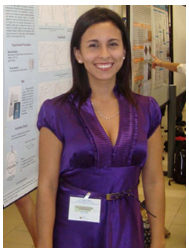
Colegio de Ingenieros Químicos de Guatemala
Materiales para Aplicaciones de Adsorción y Catálisis
Ana G. Arévalo-Hidalgo
anarevalo@gmail.com



Poseo un doctorado en Ingeniería Química de la Universidad de Puerto Rico en Mayagüez e hice un postdoctorado en University of California Berkeley en el Departamento de Ingeniería Química y Biomolecular. Antes de empezar el programa de doctorado, me gradué de Ingeniera Química y cerré pensum de la Carrera de Ingeniería Industrial en la Universidad de San Carlos de Guatemala. Actualmente trabajo en Praxair, Inc. como Especialista en el Desarrollo de Materiales para Adsorción en Buffalo, NY. Praxair, Inc. es una empresa internacional con más de 100 años de historia, líder en la venta de gases para uso industrial incluyendo metales, alimentos y bebidas, energía, aplicaciones aeroespaciales, químicos, electrónicos, salud etc. Praxair ha sido componente del Dow Jones Sustainability World Index por doce años consecutivos, el Dow Jones es un índice de la bolsade valores creadopor la revista de WallStreet.

Mi investigación está relacionada a la nanotecnología, a modificar la materia a escala nano (aproximadamente 1-100 ηm). Como se puede ver en la Figura 1, un cabello humano tiene alrededor de 100,000 ηm de diámetro, una nanopartícula alrededor de 4 ηm de ancho y la molécula de ADN tiene 2.5 ηm de diámetro.[1]Trabajo en el diseño y desarrollo de materiales para aplicaciones de adsorción, incluyendo la validación de materiales nuevos y tecnologías nuevas o existentes que permitan separar gases o remover contaminantes de gases de manera eficiente. Específicamentea modificar la superficie de un material de forma tal que presente interacciones especificas haciaciertas moléculas permitiendo la partición preferencial de sustancias de la fase liquida o gaseosa en la superficie del material. Además, la adsorción en la superficie de sólidos es usualmente el primer paso para catalizar reacciones químicas.De esta forma impactando no solo la industria de los gases y petróleo sino la calidad de vida en general, ya que estos materiales y tecnologías permiten mitigar el impacto ambiental de diversos contaminantes presentes en el aire o el agua y los efectos a la salud y vida asociados a ellos.

Figure 1. Tamaño de la escala nano.

Fuente: *Figura modificada y traducida de www.nano.gov*

Muchos de los materiales adsorbentes poseen una estructura porosa compleja compuesta de poros de diferentes tamaños y formas. Se habla de ancho de poro cuando los poros tienen forma de láminas y de diámetro de poro cuando los poros tienen forma de cilindros. Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés).[2] La porosidad se puede clasificar en tres grupos, los microporos con un ancho no superior a 2 ηm, los mesoporos con

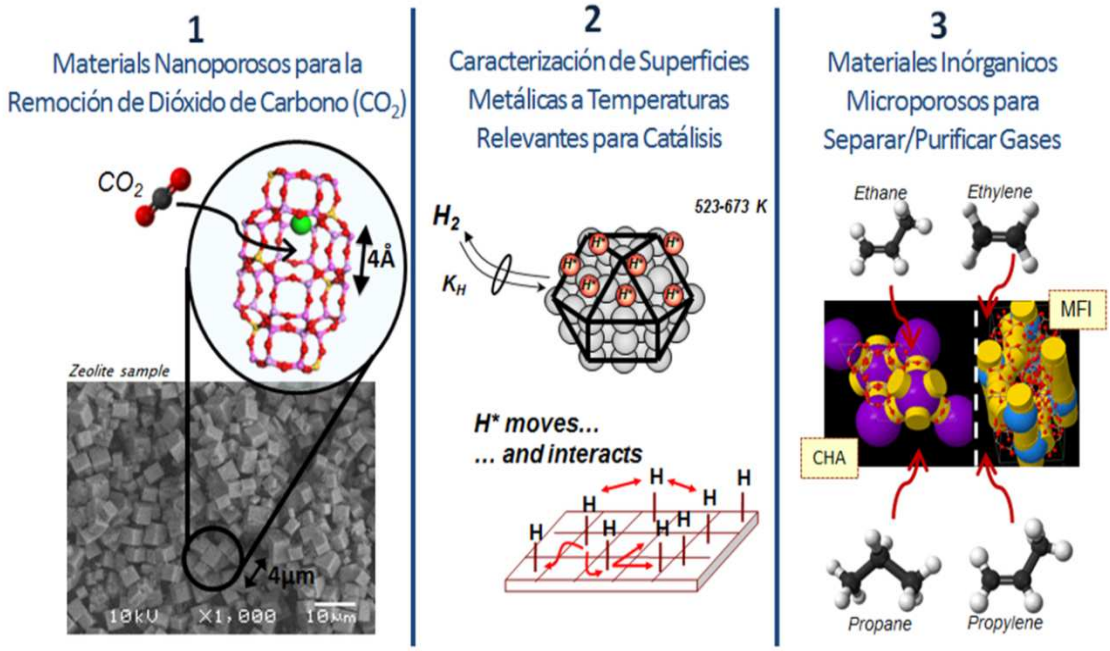
un ancho de 2 a 50 ηm y los macroporos que tienen un ancho mayor a 50 ηm. Laimportancia de los poros en los procesos de adsorción está ligada a su tamaño, permitiendo la exclusión de unas moléculas y no de otras.

