

2014

Tesis doctoral

Enrique Vilarrasa García



Facultad de Ciencias
Dpto. Química Inorgánica, Cristalografía y
Mineralogía

Desarrollo de materiales
para adsorción

Tesis Doctoral

Enrique Vilarrasa García

Málaga, 2014



Facultad de Ciencias

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía

“Desarrollo de materiales para adsorción”

TESIS DOCTORAL

Enrique Vilarrasa García

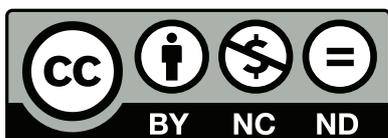
MÁLAGA, 2014



**Publicaciones y
Divulgación Científica**

AUTOR: Enrique Vilarrasa García

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está sujeta a una licencia Creative Commons:

Reconocimiento - No comercial - SinObraDerivada (cc-by-nc-nd):

[Http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es)

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA): riuma.uma.es

DESARROLLO DE MATERIALES PARA ADSORCIÓN

MEMORIA presentada por el Ingeniero Químico D. Enrique Vilarrasa García
para aspirar al grado de Doctor en Ciencias, Sección de Químicas, con la
mención de "Doctorado Internacional"



Fdo.: Enrique Vilarrasa García

Los Directores,



Fdo.:
Dr. D. Enrique Rodríguez Castellón
Catedrático de Química Inorgánica
Universidad de Málaga



Fdo.:
Dra. D^a. Diana C. Silva de Azevedo
Prof. Titular de Ingeniería Química
Universidad Federal de Ceará,
Fortaleza (Brasil)

D. ENRIQUE RODRÍGUEZ CASTELLÓN, Catedrático de Química Inorgánica perteneciente al Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga y D^a. DIANA C. SILVA DE AZEVEDO, Profesora Titular de Ingeniería Química perteneciente al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Federal de Ceará (Fortaleza, Brasil), certifican:

Que la presente memoria realizada por D. Enrique Vilarrasa García, titulada: "Desarrollo de materiales para adsorción", ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga, Unidad Asociada al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC. Este trabajo reúne, a nuestro juicio, contenido científico suficiente y las condiciones necesarias para ser presentado y defendido ante el tribunal correspondiente para optar al Grado de Doctor.

Málaga a 24 de octubre de 2014



Fdo.:

Dr. D. Enrique Rodríguez Castellón
Catedrático de Química Inorgánica
(UMA, España)



Fdo.:

Dra. D^a. Diana C. Silva de Azevedo
Prof. Titular de Ingeniería Química
(UFC, Brasil)

D. PEDRO MAIRELES TORRES, Catedrático de Química Inorgánica
Director del Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y
Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga.

Informa:

Que la presente memoria realizada por D. Enrique Vilarrasa García,
titulada: "Desarrollo de materiales para adsorción", ha sido realizada bajo la
dirección del Catedrático D. Enrique Rodríguez Castellón y la de la Profesora
Titular D^a. Diana C. Silva de Azevedo del Departamento de Ingeniería Química
de la Universidad Federal de Ceará (UFC, Brasil) en el Dpto. de Química
Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Málaga, Unidad
asociada al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC. Este trabajo
constituye la Memoria de Tesis Doctoral del interesado, cuya presentación
autorizo en Málaga a 10 de Noviembre de 2014.

Fdo.: D. Pedro J. Maireles Torres.

AGRADECIMIENTOS

Tras varios años de trabajo, esfuerzo, ilusión, constancia, llenos de buenos y no tan buenos momentos, esta etapa llega a su fin. Si algo he aprendido, es que una actitud positiva es fundamental. Muchas personas me han ayudado en el transcurso de este camino y no puedo terminar este período sin darles las gracias a todos ellos.

En primer lugar, quiero dar las gracias al Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto de investigación CTQ2012-37925-C03-03), la Junta de Andalucía (proyecto de excelencia RNM 1565), los fondos FEDER y al proyecto europeo 295156, FP7-PEOPLE-2011-IRSES por la financiación sin la que no habría sido posible realizar este trabajo.

A continuación, quiero agradecerles a mis directores de tesis el Catedrático Enrique Rodríguez Castellón y la Profesora Diana Cristina Silva de Azevedo toda su ayuda y dedicación durante estos años. A ellos tengo mucho que agradecerle. Hace cuatro años, escribí en mi Proyecto Fin de Carrera que agradecía a D. Enrique Rodríguez Castellón por darme su confianza y apoyo desde el primer día, por haberme dado la oportunidad de formar parte de este grupo de investigación y por haber sido tan comprensivo y paciente conmigo, y en especial por haberme tratado como un hijo. Hoy, estas palabras aún tienen más peso, porque durante estos años me he sentido completamente arropado por él y porque he tenido la oportunidad de aprender mucho y no sólo a nivel científico sino también a nivel personal y, aunque aun no me he ido, ya siento que voy a echarle de menos. A D^a. Diana C. Silva de Azevedo también le estoy profundamente agradecido, durante estos años he tenido la oportunidad de acercarme más a ella al convivir en el LPACO₂ de la Universidad Federal de Ceará y no tengo palabras para expresarle cuanto le debo. La primera vez que crucé el Atlántico, reconozco que fui con miedo, sin embargo, aquella sensación sólo duró el tiempo que pasé en Lisboa, llegar a Fortaleza y ver a Diana con su eterna sonrisa, su disponibilidad y cariño fue reconfortante. Por más tiempo que pases lejos, Diana siempre está, siempre te enseña, siempre te anima con su enorme sonrisa. Si de Enrique puedo decir que me ha tratado siempre como un hijo, de Diana, no puedo decir menos, puedo ser

mejor o peor científico, pero cuando me llegué el final me quedaré feliz por las personas que he ganado en el camino.

Quiero agradecer al Catedrático D. José M. Rodríguez Maroto su confianza en mí al concederme la financiación para realizar la tesis doctoral.

Me gustaría también agradecer al Catedrático Pedro J. Maireles Torres Director del Dpto. de Química Inorgánica por su apoyo y dedicación y haberme facilitado la realización de la Tesis Doctoral. Quisiera agradecer también al resto de profesores del departamento toda su colaboración y amabilidad. En particular, dar las gracias a los profesores José Jiménez, José Santamaría, Enrique Losilla, Aurelio Cabeza y Pilar Braos que en un momento u otro me han ayudado con sus consejos sin perder nunca la sonrisa, me siento muy afortunado por haber formado parte de este gran grupo humano y estar rodeado de grandes científicos y excelentes personas.

Quisiera dar las gracias al profesor Celio L. Cavalcante Jr. que me ha permitido realizar las distintas estancias en Fortaleza y su inestimable ayuda en las diversas investigaciones, por todas las conversaciones que he tenido la suerte de mantener con él. También quiero agradecer a los profesores de la UFC Moisés, Eurico, Ivanildo y Rodrigo por todo lo que me han ayudado de una forma u otra y porque, sobretodo, les considero amigos. Del profesor Eurico siempre tienes cosas que aprender y Moisés, no sabría como agradecerle todo, es un todoterreno, siempre he podido contar contigo, gracias por el trato y la amistad, espero tener la oportunidad de continuar aprendiendo de ti y volver a probar la, espero no equivocarme, *panelada*.

A D. Antonio Jiménez Morales tengo que agradecerle también muchas cosas, porque me ha ayudado mucho y ha facilitado enormemente la realización de la Tesis. A D^a. M^a. Cresencia Mota Ariza por no perder nunca la sonrisa y ayudarme siempre que ha sido necesario, espero que vuelvas pronto.

Quiero agradecer a todos los técnicos del SCAI su eficiencia en las medidas realizadas, especialmente a Laura, María y Augusto. Tampoco puedo olvidarme del servicio de limpieza y mantenimiento, principalmente de Ana, por alegrarnos todos los

días con su sonrisa y sus “temazos” y por sus estupendos bizcochos y tortilla de patatas.

A los miembros de Catálisis (Juan, Cristina, Álvaro, Juanmi y Ana) que me han hecho venir cada día con ganas porque hemos pasado juntos grandes momentos. Me siento muy afortunado por haber tenido la suerte de convivir cada día con vosotros. A Ana Arango, agradecerle sus consejos, su amistad y su ayuda. A Juanmi, por ser mi amigo, por las risas que hemos compartido, por tenernos al día de las nuevas tendencias, por haber demostrado siempre estar ahí. Al guate, Álvaro Romero Pérez, porque aunque te volvieras a México, no hay día que no me acuerde de ti, de todo lo que compartimos aquellos años, no sabes cuánto te echo de menos. A Juan tengo también mucho que agradecerle tanto dentro como fuera del laboratorio, admiro mucho su dedicación, su capacidad de trabajo y sobre todo, la amistad que me demuestra cada día, gracias Juan. A Cristina, mi “mami”, escribiste hace poco que no tenías palabras para describir lo que significaba para ti, pues tengo el mismo problema, has estado siempre ahí, eres la persona más increíble que conozco, has sabido siempre escucharme y aconsejarme, has demostrado una fuerza descomunal, capaz de sobreponerte a todo. Tienes un corazón enorme, te admiro y quiero a partes iguales. Por Catálisis pasan muchos compañeros y quiero darles las gracias a todos ellos, en especial a Sandra M^a, la nobleza en persona, tuve la oportunidad de pasar más tiempo junto a ella en mis estancias, me ayudó muchísimo y sin ella nada hubiera sido igual. Quiero dar las gracias también a Ramón, al que considero un amigo, que me ha ayudado muchísimo con sus consejos y sus dotes como científico. A Toñi, un ejemplo de superación, otra persona extraordinaria y que también me ha enseñado mucho. Y en general, a los compañeros que hemos disfrutado en Catálisis (Leandro, Rosana, Carmen, Alejandro, Emelie, Elisa, Juan, Fran, Esther, Prisco, Diana, Cristian y Fernanda), es una suerte haber convivido con vosotros y haber pasado tan buenos momentos juntos.

