

Evaluación de nanopartículas de ZnO para la separación de CH₄-CO₂

Evaluation of Zinc Oxide nanoparticles for separation of CH₄-CO₂

Est. Luis A. Montejó-Mesa^I, Dra. C. Giselle I. Autié-Castro^{II}, Dr. C. Celio L. Cavalcante Jr.
^{III}Dr. C. Enrique Vilarrosa-García^{III}, Dra. C. Alicia Díaz-García^I

adg@fq.uh.cu; lamontejo@fq.uh.cu; gautie@imre.uh.cu; celio@gpsa.ufc.br;
e.vilarrosa.garcia@gmail.com

^ILaboratorio de Bioinorgánica, Departamento de Química General e Inorgánica, Universidad de La Habana, La Habana, Cuba; ^{II}Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana, Cuba; ^{III}Departamento de Ingeniería Química, Grupo de Investigaciones en Separaciones por adsorción (GPSA), Universidad Federal do Ceará, Ceará, Brasil

Recibido: 20 de Junio de 2017

Aprobado: 3 de Octubre de 2017

Resumen

El gas natural contiene diferentes tipos de gases como metano, etano, propano, butano, nitrógeno y dióxido de carbono, siendo el primero su principal componente. La separación del dióxido de carbono del gas natural se hace indispensable para su uso como combustible doméstico, industrial y de automotores. El uso de materiales porosos que sean capaces de adsorber preferencialmente el CO₂ es una alternativa viable para obtener gas natural puro, que permite su empleo en dichas aplicaciones. Los materiales tradicionalmente usados como adsorbentes de CO₂ son el carbón activado, las zeolitas y otros noveles como los enrejados metalorgánicos (MOFs en inglés). En el presente trabajo se evalúa la capacidad de adsorción de CO₂ usando nanopartículas de óxido de zinc (ZnONPs) como adsorbentes atractivos, debido a su bajo costo, su gran estabilidad química y su amplia capacidad de funcionalización.

Palabras clave: nanopartículas de ZnO, adsorción, separación, área superficial.

Abstract

Natural gas contains different types of gases such as methane, ethane, propane, butane, nitrogen and carbon dioxide, which methane is the main component. The separation of carbon dioxide from natural gas makes effective its use as domestic fuel, industrial and automotive fuel. The use of porous materials, which are able of preferentially adsorbing the CO₂, is an alternative to obtain pure natural gas that allow the above mentioned applications. The traditionally used materials as CO₂ adsorbents are activated carbon, zeolites and metal-organic frameworks (MOFs). In this paper, the CO₂ adsorption capacity using zinc oxide nanoparticles (ZnONPs) is evaluated. These materials are attractive adsorbents, due to their low cost and great capacity of functionalization.

Keywords: ZnO nanoparticles, adsorption, separation, superficial área.

Introducción

El óxido de zinc (ZnO) posee propiedades físicas y químicas muy particulares, como son una alta estabilidad química, elevado coeficiente de acoplamiento electroquímico, amplio intervalo de absorción de la radiación, alta fotoestabilidad y biodegradabilidad; propiedades que lo hacen ser un material multifuncional [1]. Debido a las propiedades antes mencionadas, el ZnO es ampliamente utilizado en muchas áreas que se extienden desde la industria farmacéutica, a la química, la fabricación de neumáticos, aditivos en cerámicas y pinturas, así como en la agricultura donde se incorpora en los fertilizantes por su actividad antibacteriana.

