

DESARROLLO DE MATERIALES MESOPOROSOS BASADOS EN SiO_2 PARA LA PERMEACIÓN DE GASES

Data de aceite: 02/06/2023

S. J. Domínguez-León

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco,
División Académica Multidisciplinaria
de Jalpa de Méndez.86205, Jalpa de
Méndez, Tabasco, México
Laboratorio de Síntesis y Caracterización
de Materiales Avanzados,86205, Jalpa de
Méndez, Tabasco, México.

J. A. Galaviz-Pérez

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco,
División Académica Multidisciplinaria
de Jalpa de Méndez.86205, Jalpa de
Méndez, Tabasco, México
Laboratorio de Síntesis y Caracterización
de Materiales Avanzados,86205, Jalpa de
Méndez, Tabasco, México.

Z. B. Cuevas-Carballo

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco,
División Académica Multidisciplinaria
de Jalpa de Méndez.86205, Jalpa de
Méndez, Tabasco, México
Laboratorio de Síntesis y Caracterización
de Materiales Avanzados,86205, Jalpa de
Méndez, Tabasco, México.

calcio (CaCO_3) y dióxido de titanio (TiO_2). Dichas membranas fueron preparadas a una presión isotérmica de 10 toneladas utilizando una prensa hidráulica. Los nanopulvos utilizados en la preparación de las membranas se sintetizaron mediante la técnica sol-gel, utilizando Tetraetil Ortosilicato (TEOS) como fuente de silicio, cáscara de huevo como fuente de carbonato de calcio y Tetraisopropóxido de Titanio (TTIP) para preparar titania. Los materiales obtenidos se calcinaron a 1000 y 1100 °C para su sinterización. Los sólidos se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) para determinar la estructura cristalina de los materiales, así como Microscopía Óptica para visualizar la su morfología. Las pruebas preliminares de permeación de gases se llevaron a cabo con nitrógeno y CO_2 .

PALABRAS CLAVE: Membranas, permeación.

INTRODUCCIÓN

Las membranas cerámicas, generalmente, pueden describirse como una barrera permselectiva o un tamiz fino, dicha permeabilidad y el factor de

RESUMEN: Este trabajo describe la preparación de membranas porosas de dióxido de silicio (SiO_2), carbonato de

separación de una membrana cerámica son los dos indicadores de rendimiento más importantes que deben ser tomados en cuenta. Ahora bien, si consideramos una membrana cerámica porosa, estos indicadores van a estar regidos normalmente por el grosor, el tamaño de los poros y la porosidad superficial de la membrana, mientras que para una membrana cerámica densa, el principio de permeación y separación es más complejo.

Las membranas cerámicas suelen ser compuestas que consisten en varias capas de uno o más materiales cerámicos diferentes, generalmente tienen un soporte macroporoso, una o dos capas intermedias mesoporosas y una capa superior microporosa (o densa), la capa inferior proporciona soporte mecánico, mientras que las capas intermedias unen las diferencias de tamaño de poro entre la capa de soporte y la capa superior donde se produce la separación real. Los materiales comúnmente utilizados para las membranas cerámicas son Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , etc. o bien una combinación de estos materiales. [1]

En este sentido, las membranas mesoporosas se presentan como una alternativa adecuada para la separación y permeación de gases, buscando sustituir membranas compuestas por metales preciosos como el paladio (Pd) y el platino (Pt). Es así como se ha reportado que las membranas de sílice han demostrado una alta permeabilidad y selectividad frente a determinados gases como H_2 , CO_2 y N_2 .