Los materiales adsorbentes pueden ser diseñados con distribuciones de tamaño de poro precisas para una separación particular de gases, dando lugar a una amplia variedad de materiales nanoestructurados, tales como zeolitas y tamices moleculares a base de carbono. El tamaño de los microporos determina la accesibilidad de las moléculas de adsorbato a la superficie de adsorción interna, por lo que la distribución de tamaño de poro de los microporos es una propiedad importante, de igual forma el proceso de llenado de los poros en el que su volumen es el factor de control principal. Siendo el volumen de los microporos otro parámetro esencial en la caracterización de estos materiales, por lo general este se refiere a una unidad de masa y está relacionado a su tamaño característico.

Otra característica importante de un proceso de adsorción es la fuerzadel proceso de adsorción o entalpia de adsorción. La adsorción que resulta de las interacciones de Van der Waals, se llama adsorción física o fisisorción, las moléculas adsorbidasfísicamente en la superficie de un material pueden ser removidas con facilidad mediante el aumento de la temperatura o la reducción de la presión del sistema, por lo tanto, es un proceso reversible. La adsorción química o quimisorción, en contrastecon la adsorción física, se produce sólo como una monocapa y por lo general a temperaturas más altas; es un proceso específico que puede tener lugar en algunas superficies sólidas para un gas en específico.

De manera esquemática la investigación que he realizado se puede dividir en tres categorías, como se muestra en la Figura 1 y se describe en los párrafos siguientes. Esto incluye la investigación que realice durante el Doctorado en IngenieríaQuímica (2007-2011), el trabajo de investigación que hice durante el postdoctorado en Berkeley (2012-2013), así como parte del trabajo exploratorio que hice en Berkeley y continuo haciendo en mi posición actual en Praxair, Inc.

Figura 2. Áreas de investigación.

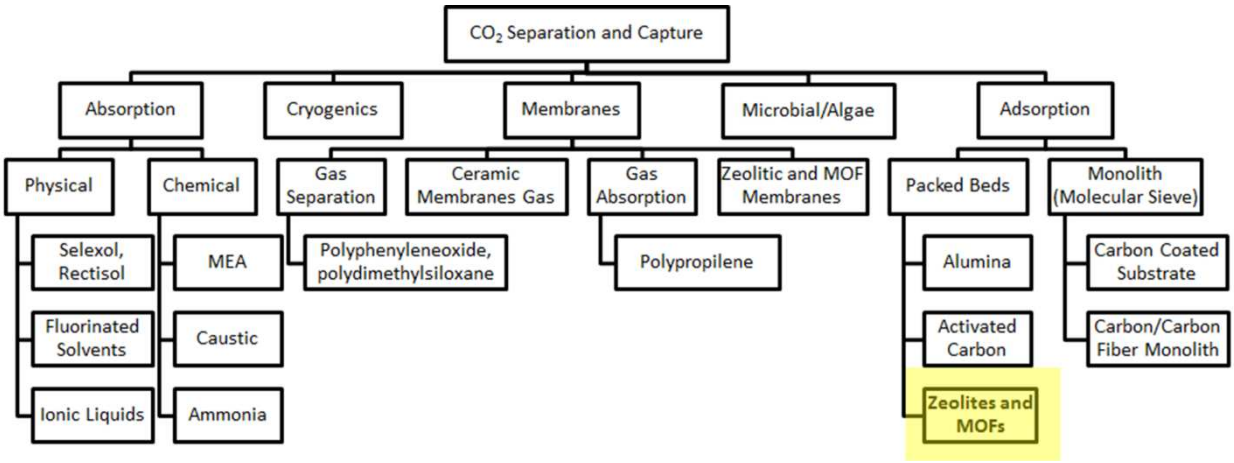


Fuente: Elaboración propia, *la estructura cristalina de chabacita modificada de Marie-Ange Dijiegoune et al. (1998)*

1. Materiales Nanoporosos para la Remoción de Dióxido de Carbono (CO_2)

Durante mi trabajo de investigación en la Universidad de Puerto Rico en Mayagüez trabajé en la síntesis y funcionalización de materiales nanoestructurados para la adsorciónde dióxido de carbono (CO_2). La remoción de CO_2 es necesaria en muchas aplicaciones hoy en día, incluyendo las emisiones a la atmósfera, las fuentes de energía a base de gas (por ejemplo gas natural), así como la purificación de aire.[3] La Figura 3 muestra las diversas técnicas de separación y captura de dióxido de carbono las cuales incluyen la clásica absorción, separación criogénica, el uso de membranas y algas, y finalmente la adsorción.[4]Por otra parte, en la última década se han estudiado un gran número de materiales adsorbentes para la separación de CO_2, materiales como alúmina, sílica, tamices moleculares a base de carbón, materiales organometálicos, siendo muchas de estas opciones carentes de alta capacidad adsorción, con problemas de regeneración e incluso limitaciones de selectividad en función del rango de operación de concentración en fase gaseosa final.Mi estudio se enfocó específicamente en el estudio de zeolitas, materiales microporosos formados principalmente por aluminio y silicio, algunos de estos materiales se encuentran presentes en la naturaleza, pero gran parte de los materiales zeoliticos se sintetizan en un laboratorio para controlar su pureza, cristalinidad y otras propiedades relacionadas.

