

ANÁLISIS POR FTIR *IN-SITU* DE LA ADSORCIÓN DE CO₂ EN MCM-41 FUNCIONALIZADAS CON GRUPOS AMINO

G.D. Aquino^{ab*}, G.P. Benedictto^{ab}, M.S. Moreno^c, A.M. Pereyra^{ad}

^a CINDECA (CONICET-CIC-UNLP), 47 N° 257, La Plata, Argentina.

^b UTN – FRA, Av. Ramón Franco 5050, Villa Domínico, Argentina.

^c INN, CNEA-CONICET-Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500, S. C. de Bariloche, Argentina.

^d CITEMA (UTN-FRLP-CIC), 124 y 60, 1900- La Plata, Argentina.

* guillermo.aquino.94@gmail.com

Palabras clave: MCM-41, POROSIDAD JERARQUIZADA, CO₂, ADSORCIÓN, FTIR.

RESUMEN

Este trabajo tiene como objetivo comparar el desempeño como adsorbente de CO₂ de sílices MCM-41 con diferentes propiedades estructurales, morfológicas y texturales luego de ser modificadas por grafting con grupos amino. Las MCM-41 se sintetizaron utilizando TEOS, en un procedimiento sol-gel tradicional, y una solución de silicato industrial de muy bajo costo mediante una síntesis hidrotérmica. Los materiales se funcionalizaron utilizando 3-aminopropiltrimetoxisilano.

Los resultados de HRTEM y adsorción/desorción de N₂ mostraron que las MCM-41 obtenidas con la solución de silicato presentaron porosidad jerarquizada y características texturales superiores. En cuanto a la capacidad de adsorción de CO₂, se observó un desempeño similar en ambos materiales. Asimismo, los estudios mediante FTIR *in-situ* evidenciaron una mayor retención por parte de las MCM-41 obtenidas a partir del precursor inorgánico.

Introducción

En la actualidad, el calentamiento global es un fenómeno complejo que impacta significativamente en el medio ambiente. Una de sus principales causas es el aumento de las emisiones de dióxido de carbono asociados a las actividades antropogénicas. El uso de materiales porosos para su captura representa una alternativa prometedora para disminuir su concentración en la atmósfera. Las sílices mesoporosas se encuentran entre los adsorbentes más estudiados, dada sus excelentes propiedades texturales y química superficial, que posibilitan su funcionalización [1, 2].

Actualmente los esfuerzos se centran en aumentar la capacidad de adsorción de materiales ya disponibles y en minimizar sus costos de producción. En este contexto, el presente trabajo muestra un estudio comparativo entre sílices MCM-41 obtenidas a partir de reactivos de calidad analítica e industrial y funcionalizadas con grupos amino para su evaluación como adsorbentes de CO₂. Los análisis por FTIR de adsorción de CO₂ *in-situ* permitieron evaluar la capacidad de retención del gas en cada material en función de la temperatura.

Experimental

Las MCM-41 se sintetizaron a partir de una solución de silicato de sodio industrial (S) mediante una síntesis hidrotermal [3], y a partir de TEOS (T) a través de un proceso sol-gel [4]. En ambos casos se empleó bromuro de hexadeciltrimetilamonio como agente director de la estructura. Los materiales de base fueron finalmente obtenidos por calcinación a 510 °C por 2 h, aplicando una rampa de 5 °C/min. Los mismos fueron caracterizados por HRTEM en un microscopio Tecnai F20 G2 operado a 200 kV; y adsorción/desorción de N₂ a 77 K usando un sortómetro Micromeritics ASAP 2020.

La modificación de los materiales con grupos amino (S-f y T-f) se realizó aplicando el procedimiento de grafting descrito por Wang [5] utilizando 3-aminopropiltrimetoxisilano. Previamente ambos sólidos fueron secados a 100 °C por 24 h. La capacidad de adsorción de dióxido de carbono de los materiales antes y después de la funcionalización se analizó mediante isotermas de adsorción/desorción de CO₂ a 25 °C hasta presiones de 800 Torr empleando un sortómetro Quantachrome Autosorb iQ. La capacidad de retención de las muestras funcionalizadas se estudió *in-situ* por FTIR con captura de CO₂ utilizando un interferómetro Thermo Fisher Scientific Nicolet 6700 con un detector MCT-A Thermo Fischer de baja temperatura y alta sensibilidad. El sistema se encontraba acoplado a una celda sellada que permitía el tratamiento de las muestras con diferentes gases a temperatura controlada permitiendo la medición de la muestra en modo de reflectancia difusa (DRIFTS). Los materiales fueron desgasificados y expuestos a una atmósfera de 5 Torr de CO₂ a 25 °C. Posteriormente, se hizo vacío (10⁻⁵ Torr) por 10 min y se adquirieron espectros a distintas temperaturas hasta 100 °C.

