

Adsorción de CO₂ en MgAl(O) para diferentes relaciones molares

Galván Ortiz Nour Citlalli Laksmi¹, Sánchez Fuentes Cinthia Erika^{1*}, Gómora Herrera Diana Rosa²
Santana Cruz Alejandra³, Flores Moreno Jorge Luis³

¹Departamento Ingeniería en Sistemas Ambientales, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Wilfrido Massieu s/n U. Profesor Adolfo López Mateos, Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México, México.

²Instituto Mexicano del Petróleo, Laboratorio de Análisis Ambientales, Eje Central Norte Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, CP 07730, Ciudad de México, México.

³Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: sирerika86_@hotmail.com

Recibido:

04/agosto/2019

Aceptado:

31/agosto/2019

Palabras clave:

Adsorción de CO₂,
óxidos mixtos, carbonatos

Keywords:

CO₂ adsorption,
mixed oxides, carbonates

RESUMEN

El dióxido de carbono (CO₂) es uno de los principales gases de efecto invernadero que contribuyen al calentamiento global. En este trabajo, se propone una alternativa para la captura y transformación de CO₂ utilizando óxidos mixtos basados en Mg y Al en una relación molar de 2:1 y 3:1. La solución de combustión, como método eficiente y de bajo costo, se utilizó para la síntesis de óxidos mixtos. Se obtuvieron isotermas de adsorción de N₂. Se evaluó la adsorción de CO₂ en los óxidos mixtos, obteniendo un aumento de peso en MgAl(O) en una relación 2:1. Las características estructurales del óxido mixto antes y después de la adsorción se evaluaron por difracción de rayos X. Las vibraciones de los enlaces químicos se observaron mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier. Después de la adsorción de CO₂, la estructura del óxido mixto se modificó, observándose reflexiones de carbonatos formados.

ABSTRACT

Carbon dioxide (CO₂) is one of the major greenhouse gases that contribute to a global warming. In this work, an alternative for CO₂ capture using mixed oxides based on Mg and Al in a 2:1 and 3:1 molar ratio is proposed. The combustion solution, as an effective, low-cost method for method, was used for the mixed oxides synthesis. N₂ adsorption isotherms of the mixed oxides were obtained. The CO₂ adsorption on the mixed oxides was evaluated, an increase in weight was obtained after the evaluation on MgAl(O) in a 2:1 molar ratio. The structural characteristics of the metal oxide before and after CO₂ adsorption was evaluated by X-ray diffraction. The vibrations of the chemical bonds were observed by Fourier transform infrared spectroscopy. After the CO₂ adsorption, the structure of the mixed oxide was modified, observing reflections of atoms formed.

Introducción

Las actividades humanas consumen cada vez más recursos naturales, la preocupación por el impacto ambiental cobra más relevancia por parte de la sociedad. La demanda energética y, por consiguiente, el consumo de combustibles fósiles incrementa las emisiones de gases de combustión y provoca contaminación atmosférica, principalmente por la alta concentración en la atmósfera de dióxido de carbono (CO₂). El CO₂ se emite por procesos naturales y antropogénicos, este último, emite altas emisiones a partir de la industria de la refinería, siderurgia, cementera, fabricación de cal, del vidrio y termoeléctrica (Rossi et al., 2016; Li et al., 2017).

Actualmente, la energía eléctrica se genera por centrales termoeléctricas, donde se utilizan combustibles de tipo fósil (Mondal et al., 2012). Estas representan aproximadamente el 40% de la emisión total del CO₂. El incremento de las emisiones de CO₂ al ambiente acelera el proceso de calentamiento global, uno de los temas más importantes en la actualidad. El calentamiento global se atribuye al aumento de las concentraciones de gases de efecto invernadero (GEI), además el incremento de estos gases es responsable de varios problemas ambientales, como son el aumento del nivel del mar, aumento de tormentas eléctricas, inundaciones, entre otros.