El ZnO presenta interesantes propiedades como son una banda prohibida directa de ~3,3 eV a temperatura ambiente y una alta energía de ligadura de excitón de ~60 meV. Estas propiedades hacen de este material un buen candidato para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos que trabajen en el intervalo del ultravioleta (UV) a temperatura ambiente y con buena estabilidad. La presencia de niveles profundos provenientes de los defectos intrínsecos y extrínsecos del material, permite a las nanoestructuras de ZnO exhibir luminiscencia en el intervalo del azul, verde, amarillo y naranja-rojo. Por lo tanto, el ZnO y por ende sus nano y microestructuras, pueden ser formalmente aplicadas en una amplia gama de LEDs que pueden cubrir un amplio intervalo de la zona espectral visible. Este material es un prometedor candidato para la fabricación de fuentes de luz blanca [2]. Las nanoestructuras de ZnO han sido utilizadas en la construcción de sensores debido a su elevada sensibilidad al ambiente químico. Estas nanoestructuras tienen la ventaja de poseer una elevada área superficial y los procesos electrónicos están fuertemente influenciados por los procesos superficiales [3]. Por ejemplo, T. Krishnakumar *et al.* [4] han evaluado diferentes nanoestructuras de ZnO en la fabricación de un sensor selectivo a CO, siendo la morfología con forma de nanoflor la que presenta mayor sensibilidad hacia dicho gas. C. Baratto *et al.* estudiaron las propiedades de dos nanoestructuras de ZnO en la construcción de sensores de NO₂, obteniendo una buena respuesta a bajas temperaturas principalmente [5].

El ZnO puede ser obtenido a escala nanométrica fundamentalmente por dos métodos: procesos metalúrgicos que se basan en el calcinado del mineral de zinc y procesos químicos. Dentro de los procesos químicos se encuentran los mecanoquímicos que son métodos simples de obtener las nanopartículas a gran escala, además de ser baratos.

La precipitación controlada, que tiene la ventaja de ser altamente reproducible y el método sol-gel que se caracteriza por su simplicidad, bajo costo, fiabilidad, reproducibilidad y condiciones de síntesis relativamente moderadas [1, 6].

El ZnO en forma nanoestructurada se ha logrado obtener con una amplia variedad de morfologías mediante diferentes métodos de crecimiento. Este tipo de nanoestructuras van desde formas sencillas como nanopartículas, nanohilos, nanocolumnas y nanocintas, hasta estructuras con formas más complejas como nanoflores. En cuanto a la aplicabilidad tecnológica, las estructuras unidimensionales (1D) como nanohilos y nanocolumnas son las que han demostrado exhibir mejores resultados debido a su mayor relación superficie/volumen [2].

Las nanopartículas de ZnO han sido evaluadas en la adsorción de SO₂ [7], estas fueron sintetizadas partiendo de dos precursores distintos para obtener diferentes morfologías. En la superficie de dichas nanopartículas se encontraron diferentes especies que contenían azufre, como sulfatos, sulfitos y enlaces débiles de SO₂.

En el presente trabajo se evaluarán dos muestras de nanopartículas de ZnO, obtenidas mediante hidrólisis controlada, para la adsorción de CH₄ y CO₂ a 25 °C. Los resultados obtenidos servirán de partida para la posible aplicación de este material como adsorbente y separador de mezclas de CH₄-CO₂ en procesos industriales, como es el caso del gas natural.

Materiales y métodos

Síntesis de las nanopartículas de ZnO

Las nanopartículas de ZnO se sintetizaron disolviendo 1,095 2 g de acetato de zinc en 30 mL de etanol a una temperatura de 60 °C. Con posterioridad, se disuelven 1,260 0 g de ácido oxálico en 20 mL de etanol a 50 °C. La disolución de ácido oxálico fue añadida lentamente bajo agitación a la disolución etanólica caliente de acetato de zinc. Se formó un gel blanco, el cual se seca a 80 °C por 20 h. El xerogel fue calcinado a diferentes temperaturas (200, 400, 500, 600, 800 °C) durante 2 h para obtener las nanopartículas de ZnO. De las muestras obtenidas se escogieron las calcinadas a las temperaturas de 600 y 800 °C (en lo adelante llamadas, LAM1 y LAM2). El producto obtenido se caracterizó mediante espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis) e Infrarroja (IR-TF),

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), Difracción de Rayos X (DRX) y Adsorción de N₂ a -196 °C.