Al resto de compañeros del departamento por los buenos ratos que pasamos y por ayudarme cuando lo he necesitado: Marta, Ana, Rosario, Montse, Mercedes, Maria José, Lucía, Álvaro, Nacho... Y en especial a Gema, que de todos es quién más años hace que conozco, si no recuerdo mal, desde el primer año de carrera. Gracias por ser

una gran amiga y haberme apoyado siempre, eres un “*peazo*” de mujer y una grandísima amiga.

A mis compañeros y amigos de la UFC: Diego, Euranio, Pedro, Wilton, Rafael, Melina, *picapau*, Daniel, Juliana, Pedro Silvino, Bruna, Ariane,... a todos ellos darles las gracias por haberme acogido y ayudado tanto, por todo lo que he aprendido de vosotros y porque a pesar de estar tan lejos de casa, desde el primer día me sentí uno más.

A mis amigos Baena, Sergi, Andrés, Bolilla, Dani, Carlos y Nico porque he crecido con vosotros, más de 20 años de amistad y, aunque se reduzcan a una vez al año nuestros encuentros, nada cambia. Continuamos riéndonos y disfrutando como cuando teníamos 14 años.

A Gabriela y João que, aunque no hace mucho entraron en mi vida, siempre fueron parte de mí. Hay sentimientos que has estado esperando toda la vida y que sólo una persona puede despertarte. Obrigado Gabriela por existir, por me amar desse jeito e me esperar neste momento tao difícil, mais uma vez a gente se encontrou e só resta menos um dia para viver nosso sonho.

Y a mi familia, mis hermanos (Alfonso, Mercedes, María, Elisabeth, Belén y Jorge), a mis, de momento, 12 sobrinos, mis cuñados (Juan, Quique, David y Nando) y en especial a mis padres, Alfonso y Matilde, por estar siempre conmigo, por apoyarme y comprenderme, porque tengo la suerte de tener una familia increíble, que a pesar de los momentos difíciles que pasamos, nunca nos ha faltado nada, en especial lo más importante, amor. Os quiero muchísimo.

A mis padres

*“Vive como si fueras a morir mañana,
aprende como si el mundo fuera a durar para siempre”*

Mahatma Gandhi

*“Nadie puede retroceder en el tiempo
y tener un nuevo comienzo,
pero todos podemos empezar hoy
a construir un nuevo final”*

Mary Robinson

Índice

ÍNDICE

0. RESUMO	3
RESUMEN	19
1. INTRODUCCIÓN	31
1.1. Contaminantes atmosféricos	36
1.1.1. Fuentes y contaminantes atmosféricos	36
1.1.2. Consecuencias de la contaminación atmosférica	39
1.2. Captura y almacenamiento de CO₂	41
1.2.1. Captación del CO ₂	43
1.2.1.1. Captura de CO ₂ previa a la combustión	44
1.2.1.2. Sistemas de combustión oxígeno-gas	44
1.2.1.3. Captura de CO ₂ posterior a la combustión	45
1.2.2. Transporte	50
1.2.3. Almacenamiento	50
1.3. Fundamentos de adsorción	52
1.3.1. Adsorción física	53
1.3.2. Adsorción química	57
1.3.3. Equilibrio de adsorción	59
1.3.3.1. Tipos de isothermas de adsorción	59
1.3.3.1.1. Clasificación de isothermas	59
1.3.3.1.2. Clasificación ciclos de histéresis	62
1.3.3.2. Modelos para describir el equilibrio de adsorción de gases puros	64
1.3.3.2.1. Modelo de Langmuir	65
1.3.3.2.2. Isotherma BET	66
1.3.3.2.3. Modelo de Freundlich	68
1.3.3.2.4. Modelo de Langmuir-Freundlich (Sips)	68
1.3.3.2.5. Modelo de Toth	69
1.3.3.3. Modelos para describir el equilibrio de mezcla de gases	69
1.3.3.3.1. Modelo Langmuir extendido	70

1.4. Adsorbentes	71
1.4.1. Propiedades físicas y capacidades de captura de diferentes adsorbentes	71
1.4.2. Zeolitas	73
1.4.3. Carbón activado	76
1.4.4. MOFs	76
1.4.5. Adsorbentes químicos	79
1.4.5.1. Óxidos metálicos	79
1.4.6. Hidrotalcitas	80
1.4.7. Materiales mesoestructurados silíceos	82
1.4.7.1. Tipos de surfactantes	84
1.4.7.2. Formación de materiales mesoestructurados	86
1.4.7.3. Interacciones entre surfactantes y precursor	88
1.4.7.4. Materiales mesoestructurados tipo SBA-15	89
1.4.7.5. Incorporación de grupos amino en materiales mesoestructurados	94
1.5. Referencias	100
2. OBJETIVOS	109
3. EXPERIMENTAL	113
3.1. Reactivos y gases comerciales empleados	113
3.2. Preparación de soportes y adsorbentes	114
3.2.1. Materiales mesoporosos tipo SBA-15	114
3.2.1.1. Fuente tetraetilortosilicato	115
3.2.1.1.1. SBA-15 hidrotermal con agentes expansores de poro	116
3.2.1.1.2. SBA-15 hidrotermal con heptano y fluoruro amónico	116
3.2.1.2. Fuente silicato sódico	117
3.2.1.2.1. SBA-15 con agentes expansores de poro	117
3.2.1.2.2. SBA-15 hidrotermal con agentes expansores de poro y fluoruro amónico	118
3.2.1.3. SBA-15 de poro expandido con Titanio	118

3.2.2. Sepiolitas	119
3.2.3. Si-Flóculo	120
3.3. Incorporación de grupos amino	121
3.3.1. Anclaje de 3-aminopropiltriethoxisilano	122
3.3.1. Impregnación con PEI	123
3.4. Técnicas empleadas para la caracterización de adsorbentes	123
3.4.1. Difracción de rayos X	123
3.4.2. Análisis químico de carbono, hidrogeno y nitrógeno	124
3.4.3. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico	125
3.4.4. Adsorción-desorción de N ₂ a -196°C	125
3.4.5. Microscopía electrónica de transmisión	126
3.4.6. Microscopía electrónica de barrido	127
3.4.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	128
3.4.8. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	129
3.5. Adsorción de CO₂	130
3.5.1. Volumétrico	130
3.5.2. Gravimétrico	130
3.6. Referencias	134
4. SBA-15 HIDROTERMAL. INFLUENCIA DE EXPANSORES DE PORO	139
4.1. Caracterización y funcionalización de las muestras	140
4.2. Isotermas de adsorción/desorción de CO ₂	150
4.3. Separación CO ₂ /CH ₄	162
4.4. Conclusiones	165
4.5. Referencias	166
5. SBA-15 HIDROTERMAL. INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE FLUORURO	169
5.1. Caracterización	170
5.2. Funcionalización de las muestras	174
5.3. Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier	175

5.4. Análisis termogravimétrico	178
5.5. Isotermas de adsorción/desorción de CO₂	180
5.5.1. Soportes anclados con APTES	180
5.1.2. Soportes impregnados con PEI	184
5.6. Ensayo de adsorción de CO₂ in situ por espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier	190
5.7. Conclusiones	192
5.8. Referencias	193
6. SBA-15. SILICATO SÓDICO	195
6.1. Caracterización y funcionalización de las muestras	196
6.2. Isotermas de adsorción/desorción de CO₂	205
6.3. Conclusiones	213
6.4. Referencias	215
7. SBA-15 DE PORO EXPANDIDO MODIFICADA CON TITANIO. ADSORCIÓN DE CO₂ Y SEPARACIÓN CO₂/CH₄	217
7.1. Caracterización y funcionalización de los materiales mesoporosos	219
7.2. Isotermas de adsorción/desorción de CO₂	224
7.3. Separación CO₂/CH₄	231
7.4. Conclusiones	233
7.5. Referencias	235
8. MATERIALES ARCILLOSOS	237
8.1. SEPIOLITA TRATADA CON ÁCIDO NÍTRICO ASISTIDO POR MICROONDAS	237
8.1.1. Caracterización y funcionalización de los materiales	238
8.1.2. Isotermas de adsorción/desorción de CO₂	249
8.1.3. Conclusiones	255
8.1.4. Referencias	256
8.2. FLÓCULOS EXPANDIDOS DE DESECHOS DEL PROCESOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS	257
8.2.1. Caracterización y funcionalización de los materiales	257

8.2.2. Isotermas de adsorción/desorción de CO ₂	261
8.2.3. Conclusiones	271
8.2.4. Referencias	273
CONCLUSÕES	277
Índice de tablas	283
Índice de figuras	289
Publicaciones asociadas a la Tesis Doctoral	299

Resumo

Resumo

A presente Tese de Doutorado foi realizada na Universidade de Málaga, dentro do Grupo de Nuevos Materiales Inorgánicos (NMI) que faz parte do Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, em parceria com o Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA) dentro do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará.

