



## Captura de CO<sub>2</sub> en cianometalatos porosos

J. Roque<sup>1</sup>, J.A. Ribalta<sup>1,2</sup> y E. Reguera<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del I.P.N., Legaria 694. Colonia Irrigación, 11500 México D. F.

<sup>2</sup>Facultad de Química y Farmacia, Universidad Central de Las Villas, Cuba

### Resumen

En este trabajo se presentan los resultados sobre el almacenamiento de dióxido de carbono en nanocavidades de cianometalatos, en especial, en cobalticianuros. Las isoterms de adsorción de CO<sub>2</sub> se registraron hasta 10 atm (7500 Torr) a -10°C. Dichas mediciones se interpretaron de acuerdo con los modelos disponibles. A partir de los datos de adsorción se analiza la naturaleza de las fuerzas de adsorción de CO<sub>2</sub> en la mencionada familia de sólidos porosos. Entre las posibles fuerzas de adsorción disponibles para esta molécula son: 1) las fuerzas de dispersión, 2) las interacciones electrostáticas, y 3) interacciones ácido-base en función de la orientación de la molécula respecto a la superficie de la cavidad. Los resultados aquí discutidos arrojan luz sobre la interacción dominante entre la superficie de las cavidades de esta familia de compuestos y la molécula de CO<sub>2</sub> y también en los materiales análogos. Los datos obtenidos se interpretaron teniendo en cuenta el factor de polarización efectivo para el metal que se encuentra en la superficie del nanoporo. La fortaleza de la adsorción está relacionada con el poder polarizante efectivo del metal Me en combinación con las interacciones dispersivas.

### Introducción

La quema de combustibles fósiles durante algo más de 100 años por el hombre ha traído como consecuencia el incremento inusual en la cantidad de dióxido de carbono en la atmósfera. De hecho, el calentamiento global es uno de los graves problemas que enfrentamos como consecuencia de ello. Una vía para mitigar este problema es usar combustibles alternativos (por ejemplo: la energía solar, eólica, biomasa y el hidrógeno), amigables con medio ambiente. Sin embargo, su utilización no será inmediata; ello implica una transición lenta, por lo que es necesario desarrollar tecnologías para capturar y/o almacenar dióxido de carbono de manera eficiente, con el objetivo de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> al medio ambiente. El primer paso, está dirigido principalmente hacia las plantas generadoras de energía eléctrica e industrias altamente contaminantes, como la cementera. La molécula de CO<sub>2</sub> se puede adsorber a través de tres tipos de fuerzas, 1) las interacciones dispersivas, cuya fortaleza depende de la densidad electrónica en la superficie, 2) las fuerzas electrostáticas relacionadas con la polarizabilidad de la molécula y a través de su momento cuadrupolar permanente, y 3) las interacciones ácido-base en función de la orientación de la molécula respecto a la superficie de la cavidad. La fortaleza

de la interacción electrostática en los compuestos estudiados está relacionada con el poder polarizante del metal de transición ubicado en la superficie de la cavidad, así como las fuerzas dispersivas.

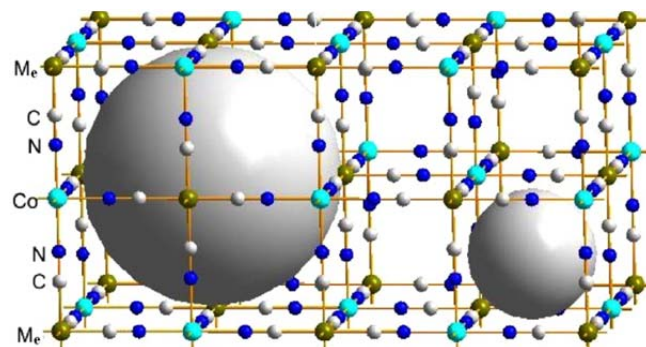
### Procedimiento Experimental

Las muestras estudiadas se prepararon y caracterizaron de acuerdo con los procedimientos reportados hasta la fecha [1]. Los polvos obtenidos se caracterizaron por DRX, IR y termogravimetría (TG). Las curvas TG se registraron de 25 a 300 °C, usando una Termobalanza TA Instruments (modelo Q5000) operando en el modo de alta resolución. Las isoterms de adsorción de CO<sub>2</sub> se midieron hasta 7500 Torr usando un adsortómetro modelo ASAP 2050 (de la firma Micromeritics) a -10°C. Dichas isoterms se ajustaron de acuerdo con un modelo para adsorción de gases supercríticos con el objetivo de estimar el límite de la capacidad absoluta ( $n_0^S$ ) [2].

### Resultados y Análisis

#### Caracterización de los materiales estudiados

La estructura cristalina de esta serie de sólidos porosos es bien conocida [3,4]. Los metales divalentes de transición Me<sup>2+</sup> (Me = Mn, Co, Ni, Cu, Zn y Cd) enlazan los bloques moleculares (octaedros) del tipo [Co(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> formando una red tridimensional cúbica, con vacancias, producto de la fórmula molecular Me<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>. Dichas vacancias constituyen poros de dimensiones nanométricas (figura 1).



**Figura 1.** Enrejado poroso de los cobalticianuros cúbicos. La cavidad de mayor tamaño (esfera) resulta de la vacancia de un bloque molecular [Co(CN)<sub>6</sub>], la de menor tamaño indica el espacio intersticial.

