

DESARROLLO DE UN PROTOTIPO PARA LA CAPTURA DE CO₂ EMPLEANDO COMO SORBENTE COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA SINTETIZADOS MEDIANTE IRRADIACIÓN ULTRASÓNICA

J. A. J. Martínez¹, S. P. Paredes^{1*}, M. A. Valenzuela¹, S. O. Flores¹, M. L. Hernández¹

¹ Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Laboratorio de Catálisis y Materiales, Av. IPN S/N Zacatenco, 07738 México, México

*Tel: (+) 52 55 57 29 60 00; Fax: (+) 52 55 55 86 27 28; mail: sparedesc@ipn.mx

RESUMEN

Se desarrolló un sistema de captura para Dióxido de Carbono (CO₂) mediante el estudio de las características físicas y químicas de la relación sorbente (Compuestos Tipo Hidrotalcita (CTH)) –sorbato (CO₂). Con respecto al sorbente utilizado, se sintetizaron CTH Al-Mg con componente interlamilar nitrato, la optimización de la síntesis se efectuó mediante difracción de rayos-X. Se estudió el efecto de diversos parámetros en la síntesis: pH, tiempo y potencia de irradiación de ultrasonido. Se encontró que con este método se pueden controlar propiedades texturales como: la cristalinidad, la porosidad y la superficie específica que dependen significativamente del método de preparación, del tiempo de irradiación y del tipo de componente interlamilar, lo cual dio como resultado un material con excelentes propiedades morfológicas que los adsorbentes tradicionales utilizados para la captura de CO₂. Con respecto al sistema de captura se evaluó el equilibrio entre el dióxido de carbono-agua-sorbente.

Palabras clave: Compuestos Tipo Hidrotalcita, irradiación de ultrasonido, captura de CO₂.

1.- Introducción

Panorama general del dióxido de carbono

El ciclo del carbono es la sucesión de transformaciones que sufre el carbono a través del tiempo. El ciclo de carbono se subdivide en el ciclo biológico (intercambios de carbono entre los seres vivos y la atmósfera) y en el ciclo biogeoquímico (transferencia de carbono entre la litosfera y la atmósfera) [1].

El dióxido de carbono es fundamental para la existencia de la vida terrestre a través de la respiración y la fotosíntesis; pero además interviene en la conservación de la temperatura superficial de la Tierra. El planeta conserva una temperatura promedio de 15 °C gracias al efecto invernadero, que es producido principalmente por los gases de efecto invernadero: formados principalmente por dióxido de carbono (CO₂) y vapor de agua, y en forma minoritaria se localiza: metano, ozono, óxido nitroso y clorofluorocarbonos.

Debido a la gran cantidad de emisiones de CO₂ a la atmósfera, el ciclo del carbono se ha visto modificado; actualmente se observa, cómo el efecto invernadero ya no realiza el intercambio de la radiación solar que entra a la atmósfera con el exterior, originando un cambio climático con grandes catástrofes y problemas económicos. Además, las altas concentraciones de CO₂ en la atmósfera han alterado el equilibrio que tenía el CO₂ con el agua oceánica [2].

Una de las principales fuentes de CO₂ es el proceso de síntesis de Hidrogeno (H₂) mediante la quema de combustibles fósiles; por tanto, es importante encontrar una manera en la que el CO₂ generado por cualquier proceso sea capturado y almacenado de tal forma que no tenga un impacto ambiental y contribuya a la conservación del planeta. De acuerdo al Informe del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) de todos los métodos que se evalúan para la reducción de las emisiones de CO₂, se reporta que el método más económico para lograr el objetivo es transportar y almacenar el CO₂ en los océanos, siendo una opción benéfica a corto plazo; sin embargo, es importante establecer que el capturar el CO₂ y transformarlo representa la mejor alternativa de solución al problema de calentamiento global a corto y largo plazo [3].

El método más económico y seguro para capturar CO₂ es a través del uso de materiales arcillosos originando interesantes métodos de transferencia de materia englobados como procesos de sorción, la descripción del proceso de sorción se describe a continuación.

Sorción

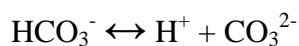
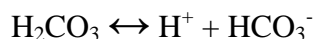
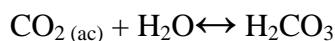
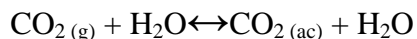
La sorción es un mecanismo de transferencia de masa, mediante el cual se extrae materia de una fase (líquida ó gas) para concentrarla en otra fase (generalmente sólida); abarca el proceso de adsorción, absorción e intercambio iónico (Figura 1).