Las mezclas de gases se pueden separar mediante membranas cerámicas densas o porosas, como ya se ha comentado anteriormente, ya que las membranas cerámicas densas están hechas de materiales cerámicos cristalinos como perovskitas o fluoritas, que permiten la permeación de oxígeno o hidrógeno a través de su red cristalina. Por lo tanto, en su mayoría son impermeables a todos los demás gases, lo que les otorga una selectividad extremadamente alta hacia el oxígeno o el hidrógeno. [1]

En su gran mayoría, los gases contaminantes generados en las grandes industrias son liberados al ambiente sin ningún proceso alternativo de tratamiento o separación en algunos casos, por lo cual, la manufactura y el uso de dichas membranas supone una solución eficaz al presente problema. Es así como los procesos de separación con membranas suponen una alternativa atractiva desde el punto de vista comercial a los procesos tradicionales de separación de gases. Entre las aplicaciones actuales de los procesos de separación de gases ha despertado gran interés la captura de dióxido de carbono, para ello, es fundamental conocer el funcionamiento de las membranas mesoporosas, el cual es simple, ya que en un equipo conformado por tubos conectados (uno al suministro de gases y otro como tubo de salida de gases) y entre ellos la membrana, se hace pasar los gases contaminantes generados, los cuales permean la membrana de forma incompleta, ya que lo que se hace con CO_2 es que los átomos de C quedan atrapados dentro de los poros de la membrana, dejando pasar sólo los átomos de oxígeno, los cuales son liberados al ambiente sin que queden daños subsecuentes. [2]

En las membranas cerámicas microporosas, el comportamiento de permeación de gas puede estar dominado por la difusión Knudsen, la difusión superficial, la difusión multicapa,

la condensación capilar o el tamizado molecular (es decir, la difusión configuracional) y depende en gran medida del tamaño de poro y la distribución del tamaño de poro de la membrana. temperatura y presión de operación, y la naturaleza de la membrana y las moléculas permeantes. Cuando los poros de la membrana tienen aproximadamente el mismo tamaño que el diámetro de la molécula de gas, puede tener lugar el tamizado molecular. Este mecanismo se caracteriza por una fuerte dependencia de la temperatura y, lo que es más importante, una fuerte disminución de las permeabilidades de las moléculas de gas más grandes. [3]

La sílice es un material apto para la fabricación de membranas selectivas de CO_2 debido a su estabilidad química, térmica y estructural tanto en ambientes oxidantes como reductores, siendo así la sílice ordenada mesoporosa un material de soporte ideal por su función activa debido a su área superficial y su estructura porosa bien definida. Además, un aspecto que debemos tomar en cuenta es que los grupos hidroxilos en su superficie son importantes en muchos fenómenos superficiales, tales como adsorción de gases, modificación superficial y propiedades de mojado. [4]

La aportación de este trabajo está basada en la optimización de un método de síntesis de sílice mesoporosa rápido y eficiente para una posterior conversión de forma sencilla a membranas para separación de gases, así como la caracterización y futura evaluación de éstas. En el cual, como operación principal, nos basamos en la obtención de las membranas mediante el método sol-gel, concretamente citrato-nitrato, que se puede utilizar para preparar materiales de silicio poroso debido a las altas temperaturas de calcinación utilizadas.

A continuación, se muestran tanto la metodología utilizada para la preparación de las membranas como los resultados preliminares obtenidos de la microscopía óptica y la difracción de rayos X (XRD), donde se observan la superficie de las membranas y los patrones obtenidos de las diferentes muestras, respectivamente. Cabe señalar que se prepararon membranas de SiO_2 puro y combinado con TiO_2 , y CaCO_3 .

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A partir del método sol-gel, los polvos de SiO_2 se sintetizaron utilizando TEOS como precursor de silicio, que se mezcló en una solución A con etanol; mientras tanto, en una solución B, se mezclaron HNO_3 , ácido cítrico y agua destilada para posteriormente mezclar estas dos soluciones bajo una agitación constante. Cada solución tuvo un tiempo de 20-30 minutos en agitación, y al terminar, la solución resultante se mantuvo en un baño de glicerina a 60°C durante 24 horas. El gel obtenido se calcinó a 250°C para obtener un sólido que fuera fácil de molerse para una posterior calcinación a 900°C . El producto final, se molió hasta quedar un polvo fino que se mezcló con diferentes proporciones en peso de PVA (1%, 2%, 3%) y etanol para la preparación de las membranas. El PVA (polivinil alcohol)

fungue como adhesivo entre los materiales que se van a combinar.