Caracterización de las nanopartículas de ZnO

El espectro UV-Vis se registró en un espectrofotómetro Amershan-Biosciences Ultrospec 2100 pro, utilizando el software auxiliar *Wavescan*. Para el registro de los espectros se usaron cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico y las ZnONPs fueron dispersadas en dimetilsulfóxido (DMSO).

Los espectros IR fueron registrados en un espectrofotómetro IR-TF WQF-510, preparando las pastillas en KBr. La muestra (~5 mg) y el KBr (~95 mg) fueron mezclados en un mortero de ágata hasta ser bien dispersada. El espectro IR-TF fue obtenido en un intervalo de números de onda entre 400 y 4 000 cm⁻¹.

La morfología fue analizada por microscopia electrónica de barrido (SEM JEOL-5600 LV) a 20 kV. Las muestras fueron recubiertas con una capa de oro de aproximadamente 20 nm. Las mediciones de microscopia electrónica de transmisión fueron tomadas en un FEI Tecnai 20 200 kV.

Las isothermas de adsorción de N₂ fueron obtenidas a -196 °C a $P/P_0 = 0,01-1$ utilizando un equipo ASAP 2050 (Micromeritics). El área superficial específica de ambos materiales fue evaluada usando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [8].

El análisis por difracción de Rayos X (DRX) se llevó a cabo usando un difractómetro de Rayos X (Rigaku, modelo Miniflex), con una geometría Bragg-Brentano utilizando radiación monocromática de CuK α ($\lambda = 1,5408 \text{ \AA}$). El monocromador fue operado a 35 kV y 25 mA. Las muestras fueron escaneadas en el intervalo $2\theta = 2-70^\circ$.

Adsorción de CH₄ y CO₂ en nanopartículas de ZnO

Las medidas de adsorción de CO₂ y CH₄ se llevaron a cabo en una balanza de suspensión magnética de la marca *Rubotherm* (Bochum, Alemania). Se obtuvieron isothermas monocomponentes de CH₄ y CO₂ a 25 °C, a partir de los ensayos gravimétricos en el intervalo de presiones de 0–10 bar.

Antes de la obtención de las isothermas las muestras fueron desgasificadas a 300 °C durante 12 h (2 °C min⁻¹).

La determinación de los datos de equilibrio consiste en, después de la etapa de desgasificación, someter a la muestra a incrementos sucesivos de presión, en cada uno de los cuales son cuantificadas las variaciones de masa en relación a la presión, hasta

alcanzarse el equilibrio. La condición de equilibrio establecida fue una variación de masa inferior a 0,1 mg durante 30 min.

A partir de la variación de masa registrada puede ser calculada la cantidad de gas adsorbido (Ecuación 1).

$$m_{ex}(P, T) = \Delta m(P, T) + (V_B + V_S) \cdot \rho_g(P, T) \quad (1)$$

donde

Δm es la variación de masa

m_{ex} es la cantidad de gas adsorbido en exceso

$(V_B + V_S) \cdot \rho_g$ es el empuje

donde:

V_B es el volumen de componentes de la balanza

V_S es el volumen de sólido de la muestra

ρ_g es la densidad del adsorbato [9].

No se realizaron correcciones de los valores de cantidad adsorbida en exceso para valores absolutos porque, en el intervalo de presiones en los que se llevó a cabo los ensayos, los desvíos entre cantidades en exceso y absolutas fueron despreciables.

El ajuste de las isothermas de CO₂ fue realizado utilizando el modelo de Langmuir según la Ecuación (2) [10].

$$q = \frac{q_{max} b_i P}{1 + b_i P} \quad (2)$$

donde

q_{max} es la cantidad adsorbida a presión infinita o la cantidad adsorbida en la saturación (mmol g⁻¹)

b_i está relacionado con la afinidad adsorbente-adsorbato (bar⁻¹).

El ajuste de las isothermas de CH₄ no se tuvo en cuenta debido a la baja adsorción de dicho adsorbente por ambos materiales.