Figura 1. Diferentes procesos de sorción.

De forma general el soluto ó analito es denominado sorbato, el material que lo captura se le llama sorbente y finalmente, el proceso de transferencia de materia es conocido como sorción [4] en específico y aplicado a la captura del CO₂.

El CO₂ (sorbato) se presenta a condiciones atmosféricas en fase gas; por lo que es muy inestable y difícil de ser capturado para su almacenamiento de una forma económica. El CO₂ gas que se localiza en la atmósfera, de manera natural posee un equilibrio con el agua oceánica; éste fenómeno es conocido como el equilibrio del ácido carbónico y puede explicarse mediante la siguiente secuencia de reacciones [4]:



Cabe mencionar que la etapa de formación de aniones representa una vía aun no explotada para la captura del CO₂, como se ha podido observar en el estudio bibliográfico efectuado.

En cuanto a los materiales sorbentes, como ya se mencionó las arcillas, son ampliamente utilizadas, siendo estas minerales formados por la meteorización de rocas que se encuentran esparcidas en los suelos de la superficie terrestre. Este tipo de materiales tienen una gran capacidad de intercambio iónico y dependiendo de la preferencia a aniones o cationes, las arcillas se clasifican en:

- 1) arcillas catiónicas: Poseen en su estructura laminar una deficiencia de carga positiva compensada por la presencia de cationes en el espacio interlaminar.
- 2) arcillas aniónicas: Contienen un exceso de carga positiva en las láminas la cual es compensada por aniones interlaminares. Los compuestos tipo hidrotalcita están contenidos en este grupo de arcillas y se definen de la siguiente manera [5].

Compuestos tipo hidrotalcita (CTH)

Las arcillas aniónicas (naturales o sintéticas) están formadas por una mezcla de hidróxidos laminares dobles, cuyo espacio interlaminar está compensado por aniones intercambiables. Poseen un exceso de carga positiva debido a la sustitución isomórfica de iones metálicos de mayor valencia. Se han estudiado las propiedades de retención aniónica de los compuestos tipo hidrotalcita y se ha comprobado que existe una fuerte dependencia entre la distancia interlaminar, el tamaño y la carga de los aniones intercalados.

Estudios realizados predicen que los CTH intercambian aniones selectivamente en el siguiente orden:



De acuerdo al método de síntesis se pueden mejorar las propiedades morfológicas y químicas de los CTH; estas propiedades desempeñan un importante papel, si se trata de eliminar aniones tales como: cromo hexavalente (en forma de cromato, dicromato o bicromato), yoduros, fosfatos, cianuros, arseniatos, ferrocianuros, carbonatos, etc. de las aguas residuales [6].

La modificación de la relación de los metales divalente y trivalente, el método de síntesis y el anión interlaminar proporcionan CTH con características especiales para una tarea determinada. Las características que presentan y que las hacen ideales para formar parte del sistema de captura de dióxido de carbono son: área superficial, porosidad, cristalinidad y zonas de intercambio iónico.

Finalmente, se analiza que la captura del CO₂ sería efectiva empleando materiales arcillosos aniónicos de la familia de los CTH con componentes interlaminares inocuos como el cloro, el cual se puede eliminar fácilmente del efluente acuoso, después de ser intercambiado por el CO₂ en forma de cloruros y CTH nitrados calcinados.

2.- Condiciones experimentales

1) Síntesis de los CTH Al/Mg con componente interlaminar nitrato sintetizados por el método de coprecipitación mediante irradiación de ultrasonido (CTHN)

Se preparó una solución con 0.5 L de agua y 28.087 g de nitrato de aluminio nonahidratado y 57.59 g de nitrato de magnesio hexahidratado, a esta solución se le llamó A. Además se preparó una solución con 1L de agua y 23.95 g de hidróxido de sodio, a esta solución se le nombró como B. Se adicionaron de manera simultánea gota a gota las soluciones A y B, a manera de mantener el pH en aproximadamente en 12, el gel obtenido se irradió en un baño de ultrasonido (Elma D-78224 con una potencia máxima de trabajo de 4.8 kW) utilizando el 50 % de la potencia del baño (2.4 kW), durante 10 min (20 ó 30 min según tiempo de síntesis) a una frecuencia de 25 KHz (en modo de pulsos) y una temperatura de 80 °C. Después del tratamiento con ultrasonido, el material se lavó con agua desionizada hasta no observar la separación de las fases, secando el material a 70 °C. Las muestras obtenidas irradiadas a 10, 20 y 30 min fueron llamadas CTHN10, CTHN20 y CTHN30 respectivamente. Los CTH obtenidos fueron calcinados a 500 °C por 18 horas y designados como: CTHN10-C, CTHN20-C y CTHN30-C respectivamente.