Os recursos energéticos constituem um fator fundamental para o desenvolvimento da humanidade. Dentre os recursos energéticos, o petróleo, que vem sendo extraído desde o final do século XIX e amplamente utilizado após a Segunda Guerra Mundial, constitui uma fonte de combustíveis líquidos e de produtos químicos de relativo baixo custo, que por um lado contribuiu para a industrialização do mundo e, adicionalmente, para o aumento da qualidade de vida.

Atualmente, o perfil global em termos de abastecimento de energia é crítico. Algumas fontes sugerem que as reservas mundiais de petróleo, carvão e gás natural serão suficientes para abastecer a humanidade ainda por algumas décadas, embora a produção convencional de petróleo em nível mundial vá diminuir, enquanto a demanda mundial continuará a aumentar. Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), o consumo atual de petróleo supera os 85 milhões de barris por dia, representando 40% do consumo de energia, sendo os Estados Unidos de América (EUA) o maior consumidor de energia em nível mundial. Além disso, a elevada demanda dos combustíveis fósseis pode gerar problemas para a sociedade, como por exemplo, problemas econômicos associados com altos preços dos combustíveis e os problemas ambientais devido às emissões descontroladas para a atmosfera de gases poluentes (eventualmente causando alterações climáticas e problemas para a saúde do homem). Nesse sentido, é importante destacar a geração e liberação de grandes quantidades de dióxido de carbono que podem afetar o meio ambiente e contribuir com o aquecimento global. Apesar de não se conhecer exatamente o tempo de vida dos recursos energéticos não renováveis, o consumo é tão alto que a sua manutenção torna-se

insustentável para as gerações futuras. Além disso, não se pode excluir o fato de que a utilização de energias renováveis como a biomassa, hídrica, eólica, solar e geotérmica deve contribuir positivamente para a oferta global de energia. O surgimento de novas alternativas para geração de energia proporciona uma oportunidade única para mudar os sistemas tradicionais com maior eficiência energética.

Desde o final dos anos 70, a questão ambiental, que inicialmente abrangia somente os ecologistas, começa a fazer parte dos problemas que causam preocupação em nível governamental. No entanto, depois da ECO-92 e o Protocolo de Kyoto em 1997, os órgãos governamentais reconheceram a necessidade de agir no âmbito de uma "parceria global". Essa necessidade se deve principalmente a mudanças climáticas observadas, em comparação com alguns problemas ambientais que afetam a um país, seja regional ou territorial, uma vez que este fenômeno é como uma ameaça global para o planeta. Os debates e discussões sobre o aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera e sua relação com o aquecimento global estão se tornando cada vez mais importantes. O real impacto desse aquecimento do planeta é incerto. No entanto, as gerações futuras enfrentarão sérios problemas na ausência de um contínuo avanço tecnológico que podem reduzir a dependência socioeconômica cada vez maior dos combustíveis fósseis.

A tendência mundial é de se aumentar o consumo global de energia. Adicionalmente, o petróleo continua a ser a principal fonte de energia, respondendo por mais de 30% do consumo global de energia primária. Como é possível observar, energia e combustíveis fósseis são sinônimos em todo o mundo. A oxidação ou a combustão completa destes compostos orgânicos gera grandes quantidades de dióxido de carbono. Até recentemente, achava-se que a geração deste gás não era um fator problemático. Na verdade, imaginava-se que o dióxido de carbono desempenhava um papel importante no ciclo de carbono na Terra, e era um ingrediente chave no ciclo de vida. Entretanto, o aumento contínuo e não controlado nas concentrações de CO₂ na atmosfera tende a alterar o equilíbrio do clima da Terra.

A concentração de CO₂ na atmosfera aumentou desde as 280 ppm em 1750 a quase 400 ppm em 2011, com uma tendência de crescimento de 2 ppm/ano. Aproximadamente 75% deste aumento é devido às emissões de CO₂ através do uso de combustíveis fósseis, enquanto 25% são devido a um aumento das emissões relacionadas com a agricultura. Nas últimas décadas, as emissões de CO₂ provenientes de combustíveis fósseis mostraram uma tendência ascendente, enquanto as geradas por atividades agrícolas apresentaram uma tendência a se estabilizarem. Todas as previsões divulgadas pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) apontam para um aumento das emissões de CO₂ provenientes da queima de combustíveis fósseis até 2100.

G. Myhre (2009) dividiu as fontes de emissão de CO₂ em áreas específicas distribuídas por oito regiões: EUA, Japão, União Europeia, grupo de países que formavam a antiga União Soviética, a China, a Índia, países desenvolvidos (D1), países em desenvolvimento (D2) e menos desenvolvidos (D3). As emissões de CO₂ dos combustíveis fósseis aumentaram em muitas destas regiões de 1990 a 2008, exceto para a Austrália (redução de 35%) e para a União Europeia (redução de 4%). Nos EUA, as emissões aumentaram 17% e no Japão, 12%. Foi observado um aumento superior a 50% para os países do grupo D1, contra 80% para os países D2 e D3 durante o mesmo período. Na China e na Índia, as emissões devido ao uso de combustíveis fósseis dobraram. Atualmente, a China é o país com mais emissões de CO₂ dos combustíveis fósseis. Este aumento dramático é principalmente devido às atividades de produção e de exportação para outros países. As contribuições de outras regiões diminuíram, em grande parte devido ao aumento dramático e rápido das emissões da China e da Índia. De fato, a contribuição dos EUA caiu de 22% em 1990 para 18% em 2008. Em 1990, as contribuições da China, Índia, D2 e D3 – que estavam perto do terceiro em 2008 - ultrapassaram a metade das emissões totais.

O CO₂ contribui para o aquecimento global através de um fenômeno denominado efeito estufa. Na ausência deste efeito estufa natural na atmosfera, a Terra seria 33°C mais fria do que é agora. No entanto, o efeito estufa antropogênico provoca

o superaquecimento da Terra. Além de CO_2 , outros gases que contribuem para o efeito estufa são o metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), vapor de água (H_2O), hexafluoreto de enxofre (SF_6), hidrofluorcarbonos (HFCs), perfluorcarbonos (PFCs) e clorofluorcarbonos (CFCs). Todos eles têm um efeito maior por unidade de peso, mas as suas concentrações na atmosfera são muito mais baixas quando comparadas com as de CO_2 . Portanto, um aumento descontrolado na concentração atmosférica de CO_2 implica um aumento da temperatura global e, conseqüentemente, uma possível perturbação do clima a nível planetária.

Em resumo, o CO_2 atmosférico aumentou dramaticamente nas últimas décadas. Este aumento foi acompanhado por um aumento significativo da utilização de combustíveis fósseis, principalmente relacionados à geração de energia. Conseqüentemente, é evidente que estes aumentos estão intimamente relacionados com o aumento observado nas temperaturas nas últimas décadas (até 2°C desde a época pré-industrial) e, portanto, com o aquecimento global da Terra. No entanto, juntamente com o aumento global na concentração de CO_2 atmosférico, tem havido uma considerável redução das emissões por países desenvolvidos nos últimos anos, graças ao nascimento e maturação progressiva de uma nova consciência em relação ao meio ambiente. Esta consciência é condicionada pela busca de novas alternativas energéticas limpas, duradouras e sustentáveis que permitem o desenvolvimento econômico, cujo progresso é estritamente paralela à preservação do patrimônio ambiental, além do uso de novas alternativas energéticas, um fator importante é continuar a reduzir as emissões de gases de efeito estufa em quanto continua a se usar os combustíveis fósseis (redação confusa, não sei o que quiz dizer). Neste campo, tem havido considerável avanço, sendo a captura e armazenamento de CO_2 (CAC) uma das opções mais promissoras. Este processo consiste na separação e captura de CO_2 , emitido pela indústria e fontes relacionadas com a energia, seguido do seu armazenamento e isolamento a longo prazo.

Existem três cenários principais para separar o dióxido de carbono gerado por um combustível fóssil primário (carvão, gas natural ou petróleo), pela biomassa ou por

uma mistura destes combustíveis nas grandes fontes de emissão. O dióxido de carbono pode ser capturado antes da combustão, mediante (1) sistemas de combustão oxigénio-gás ou (2) conversão dos combustíveis a gás de síntese, e (3) captura depois da combustão. Na atualidade, os sistemas mais avançados de captura de dióxido de carbono usam solventes à base de aminas, enquanto que outros processos nas fases iniciais de desenvolvimento utilizam uma variedade de novos solventes, adsorventes sólidos e membranas para a separação e captura de CO₂. Dentre todos os processos, a absorção química em alcianoaminas tipo mono, di ou tri-etanol amina é o mais usado na indústria por décadas. Estas aminas apresentam uma reatividade na ordem amina primária>secundaria>terciaria. Na atualidade, a piperazina (diamina cíclica) está sendo muito estudada devido a sua menor degradação e menores requisitos para sua regeneração. A absorção química é uma tecnologia madura, mas apresenta desvantagens significativas como alto consumo de energia e problemas de corrosividade, degradação e grande tamanho das instalações (footprint).