El efecto invernadero es el fenómeno donde gases como el vapor de agua, dióxido de carbono (CO₂), metano y otros gases atmosféricos absorben radiación infrarroja saliente de la superficie terrestre, lo que provoca un aumento a la temperatura en la tierra. Por lo tanto, con el rápido desarrollo de la civilización moderna y la demanda energética, se incrementa la concentración de los gases de efecto invernadero (GEI), entre ellos el principal es el dióxido de carbono, lo que es preocupante por los riesgos ambientales relacionados con esta emisión (Mondal et al., 2012; Dvininov et al., 2013).

El objetivo de los sistemas de captura es reducir emisiones de CO₂ mediante tres tecnologías que actualmente se han estado desarrollando. Olajire reportó que el nombre de la tecnología dependerá de donde se ejecute la captura dentro de un proceso de combustión convencional, la concentración de CO₂ en la corriente de gas, presión de la corriente de gas y tipo de combustible (sólido o gaseoso) son factores importantes para seleccionar el sistema de captura. Si el dióxido de carbono (CO₂) se captura previo a la emisión en chimenea se conoce con el nombre de captura de post-combustión, cuando se elimina el carbono del combustible (lo que evita la formación del CO₂) antes de la combustión tiene el nombre de pre-combustión; consiste del gas de síntesis y cuando se lleva a cabo en la misma combustión es oxicomustión (Olajire, 2010).

Se han estudiado sólidos que son considerados como materiales adsorbentes y tienen en común una característica importante, la superficie específica, es decir, la relación que existe entre el área superficial total (sólido) con la del gas (Lee et al., 2015), en específico los materiales interesantes son los hidróxidos dobles laminares (HDL).

Las propiedades de los hidróxidos doble laminares, se enlistan a continuación (Aschenbrenner et al., 2010):

- a) Alta capacidad de intercambio iónico: esta propiedad está relacionada con su estructura laminar, lo que permite el intercambio de los iones que forman la zona interlaminar por otros presentes en una disolución acuosa.
- b) Alta área superficial: debido que a estos materiales se les da un tratamiento térmico la capacidad de adsorción aumenta, es decir que el sólido puede retener gran número de moléculas gaseosas en su superficie.
- c) Sencillos de sintetizar: Estos materiales pueden llevarse a elaborar a nivel laboratorio, donde los reactivos y la inversión energética no es elevada.
- d) Efecto memoria: Una de las propiedades más interesantes de estos materiales es que después de someterse a una calcinación forman óxidos mixtos los cuales pueden recuperar su estructura original al ponerse en contacto con disoluciones que contiene una solución aniónica o en determinadas condiciones ponerlo en contacto con el CO₂ o vapor de agua dando lugar a la reconstrucción de la estructura del HDL con aniones intercalados, y por lo tanto se utiliza como material adsorbente de CO₂ regenerativos.

Al sintetizarse los HDL, el cual estará formado por láminas de hidróxidos metálicos cargadas positivamente y estabilizado por aniones interlaminares, donde además están presentes las moléculas de agua conectadas tanto a las láminas de los cationes metálicos como a los aniones de la zona interlaminar por medio de enlaces hidrógeno, estos enlaces continuamente están rompiéndose y reformándose, asimismo las moléculas de agua se encuentran en estado continuo de flujo (Martínez et al., 2010). Los diversos métodos para su síntesis resultan de un mayor tiempo e inversión energética, debido que sus procedimientos son con parámetros controlados como es el de co-precipitación, donde es de mayor importancia considerar la temperatura, pH, concentración de las sales metálicas en la solución, solubilidad, velocidad de flujo de reactantes, lavado, secado y envejecimiento del precipitado. Este método de síntesis es más utilizado por su practicidad. Además, varias investigaciones han profundizado en aumentar su capacidad de adsorción mediante algún tratamiento térmico apropiado

obteniendo un óxido mixto. Por otro lado, al sintetizarse un material a partir de un óxido mixto, el área superficial aumenta y así reteniendo mayor cantidad de moléculas (Rossi et al., 2016; Aschenbrenner et al., 2010), es decir, la capacidad de adsorción que tendrá un material óxido mixto será mayor que un HDL. Los óxidos mixtos tienen la facilidad de intercalar algún anión, formando la zona interlaminar, obteniendo finalmente un HDL.