2) Desarrollo del sistema de captura de dióxido de carbono.

A través de la revisión bibliográfica se determinaron las variables críticas para favorecer la captura de CO₂, encontrándose a la temperatura y presión como variables a controlar durante el proceso de captura; por lo tanto, el equipo se habilito con un enchaquetado para

modificar la temperatura y también con una toma de presión para tener un registro confiable en los niveles de presión. Al controlar la temperatura y la presión se favorece la solubilidad del CO_2 gas en agua desionizada. Además de considerar los fenómenos difusivos.

La Figura 2 muestra el diseño preliminar de la columna de sorción para la captura de dióxido de carbono.

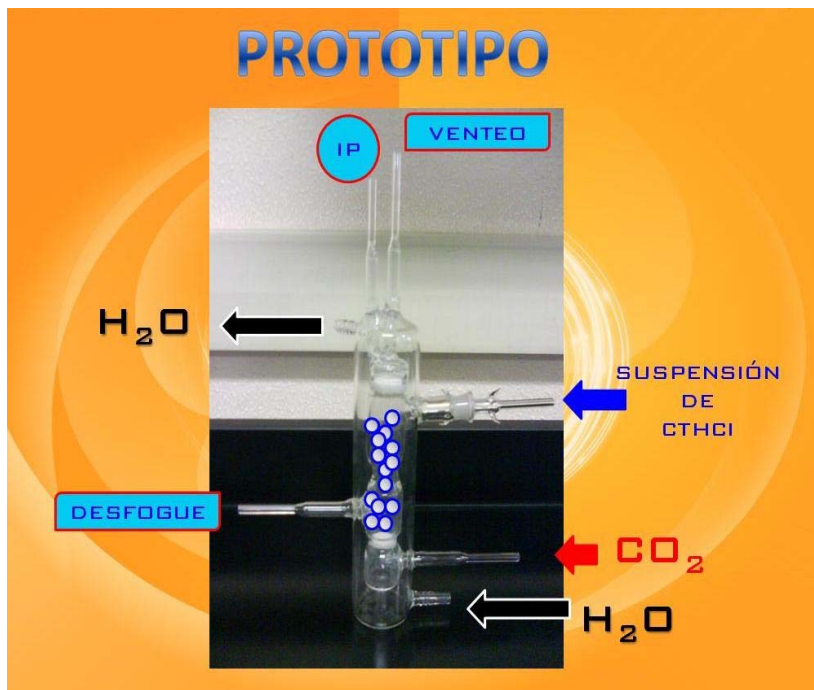


Figura 2. Sistema de sorción de CO_2 .

3) Evaluación del equilibrio del CO_2 - H_2O

Se preparó un matraz Erlenmeyer con 100 mL agua desionizada, se agregaron 3 gotas de indicador de fenolftaleína; posteriormente se cubrió el matraz con una película plástica para protegerlo de la intrusión del CO_2 atmosférico.

A continuación se introdujo al matraz una corriente de CO_2 con un flujo de 10, 20 y 30 mL/min. Para cada caso se tomaron los tiempos en el que se presentó el cambio de coloración por la presencia de HCO_3^- y CO_3^{2-} en el agua desionizada.

3.- Resultados y discusión

Caracterización de los CTH-Nitrados (CTHN) sintetizados

Los difractogramas de rayos X presentados en la Figura 2 corresponden a las muestras CTHN10, CTHN20 y CTHN30, sintetizadas por el método coprecipitación con irradiación de ultrasonido.