Figure 3.Técnicas de separación y captura de dióxido de carbono (CO_2).

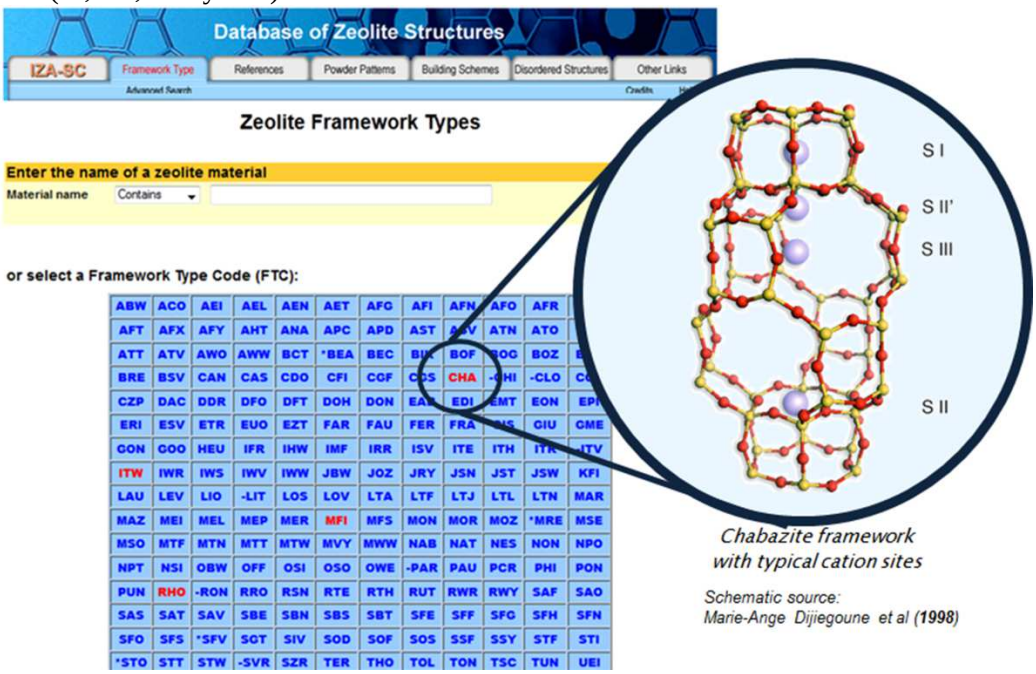


Fuente:S.A. Rackley, Carbon Capture and Storage, Elsevier, 2010

Un material particular que ha demostrado ventajas en sus características de adsorción especialmente a presiones por debajo de 1 atm, con un tamaño de poro pequeño,es un silicoaluminofosfato conocido como SAPO-34, ver Figura 2. Este material requiere especies catiónicas que balanceen su estructura debido a la presencia de aluminio y fosforo en su composición. Cuando cationes metálicos como estroncio (Sr^{2+}) o bario (Ba^{2+}) se introducen en la estructura porosa de SAPO-34, el material presenta una mayor capacidad de adsorción y selectividad hacia CO_2, especialmente para aplicaciones de ultra-purificación, es decir a bajas presiones parciales. El sorbente se funcionaliza con eficacia por la presencia de Sr^{2+} o Ba^{2+} y las pequeñas dimensiones de los poros del material, que aun combinados no proporcionan resistencia de transporte o bloqueo en la estructura cristalina del material. Además, las interacciones de adsorción están en el rango de fisisorción y por lo tanto el adsorbente puede ser regenerado por completo mediante reducción de la presión o aumento de la temperatura. La figura 2 presenta una micrografía electrónica de barrido del material SAPO-34, con cristales cúbicos de tamaño aproximado de 4-5 micras, los cuales están formados por una estructura

porosa tridimensional hexagonal, con tamaño de poro de aproximadamente 4Å, la esfera verde representa el metal dentro de la estructura porosa que puede otorgarle alta afinidad y selectividad hacia un gas específico, tal como CO_2. En la Figura 4 se pueden observar los distintos tipos de marcos o estructuras cristalinas descubiertos en la actualidad los cuales dan origen a una infinidad de materiales zeoliticos.[5]

Figure 4. Tabla conteniendo los tipos de marco cristalino de las zeolitas, resaltando en el círculo chabacita la zeolita natural que da origen a los silicoaluminofosfatos (SAPOs). La estructura cristalina de SAPO-34 y las posiciones más comunes donde se ubican los cationes para balancear su estructura (SI, SII, SII' y SIII).