Por estas razões, a utilização de adsorventes sólidos facilmente regeneráveis, que podem funcionar a temperaturas próximas da saída dos gases de combustão, é uma boa alternativa para sistemas de captura de CO₂. Este tem sido um esforço concentrado da comunidade científica nos últimos anos, como é demonstrado pelo grande número de artigos publicados sobre o assunto. Entre os adsorventes sólidos mais estudados temos os carbonos ativados, estruturas metaloorgânicas (MOFs), zeólitas, hidrotalcitas e sólidos mesoestruturados. Estes adsorventes apresentam vantagens no que diz respeito aos solventes líquidos, especialmente no que diz respeito economia de energia na etapa de regeneração.

Nesta Tese de Doutorado, estudou-se a captura de CO₂ em sólidos mesoestruturados tipo SBA-15 e em materiais tipo argilas de menor custo económico e maior disponibilidade. Foram obtidas isotrmias de adsorção, as quais foram ajustadas a diferentes modelos de equilíbrio, como os modelos de Freundlich, Langmuir, Sips, Toth e Dualsite de Langmuir. Além da captura de CO₂, também foi estudada a separação da mistura CO₂/CH₄ em alguns materiais, em que se utilizou o modelo de

Langmuir extendido para, a partir das isothermas monocomponentes, prever o equilíbrio da mistura. Os materiais mesoestruturados caracterizam-se por ter uma grande área específica e uma distribuição estreita de tamanho de poro, resultando um sistema ordenado de poros de simetria definida que é facilmente moldável. O desenvolvimento deste tipo de materiais iniciou-se na última década do século XX.

Para aumentar a afinidade e a quantidade adsorvida de CO₂ nestes materiais, realizou-se funcionalização pós-síntese usando duas técnicas diferentes, via impregnação com PEI usando metanol como solvente e via reação química (“grafting”) com APTES em refluxo com tolueno. Para poder usar estes materiais como adsorventes de CO₂, a incorporação de grupos amino na superfície é crítica. A molécula de CO₂ pode reagir com dois grupos amino (0.5 mol de CO₂/mol de N) em condições anidras para formar carbamato, através do mecanismo do zwitterion. Em presença de água, pode reagir o CO₂ com um só grupo amino (1 mol de CO₂/mol de N), resultando a formação de bicarbonato de amónio. Na literatura científica, há registos de muitas funcionalizações de materiais com grupos amino. As principais fontes de grupos amino que se usam para ancoramento são moléculas tipo amino-organosilanos, tais como o aminopropilmetoxisilano (APMES), o aminopropiltrióxosilano (APTES), o etilendiaminopropiltrimetoxisilano. Nas impregnações, tem-se utilizado a polietilenimina (PEI) e a tetraetilpentamina (TEPA).

Os resultados experimentais desta Tese de Doutoramento foram divididos em diferentes capítulos: um primeiro grupo de quatro capítulos baseados nos sólidos mesoestruturados tipo SBA-15 e mais outro grupo baseado nos materiais tipo argilas.

Neste primeiro grupo, a pesquisa foi focalizada na obtenção de materiais tipo SBA-15 com diferentes propriedades texturais. A SBA-15 é sintetizada em meio ácido, na presença de surfactantes do tipo copolímero tribloco (P123). A SBA-15 tradicional é uma sílica mesoporosa altamente ordenada que tem uma estrutura de poros paralelos com arranjo hexagonal, tendo presença combinada de micro e mesoporosidade e paredes de sílica relativamente espessas. Os microporos são criados pela penetração da cadeia de óxido de etileno hidrofóbico nas paredes da sílica. Como fonte de sílica

foram usados dois reagentes, TEOS e silicato de sódio. Os materiais foram sintetizados por duas vias distintas, sol-gel e hidrotérmica. A via sol-gel tem como principal vantagem a possibilidade de ser realizada sob condições moderadas de temperatura e pressão. No entanto, o tempo requerido para as fases de hidrólise e condensação ocorrerem é geralmente muito superior ao exigido pela síntese hidrotérmica.

Na seção de Resultados do primeiro capítulo da Tese de Doutorado, investigou-se a influência da adição de agentes expansores na síntese hidrotérmica de SBA-15 usando TEOS como fonte de silício sobre a adsorção de CO₂ e na separação CO₂/CH₄. Efetivamente, o tamanho de poro de SBA-15 pode ser ajustado através do emprego de diferentes agentes expansores de poros, que são incorporados às micelas surfactantes, penetrando no núcleo hidrofóbico das micelas do surfactante e aumentando a dimensão dos poros da SBA-15. Neste sentido, benzeno e compostos aromáticos tri-substituídos como trimetilbenzeno (TMB), trietilbenzeno (TEB) ou triisopropilbenzeno (TIPB), alcanos ou uma mistura de diferentes agentes expansores tem sido relatados para alterar o tamanho de poro com sucesso. Foram usados como agentes expansores nesta Tese de Doutorado o Benzeno, TMB, TIPB e o heptano.

A estrutura de SBA-15 normalmente apresenta partículas grandes com canais de poro estritamente paralelos, bem como mesoporos unidimensionais pouco ou não-interligados. Isto provoca difusão molecular lenta através dos extensos canais e eventualmente pode ocorrer bloqueio ao longo dos canais, que são os aspectos preocupantes quando estes materiais são aplicados na adsorção e catálise. Neste sentido, recentes avanços têm sido relatados para a síntese de SBA-15 mesoporosa com mesocanais mais curtos, na gama de comprimentos de sub-microns, levando à formação de mesoestruturas de SBA-15 em forma de fibras, esferas, nanorods e as plaquetas finas. Estas estruturas foram conseguidas ao adicionar co- agentes tensoativos, co- solventes, eletrólitos e organossilanos à solução de síntese. Da mesma forma, SBA-15 com morfologia cubóide ou flocos e mesocanais na escala de sub-microns também foi obtida pela inclusão de aditivos fluorados tais como fluoreto de amônio (NH₄F) à solução durante a síntese convencional de SBA-15, bem como

alcanos de cadeia longa, tais como heptano, octano e decano como co- solvente. Os co-solventes e agentes tensoativos fluorados parecem envolver as partículas de sílica mesoporosa e, assim, limitam a agregação e alongamento dos mesocanais.

A. SBA-15 hidrotérmica. Influência de agentes expansores de poro

Assim neste primeiro capítulo de resultados, foram obtidos quatro materiais hidrotérmicos com distintas propriedades texturais, SBA-15 tradicional (HTT10), SBA-15 com TMB (HTT20), SBA-15 com fluoreto e heptano (HTT30) e SBA-15 com fluoreto e TMB (HTT40). Em todos os casos, os materiais obtidos foram separados por filtração e calcinados a 550°C por 6h com taxa de aquecimento de 1°C por minuto. Os materiais sintetizados foram caracterizados por isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196°C, microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-X e espectroscopia de absorção ao infravermelho com transformada de Fourier.

As sílicas obtidas foram funcionalizadas com aminas na superfície através do ancoramento com diferentes quantidades de APTES (20 e 40% de APTES em volume de solução com tolueno, relação adsorvente/tolueno 1g/50 mL). Depois do ancoramento encontrou-se que os materiais expandidos apresentaram valores superiores de nitrogênio (ao redor de 5.5% em N para um 20% de APTES), medido por análise elementar. Os adsorventes assim obtidos e funcionalizados foram testados primeiramente na adsorção de CO₂ em equipamento volumétrico até pressões de 1 bar. A influência da expansão dos poros na adsorção de CO₂ foi estudada mediante o ajuste dos dados experimentais das isotermas de CO₂ ao modelo Dualsite de Langmuir, sugerindo a existência de dois sítios distintos de adsorção. O sítio com valor superior de k foi atribuído à presença dos grupos amino que reagem com o CO₂ por quimissorção, enquanto o outro sítio foi relacionado com adsorção física. Nesta Tese foram empregados diferentes modelos de adsorção. Assim, para sistemas monocomponente aplicaram-se os modelos de Freundlich, Langmuir, Dualsite de Langmuir, Langmuir- Freundlich (Sips) e Toth, em quanto para sistemas

multicomponentes CO_2/CH_4 foi usado o modelo preditivo de Langmuir Extendido. Todos os materiais estudados neste apartado apresentaram capacidades superiores de adsorção de CO_2 depois do ancoramento das aminas, e alterações na forma da isoterma pelo aparecimento de uma curvatura mais pronunciada a pressões inferiores a 0.1 bar.

Foi também testado o adsorvente de maior capacidade de adsorção de CO_2 em ciclos de adsorção e dessorção aquecendo a amostra para sua regeneração entre ciclos a 120°C , sem perdas aparentes na capacidade.