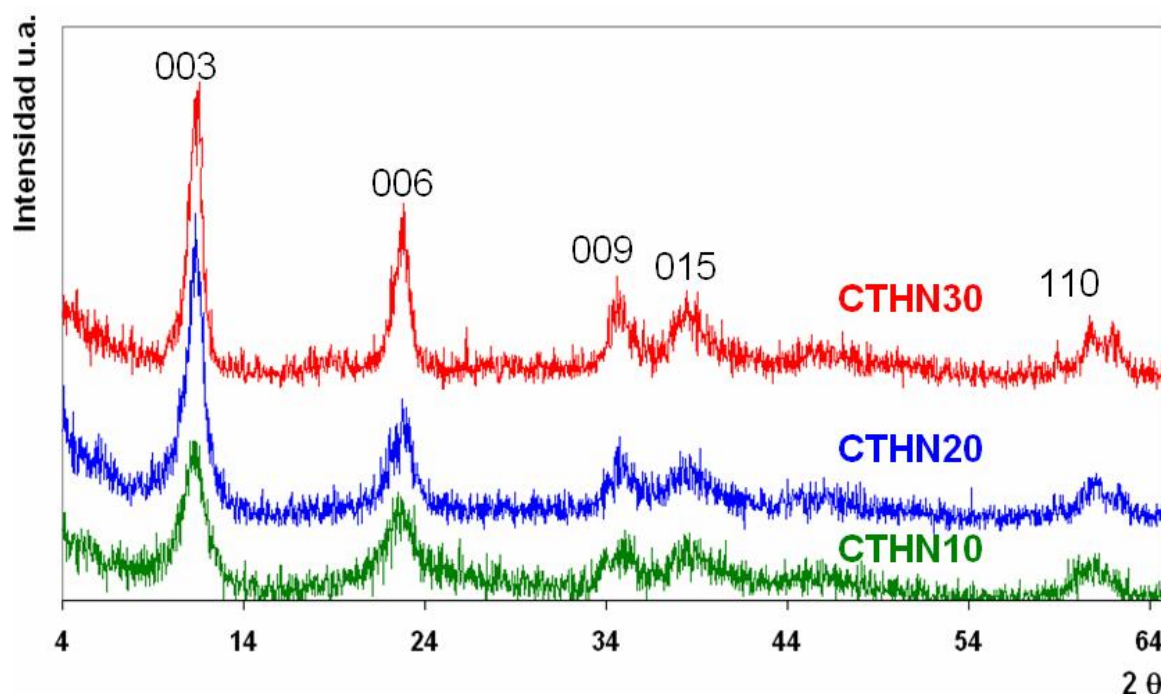


Figura 2. Difractogramas de rayos X de los CTH CTHN10, CTHN20 y CTHN30.

Se observa en todos los casos que los picos de difracción corresponden a CTH libres de impurezas. En cuanto al tiempo de irradiación, a medida que este se incrementa las muestras sintetizadas aumentan en cristalinidad hasta 30 minutos, arriba de ese tiempo de irradiación las muestras pierden cristalinidad, hasta colapsar la estructura a 60 minutos de irradiación, según trabajos efectuados [7]. Sí se compara con la tarjeta JCPDS-220700 para con componente interlaminar carbonato, se observa que el pico de difracción 003 presenta un corrimiento a la derecha en promedio de 1.88° en 2θ , tomando como base el pico 003, lo que indica una contracción del espaciamiento interlaminar de 1.1 \AA con respecto al carbonato. Se observa además que estos picos son muy anchos en comparación con el CTH

de la tarjeta, lo que indica que el tamaño promedio de los cristales obtenidos es más pequeño.

En la Tabla 1 se reportan las áreas superficiales específicas obtenidas por el método BET multipuntos, para las muestras sintetizadas. Puede apreciarse de manera general que a medida que se incrementa el tiempo de irradiación de ultrasonido, los valores de las áreas superficiales específicas y del tamaño promedio de poro tienden a disminuir. Al comparar con las series HTMBV y HTMVA sigue la misma correspondencia área-tamaño de poro, es decir a mayores valores de área mayores valores de poro promedio.

Tabla 1. Valores de área superficial específica y del tamaño promedio de poro de los CTH: CTHN10, CTHN20 y CTHN30.

Muestra	Area superficial específica BET [m²/g]	Tamaño de poro BJH [Å]
CTHN10	81.2	29
CTHN20	79.4	24
CTHN30	58.9	22

Para este caso la muestra con mayores posibilidades para la captura de CO₂ con base a las características texturales más que por la cristalinidad es la muestra CTHN-10B, ya que en trabajos anteriores hemos encontrado dependencia en cuanto a la sorción de aniones con el área superficial específica y la porosidad más que con la cristalinidad[7, 8]. Por otra parte se probará este material de forma calcinada, para no intercambiar al efluente acuso aniones de ningún tipo, ya que en trabajos anteriores y recordando que los CTH calcinados obtenidos varían en cuanto a las propiedades texturales dependiendo del CTH de partida. Se espera tener un material inocuo, con propiedades texturales específicas a la captura del CO₂.