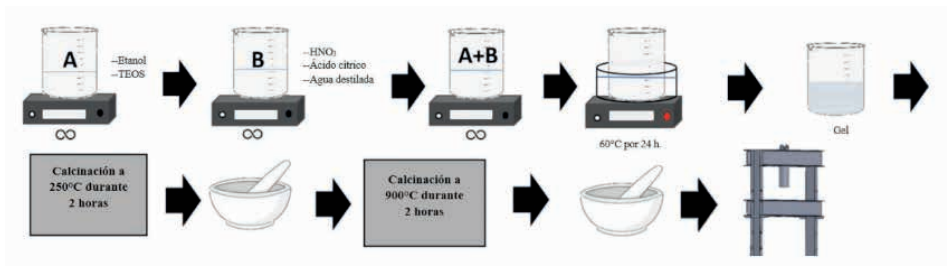


Figura 1. Metodología para la síntesis y elaboración de membranas de SiO_2 .

PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS

Las membranas se prepararon utilizando los polvos combinados en una prensa hidráulica para obtener una especie de pastillas que posteriormente se calcinaron a 1000°C su sinterización y para promover la porosidad. Cada membrana contó con una cierta cantidad de los materiales, ya que el peso neto de las membranas oscilaba entre los 0.2 gr, por lo cual decidimos que las proporciones quedarían justo como lo describe la Tabla 1.

| | $\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3$ | | $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ | | SiO_2 |
|--------|------------------------------|--------|-----------------------------|--------|----------------|
| | 30% | 70% | 30% | 70% | 100% |
| | 0.06 g | 0.14 g | 0.06 g | 0.14 g | 0.2 g |
| PVA 1% | 0.002 g | | 0.002 g | | 0.002 g |
| PVA 2% | 0.004 g | | 0.004 g | | 0.004 g |
| PVA 3% | 0.006 g | | 0.006 g | | 0.006 g |

Tabla 1. Proporciones de PVA en relación con la cantidad de materiales usados y sus combinaciones.

Teniendo listas las combinaciones, se procedió a secar los polvos para eliminación de la humedad; esto se hizo en tiempos de 20-30 minutos. Una vez secos se llevaron directamente a una prensa hidráulica Trupper, cada polvo fue sometido a más de 12 toneladas de presión utilizando un pastillero de acero inoxidable como molde para dar la forma que necesitábamos. Las dimensiones de las pastillos fueron de 1.2 cm de diámetro y 0.12 cm de espesor.

RESULTADOS PRELIMINARES

Análisis por DRX

Los resultados obtenidos mediante el equipo de Difracción de Rayos X Bruker D2-Phaser (Figura 2) de las membranas que se prepararon, mostraron la presencia de dos fases principales en los espectros, las cuales fueron la fase cristobalita y tridimita, que

corresponden a los picos más altos en los difractos mostrados. Es importante mencionar que la presencia de TiO_2 y CaCO_3 afecta notablemente la cristalinidad de las membranas.

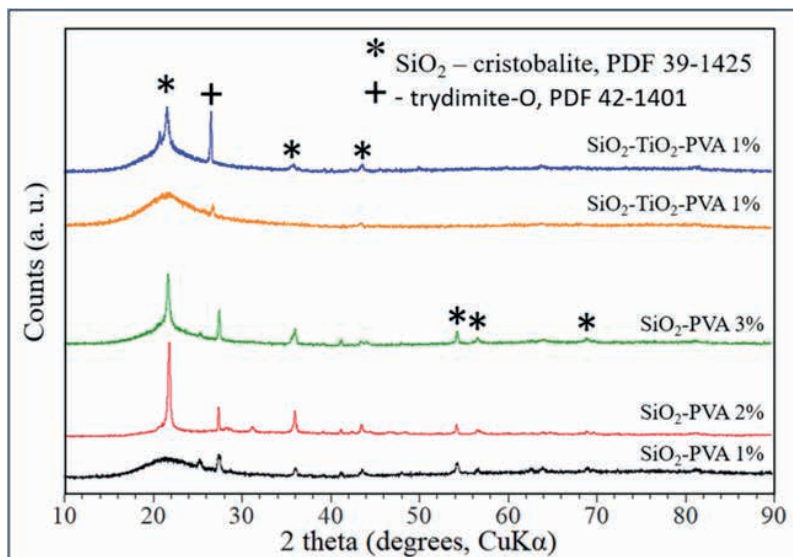


Figura 2. Patrones DRX de las membranas con mejores propiedades mecánicas a distintas proporciones de PVA.