Lee y colaboradores reportan que los óxidos mixtos (MgO) tienen una capacidad de adsorción de 0.57% w/w a temperaturas moderadas en ambientes secos, la postcombustión se considera una tecnología ecológica y económica que desarrolla adsorbentes altamente eficientes para lograr sistemas tecno-económicos para captura de CO₂ posterior a la combustión (Lee et al., 2015).

Por tal motivo, es de gran interés sintetizar óxidos mixtos de MgAl con diferentes relaciones molares y analizar su capacidad de adsorción de CO₂.

Metodología

Síntesis de óxidos mixtos

Se seleccionaron los óxidos mixtos con base en sus propiedades ácido-base, y su mayor afinidad al CO₂. Se utilizaron las relaciones molares de 2:1 y 3:1 para los óxidos mixtos MgAl(O), el método utilizado es solución en combustión; se prepararon las siguientes soluciones de acuerdo a la tabla 1, para cada relación, con 8 mL de agua, se colocaron en agitación y posteriormente se introdujo a la estufa por 3 h a una temperatura de 90°C, pasado el tiempo se introdujo a la mufla precalentada a 450°C durante 5 min donde se llevó a cabo la reacción de solución en combustión, después se retira y tritura para finalmente volver a la mufla y ser sometido a un tratamiento térmico a 450°C durante 12 h.

Tabla 1. Relación molar de los reactivos utilizados para la síntesis de óxidos mixtos base.

Reactivos	Relación 2:1	Relación 3:1
	Mg-Al	Mg-Al
	Pesos (g)	
Al(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	3.9982	3.9848
Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	8.1698	8.2131
NH ₂ CH ₂ COOH	6.0238	4.5934

Caracterización de óxidos mixtos

La caracterización estructural por difracción de rayos-X (XRD) se llevó a cabo en un difractómetro Philips X'PERT PRO, las muestras se analizaron en forma de polvo en un intervalo de 4 a 80° en 2θ. Los espectros de infrarrojo (FTIR) se obtuvieron en un espectrofotómetro NICOLET Protege. El área superficial se obtuvo por medio de fisiorción de nitrógeno en un equipo BELSTROP-max, (BEL-JAPAN).

Evaluación del proceso de adsorción de CO₂

Para el proceso de adsorción, se tomó una muestra de óxido mixto, previamente sintetizada, y de acuerdo con el reportado por Dou, la cantidad de muestra que sugiere para este proceso es desde < 60 mg hasta 3 g, por lo tanto, la cantidad de muestra que se utilizó para la adsorción fue de 2 g. El sistema de adsorción se muestra en la figura 1, el cual es de borosilicato DURAN®, en la parte interna tiene una placa de vidrio poroso (3 μm), de 0.5 cm de espesor, en el cual se colocó el óxido mixto. El sistema tiene una entrada y salida para el CO₂, dos válvulas de regulación de flujo. Cabe mencionar que el sistema fue diseñado y fabricado para realizarse esta investigación. La adsorción de CO₂ sobre el óxido mixto MgAl(O) relación 2:1 y 3:1, se llevó a cabo pesando la cantidad de muestra de 2 g. Se colocó la muestra sobre la placa de vidrio poroso del sistema de adsorción, se inyectó un flujo de CO₂, 1 L/min y un tiempo de 30 min, el cual fue regulado mediante una válvula a presión de 1 atm manteniendo una temperatura de 18°C (Dou et al., 2016).