Resultados y discusión

Caracterización mediante espectroscopia UV-Vis y espectroscopia IR

La figura 1 muestra el espectro de absorción UV-Vis e IR de las ZnONPs. En el espectro UV-Vis (figura 1A) se observa la banda de absorción perteneciente al ZnO a escala nanométrica a 350 nm. Ha sido reportado que la banda de absorción del ZnO en estado masivo se encuentra a 385 nm [11]. Sin embargo, se obtuvo un corrimiento hipsocrómico de la banda de absorción, lo cual puede deberse a la disminución del tamaño de partículas.

La figura 1B muestra los espectros IR de la muestra de ZnO obtenida mediante el método de hidrólisis anteriormente descrito. La muestra fue calcinada a diferentes temperaturas (200, 400, 500, 600 y 800 °C) con el objetivo de evaluar la influencia de la temperatura en la formación de las nanopartículas de ZnO. A medida que aumenta la temperatura se incrementa la intensidad de la banda de absorción correspondiente a la vibración de valencia Zn-O ($\nu_{\text{Zn-O}}$) presente a 430 cm⁻¹. La presencia de dicha banda corrobora la formación de ZnO. Además se pueden mencionar otras bandas de apreciable intensidad como la presente a 1 628 cm⁻¹ correspondiente a la $\nu_{\text{C=O}}$. Dicha banda puede deberse a la presencia de grupos oxalato derivados del ácido oxálico (utilizado en el proceso de síntesis) que puedan quedar depositados sobre la superficie de las nanopartículas de ZnO [12, 13].

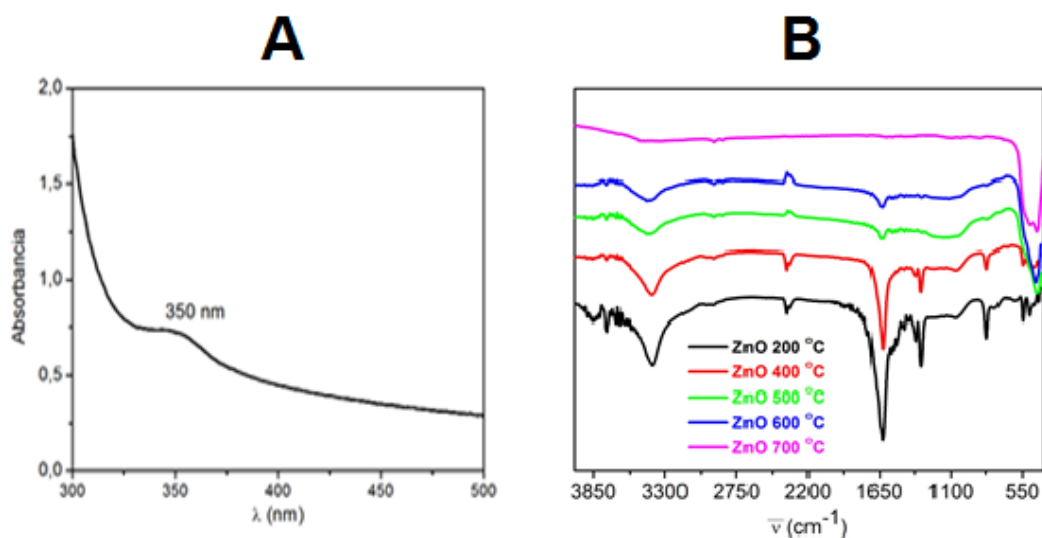


Fig. 1. Espectro de absorción (A): UV-Vis, (B): IR-TF de las nanopartículas de ZnO a temperaturas de calcinación

Teniendo en cuenta lo explicado con anterioridad, las muestras calcinadas a 600 y 800 °C (LAM1 y LAM2, respectivamente) fueron caracterizadas y evaluadas para la adsorción de CH₄ y CO₂.