Se muestran solamente la caracterización por DRX de las membranas que exhibieron las mejores características mecánicas, dejando de lado aquellas que durante el proceso de prensado no tuvieron éxito y las que en la sinterización se rompieron.

MICROSCOPIA ÓPTICA

Se hizo uso de un microscopio metalográfico para observar la superficie de las membranas, para ello fueron claves la utilización de los aumentos 4X y 40X. Aparentemente las superficies de las distintas membranas son iguales (ver Figura 3). Las imágenes obtenidas por microscopía óptica nos permitieron ver en detalle cómo es la superficie de cada una de las membranas y los poros que se formaron en la superficie de cada una de ellas. También se puede observar lo que parecen ser estructuras cristalinas, causadas por la interacción de materiales que se combinaban con SiO_2 a altas temperaturas de calcinación.

El uso de los diferentes aumentos del microscopio óptico sólo permite el enfoque en una sola área de la membrana y así ver progresivamente su superficie en detalle, por lo que fue necesaria una comparación de las áreas superficiales que son casi idénticas de las membranas que exhibían mejores características.

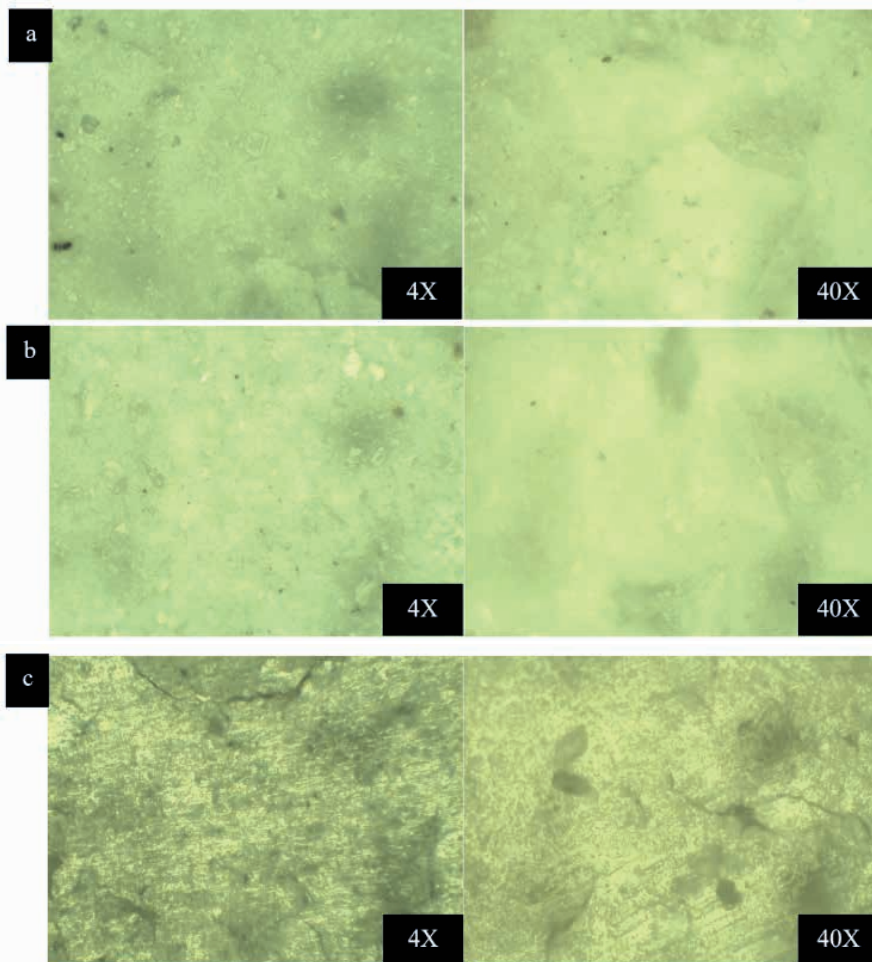


Figura 3. Imágenes de Microscopía Óptica de las membranas con mejores características. (a) SiO_2 - CaCO_3 [PVA 1%], (b) SiO_2 [PVA 2%], (c) SiO_2 - TiO_2 [PVA 3%].