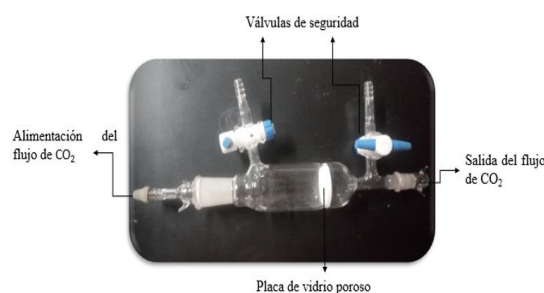


Figura 1. Sistema de adsorción.

En la figura 2 se muestra el diagrama de flujo del sistema de adsorción. El sistema está conectado mediante una manguera Tygon® en la parte superior, alimentando el sistema con gas de CO₂. En la parte inferior conectada con manguera Tygon® es la salida del CO₂ donde se mide el flujo al inicio de la evaluación de adsorción, con un flujómetro de burbuja. El gas de alimentación (CO₂), corriente 1, se verifican las variables de flujo y presión mediante una válvula de regulación de flujo y manómetro.

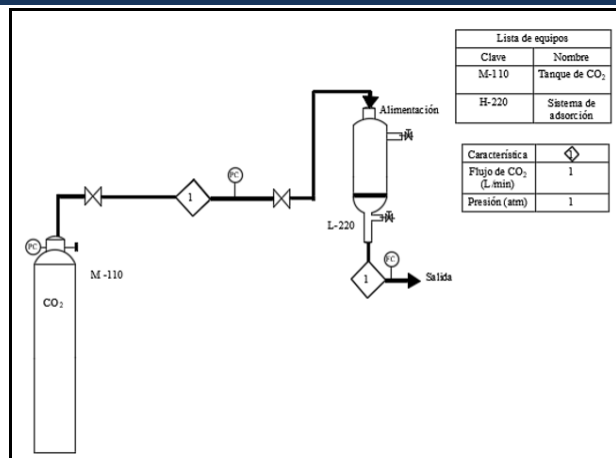


Figura 2. Diagrama de flujo del proceso de adsorción.

Resultados y discusión

La figura 3 presenta el patrón de difracción de rayos X de la muestra de MgAl(O) 2:1 donde se presenta la muestra sintetizada (a) y la muestra después de la evaluación en CO₂ (b). Para el caso del óxido mixto MgAl(O) 2:1, en el que coincide con los óxidos mixtos de magnesio y aluminio reportados en la literatura por Hernández y colaboradores (2018), cuyos planos característicos son (111), (200) y (220) correspondientes a un ángulo 2θ = 35°, 43° y 62° respectivamente (Hernández et al., 2017).

Por lo tanto, se formó la estructura cristalina periclusa (MgO) característica del óxido mixto de magnesio (JCPD-45—946). No se observaron patrones de difracción relacionados con otras fases cristalinas en este material.

Posteriormente a la evaluación, se observó que, al ponerse en contacto con el CO₂, se vio modificada la estructura del óxido mixto MgAl(O) 2:1, reflejado en la disminución de la intensidad de los picos de los precursores.

Sin embargo, aún están presentes en la muestra, el perfil de HDL intercalados con aniones carbonato (Colonna et al., 2018), indicados por la presencia de los planos (003) y (110) correspondientes a un ángulo 2θ = 11.5° y 60.7° los cuales son de importancia de la estructura HDL, el primero indica la distancia interlamina más una lámina de brucita, para el segundo pico corresponde a la distancia entre aniones (Velázquez, 2017).

El cambio estructural es evidente y esto es resultado del proceso de adsorción de CO₂, el cambio en el peso antes y después de la adsorción es del 35%, lo cual manifiesta que el óxido mixto de esta relación brinda propiedades necesarias para la adsorción de CO₂ a través de la conversión de CO₂ a carbonatos que se sitúan en la región interlamina de los HDL.