Sistema de captura de CO₂

Se estableció el proceso de sorción como mecanismo de captura de CO₂ y se determinó que el sorbente a emplear fueran los Compuesto Tipo Hidrotalcita con componente interlamina cloruro y CTH nitrados calcinados.

Para poder realizar el proceso de sorción se aprovechó el equilibrio químico que tiene el CO₂ con el agua obteniendo fácilmente aniones intercambiables con los Compuestos Tipo

Hidrotalcita nitrado (CTHN en primera instancia); por lo que el prototipo se diseñó como una columna empacada trabajando con una dispersión coloidal de CTHN y una corriente de CO_2 fase gas. Para controlar los fenómenos difusivos del CO_2 se acondicionó la columna de sorción con dos placas difusoras de material cerámico con microporos para establecer una buena dispersión del CO_2 en la suspensión de CTH-Cl y asegurar que el CO_2 se desplace de forma ascendente sobre la columna y no permite el paso del agua hacia el fondo de la columna. La placa difusora superior asegura únicamente la obtención de CO_2 para su cuantificación.

En la Figura 3 se presenta el diagrama representativo de la columna de sorción y del experimento para comprobar el equilibrio químico del CO_2 - H_2O , la Tabla 2 presenta los resultados preliminares de la prueba.

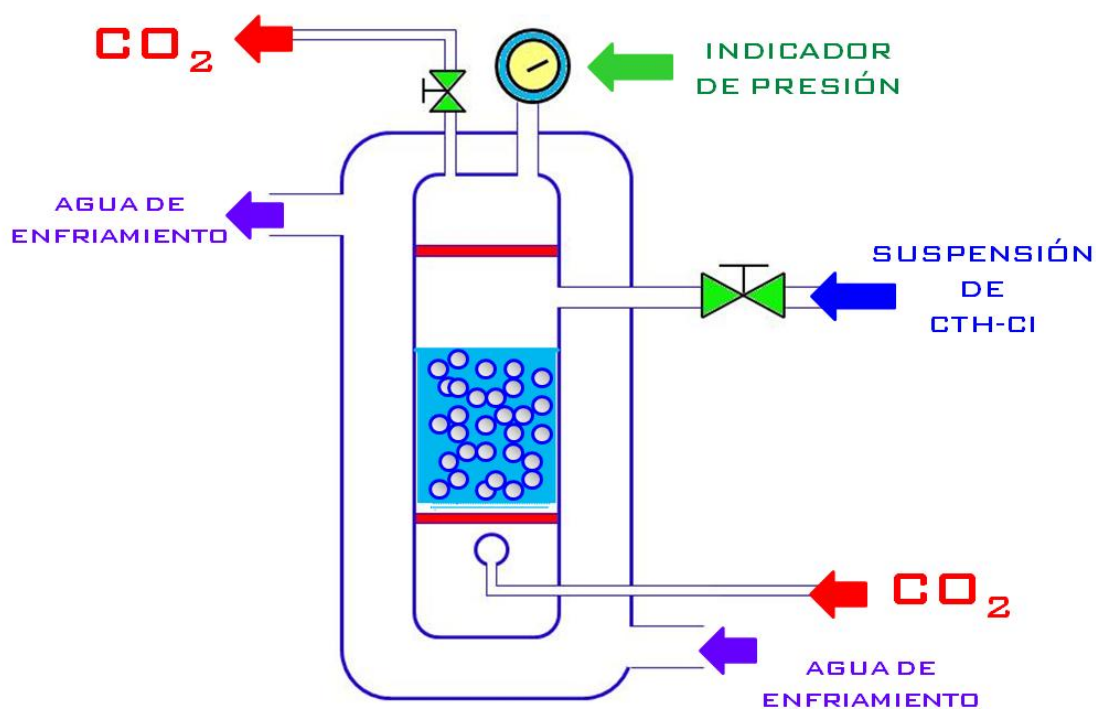


Figura 3. Columna de sorción para prueba de equilibrio químico entre el CO_2 - H_2O .

Tabla 2. Tiempos de vire del agua desionizada en presencia de distintos flujos de CO_2 .