EVALUACIÓN DE PERMEACIÓN DE GASES

Con las membranas listas, se da un paso muy importante hacia las pruebas de permeación de gases, donde se utilizarán gases como N_2 y CO_2 para verificar si el tamaño de poro creado logra permear los gases. De la misma manera, se planea sumergir las membranas en diferentes soluciones ácidas para promover aún más la porosidad y determinar el tamaño de los poros, el área de superficie, la composición y la morfología; haciendo uso de las técnicas de FTIR, BET area y SEM, respectivamente.

El dispositivo en el que harán las pruebas de permeación se basa en el principio de presión diferencial, en el que la membrana está montada en el medio de un tubo que está conectado a dos mangueras, por la parte inferior (P1) el gas se envía a una determinada

presión y ésta debe salir a través de la membrana con una presión (P2) inferior a la presión inicial, lo que indicará que la membrana logra permear eficazmente los gases.

CONCLUSIONES PRELIMINARES

El método utilizado para obtener los nanopulvos y su combinación con TiO_2 , CaCO_3 y PVA en diferentes porcentajes de peso para obtener las membranas nos dio resultados variables pero muy interesantes para ser el inicio del proyecto. Las membranas parecen mecánicamente fuertes y exhiben una buena consistencia; es posible percibir los poros que se han formado en base a la eliminación de PVA. El uso de CaCO_3 no nos dio los resultados esperados, ya que las membranas hechas con la combinación SiO_2 + CaCO_3 y PVA en porcentajes 2% y 3% de peso, cuando se calcinaron a 1000°C exhibieron características quebradizas y por lo tanto se rompieron.

Se realizaron algunas pruebas preliminares con un dispositivo de permeación de gas comprimido, en el que las membranas demostraron que efectivamente dejan pasar los gases a través de sus poros con una caída de presión significativa, siendo las membranas de SiO_2 (2% PVA) las que dieron los mejores resultados.

Se espera poder montar un dispositivo de permeación más completo para determinar con precisión cómo ocurre el fenómeno de permeación con las diferentes membranas y evaluar su selectividad ante los gases ya mencionados.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por el apoyo y uso de los laboratorios de Síntesis y Caracterización de Materiales de la División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez para llevar a cabo los métodos experimentales del proyecto.

REFERENCIAS

[1] Kang Li. (2007). *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*. Department of Chemical Engineering and Chemical Technology. John Wiley & Sons Ltd. ISBN 978-0-470-01440-0

[2] Nieto Monge, J. (2011). *Membranas híbridas esferas de sílice funcionalizadas y polímero para la separación de CO_2* . Departamento de Ingeniería Química y TMA, Instituto Universitario de Investigación en Nanociencia de Aragón.

[3] Coronas, J., Gonzalo, A., Lafarga, D. and Menendez, M., *Effect of the membrane activity on the performance of a catalytic membrane reactor*. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 43 (11): 3095–3104 (1997).

[4] Aasæda, M. Yamasaki, S. (2001). *Separation of inorganic/organic gas mixtures by porous silica membranes*. *Separation and Purification Technology*. doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00099-5

[5] Pengspen, Lv, Hailei Zhao, Zhaolin Li, Chunhui Gao, Yang Zhang. (2019). Citrate-nitrate gel combustion synthesis of micro/nanostructured SiO_x/C composite as high performance lithium-ion battery anode. *Solid State Ionics*. Volume 340. 2019. 115024, ISSN 0167-2738.