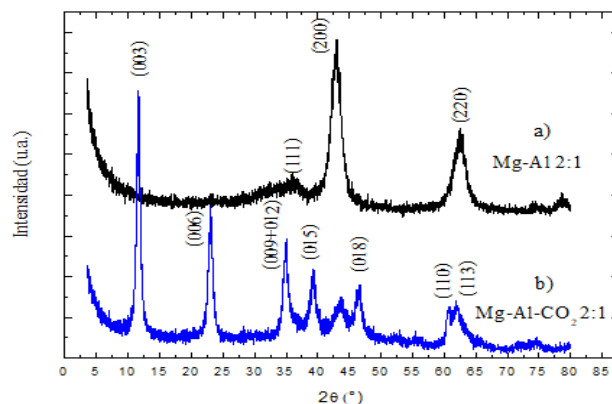


Figura 3. Difractogramas a) corresponden a la síntesis MgAl(O) 2:1 y b) posterior a la evaluación en CO₂.

En la figura 4, se muestra el difractograma del sólido sintetizado MgAl(O) 3:1, el cual es comparado con el patrón reportado en la literatura (Velázquez, 2017; Hernández et al., 2017), los picos intensos simétricos en 2θ = 35°, 43° y 62° para los planos (111), (200) y (220) respectivamente corresponden al óxido mixto de magnesio (JCPD-45—946), de la misma forma que fue descrito en el sólido MgAl(O) 2:1.

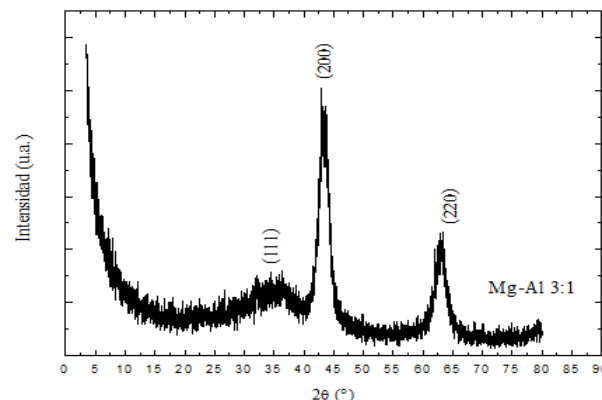


Figura 4. Difractograma del óxido mixto MgAl(O) 3:1.

El óxido mixto con relación 3:1 después del proceso de adsorción no tuvo cambio estructural, y en cuanto al peso obtenido después del proceso es casi igual. La relación 3:1 no proporciona propiedades necesarias para la adsorción de CO₂. Las demás técnicas características para esta relación comprobaron que no ningún cambio después de proceso de adsorción. En la tabla 2, se reporta el parámetro relacionado con el tamaño promedio del cristal usando la ecuación de Scherrer, para su obtención se ocupará el pico de difracción obtenido en el plano (003) y (110) característicos de los HDL así como para los planos (200) y (100) de los óxidos mixtos, a partir de este parámetro se comprueba el tamaño nanométrico de los óxidos mixtos y cuando se reconstruyo a un HDL (García, 2007).

Tabla 2. Tamaño de partícula del óxido mixto y posterior a la evaluación.

Muestra	Tamaño promedio del cristal (nm)			
	$d_{(200)}$	$d_{(100)}$	$d_{(003)}$	$d_{(110)}$
MgAl(O) 2:1	0.1940	-	-	-
MgAl(O) 3:1	0.5486	-	-	-
MgAl-CO ₂ 2:1	-	-	0.5058	0.2551

La figura 5, muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno sobre óxido mixto MgAl(O) relación 2:1, se muestra una isoterma Tipo IV, característica de sólidos poco porosos, con mesoporos (2 - 50 nm) y macroporos (<50 nm). Como se observa en la isoterma presenta un punto de inflexión B, el cual es válido para $P/P_0 < 0.35$, se presenta en materiales con adsorción en monocapa-multicapa, y es el punto donde se formó una monocapa de moléculas de nitrógeno sobre la superficie del material, y está se cubrió completamente, por lo tanto, inicia la formación de otra capa, formando así, una adsorción de N₂ en multicapa (Gutiérrez, 2016; Hernández, 2017).

