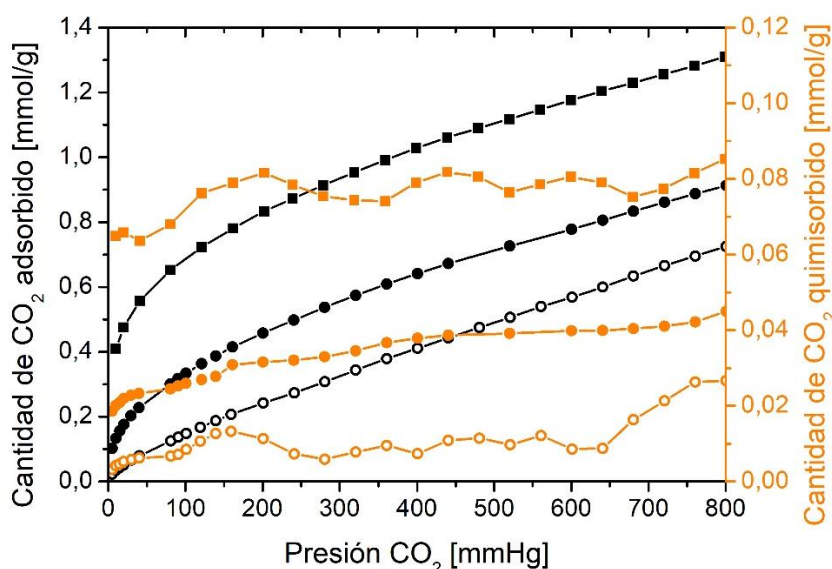


Figura 4: Isothermas de adsorción y quimisorción de CO₂ a 30 °C de MAR-22 modificada con Mg (círculos llenos), sin modificar (círculos vacíos) y modificada con APTS (cuadrados).

Conclusiones

Se logró la incorporación con Mg mediante TIE en sílices jerarquizadas meso-macroporosas de bajo costo. Si bien la modificación tuvo un impacto moderado en el ordenamiento hexagonal de los mesocanales, la estructura jerarquizada del material de partida logró preservarse. Por otro lado, la incorporación de Mg permitió aumentar la adsorción de CO₂ en todo el rango de presiones evaluado.

Aunque la capacidad de captura obtenida es ligeramente menor que la registrada previamente para el mismo soporte funcionalizado con APTS, la sustitución de esta amina, de alto costo, por óxidos de Mg representa una reducción significativa en el costo del adsorbente. Además, el material modificado con Mg permitiría operar a temperaturas superiores a 100 °C, ampliando el rango de uso respecto del adsorbente funcionalizado con APTS y constituyendo una alternativa viable para aplicaciones industriales de captura de carbono.

Referencias

- Aquino, G. D., Moreno, M. S., Piqueras, C. M., Benedictto, G. P. y Pereyra, A. M. (2023). Alternative Synthesis of MCM-41 Using Inexpensive Precursors for CO₂ Capture. *Inorganics*, 11(12), 480. <https://doi.org/10.3390/inorganics11120480>
- Aquino, G. D., Moreno, M. S., Benedictto, G. P. y Pereyra, A. M. (2024). Industrially compatible synthesis of MCM-41 with spatial organization at the macro-mesoscale. *Microporous and Mesoporous Materials*, 377, 113225. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113225>
- Dziejarski, B., Serafin, J., Andersson, K. y Krzyżyńska, R. (2023). CO₂ capture materials: A review of current trends and future challenges. *Materials Today Sustainability*, 24, 100483. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100483>
- Hussin, F. y Aroua, M. K. (2020). Recent trends in the development of adsorption technologies for carbon dioxide capture: A brief literature and patent reviews (2014–2018). *Journal of Cleaner Production*, 253, 119707. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119707>
- Pietraszek, A., Kowalczyk, A., Piwowarska, Z., Rutkowska, M., Iwaszko, O. y Chmielarz, L. (2023). Mesoporous silicas of MCM-48 and MCM-41 types doped with copper by modified template ion-exchange method as effective catalysts for low-temperature reduction of nitrogen oxide with ammonia. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 136(4), 2259–2276. <https://doi.org/10.1007/s11144-023-02461-5>
- Zhu, Z., Shi, X., Rao, Y. y Huang, Y. (2024). Recent progress of MgO-based materials in CO₂ adsorption and conversion: Modification methods, reaction condition, and CO₂ hydrogenation. *Chinese Chemical Letters*, 35(1), 108954. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2023.108954>