Na última parte deste capítulo, em parceria com o GPSA (Fortaleza, UFC), foram testados alguns desses materiais na balança termogravimétrica de suspensão magnética equipada com uma unidade de mistura de gases, na separação equimolar CO_2/CH_4 , até pressões de 10 bares e a 25°C , encontrando-se seletividades CO_2/CH_4 de 45 a pressões baixas.

B. SBA-15 hidrotérmica. Influência da quantidade de fluoreto.

Após os resultados obtidos, investigamos no segundo capítulo de Resultados e Discussão o efeito de adicionar distintas quantidades de fluoreto nas sínteses hidrotérmicas de SBA-15. Neste apartado, sintetizaram-se seis materiais em autoclave de aço: SBA-15 tradicional (S00), SBA-15 com heptano (S10) e outros quatro materiais com heptano e com quantidades crescentes de fluoreto (S11, S12, S13, S14). Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de absorção ao infravermelho por transformada de Fourier, análise termogravimétrica e isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a -196°C . Verificou-se que a adição de fluoreto provoca alterações nas isotermas de N_2 , provocando também deslocamentos no ciclo de histerese. A obtenção de materiais com poros mais largos e canais mais curtos foi explorada não só para ancorar APTES, mas também para impregnar moléculas maiores como o PEI. O distinto desempenho desses materiais com um ou outro tipo de molécula na adsorção de CO_2 foi estudado e foram discriminadas, através do modelo Dualsite de Langmuir, as

contribuições atribuídas à fisissorção e à quimissorção devido aos grupos amino do APTES e do PEI. Além disso, foram obtidas as isotermas de adsorção de CO₂ em equipamento volumétrico de adsorção a três temperaturas distintas para os materiais com distintos arranjos estruturais, com a finalidade de obter os calores isotéricos de adsorção nos materiais com APTES e com PEI. A evolução dos materiais para espumas mesocelulares teve efeitos positivos na impregnação de maiores quantidades de PEI.

C. SBA-15. Silicato de sodio

No terceiro capítulo de Resultados, o alvo da investigação foi a utilização de outra fonte de silício. Neste trabalho, substituímos a fonte normalmente usada (TEOS) por outra mais econômica e compatível com a natureza, o silicato de sódio. Além da fonte de silício, também foi estudada a rota de síntese usada, sol-gel versus a hidrotérmica. Assim, neste capítulo, foram obtidos oito adsorventes, todos a partir de silicato de sódio, um por rota sol-gel (SS_ SG) e os demais por via hidrotérmica - convencional (SS_ HT), com benzeno (SS_ B), com benzeno e fluoreto de amônio (SS_ FB), com TMB (SS_ TMB), com TMB e fluoreto (SS_ FTMB), com TIPB (SS_ TIPB), e com TIPB e fluoreto (SS_ FTIPB). Portanto, estudou-se não só a fonte de silício como também a influência do tamanho da molécula de agente expander sobre o comprimento dos canais (longos ou curtos com ou sem fluoreto respetivamente). Os adsorventes sintetizados foram caracterizados por isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196°C, espectroscopia de absorção ao infravermelho por transformada de Fourier, microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X. Estes materiais foram testados na adsorção de CO₂ antes e após sua funcionalização com APTES e PEI e os valores de percentagem de N incorporado foram obtidos por análise elementar de C, N e H. As isotermas obtidas ajustaram-se ao modelo Dualsite de Langmuir. Pelos resultados alcançados com silicato de sódio, este poderia substituir o TEOS sem grandes perdas na capacidade de adsorção de CO₂ nos materiais obtidos.

D. SBA-15 de poro expandido modificada com titânio. Adsorção de CO₂ e separação CO₂/CH₄

A presença de heteroátomos (Al, Zr ou Ti) na sílica mesoporosa melhora sua estabilidade térmica, a porosidade e a área superficial, conduzindo a materiais mesoporosos com diferentes funcionalidades. A sílica mesoporosa SBA-15 pura exhibe baixa atividade catalítica, devido à falta de sítios ácidos. No entanto, a incorporação de íons metálicos como os acima mencionados - além de cromo e vanádio - na estrutura podem gerar sítios ácidos de Lewis ou Brønsted, aumentando ou afetando de alguma maneira o ancoramento de APTES na superfície e modificando as capacidades de adsorção dos materiais.

Comumente, a inserção do heteroátomo durante a síntese é pensado para ter a vantagem de conduzir a uma melhor dispersão dos sítios ativos e evitar a formação de espécies de extra-estrutura. No entanto, a capacidade de controlar a inserção do heteroátomo numa síntese de uma etapa é um grande desafio na preparação de materiais à base de sílica porosa.

Neste último capítulo dedicado a materiais à base de sílicas mesoporosas, foram sintetizados pela via hidrotérmica quatro adsorventes, três com inserção de distintas quantidades de titânio (Ti) durante a síntese, seguindo a relação Si/Ti de 5, 10 e 15, todos eles expandidos com TMB, e, mais um quarto, também expandido com TMB, mas sem Ti. Os materiais obtidos foram ancorados com 20% de APTES em volume de solução com Tolueno. A presença de titânio nas estruturas foi caracterizada por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X. Além desta técnica, os materiais foram também caracterizados por isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196°C e análise elementar. Os testes de adsorção de CO₂ foram realizados até pressões de 10 bar a duas temperaturas distintas em balança de suspensão magnética. Para o ajuste das isotermas, foram utilizados os modelos de Sips e Toth. Verificou-se que a presença do heteroátomo tem um efeito prejudicial sobre a adsorção de CO₂.

O material que não possui titânio na estrutura e que teve maior capacidade foi testado na separação de CO₂/CH₄ duma corrente de gas equimolar, encontrando-se que os dados experimentais da mistura eram corretamente preditos pelo modelo Langmuir extendido, com uma seletividade CO₂/CH₄ de 42 a pressões baixas.

Neste ponto da Tese, concluímos o estudo de materiais silícios meso estruturados e focalizamos no desenvolvimento de materiais tipo argilas, de custo econômico bem mais baixo. Neste contexto, foram usados dois materiais de partida: sepiolitas e lodos férricos.

E. Sepiolita tratada com ácido nítrico assistido por microondas

Num primeiro capítulo, foi modificada uma argila natural, a sepiolita. A Espanha é o maior produtor mundial de sepiolita, e as principais minas deste argilo-mineral são encontradas nas províncias de Madrid e Toledo (no Nordeste de Madrid, temos o considerado maior depósito de sepiolita do mundo).

A sepiolita é um silicato complexo de magnésio, com uma estrutura em canal aberto, formando cristais alongados. Pode apresentar substituições isomórficas parciais do magnésio pelo alumínio e/ou ferro, caracterizando-se como uma estrutura ripiforme. Essas substituições do magnésio, nas camadas octaédricas da sepiolita, resultam num excesso de cargas negativas. Estas, associadas a altas superfícies específicas, tornam a sepiolita um adsorvente adequado para algumas moléculas polares ou íons positivos. Neste contexto, essa argila foi submetida a tratamento com ácido assistido por microondas com a finalidade de reduzir os tempos de ativação da argila. Através desta modificação, pretendeu-se aumentar ainda mais a área de superfície específica da sepiolita, que posteriormente foi impregnada com PEI. A sepiolita é um filossilicato fibroso natural, cuja fórmula química é (Mg₈Si₁₂O₃₀ (OH)₄(OH₂)₄ • nH₂O). Sua estrutura contém água adsorvida, água zeolítica, quatro moléculas de água adsorvida coordenadas com cátions octaédricos e grupos hidroxila. Ela apresenta uma estrutura

cristalina alternada em blocos e nano túneis, que se estendem na direção do eixo longitudinal da partícula, chamados canais zeolíticos.

Foram estudadas a sepiolita de partida e os materiais dela derivados após 2, 4, 8 e 16 minutos de tratamento com ácido nítrico. Os materiais assim obtidos foram rotulados como S2 (sepiolita sem tratar), S2 -2, S2 -4, S2 -8 e S2 -16 para os respectivos materiais obtidos por tratamento com ácido assistido por micro-ondas após 2, 4, 8 e 16 minutos. Os materiais foram caracterizados por análise química, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de absorção ao infravermelho e isothermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196°C. Após o tratamento com ácido assistido por micro-ondas, verificamos o aumento da área de superfície específica das sepiolitas. Todos os materiais foram testados para adsorção de CO₂ em equipamento volumétrico e as isothermas obtidas ajustaram-se aos modelos de Langmuir- Freundlich e Toth. Depois da caracterização, foi escolhida a sepiolita S2 -8 como material para impregnar com diferentes quantidades de PEI em metanol (20, 30 y 50% em peso) devido ao seu melhor comportamento na adsorção, e foram obtidas as isothermas de adsorção de CO₂ a distintas temperaturas. Verificou-se que a sepiolita pode ser um adsorvente interessante na captura de CO₂ com cargas de 30% em peso de PEI.