Fuente: *Tabla obtenida de Ch. Baerlocher and L.B. McCusker, Database of Zeolite Structures: http://www.iza-structure.org/databases/ y la estructura cristalina de chabacita modificada de Marie-Ange Dijiegoune et al. (1998)*

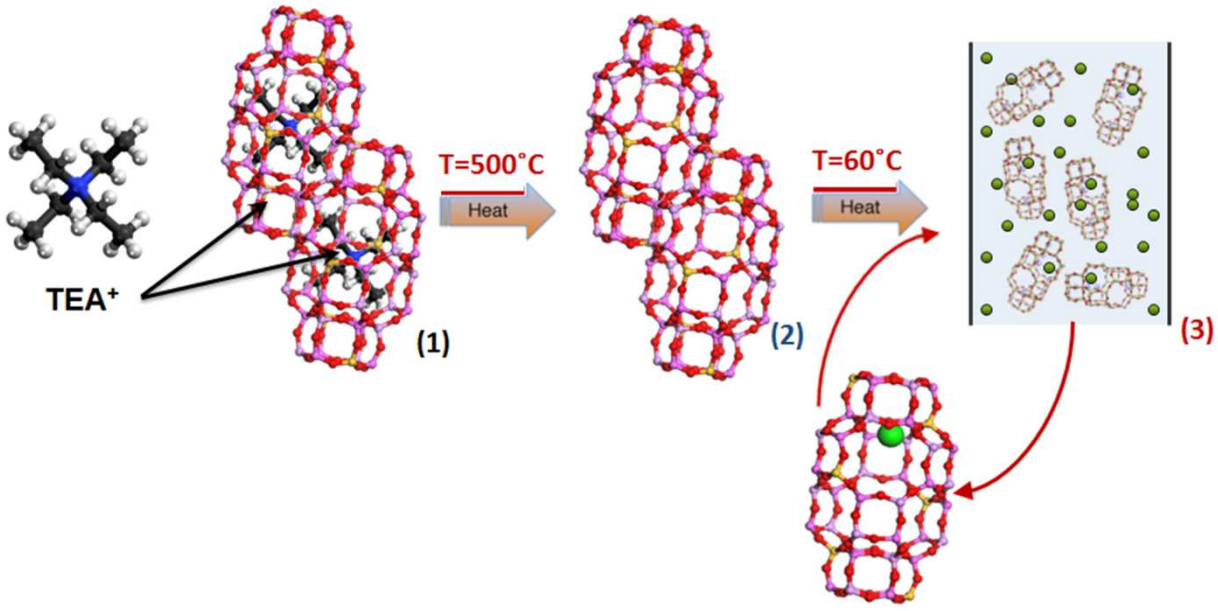
Para incrementar la capacidad de adsorción deSAPO-34es necesario incrementar la concentración de cationes metálicos dentro de la estructura porosa, estos cationes necesitan estar ubicados en sitios expuestos dentro de la estructura que permitan suinteracción con el gas (CO_2), la cantidad máxima de cationes metálicos está limitada al tamaño y distribución de poro del material y al tamaño y naturaleza del catión metálico. Estudios anteriores con respecto a la introducción de cationes monovalentes (H^+, Na^+, Ag^+), divalentes (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}) y trivalentes (Ti^{3+}, Ce^{3+}) en SAPO-34 demostraron que las características de adsorción del material están fuertemente ligadas a la naturaleza del catión metálico.[6-7] Los cationes monovalentes presentaron una baja afinidad con CO_2, los cationes trivalentes obstruyeron la adsorción de CO_2 y resultaron con capacidades de adsorción bajas y finalmente los cationes divalentes resultaron con alta capacidad de adsorción y selectividad.

Para incrementar la concentración de cationes metálicos dentro de la estructura porosa del material, específicamenteSr^{2+} y Ba^{2+}, se evaluaron diferentes técnicas de intercambio iónico, técnicas que permiten modificar la superficie del material, tales como intercambio iónico en fase liquida realizado en multi-etapas, impregnación e intercambio iónico en fase sólida.[7-9] Analizando el efecto de los tratamientos de superficie en las características morfológicas, texturales, químicas y sus

propiedades de adsorción mediante el uso de diferentes técnicas de caracterización ópticas y estructurales tales como la microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétricos acoplado con espectroscopía de infrarrojo (TGA – FTIR), resonancia magnética nuclear en estado sólido(MAS - NMR), análisis de dispersión de energía por difracción de rayos X (EDS), espectroscopia de masa (ICP- MS), porosimetría (es decir, medidas de área superficial), y adsorción de gases (Micromeritics ASAP 2020).

El uso de múltiples pasos de intercambio iónico en fase liquida (ver Figura 5)resultó en un aumento leve en el contenido de cationes por celda unitaria (la unidad característica y repetible del material cristalino), pero la presencia de especies solvatadas y la interacción entre el catión y los sitios disponibles dentro de la estructura ocasionan una limitación en las condiciones de equilibrio del sistema, lo cual imposibilito un intercambio iónico completo.Además, el proceso de intercambio iónico en fase acuosa el cual consiste en mezclar la zeolita en una solución acuosa conteniendo la sal provocó un deterioro de la morfología del material, ocasionando la formación de aglomerados y particulado luego de 24, 48 y 72 horas de intercambio iónico. Finalmente la adsorción de CO_2 para Sr^{2+}-SAPO-34 disminuyó luego de 48 y 72 horas de intercambio iónico, para Ba^{2+}-SAPO-34 la capacidad de adsorción de CO_2 del material aumentó levemente con cada etapa de intercambio iónico. Esta técnica no permite un intercambio iónico completo y debido al efecto en la morfología y adsorción del material, no se considera la mejor técnica para incrementar la concentración de cationes metálicos en la estructura de SAPO-34.[7]

Figura 5. Esquema del proceso de intercambio iónico en fase líquida: (1) SAPO-34 según sintetizado, conteniendo la plantilla trietilamina (TEA^+) (2) Remoción completa de la plantilla a 500°C, (3) Intercambio iónico en fase liquida para obtener el material parcialmente intercambiado, Sr^{2+}-SAPO-34.