Caracterización mediante MEB y MET

En la figura 2 se muestran las micrografías electrónicas de barrido y de transmisión para las nanopartículas de ZnO obtenidas (muestra LAM1). La MEB muestra una morfología de nanofibras con un tamaño de ancho aproximado entre 90-100 nm. Por otra parte, la MET corrobora dicha morfología debido a la tendencia de las nanopartículas a alinearse, presentando también un tamaño de 90 nm de ancho aproximadamente.

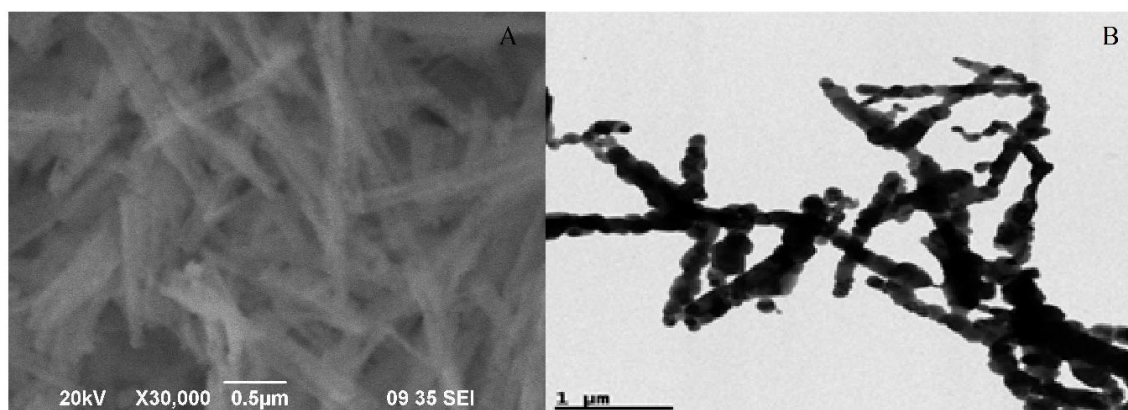


Fig. 2. Micrografías obtenidas con (A):
MEB, (B): MET de la muestra LAM1 de nanopartículas de ZnO

Caracterización mediante DRX

El difractograma mostrado en la figura 3 muestra máximos de difracción característicos del ZnO en fase wurzita, así como la presencia de dicho material como un sólido cristalino [14].

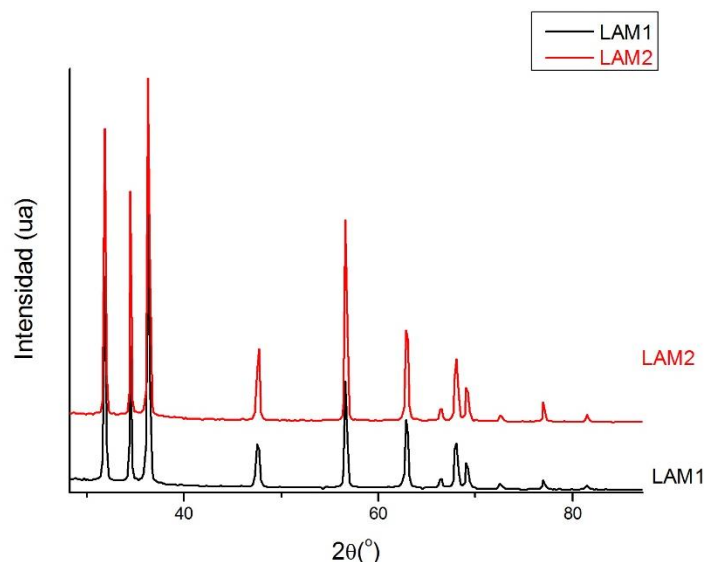


Fig. 3. Difractograma de las nanopartículas de ZnO obtenidas por calcinación a dos temperaturas: LAM1 (a 600 °C) y LAM2 (a 800 °C)

Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C

En la figura 4 se observan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C de las muestras de nanopartículas de ZnO evaluadas. Los valores de área superficial específica obtenidos usando el método de BET se resumen en la tabla 1. Con el aumento de la temperatura de calcinación disminuye ligeramente el área superficial, lo que puede deberse a una cierta tendencia de aglutinación de las nanopartículas.