F. Flocos expandidos. Resíduos do processo de tratamento de água.

Na última parte de Tese, tratou-se de aproveitar um resíduo gerado nas estações de depuração de água, especificamente na depuradora de água potável de Atabal, Málaga. A idéia foi aproveitar estes resíduos gerados em grandes quantidades pelo tratamento de água com cloreto férrico e que representam um custo adicionado para a empresa, dado que o único destino destes materiais é compostagem do solo. Tais flocos provêm de uma das últimas fases de tratamento de água potável, que é decorrente da floculação de sólidos suspensos, utilizando soluções iônicas, tais como cloreto férrico ou cloreto de alumínio. Neste processo o pH, agitação e o tempo de coagulação são importantes. Estes flocos são formados essencialmente de quartzo,

calcita, minerais de ferro e outros compostos. Apresentam áreas específicas baixas e seu potencial como materiais adsorventes de CO_2 é pequeno. No entanto, tais flocos foram utilizados como material de partida para obter um novo sólido de maior área específica.

Os flocos tipo argila, recolhidos e secados a 100°C durante 12 h, foram calcinados para fins comparativos em três temperaturas diferentes (120, 400 e 600°C). Cada lote foi usado separadamente, como um suporte para a funcionalização com PEI. Além disso, um quarto material, denominado SiFe, foi obtido a partir do tratamento dos flocos com hexadecilamina (como agente de expansão) e tetraortossilicato (para gerar feixes de SiO_2). Deste modo, no capítulo final da Tese, estudaram-se quatro materiais, os flocos mesmos tratados simplesmente com aquecimento a distintas temperaturas (120, 400 y 600°C) e os flocos expandidos com hexadecilamina, os quais foram designados 120, 400, 600 e SiFe. Todos os materiais foram caracterizados por difração de raios-X, isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a -196°C e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X. Após o processo de expansão, a área específica foi aumentada e verificou-se uma grande melhoria na capacidade de adsorção do material, antes inclusive de ter sido impregnado com PEI em metanol ou ancorado com APTES em refluxo com tolueno. Ambas técnicas de funcionalização foram usadas neste último apartado, além de se investigar também o efeito do solvente de refluxo no ancoramento com APTES. Após a funcionalização, foram obtidas as isotermas de CO_2 em equipamento volumétrico de adsorção. Encontrou-se que os flocos tratados termicamente foram saturados com apenas um 10-20% de PEI em massa, pelo contrario, foi possível impregnar com quantidades maiores de PEI o material expandido, apresentando boas propriedades na adsorção. Novamente foram usados os modelos de Sips, Toth e Dualsite para ajustar os dados experimentais das isotermas. Devido ao material expandido não saturar mesmo com 20% de PEI, continuou-se acrescentando PEI ao material SiFe até 50% em peso. Este material foi testado para adsorção em balança de suspensão magnética até pressões de 10 bar a duas

temperaturas distintas, mostrando um comportamento promissor na adsorção de CO₂ a 75°C.

Na última parte deste capítulo, os flocos expandidos foram funcionalizados com APTES. Após medir a percentagem de N depois do ancoramento, pode-se dizer que estes flocos são menos adequados a funcionalização com APTES, encontrando-se valores de N incorporado de 2.2% para uma funcionalização de 20% em APTES.

Capítulo 0

Resumen

En esta Tesis de Doctorado se ha estudiado la captura de CO₂ en sólidos mesoestructurados tipo SBA-15 y en materiales arcillosos de menor coste económico y mayor disponibilidad. Se han obtenido isothermas de adsorción/desorción de CO₂, las cuales han sido ajustadas a diferentes modelos de equilibrio, como son los modelos de Freundlich, Langmuir, Sips, Toth y Dualsite de Langmuir. Además de la captura de CO₂, también se ha estudiado la separación de la mezcla CO₂/CH₄ en algunos de los materiales sintetizados, en los que el modelo de Langmuir extendido ha sido utilizado para, a partir de las isothermas monocomponentes, predecir la isoterma de equilibrio de la mezcla. Los materiales mesoestructurados se caracterizan por tener una gran área específica y una distribución estrecha de tamaño de poro, resultando un sistema ordenado de poros de simetría definida que es fácilmente moldeable. El desarrollo de este tipo de materiales se inició en la última década del siglo XX.

Para aumentar la afinidad y la cantidad adsorbida de CO₂ en estos materiales, se funcionalizaron post-síntesis utilizando dos técnicas diferentes, mediante impregnación con PEI usando metanol como disolvente y vía reacción química (“*grafting*”) con APTES en reflujo con tolueno. La molécula de CO₂ puede reaccionar con dos grupos amino (0,5 mol de CO₂/mol de N) en condiciones anhidras para formar carbamato, a través del mecanismo del zwitterion, mientras que en presencia de agua, puede reaccionar con un único grupo amino (1 mol de CO₂/mol de N), resultando la formación de bicarbonato amónico. En la literatura científica, se encuentran infinidad de publicaciones de funcionalizaciones de materiales con grupos amino. Las principales fuentes de grupos amino que se usan para anclaje son moléculas tipo amino-organosilanos, tales como el aminopropilmetoxisilano (APMES), aminopropiltriethoxisilano (APTES), el etilendiaminopropiltrimetoxisilano. Para las impregnaciones, se utilizan principalmente la polietilenimina (PEI) y la tetraetilpentamina (TEPA).

Los resultados experimentales de esta Tesis de Doctorado se han dividido en diferentes capítulos: un primer grupo de cuatro capítulos basados en los sólidos mesoestructurados tipo SBA-15 y un segundo grupo referido a materiales tipo arcillas.

En este primer grupo, la investigación se centró en la síntesis de materiales tipo SBA-15 con diferentes propiedades texturales. La síntesis de la SBA-15 se lleva a cabo en medio ácido, en presencia de surfactantes del tipo copolímero tribloque (P123). La SBA-15 tradicional es una sílice mesoporosa altamente ordenada que tiene una estructura de poros paralelos con ordenamiento hexagonal, con micro y mesoporosidad y paredes de sílice relativamente espesas. Los microporos se forman por la penetración de la cadena de óxido de etileno hidrofóbico en las paredes de la sílice. El tamaño de poro puede ser ajustado a través del empleo de diferentes agentes expansores de poros, que penetran en el núcleo hidrofóbico de las micelas de surfactante y aumentan el tamaño de los poros de la SBA-15. En este sentido, benceno y compuestos aromáticos tri-sustituidos como trimetilbenceno (TMB), trietilbenceno (TEB) o triisopropilbenceno (TIPB), alcanos o una mezcla de diferentes agentes expansores han sido usados en la bibliografía para alterar el tamaño de poro. En esta Tesis, como agentes expansores, se han usado el benceno, TMB, TIPB y el heptano.

En cuanto a la fuente de silicio, hemos usado dos reactivos, TEOS y silicato sódico. Los materiales se han sintetizado por dos vías distintas, sol-gel e hidrotermal. La vía sol-gel tiene como principal ventaja que se lleva a cabo en condiciones más moderadas de temperatura y presión. Sin embargo, el tiempo necesario para que tengan lugar las etapas de hidrólisis y condensación es generalmente muy superior al exigido por la síntesis hidrotermal.

En el primer capítulo de la sección de Resultados, se investigó la influencia de la adición de agentes de hinchamiento en la síntesis hidrotermal de SBA-15 usando TEOS como fuente de silicio sobre la adsorción de CO₂ y la separación CO₂/CH₄.

A. SBA-15 hidrotermal. Influencia de agentes expansores de poro

En este primer capítulo de resultados, fueron obtenidos cuatro materiales hidrotermales con distintas propiedades texturales, SBA-15 tradicional (HTT10), SBA-15 con TMB (HTT20), SBA-15 con fluoruro amónico y heptano (HTT30) y SBA-15 con fluoruro y TMB (HTT40). En todos los casos, los materiales obtenidos se filtraron y posteriormente se calcinaron a 550°C durante 6 h con una rampa de calentamiento de 1°C por minuto. Una vez calcinados, se caracterizaron por isothermas de adsorción/desorción de N₂ a -196°C, microscopia electrónica de transmisión (MET), difracción de rayos X y espectroscopia FTIR.

En las sílices obtenidas se incorporaron aminas a través de anclaje con diferentes cantidades de APTES (20 y 40% de APTES en volumen de disolución con tolueno, con una relación soporte/tolueno 1g/50 mL.). Después del anclaje se observó que los materiales expandidos presentaron valores superiores de nitrógeno (alrededor de 5,5% en N para un 20% de APTES), medido por análisis elemental. Los adsorbentes funcionalizados se probaron en adsorción de CO₂ en un equipo volumétrico de adsorción hasta 1 bar de presión y diferentes temperaturas. La influencia de la expansión de los poros en la adsorción de CO₂ se estudió mediante el ajuste de los datos experimentales de las isothermas de CO₂ al modelo Dualsite de Langmuir, sugiriendo la existencia de dos sitios distintos de adsorción. El sitio con valor superior de k se atribuyó a la presencia de los grupos amino que reaccionan con el CO₂ por quimisorción, mientras que el otro sitio fue relacionado con adsorción física. En esta Tesis se han empleado diferentes modelos de adsorción. Así, para sistemas monocomponente se aplicaron los modelos de Freundlich, Langmuir, Dualsite de Langmuir, Langmuir-Freundlich (Sips) y Toth, mientras que para sistemas multicomponentes se usó el modelo predictivo de Langmuir Extendido. Todos los materiales estudiados en este apartado presentaron capacidades superiores de adsorción de CO₂ después del anclaje de las aminas, y alteraciones en la forma de las isothermas por la aparición de una curvatura más pronunciada a presiones inferiores a 0,1 bar.