En la superficie de cada nanocavidad se encuentran seis centros metálicos con su esfera de coordinación incompleta. A



dichos centros metálicos se coordinan moléculas de agua, las mismas que se unen por puentes de hidrógeno al resto de las que llenan la cavidad. La temperatura que se requiere para deshidratar estos compuestos está estrechamente vinculada con el poder polarizante ( $Z_e/r^2$ ) del metal Me, donde el del Ni  $\sim$  Cu > Co  $\sim$  Zn > Mn > Cd [3]. De modo que la temperatura de deshidratación se puede usar como sensor del poder polarizante efectivo del metal en la superficie de la cavidad.

### Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub>

En la figura 2 se muestran las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> para los compuestos Me<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>. En la región de bajo recubrimiento las isotermas tienen un comportamiento lineal ( $n_{ad} \propto P_{eq}$ ). Ajustando linealmente los primeros cuatro puntos de las isotermas se obtiene la pendiente que es proporcional al potencial de adsorción de la molécula de CO<sub>2</sub>. Como resultado, es posible obtener información "comparativamente" acerca de la fortaleza de la interacción adsorbato – adsorbente entre los miembros de esta familia.

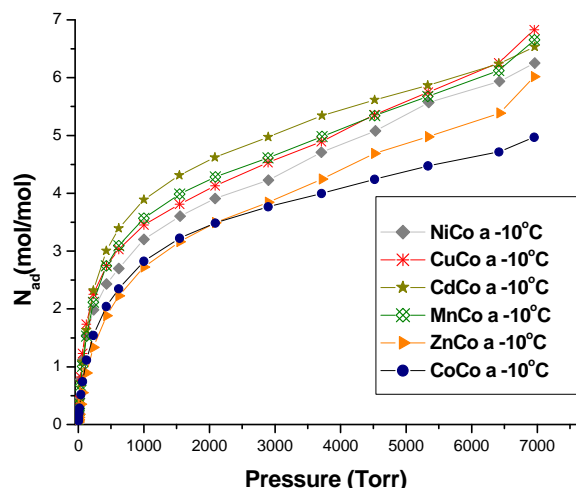


Figura 2. Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> en la serie Me<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>.

Como se observa en la figura 3, la mayor pendiente corresponde al compuesto de Ni, seguido del de Cu, el poder polarizante de ambos metales es muy similar y a su vez, el mayor dentro del grupo que se analiza. Es de esperar que la interacción entre estos dos compuestos y el CO<sub>2</sub> sea la más fuerte. Sin embargo, para estos dos compuestos no corresponde la mayor adsorción. En este caso los cationes del Ni<sup>2+</sup> y el Cu<sup>2+</sup>, deben ser capaces de contraer la estructura lo que resulta en una disminución del volumen del nanoporo. A continuación le siguen los compuestos de Co y Zn con un poder polarizante similar, sin embargo de los ajustes se desprende que son los responsables de la adsorción más débil dentro de la familia que se estudia. También se observa similitud entre sus isotermas, siendo la menor adsorción. Para el caso del compuesto de Cd, que posee el menor poder polarizante, pero muestra la mayor capacidad de adsorción.

Este hecho debe estar relacionado con que dicho catión posee una gran cantidad de electrones, que deben aportar en gran medida a la interacción tipo dispersiva con el CO<sub>2</sub>. [3] [7].

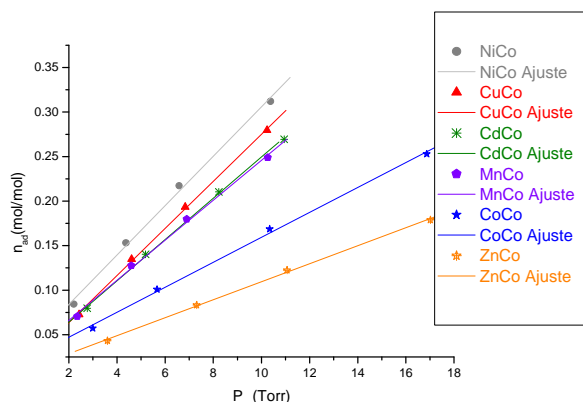


Figura 3. Ajustes lineales en la zona de Henry para los Me<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>.

### Conclusiones

Esta familia de cobaltocianuros cúbicos constituye un buen prototipo de sólido poroso para estudiar la interacción electrostática en la adsorción de la molécula de CO<sub>2</sub> en las nanocavidades. En dichos materiales la intensidad de las fuerzas de adsorción electrostática está determinada por la presencia del metal con su esfera de coordinación incompleta en la superficie de los poros y a su vez, matizada por la cantidad de electrones que posea dicho metal. La mayor adsorción de CO<sub>2</sub> se observa para el compuesto de Cd (menor poder polarizante), mientras que la mayor energía de adsorción corresponde al de Ni (mayor poder polarizante).

### Agradecimientos

Agradecemos al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI), Secretaría de Investigación y Posgrado (SIP), CONACYT y CICATA-LEG por su apoyo a este trabajo.

### Referencias

- [1] Salvaedo, P. G. (1959). Gazz. Chim. Ital. 89: 2184.
- [2] E.Reguera, J.F. Bertran J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters 165 (3) 191-201 (1992).
- [3] Zhou L. In: Toth J, editor. Adsorption: theory, modeling and analyzing. New York: Marcel Dekker, Inc.: 2001. P.211-50.
- [4] Roque J., Reguera E., Balmaseda J., Rodríguez-Hernández J, Reguera L., del Castillo I.F. Porous hexacyanocobaltates (III): Role of the metal on the framework properties. Microporous and Mesoporous Materials. 103(2007)57-71.