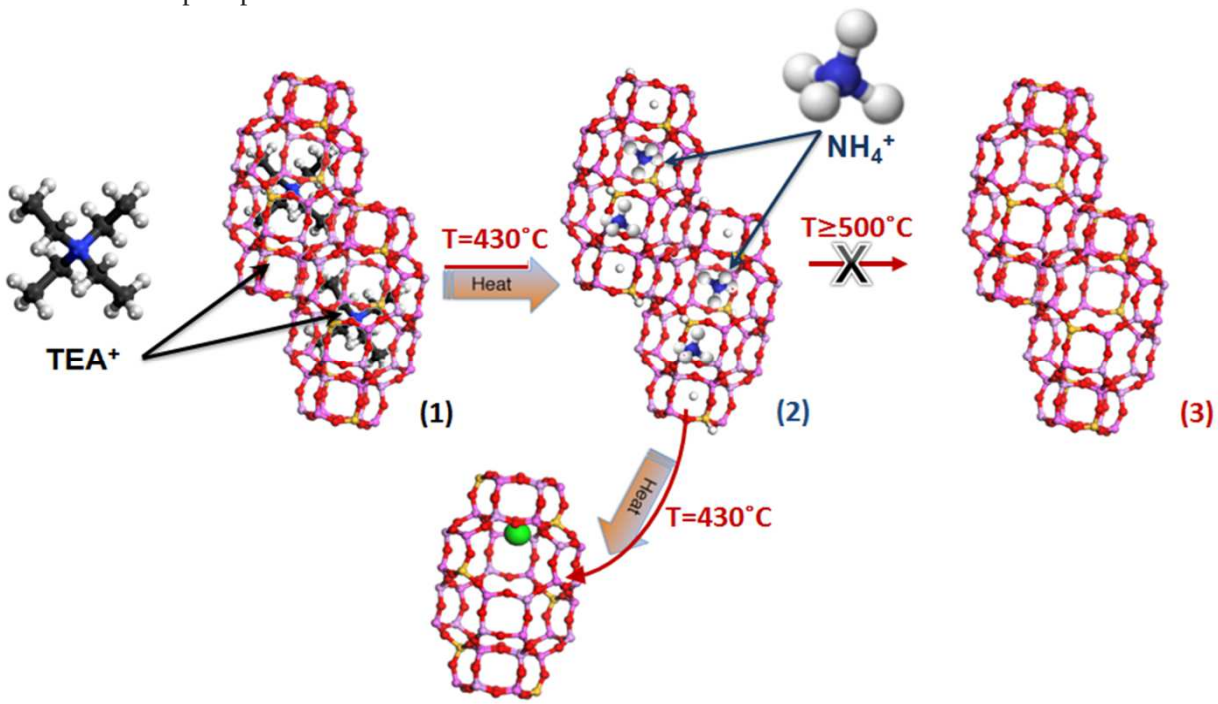


Fuente: Elaboración propia, *la estructura cristalina de chabacita modificada de Marie-Ange Dijiegoune et al. (1998)*

Se evaluó entonces la técnica de intercambio iónico en fase sólida (ver Figura 6), donde la introducción de cationes de Sr^{2+} y Ba^{2+} ocurre por difusión a temperaturas por arriba de la temperatura Tamman de la sal (1/2 de la temperatura de fusión de la sal), se encontró que el intercambio iónico en fase sólida depende en gran medida de la naturaleza del sólido inicial (zeolita

+ sal conteniendo el metal a intercambiar), la temperatura de la reacción en estado sólido, y la cantidad de sal utilizada la cual es dependiente de la numero de sitios de intercambio iónico disponibles en la zeolita. Si se utiliza más sal de la que es necesaria para balancear la estructura del material, resultará un excedente de la misma lo ocasionará una disminución de la capacidad de adsorción del material. Entre las diferentes variantes de intercambio iónico de estado sólido analizadas, la muestra preparada a través de la remoción parcial de la plantilla del material (la cual determina la estructura porosa del material) y de manera simultáneaintercambio iónico en estado sólido mostró la mejor capacidad de absorción de CO_2 a presiones parciales bajas(ver Figura 6).[8-9] Por último, la preparación de Sr^{2+}- SAPO-34 y Ba^{2+}-SAPO-34 a través de una combinación de intercambio iónico de en fase sólida seguido por intercambio iónico en fase líquidapara remover el excedente de sal sin reaccionar, este enfoqueresultó en materiales con una capacidad de adsorción de CO_2superior en todo el rango de presiones, aproximadamente 25% mayor que el material preparado mediante la técnica convencional de intercambio iónicoen fase liquida.[8]Tanto los estudios experimentales como los cálculos teóricos indican que los cationes de Sr^{2+} y Ba^{2+} se localizan preferentemente en sitios expuestos (sitio II') dentro de la estructura cristalina del material, lo cual permite interacciones fuertes con las moléculas de CO_2.[7] Esto fue confirmado por estudios de resonancia magnética nuclear de ^{1}H y ^{23}Na, los cuales permitieronelucidar la presencia y ubicación de los cationes de H^+ y Na^+.[10]