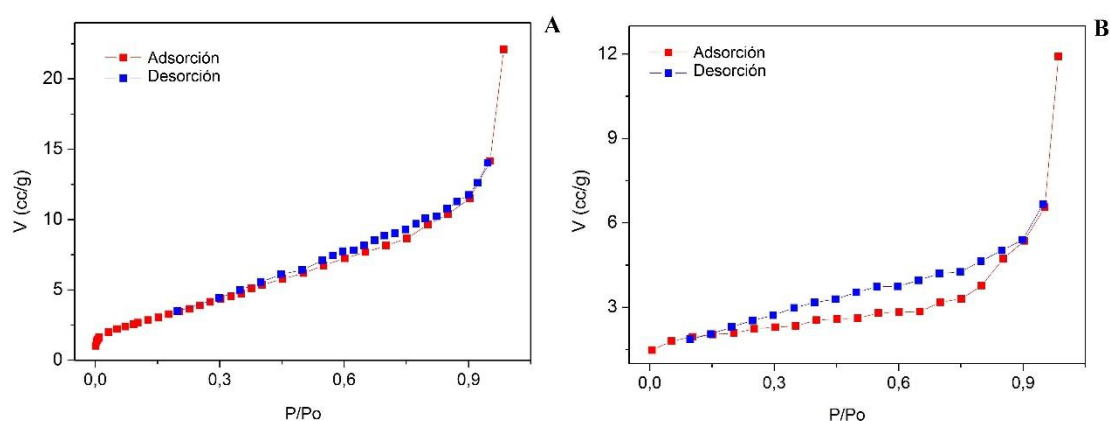


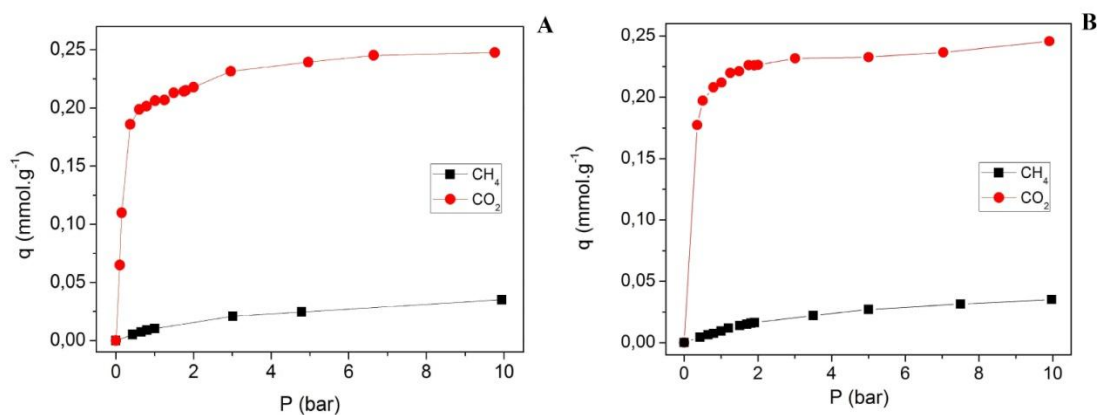
Fig. 4. Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C en nanopartículas de ZnO. (A): LAM1, (B): LAM2

**TABLA 1. VALORES DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA
EN MUESTRAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO CALCINADAS
A 600 Y 800 °C RESPECTIVAMENTE**