También se probó el adsorbente de mayor capacidad en ciclos sucesivos de adsorción/desorción de CO₂ sin aparente pérdida de capacidad.

En la última parte de este capítulo, en colaboración con el grupo GPSA (Fortaleza, UFC), se obtuvieron las isothermas monocomponente de CO₂ y de CH₄ y la isoterma multicomponente de una mezcla equimolar de ambos gases (todas a 25°C) usando una balanza de suspensión magnética equipada con una unidad de mezcla de gases, sometiendo los materiales hasta una presión de 10 bar, encontrándose selectividades CO₂/CH₄~45 a bajas presiones.

B. SBA-15 hidrotermal. Influencia de la cantidad de fluoruro.

Tras los resultados obtenidos, investigamos en este segundo capítulo de Resultados y Discusión el efecto de adicionar distintas cantidades de fluoruro amónico en las síntesis hidrotermales de SBA-15. En este apartado, se sintetizaron seis materiales en autoclave de acero: SBA-15 tradicional (S00), SBA-15 con heptano (S10) y otros cuatro materiales con heptano y cantidades crecientes de fluoruro (S11, S12, S13, S14). Los materiales sintetizados fueron caracterizados por difracción de rayos X, MET, espectroscopia FTIR, análisis termogravimétrico e isothermas de adsorción/desorción de N₂ a -196°C. Se observó que la adición de fluoruro provoca variaciones en las isothermas de N₂, provocando también desplazamientos en el ciclo de histéresis. La obtención de materiales con poros más anchos y canales más cortos fue aprovechada no sólo para anclar APTES sino también para funcionalizar estos materiales con moléculas mayores como la de PEI. El diferente comportamiento en la adsorción de CO₂ de estos materiales con uno u otro tipo de molécula fuente de amina fue estudiado y se discriminaron, a través del modelo Dualsite de Langmuir, las contribuciones atribuidas a la fisisorción y a la quimisorción. Además, para aquellos materiales con disposiciones estructurales más extremas y funcionalizados se obtuvieron las isothermas de adsorción de CO₂ en el equipo volumétrico a tres temperaturas distintas y se calcularon los calores isostéricos de adsorción. La evolución

de los materiales hacia espumas mesocelulares tuvo efectos positivos en la impregnación de mayores cantidades de PEI.

C. SBA-15. Silicato sódico

En este tercer capítulo, el objeto de la investigación fue el uso de otra fuente de silicio. En este trabajo, sustituimos la fuente normalmente usada (TEOS) por otra más económica y compatible con la naturaleza, el silicato sódico. Además de la fuente de silicio, también estudiamos la ruta de síntesis usada, sol-gel frente la hidrotermal. Así, en este capítulo se obtuvieron ocho adsorbentes, todos sintetizados a partir de silicato sódico, uno por ruta sol-gel (SS_ SG) y los demás por vía hidrotermal. Así obtuvimos SBA-15 (SS_ HT), con benceno (SS_ B), con benceno y fluoruro amónico (SS_ FB), con TMB (SS_ TMB), con TMB y fluoruro (SS_ FTMB), con TIPB (SS_ TIPB), y con TIPB y fluoruro (SS_ FTIPB). Por lo tanto, no solo se estudió la fuente de silicio sino también la influencia del tamaño del agente expansor y la longitud de los canales (largos o cortos con o sin fluoruro respectivamente). Los adsorbentes sintetizados fueron caracterizados por isothermas de adsorción/desorción de N₂ a -196°C, espectroscopia de absorción infrarroja por transformada de Fourier, MET y difracción de rayos X. Estos materiales fueron testados en la adsorción de CO₂ antes y después de ser funcionalizados con APTES y PEI y se obtuvieron los valores de %N incorporado por análisis elemental de C, N e H. Las isothermas obtenidas se ajustaron nuevamente al modelo Dualsite de Langmuir. Por los resultados alcanzados con silicato sódico, éste podría sustituir al TEOS sin grandes pérdidas en la capacidad de adsorción de CO₂.

D. SBA-15 de poro expandido modificada con titanio. Adsorción de CO₂ y separación CO₂/CH₄

La presencia de heteroátomos (Al, Zr ou Ti) en la sílice mesoporosa mejora su estabilidad térmica, la porosidad y el área superficial, conduciendo a materiales mesoporosos con diferentes funcionalidades. La sílice mesoporosa SBA-15 pura

exhibe baja actividad catalítica, debido a la falta de sitios ácidos. Sin embargo, la incorporación de iones metálicos como los anteriormente mencionados (además de cromo y vanadio) en la estructura puede generar sitios ácidos de Lewis o Brønsted, aumentando o afectando de alguna manera al anclaje de APTES en la superficie y modificando las capacidades de adsorción de los materiales.

Por lo general, con la inserción de un heteroátomo durante la síntesis se pretende obtener una mayor dispersión de los sitios activos y evitar la formación de especies externas en la estructura. Sin embargo, la capacidad de controlar la inserción de un heteroátomo en una síntesis de una etapa es un gran desafío en la preparación de materiales con base sílice porosa.

En este último capítulo dedicado a sílices mesoporosas, fueron sintetizados por vía hidrotermal cuatro adsorbentes, tres con inserción de distintas cantidades de titanio (Ti) durante la síntesis, con relaciones Si/Ti de 5, 10 e 15, todos ellos expandidos con TMB, y, un cuarto, también expandido con TMB, pero sin Ti. Los materiales obtenidos fueron funcionalizados con 20% de APTES en volumen. Se comprobó la presencia de titanio por espectroscopia de fotoelectrónica de rayos X. Además de esta técnica, los materiales también fueron caracterizados por isothermas de adsorción/desorción de N₂ a -196°C y análisis elemental. Los test de adsorción de CO₂ se llevaron a cabo hasta presiones de 10 bar a dos temperaturas distintas en balanza de suspensión magnética. Para el ajuste de las isothermas, se utilizaron los modelos de Sips y Toth. Se observó que la presencia del heteroátomo tiene un efecto negativo sobre la adsorción de CO₂.

La SBA-15 sintetizada sin titanio y que además fue la de mayor cantidad de CO₂ adsorbió tanto a 25 como a 75°C, se usó en la separación CO₂/CH₄ de una corriente de gas equimolar, encontrándose que los datos experimentales de la mezcla eran correctamente simulados por el modelo Langmuir extendido, con una selectividad CO₂/CH₄ de 42 a presiones bajas.

En este punto de la Tesis, concluimos el estudio de materiales silíceos meso estructurados y nos centramos en el desarrollo de materiales tipo arcillas, más económicos. En este contexto, se usaron dos materiales de partida: sepiolita y lodos férricos.

E. Sepiolita tratada con ácido nítrico asistido por micro-ondas

En este apartado fue modificada un mineral arcilloso natural, la sepiolita. España es el mayor productor mundial de sepiolita, y las principales minas de este mineral arcilloso se encuentran en las provincias de Madrid y Toledo.

La sepiolita es un filosilicato natural y fibroso, cuya fórmula química ideal es $(Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot nH_2O)$. En su estructura contiene agua adsorbida, zeolítica, cuatro moléculas de agua en coordinación con cationes octaédricos y grupos hidroxilos. Además, presenta una estructura cristalina alternada en bloques y túneles de sección nanométrica que se extienden en la dirección del eje longitudinal de la partícula, denominados canales zeolíticos.

Esta arcilla fue sometida a tratamiento ácido asistido por micro-ondas con el objetivo de reducir los tiempos de activación de la arcilla. A través de esta modificación, pretendimos aumentar el área específica de la sepiolita para, posteriormente, funcionalizar con PEI.

Se estudiaron la sepiolita de partida y cuatro materiales derivados del tratamiento ácido asistido por micro-ondas y recogidos en diferentes tiempos (2, 4, 8 e 16 minutos). Estos sólidos fueron etiquetados como S2 (sepiolita de partida) y S2-2, S2-4, S2-8 y S2-16, según la duración del tratamiento ácido. Estos materiales fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (MEB), isotermas de adsorción/desorción de N_2 a $-196^\circ C$. FTIR, análisis químico y DRX. Se observó que el tratamiento ácido asistido por micro-ondas producía materiales con mayor área específica. Se realizaron ensayos de adsorción de CO_2 en equipo volumétrico de adsorción y las isotermas obtenidas se ajustaron a los modelos de Langmuir-Freundlich y Toth. Después de la caracterización de los sólidos, se escogió la sepiolita S2-8 min como material para impregnar con diferentes cantidades de PEI (20, 30 y 50% en peso) debido a su mayor capacidad de adsorción, y se obtuvieron las isotermas de adsorción de CO_2 . Se verificó que la sepiolita puede ser un adsorbente interesante en la captura de CO_2 , presentando una buena capacidad con 30% de PEI en peso.