Flujo de CO₂ mL/min	Tiempo de vire min	pH
10	22	8.18
20	17	8.23
30	15	8.22

Se observa en la tabla que a mayor velocidad de flujo de CO₂ el tiempo de vire disminuye, pero se debe considerar que llega un punto en el que el agua se satura de CO₂ y entonces el agua pierde la capacidad de formar aniones y el CO₂ que entra a la columna es el mismo que se libera del seno del agua como CO₂ gas.

En la experimentación se empleó el indicador fenolftaleína solo para demostrar e identificar, el tiempo en que a un determinado flujo de CO₂ se obtendrían los aniones bicarbonato (HCO³⁻); puesto que de acuerdo a la bibliografía [9], en un sistema cerrado y empleando agua destilada, los aniones HCO³⁻ se presentan a un pH de entre 8.3, para el caso específico de las experimentaciones efectuadas, se observa que entre 20 y 30 min se garantiza la presencia de aniones HCO³⁻, los cuales se transformarían a un pH mayor de 11 en carbonatos (CO₃²⁻), logrando así la máxima captura de este tipo de aniones al modificar el pH, y como este posee un menor diámetro molecular para ser atraída por el material sorbente (CTHN y CTHN-calcinadas) en comparación con el bicarbonato que es de mayor diámetro molecular y menor carga. Se empleará el indicador azul de bromotimol para asegurar que en el equilibrio del CO₂-H₂O se produzcan los aniones carbonato; puesto que es un indicador ácido-base que presenta una coloración distinta en un pH ácido, neutro y básico, lo cual permitirá seguir la secuencia de la transformación de CO₂ a CO₃²⁻.

De forma subsecuente se optimizara el gasto de CO₂, la cantidad de sorbente y el tiempo de contacto entre el CO₂ y la suspensión de CTHN vs. CTHN calcinado.

4.- Conclusiones

-A diferencia de los métodos convencionales reportados (autoclave) el método de irradiación de ultrasonido disminuye: los tiempos de síntesis (24-72 horas a minutos) y las condiciones de operación (sistemas presurizados a alta temperatura a 80 °C y presión atmosférica), además de tener la ventaja de poder controlar propiedades tales como: la cristalinidad y la superficie específica, las cuales se encontró, son una función del tiempo de irradiación.

- Los materiales sintetizados poseen propiedades estructurales, texturales y cristalográficas adecuadas para la sorción ó captura del CO₂ a tan rolo 10 minutos de irradiación, aunque considerando cuestiones ambientales se probará el material de manera calcinada, para no intercambiar ningún tipo de anión al efluente contaminado.

- En cuanto al diseño preeliminar del prototipo propuestos, se puede establecer que el sistema propuesto permite la buena difusión del CO₂, además de permitir alcanzar el equilibrio CO₂-H₂O, el cual será transformado secuencialmente en HCO³⁻ para llegar a CO₃²⁻, siendo esta última la especie más afín a los CTH y garantizar de esta manera su máxima captura.

- Se establece como indicador al azul de bromotimol para rastrear las diferentes especies derivadas del CO₂ producidas y garantizar la obtención de CO₃²⁻, por ser un indicador ácido-base trifuncional que presenta una coloración distinta en un pH ácido, neutro y básico.

5.- Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al IPN y al ICyTDF por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través de los proyectos: 20100995 y SIP/DF/2007/074.

6.- Referencias

- [1] A. Casey, Can. Geograph. Magz., 1, 61, (2008).
- [2] D.E. Singh, P.L. Croiset, M.A. Douglas, Ener. Convers.d Manag., 44, 3073, (2003).
- [3] D. Tichit, A. Rolland, F. Prinetto, G. Fetter, M. J. Martínez, M.A. Valenzuela, P. Bosch, J. Mater. Chem., 12, 3832, (2002).
- [4] X.Y. Zheng, Y.F. Diao, B.S. He, C.H. Chen, X.C. Xu, W. Feng, Elsevier Sci. Ltd.,1, 193, (2003).

- [5] F. Cavani, E. Trifiro, A. Vaccari, , Catal. Today, 2, 173, (1991).
- [6] G. Fetter, E. Ramos, M.T. Olguin, P. Bosch, T. López, S. Bulbulian, J. of Radioanal. and Nucl. Chem., 221, 63, (1997).
- [7] S.P. Paredes, G. Fetter, P. Bosch, S. Bulbulian, J. of Mater. Sci., 41, 3377, (2006).
- [8] A.V. Vorontsov, E.N. Savinov, Catal. Today, 39, 207, (1997).
- [9] Y.G. Adewuyi, Environment. Sci. and Eng. Appl.. Ind., 40, 4681, (2001).