Muestras	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)
LAM1	11
LAM2	7

Experimentos de adsorción de CH₄-CO₂ en nanopartículas de ZnO

La figura 5 muestra las isotermas de adsorción experimentales de CH₄ y CO₂ en muestras de nanopartículas de ZnO. Las cantidades adsorbidas fueron similares en ambas muestras evaluadas: 0,035 mmol/g y 0,25 mmol/g para el CH₄ y el CO₂ respectivamente. Como se observa la cantidad de gas adsorbida sobre la superficie de las nanopartículas es muy pequeña en comparación con los materiales utilizados tradicionalmente para este fin [15]. Con el objetivo de mejorar estos resultados es conveniente la búsqueda de ligandos capaces de funcionalizar la superficie de dichas nanopartículas. Con la funcionalización se lograría aumentar la afinidad adsorbato-adsorbente con la incorporación de sitios energéticamente más fuertes por el CO₂ y aumentar por tanto la cantidad adsorbida.



**Fig. 5. Isotermas de adsorción de CH₄ y CO₂
a 25 °C hasta 10 bar en nanopartículas de ZnO (A): LAM1, (B): LAM2**

Ambas muestras estudiadas son potencialmente capaces de separar mezclas de CH₄-CO₂ mostrando una adsorción preferencial por el CO₂. De hecho, si considerásemos un escenario CH₄-CO₂ con 50 % de cada gas, la selectividad teórica (valorando solo las isotermas monocomponentes) estaría entre 19-20 mol CO₂/mol CH₄. Este comportamiento se debe a la presencia de momento cuadrupolar en la molécula de CO₂,

no así en molécula de CH₄, la cual presenta momento octopolar. Las interacciones adsorbato-adsorbente ocurren vía momento cuadrupolar u octopolar-gradiente de campo eléctrico de la cavidad. El momento cuadrupolar de la molécula de CO₂ está en el orden de $Q_{\text{CO}_2}=5,9 \times 10^{-26}$ esu cm² mientras que el momento octopolar de la molécula de CH₄ es de $\Omega_{\text{CH}_4}=6 \times 10^{-34}$ esu cm³ [16]. La diferencia en valor de dichas magnitudes conlleva a una mayor adsorción del CO₂ y por tanto una mayor retención, lo cual se pone de manifiesto en los valores de cantidades adsorbidas obtenidas en las isotermas de adsorción experimentales.

No se observaron diferencias significativas en las capacidades de adsorción ni de CH₄, ni de CO₂ entre las muestras evaluadas (LAM1 y LAM2). Por tanto, la temperatura de calcinación, aunque tiene una ligera influencia en las propiedades texturales, no influye en las capacidades de adsorción, con lo cual, sería suficiente calcinar a 600 °C.

Las isotermas de CO₂ fueron ajustadas usando el modelo de Langmuir mediante el cual se determinaron los valores de cantidad máxima adsorbida (q_{max}) y el parámetro b_i relacionado con la interacción adsorbente-adsorbato (tabla 2). En ambos casos se obtuvieron coeficientes de regresión (r^2) superiores a 0,978, indicando que el modelo de Langmuir ajusta con buena precisión los valores experimentales, por tanto, las hipótesis del modelo pueden ser aplicadas: solo una molécula es adsorbida en cada sitio, los sitios son energéticamente homogéneos y no existe interacción entre las moléculas de adsorbato (interacciones laterales) [10, 17].

TABLA 2. VALORES DE CANTIDAD MÁXIMA ADSORBIDA (q_{max}) Y EL PARÁMETRO b_i OBTENIDOS A PARTIR DEL MODELO DE LANGMUIR

Muestras	q_{max} (mmol g ⁻¹)	b_i (bar ⁻¹)	r^2
LAM1	0,24±0,01	5,32±0,59	0,978 9
LAM2	0,24±0,01	7,48±0,33	0,998 0

Conclusiones

Las ZnO NPs fueron sintetizadas mediante un método de hidrólisis a partir de una sal de zinc (II) y el producto obtenido fue caracterizado mediante espectroscopia de absorción UV-Vis, IR-TF, MEB, MET, DRX y adsorción-desorción de N₂ a -196 °C. Dichas técnicas permitieron verificar la formación del ZnO a escala nanométrica, así como la determinación de su área superficial. Finalmente, se realizaron también pruebas de adsorción de CH₄ y CO₂ mediante las cuales se obtuvo que la cantidad adsorbida de dichos gases fue muy pequeña por unidad de masa, mientras que por

unidad de área presentan valores competitivos. Aun así, podrían ser mejorados los resultados en términos de capacidad de adsorción de CO₂, por medio de la funcionalización con grupos amino en las ZnO NPs o bien modificando la síntesis para mejorar las propiedades texturales.