Resultados y discusión

Las imágenes de TEM (Fig. 1), evidenciaron diferencias en morfología y en tamaño de partícula de los materiales. El material T exhibió partículas esféricas de diámetro medio de 0,4 μm con mesocanales radiales. Para el sólido S las imágenes presentaron partículas con una morfología irregular y una mayor dispersión de tamaño. Particularmente, la sílice S mostró la presencia de cavidades que ofrecen una porosidad adicional en un rango de escalas espaciales mayores (a partir de 10 nm), confiriéndole un carácter jerárquico.

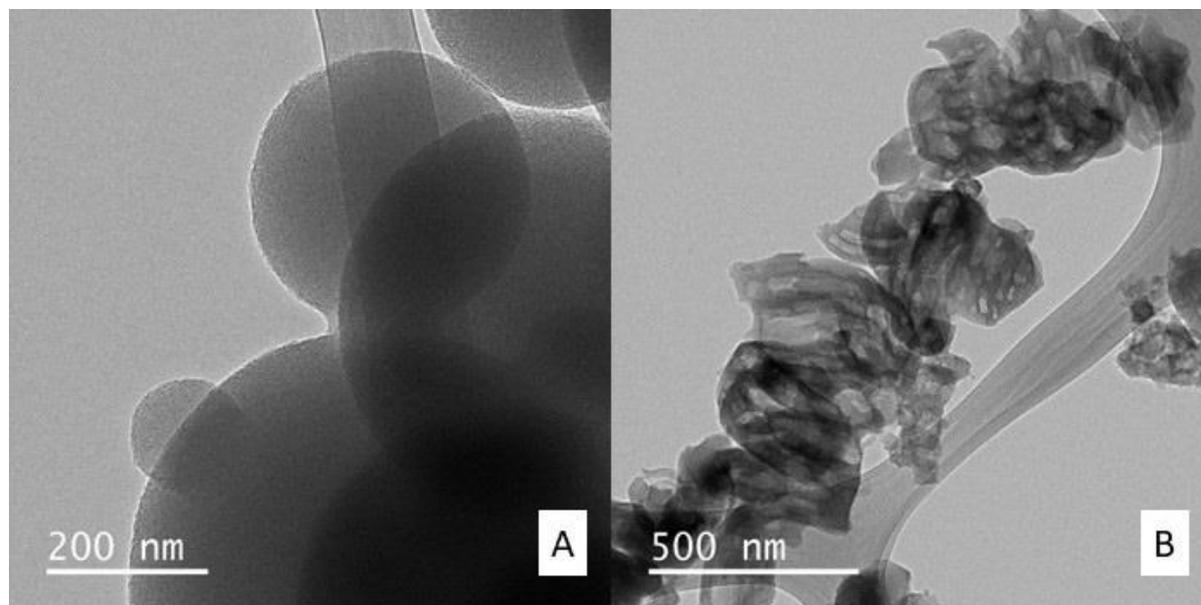


Figura 1: Imagen de TEM de T (A) y S (B).

Los resultados de adsorción/desorción de N_2 a 77 K exhibieron valores de superficie específica similares entre sólidos obtenidos por ambas vías (Tabla 1). Sin embargo, la muestra S presentó valores de volumen de poro y diámetro de poro significativamente mayores. En cuanto a los materiales modificados, en ambos casos se pudo observar una importante disminución de las propiedades texturales atribuible a la incorporación de grupos amino.

Tabla 1. Parámetros texturales y de red de las muestras.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	V_P^a (cm^3/g)	$D_{P,NLDFT}$ (nm)
S	1031	0,88	3,95
S-f	196	0,18	2,50 - 3,60
T	1129	0,55	2,24 - 3,10
T-f	138	0,083	1,77 - 2,67

^a Volumen total de poros determinado a $P/P_0 \sim 0,95$.