Figura 6. Esquema del proceso de intercambio iónico en fase sólida: (1) SAPO-34 según sintetizado, conteniendo la plantilla trietilamina (TEA^+) (2) Remociónparcial de la plantilla a 430°C y formación de amonio como producto de la descomposición de la plantilla, (3) La plantilla no se removió completamente a 500°C, sino simultáneamente se produjo intercambio iónico en fase sólida a 430°C para producir Sr^{2+}-SAPO-34.

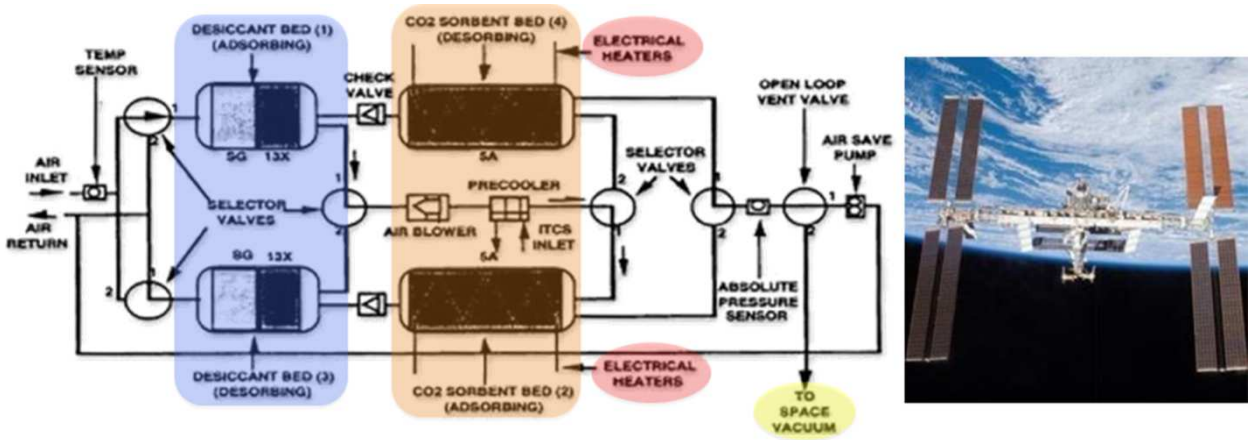


Fuente: Elaboración propia, *la estructura cristalina de chabacita modificada de Marie-Ange Dijiegoune et al. (1998)*

Finalmente, Sr^{2+}-SAPO-34 fue analizado en NASA Ames Research Center en Moffett Field, Mountain View, California, el material fue propuesto para ser utilizado en las cabinas espaciales y en las estaciones espaciales de NASA. Las altas concentraciones de CO_2, especialmente en misiones espaciales de larga duración, ocasionan problemas en la salud del astronauta, como deterioro del

sistema nervioso central e hiperventilación, lo cual además imposibilita al astronauta a realizar su trabajo.[11] Es por esta razón que NASA constantemente busca nuevas tecnologías, nuevos materiales para remover distintos contaminantes en las cabinas espaciales. Sr^{2+}-SAPO-34 duplicó la capacidad de adsorción del material utilizado actualmentepor NASA (zeolita 5A) lo cual se traduce en una reducción de los costos del sistema y una reducción en el espacio asociado al Equipo de Remoción de Dióxido de Carbono utilizado en las estaciones espaciales y cabinas espaciales.[12-14]

Figura 7. Dibujo esquemático del Sistema de Remoción de Dióxido de Carbono (CDRA por sus siglas en inglés) utilizado por NASA en las estaciones y cabinas espaciales.



***Fuente**: Mulloth Lila M. and Finn, John E., Technical Memorandum 208752, NASA Aimes Research Center, 1998, pp. 2.Mohamadimejad, H. et al. 26th. International Conference on Environmental Systems, Paper No. 961405, 1996.*

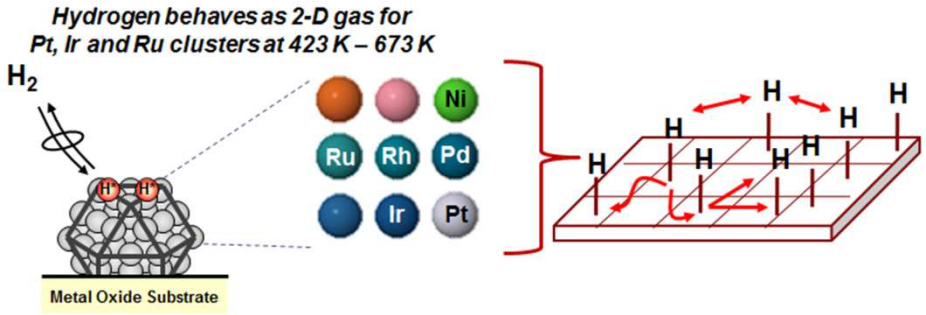
El desarrollo de materiales novedosos para la separación de gases requiere una comprensión de la síntesis del material, las técnicas de modificación de su superficie y diversas técnicas de caracterización de materiales, con el fin de revelar los cambios a nivel micro y nano de los materiales para asíentender el proceso de adsorción de un gas específico.