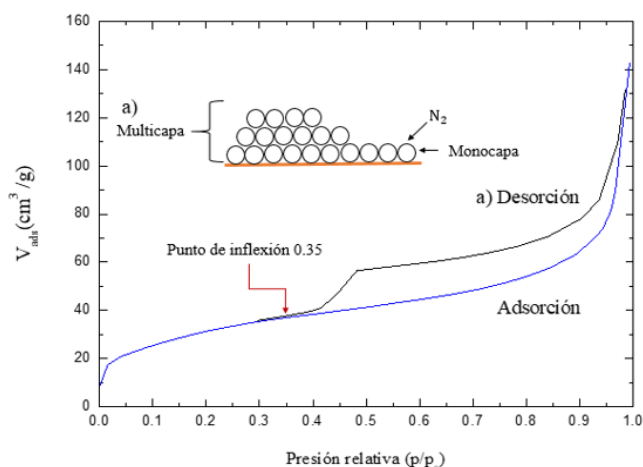


Figura 5. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno sobre óxido mixto MgAl(O) 2:1.

El análisis de los grupos funcionales presentes en los sólidos sintetizados se realizó espectroscopia de infrarrojo (Figura 6), el análisis se hizo antes (a) y después de la adsorción de CO₂ (b). Los grupos funcionales y la ubicación en un espectro de infrarrojo pertenecientes a este tipo de compuestos son: los óxidos mixtos (Kirm et al., 2004), que tienen bandas de vibración en el rango perteneciente a estiramientos de grupos OH⁻, el óxido mixto muestra solamente las bandas pertenecientes a este tipo de compuesto, es decir, no existen bandas pertenecientes al combustible utilizado para la síntesis, lo cual indica que el tratamiento fue efectivo para remoción de restos carbonosos.

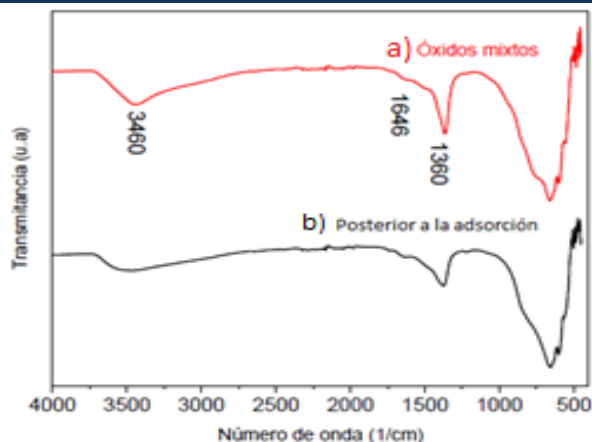


Figura 6. Espectro de infrarrojo de: a) óxido mixto MgAl(O) 2:1 y b) posterior al proceso de adsorción.

Posterior a la adsorción existe una disminución en la banda de estiramiento de grupos CO₃²⁻ (1360 cm⁻¹), se puede asumir un desplazamiento de este tipo de iones debido a la incorporación de carbonatos en la región interlamina, provenientes de la adsorción del CO₂. En la tabla 3, se resumen las principales bandas de vibración.

Tabla 3. Grupos funcionales presentes en compuestos tipo HDL.

Grupo funcional	Ubicación de la banda (cm ⁻¹)
Estiramiento de los grupos OH ⁻	3460
Estiramiento de los grupos CO ₃ ²⁻	1360
Torsión de grupos OH ⁻	1646
Grupos M-O donde M = Mg o Al	800-400

Conclusiones

Se sintetizaron óxidos mixtos a base de Mg y Al con relaciones de 2:1 y 3:1, en ambos casos el método de síntesis por solución en combustión, logro obtener el material deseado.