Agradecimientos

La Dra. C. Autié Castro agradece a la beca TWAS-CNPq posdoctoral 2014-2015 y al Dr. C. Enrique Rodríguez Castellón del Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, España. Se agradece al Centro de Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional de México por las mediciones de Difracción de Rayos X.

Referencias bibliográficas

1. KOŁODZIEJCZAK RADZIŃSKA, A.; JESIONOWSKI, T. "Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review". *Materials*. 2014, **7**, 2833-2881. ISSN: 1996-1944.
2. MONTENEGRO MARTINEZ, D. N. *Crecimiento Cristalino de nano y microestructuras de ZnO mediante PVD y MOCVD*. Tesis doctoral inédita, Departamento de Física Aplicada y Electromagnetismo, Universidad de Valencia, España, 2013.
3. SCHMIDT MENDE, L.; MACMANUS DRISCOLL, J. L. "ZnO – nanostructures, defects and devices". *Materials Today*. 2007, **10** (5), 40-48. ISSN: 1369 7021.
4. KRISHNAKUMAR, T. *et al.* "CO gas sensing of ZnO nanostructures synthesized by an assisted microwave wet chemical route". *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2009, **143** (1), 198-204.
5. BARATTO, C. *et al.* "Low temperature selective NO₂ sensors by nanostructured fibres of ZnO". *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2004, **100**, 261-265.
6. WANG Z. L. "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications". *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004, **16**, R829-R858.
7. WU, C. M. *et al.* "Sulfur Dioxide Adsorption on ZnO Nanoparticles and Nanorods". *The Journal of Physical Chemistry*. 2011, **115**, 10164-10172.

8. BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". *J. Am. Chem. Soc.* 1938, **60**, 309-319.
9. DREISBACH, F.; STAUDT, R.; KELLER, J. U. "High Pressure Adsorption Data of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide and their Binary and Ternary Mixtures on Activated Carbon". *Adsorption*. 1999, **5**, 215-227.
10. LANGMUIR, I. "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum". *J. Am. Chem. Soc.* 1918, **40**, 1361-1403.
11. VISWANATHA, R. *et al.* "Understanding the quantum size effects in ZnO nanocrystals". *Journal of Materials Chemistry*. 2004, **14**, 661-668.
12. MOGHRI MOAZZEN M. A. *et al.* "Synthesis and Characterization of Nano-Sized Hexagonal and Spherical Nanoparticles of Zinc Oxide". *Journal of Nanostructures*. 2012, **2**, 295-300.
13. HONG, R. Y. *et al.* "Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles". *Powder Technology*. 2009, **189**, 426-432.
14. ALBERTSSON, J.; ABRAHAMS, S. C.; KVICK, A. "Atomic displacement, anharmonic thermal vibration, expansivity and pyroelectric coefficient thermal dependences in ZnO". *Acta Crystallogr. Sec. B*. 1989, **45**, 34-40.
15. GETZSCHMANN, J. *et al.* "Methane storage mechanism in the metal-organic framework Cu₃(btc)₂: An in situ neutron diffraction study". *Microporous and mesoporous materials*. 2010, **136**, 50-58.
16. BIRNBAUM, G.; MARYOTT, A. A. "Collision-Induced Microwave Absorption in Compressed Gases. II. Molecular Electric Quadrupole Moments". *J. Chem. Phys.* 1962, **36** (8), 2032-2036.
17. ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications*. 2^{da} Edición. United Kingdom: Academic Press, Elsevier, 2014. ISBN-978- 0-08-097036-3