2. Caracterización de Superficies Metálicas a Temperaturas Relevantes para Catálisis

Durante mi investigación postdoctoral en la Universidad de California en Berkeley en el Departamento de Ingeniería Química y Biomolecular, amplié mis conocimientos en la caracterización de superficies metálicas (por ejemplo Pt, Ir y Ru en una base de alúmina o sílica) para aplicaciones de adsorción y catálisis. Mi contribución radica en el estudio riguroso de la quimisorción de hidrógeno en superficies metálicas con diferente tamaño de clúster (aglomerados metálicos) a temperaturas moderadas (523-673 K) como se ve en la Figura 2, debido a que a nivel industrial la mayor parte de los procesos de adsorción y catálisis se llevan a cabo a temperaturas moderadas o altas. Se utilizó la fuerza de adsorción del sistema, relacionadaa cálculos de entalpía y la entropía, para describir termodinámicamente la naturaleza móvil del hidrógeno adsorbido en las superficies de metal.La adsorción de hidrógeno en superficies metálicas de transición desempeña un papel importante en las reacciones catalíticas en el procesamiento de hidrocarburos y la síntesis de Fischer-Tropsch por ejemplo. El tamaño del hidrógeno y su fácil migración lo hacen valioso no sólo en reacciones catalíticas sino como molécula de prueba, especialmente para describir la adsorción, desorción y en el caso de superficies metálicas, la estructura de la especie adsorbida bajo ciertas condiciones.La quimisorción de hidrógeno en superficies metálicas es ampliamente utilizada para

estimar el número de átomos metálicos superficiales expuestos y finalmente el área de metal expuesto y el tamaño promedio de las partículas.

Figura 9. Hidrogeno quemiadsorbido en diferentes superficies metálicas que se mueve e interacciona.



***Fuente**: Elaboration propia.*

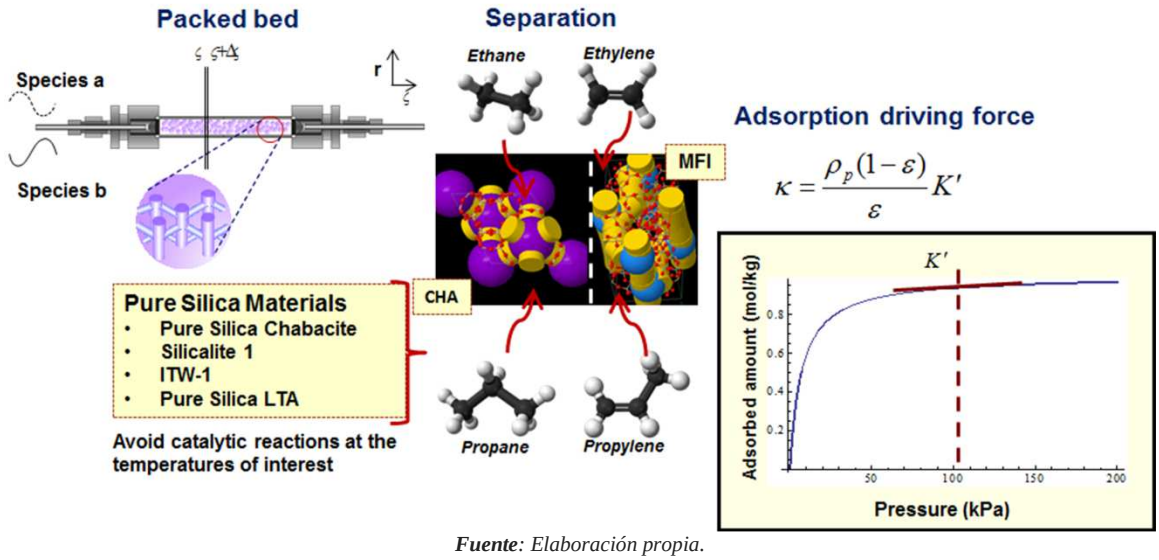
Los cálculos teóricos obtenidos mediante mecánica estadística contrastan el enfoque inmóvil y no interactivo que convencionalmente se asume en los cálculosdinámicos y cinéticos. Es decir el hidrogeno adsorbido en la superficie metálicadel material a temperaturas moderadas se comporta como un gas bidimensional y no ideal, las moléculas de hidrogeno se mueven e interaccionan a esas temperaturas. Los resultados obtenidos muestran que la superficie de los materiales no es uniforme y que la fuerza de adsorción de hidrógeno depende del tamaño promedio del clúster metálico y su distribución. La pérdida diferencial de la entropía a estas temperaturas moderadas, para Pt, Ir, Ru, es equivalente a la del hidrógeno adsorbido en la superficie del material el cual se mueve e interacciona.

Este estudio indica que el tratamiento Langmuiriano tradicional de superficies no uniformes no describe completamente el comportamiento móvil de la adsorción de hidrógeno en las superficies metálicas, resaltando la importancia del tratamiento cinético de los datos experimentales para estas superficies mediante el uso de actividades en lugar de concentraciones.