En cuanto a las isotermas de adsorción/desorción de CO_2 a 25 °C, en ambos materiales modificados (S-f y T-f) se observaron curvas semejantes, evidenciando capacidades de adsorción a 800 Torr de aproximadamente 1,25 mmol/g. Las cuales fueron considerablemente superiores a las de los materiales de base S y T que se encontraban en 0,85 mmol/g y 0,70 mmol/g respectivamente.

Sin embargo, al evaluar los resultados de FTIR (Fig. 2), el material S presentó una mayor conservación de las bandas presentes en el rango de 1385 cm^{-1} a 1715 cm^{-1} , que corresponden

a las especies $-\text{NH}_3^+$ y $-\text{CO}_2^-$ productos de la formación del par iónico carbamato-amonio resultante de la quimisorción de CO_2 sobre los grupos 3-aminopropil [6]. Por otro lado, la banda a 2345 cm^{-1} , atribuible al gas fisisorbido, desaparece en ambos casos en vacío [7].

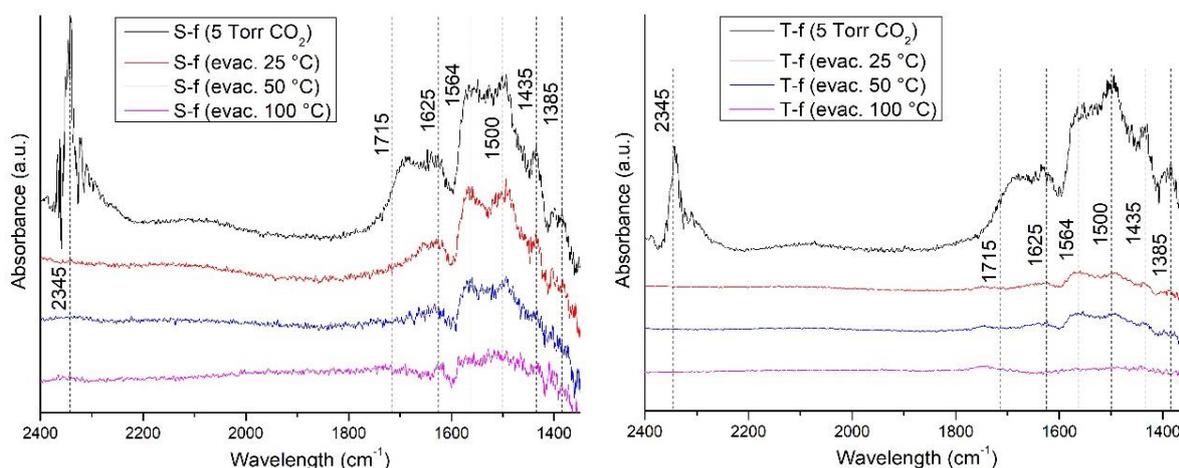


Figura 2: Espectros FT-IR en atmósfera de 5 Torr de CO_2 (negro) y en vacío (10^{-5} Torr) a 25 °C (rojo), 50 °C (azul) y 100 °C (magenta).

Conclusiones

Los resultados demostraron que la MCM-41 obtenida a partir de silicato de sodio industrial posee características texturales superiores. El cambio de precursor implica además una reducción en el costo de síntesis.

La capacidad de adsorción de CO_2 fue similar en ambos materiales modificados. Asimismo, en ambos casos se logró la adsorción, tanto física como química, incluso a bajas presiones de adsorbato. El sólido obtenido a partir del precursor inorgánico presentó una mayor retención en vacío del gas adsorbido en función de la temperatura.

Referencias

- [1] B. Dziejarski, J. Serafin, K. Andersson, R. Krzyżyńska; Mater. Today Sustain., 23 (2023) 100483.
- [2] N.H.M. Hossein Tehrani, M. Ardjmand, M. Bazmi, A. Rashidi, H.R.M. Zadeh; J. Environ. Chem. Eng., 11 (2023) 110451.
- [3] K. Edler, J. White; Chem. Mater., 9(5) (1997) 1226–1233.
- [4] M. Grün, K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi; Microporous Mesoporous Mater., 27(2–3) (1999) 207–216.
- [5] X. Wang, L. Chen, Q. Guo; Chem. Eng. J., 260 (2015) 573–581.
- [6] M.R. Mello, D. Phanon, G.Q. Silveira, P.L. Llewellyn, C.M. Ronconi; Microporous Mesoporous Mater., 143(1) (2011) 174–179.
- [7] A. Danon, P.C. Stair, E. Weitz; J. Phys. Chem. C, 115(23) (2011) 11540–11549.