Las diferentes técnicas de caracterización permitieron corroborar la síntesis adecuada de MgAl(O).

Con el proceso de adsorción se logró observar un cambio de peso en el sólido colocado inicialmente al peso final del proceso de adsorción para el óxido mixto con relación 2:1, posteriormente para este mismo sólido fue posible corroborar un cambio en la estructura del óxido mixto, además con diferentes técnicas de caracterización que confirma que el proceso de adsorción es evidente. El óxido mixto relación 3:1 no fue posible observar un cambio de peso al finalizar el proceso de adsorción además de que las diferentes técnicas de caracterización no mostraron cambio alguno.

Referencias

- Aschenbrenner O., McGuire P., Alsamaq S., Wang J.W., Supasitmongkol S., Al-Duri B., Styring P., Wood J. (2011). Adsorption of carbon dioxide on hydrotalcite-like compounds of different compositions, *Chemical Engineering Research & Design* 89(9), 1711-1721.
- Colonna S., Bastianini M., Sisani M., Fina A. (2018). CO₂ adsorption and desorption properties of calcined layered double hydroxides-Effect of metal composition on the LDH structure. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 133, 869-879.
- Dou B., Wang C., Song Y., Chen H., Jiang B., Yang M., Xu Y. (2016). Solid sorbents for in-situ CO₂ removal during sorption-enhanced steam reforming process: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 536-546.
- Dvininov E., Stephenson H., Krutka H., Lindsay M. (2013). Improved Hydrotalcite-type Compounds for Post-Combustion CO₂ Abatement, *Ghgt-11* (37), 1658-1669.
- García M.L. (2007). Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5. Centro de Investigación en Energía, Universidad Autónoma de México.
- Gutiérrez R.I. (2016). Fluoración de compuestos tipo hidrotalcita como estrategia para modificar sus propiedades fisicoquímicas, Instituto Politécnico de Nacional.
- Hernández K. A. (2018). Estudio de la síntesis del óxido mixto ZnAl(O) y su posterior uso en la preparación de materiales híbridos. Proyecto terminal, Universidad Autónoma Metropolitana, México.
- Hernández W.Y., Alic F., Verberckmoes A., Van Der Voort P. (2017). Tuning the acidic-basic properties by Zn-substitution in Mg-Al hydrotalcites as optimal catalysts for the aldol condensation reaction. *Journal of Materials Science* 52, 628-642.
- Kirm I., Medina F., Rodríguez X., Cesteros Y., Salagre P., Sueiras J. (2004). Epoxidation of styrene with hydrogen peroxide using hydrotalcites as heterogeneous catalysts. *Appl. Catal. A Gen.*, 272, 175-185.
- Lee S.Y., Park S.J. (2015). A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 23, 1-11.
- Li S.A., Shi Y.X., Zeng H.Y., Cai N.S. (2017). Development of carboxyl-layered double hydrotalcites of enhanced CO₂ capture capacity by K₂CO₃ promotion, *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* 23(2-3), 239-248.
- Martínez D.R, Carbajal G.G. (2012). Hidróxidos dobles laminares: Arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología, *Avances en Química*, 7(1), 87-99.
- Mondal M.K., Balsora H.K., Varshney P. (2012). Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review, *Energy* 46(1), 431-441.
- Olajire A.A. (2010). CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications. *A review*, *Energy* 35(6), 2610-2628.
- Rossi T.M., Campos J.C., Souza M. (2016). CO₂ capture by Mg-Al and Zn-Al hydrotalcite-like compounds, *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* 22(2), 151-158.
- Velázquez A. M. (2017). Rehidratación de óxidos mixtos Mg(Al)O sintetizados por combustión y su influencia catalítica en la reacción de cianoetilación de alcoholes. Proyecto terminal, Universidad Autónoma Metropolitana, México.