3. Materiales Inorgánicos Microporosos para Aplicaciones de adsorción

Durante mi investigación postdoctoral trabaje también en la separación de mezclas de etano y etileno, propano y propileno (ver Figura 10).En la industria del petróleo, es importante separar los diferentes hidrocarburos con el fin de mejorar la eficiencia de los combustibles y obtener un valor añadido de los gases separados El objetivo de esta investigaciónconsistió en estudiar la separación de hidrocarburos desde una perspectiva cinética y no de equilibrio, para ello fue necesario sintetizar materiales microporosos a base de sílica pura. Estos materiales a base de sílica pura (CHA, MFI y LTA variante en sílica pura) no requieren especies catiónicas que balanceen su estructura, y como se demostró anteriormente en la Sección 1, son estas especies catiónicas las que provocan altas interacciones con gases específicos y por lo tanto son dependientes del equilibrio del sistema. Mi contribución fue calcular la fuerza de adsorción de los distintos hidrocarburos mediante adsorción en equilibrio de los componentes puros, es decir etano, etileno, propano y propileno para así utilizar estos resultados para ajustar los datos cinéticos, con el fin de encontrar materiales adecuados para la separación de etano de etileno y propano de propileno.

Figura 10. Estudio de la adsorción y cinética de materiales inorgánicos microporosos para la separación de hidrocarburos.



***Fuente**: Elaboración propia.*

Continuo investigando y desarrollando materiales para aplicaciones de adsorción en Praxair, Inc. Incluida la validación de materiales utilizados en la producción de hidrogeno que involucran la presencia de hidrocarburos. El desarrollo de materiales novedosos para separaciones específicas, la comprensión de los fenómenos de adsorción en diferentes superficies omateriales, la mejora de los procesos y sistemas de adsorción. Entre los estudios que me encuentro realizando actualmente están la compresión de las emisiones de gases asociadas a la industria pesada y el impacto de la calidad del aire en los sistemas de purificación de gas, la recuperación de hidrógeno a partir de flujos residuales de distintos procesos especialmente en el procesamiento de gas natural, los cuales se queman en la actualidad, incrementando de esta forma la disponibilidad de hidrógeno que se utiliza ampliamente para reducir los niveles de azufre en los combustibles diésel, además de ser utilizado en celdas de combustible, así como reducir las emisiones de contaminantes.

Nuevamente como resalte al inicio de este artículo, estas nuevas tecnologías finalmente afectan nuestra vida cotidiana, las cuales son utilizadas en filtros de aire o agua, en la industria de los metales, en aplicaciones de combustión y de energía, en la industria de los semiconductores y electrónicos, en la industria de alimentos y bebidas, etc.

Referencias

1. *"The scale of nano", [en línea], (June 2014), Disponible en la web: http://www.nano.gov*
2. *D.H. Everett, IUPAC Manual Appendix II, Part I, Pure Appl. Chem. 31, (1973). 579; Part II: Heterogeneous Catalysis, Pure Appl. Chem. 31 Ž1976. 71.*
3. *S.G. Li, J.L. Falconer, R.D. Noble, J. Membrane Sci. 241 (2004).*
4. *S.A. Rackley, Carbon Capture and Storage, Elsevier (2010).*
5. *Ch. Baerlocher and L.B. McCusker, Database of Zeolite Structures: http://www.iza-structure.org/databases/ y la estructura cristalina de chabacita modificada de Marie-Ange Dijiegoune et al. (1998).*
6. *M.E. Rivera-Ramos, G.J.Ruiz-Mercado, andA.J. Hernandez-Maldonado, Ind. Eng.Chem. Res. 47 (2008) 5602.*
7. *A.G. Arévalo-Hidalgo, J.A. Santana, R. Fu, Y. Ishikawa, and A.J. Hernández-Maldonado. Microporous and Mesoporous Materials 130 (2010) 142–153*

8. *A.G. Arévalo-Hidalgo, A.G; N. Almodóvar-Arbelo, and A.J. Hernández-Maldonado. Ind. Eng. Chem. Res. (2011), 50, 10259.*
9. *L. Zhang; J.N. Primera-Pedrozo; A.J. Hernandez-Maldonado, J. Phys. Chem. C (2010), 114, 14755.*
10. *A.G. Arévalo-Hidalgo; S. Dugar; R. Fu; A.J. Hernández-Maldonado. Journal of Solid State Chemistry. (2012), 191, 57–62.*
11. *National Research Council (US), Subcommittee on Spacecraft MaximumAllowable Concentrations. Spacecraft Maximum Allowable Concentrationsfor Selected Airborne Contaminants, National Academy Press, Washington, DC,1996.*
12. *O.J. Garcia-Ricard, A.G. Arévalo-Hidalgo; N. Almodóvar-Arbelo; M. Varghese; L. Mulloth; B. Luna, and A.J. Hernández-Maldonado. Separation Science and Technology, 49:4, 490-498.*
13. *L.M. Mulloth, J.E. Finn, Technical Memorandum 208752, NASA Ames Research Center, Moffett Field, (1998).*
14. *H. Mohamadimejad, et al. 26th. International Conference on Environmental Systems, Paper No. 961405, 1996.*