F. Flóculos expandidos. Residuos del proceso de tratamiento de agua.

En la última parte de la Tesis, se trató de aprovechar un residuo generado en las plantas de depuración de agua, concretamente procedentes de la ETAP localizada en el Atabal, Málaga. La idea fue aprovechar estos residuos generados en grandes cantidades después del tratamiento de agua con cloruro y que representan un coste adicional para la empresa, dado que el único destino de estos materiales es para compostaje del suelo. Estos flóculos proceden de una de las últimas etapas del tratamiento de agua potable, de la etapa de floculación de sólidos, para lo que se utilizan soluciones iónicas, tales como cloruro férrico o cloruro de aluminio. En este proceso el pH, la agitación y el tiempo de floculización son importantes. Estos flóculos están compuestos principalmente de cuarzo, calcita, minerales de hierro y otros compuestos. Tienen bajas áreas específicas y su potencial como materiales adsorbentes de CO₂ es pequeño. Por lo que en este capítulo tratamos de, partiendo de estos materiales, obtener otros sólidos con mayor área específica formando pilares de sílice (con TEOS) usando hexadecilamina como expansor.

Los flóculos tipo arcilla recogidos y secados a 100°C durante 12 horas, fueron calcinados a tres temperaturas diferentes (120, 400 y 600°C). Cada lote fue usado como soporte para la funcionalización con PEI. Además, un cuarto material, denominado SiFe, fue obtenido a partir del tratamiento de los flóculos con hexadecilamina (como agente de expansión) y tetraetilortosilicato (para generar pilares de SiO₂). De este modo, en el capítulo final de la Tesis, se estudiaron cuatro materiales 120, 400, 600 y SiFe. Todos los sólidos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X, isoterms de adsorción/desorción de nitrógeno a -196°C y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Se verificó que a partir del tratamiento de expansión, el área específica aumentó notablemente, obteniéndose un material con una mayor capacidad de adsorción, antes incluso de ser funcionalizado con PEI o con APTES, en este apartado se usaron ambas técnicas de incorporación de grupos amino y también se estudio el efecto de la polaridad del disolvente en el proceso de anclaje.

Una vez funcionalizados los materiales se obtuvieron las isothermas de adsorción/desorción de CO₂. Los flóculos no expandidos, se saturaban con pequeñas cantidades de PEI, con apenas un 10-20% en masa, por el contrario, el material expandido pudo ser impregnado con cantidades aumentando su capacidad de adsorción de CO₂. Nuevamente fueron usados los modelos de Sips, Toth y Dualsite para ajustar los datos experimentales de las isothermas. Debido a que el material expandido presentaba propiedades texturales más apropiadas, fue impregnado también con un 50% de PEI. Este material fue probado en la adsorción de CO₂ en la balanza de suspensión magnética hasta una presión de 10 bar y a dos temperaturas distintas, mostrando un comportamiento muy interesante a 75°C.

En la última parte de este apartado, los flóculos expandidos fueron funcionalizados también con APTES. Por los resultados obtenidos por análisis elemental, estos flóculos se adecuan menos a su funcionalización con APTES encontrando valores de N incorporado de 2,2% cuando se anclan con un 20% de APTES.

Capítulo 0

Introducción

1. Introducción

Los cambios producidos en el clima a escala global durante el siglo XX han dado lugar a que los dirigentes políticos y la comunidad científica traten de tomar medidas acerca del calentamiento global y el cambio climático. A pesar de que este problema parece ser relativamente actual, la comunidad científica comenzó a interesarse en él hace más de cien años. En este sentido, el científico sueco *Svante Arrhenius* ya indicó en 1896 que el uso de los combustibles fósiles podría dar lugar o acelerar el calentamiento de la tierra al establecer una relación entre la concentración de dióxido de carbono (CO_2) atmosférico y la temperatura media del planeta, sugiriendo además que si la concentración de CO_2 aumentara al doble, se produciría un aumento de la temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$ [1]. *Arrhenius* junto con *Thomas Chamberlin* calcularon que las actividades humanas podrían aumentar la temperatura mediante la emisión de CO_2 a la atmósfera [2]. Este estudio se llevó a cabo como parte de una investigación principal que pretendía relacionar los niveles de CO_2 con los procesos de hielo y deshielo (grandes glaciaciones) en la Tierra. Este hecho no llegó a verificarse hasta el año 1987.

Tras los hallazgos de *Arrhenius* y *Chamberlin* la sociedad se olvidó de esta teoría durante un tiempo ya que se pensaba que las actividades humanas eran insignificantes en comparación con las fuerzas naturales tales como la actividad solar o los movimientos de los océanos. No fue hasta el año 1955, cuando *Gilbert Plass*, a través de un estudio por espectroscopía infrarroja, estableció que el CO_2 presente en la atmósfera capta la radiación infrarroja que se perdería en la atmósfera externa y en el espacio, dando lugar a un sobrecalentamiento de la Tierra [3].

A principio de la década de los sesenta, *Charles Keeling*, con una tecnología más avanzada, obtuvo las curvas de concentración de CO_2 atmosférico en Mauna Loa (Hawai). Dichas curvas han sido una de las señales sobre el calentamiento que se está produciendo en el planeta. Por aquel entonces, los medios de comunicación y muchos científicos ignoraron los datos divulgados por Keeling [4,5]. En la década de los ochenta, la curva de la temperatura media global del planeta presentó incrementos tan

intensos que se planteó una posible teoría del calentamiento global. A partir de ese momento la prensa también comienza a intervenir y pronto se convierte en una de las primeras noticias a escala global. Así, en 1988 se reconoce que el clima es más cálido que antes de 1880 y se desarrolla la teoría del efecto invernadero. A su vez, se crea el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC) por el Programa Medioambiental de las Naciones Unidas.

En los años noventa, los dirigentes gubernamentales empiezan a observar que el problema del cambio climático es un problema global y de difícil resolución si los países actúan de forma individual, de tal modo que el 11 de Diciembre de 1997 los países industrializados se comprometieron en la ciudad de Kioto (Japón) a ejecutar una serie de medidas, que entrarían en vigor a partir del 16 de Febrero de 2005, para reducir las emisiones de gases a la atmósfera. Los mandatarios de dichos países pactaron reducir en al menos un 5% en promedio las emisiones contaminantes entre 2008 y 2012.

El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) ha previsto un aumento entre 1,4 y 5,8 °C en las temperaturas superficiales medias de nuestro planeta durante los próximos 100 años. Los registros del Observatorio Mauna Loa, en Hawái, que se utilizan como referencia para establecer la concentración de CO₂ atmosférico, revelan cómo la concentración de CO₂ en la atmósfera ha aumentado desde que comenzaron a tomarse registros precisos. Antes de 1970 el incremento de la concentración de CO₂ en la atmósfera era menor de 1 ppm/año, pero en los últimos años se ha duplicado este incremento. En la Figura 1.1 puede observarse como aumentado la concentración de CO₂ desde que se registran medidas en Mauna Loa. Actualmente, la concentración de este gas en la atmósfera ronda las 400 ppm, lo que significa un crecimiento de casi el 40 por ciento desde la revolución industrial y la cifra más alta de los últimos 650.000 años [6].

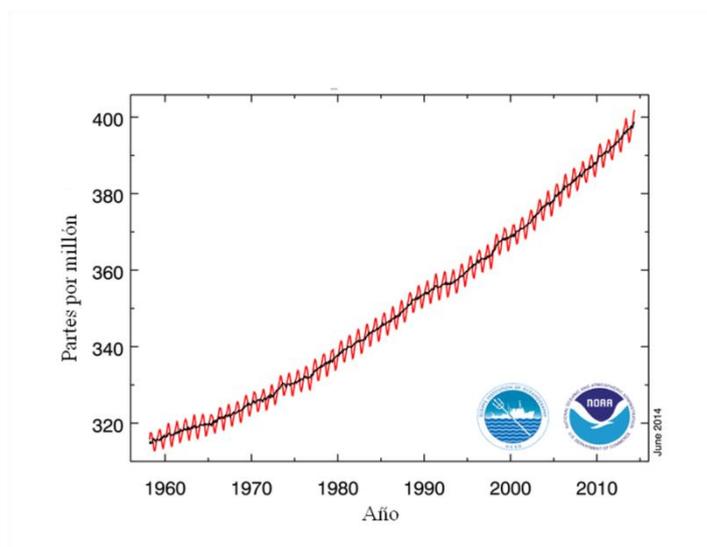


Figura 1.1 Figura adaptada (www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/)[7]. Línea roja concentración de CO₂ medido como fracción molar en aire seco multiplicado por un millón (ppm) registrado en Mauna Loa, la línea negra corresponde a los valores corregidos.

En la Figura anterior, la línea discontinua de color rojo representa los valores medios mensuales, centrados en la media de cada mes. La línea de color negro representa el valor corregido del ciclo estacional normal. Este último se determina como una media móvil de siete ciclos estacionales adyacentes centrado en el mes a corregir. El valor del último año es todavía preliminar, en espera de la recalibración de los gases de referencia y otras verificaciones de control de calidad. Los datos de Mauna Loa se están obteniendo a una altitud de 3400 m en las zonas subtropicales del norte, y pueden no ser la misma que la concentración de CO₂ media mundial en la superficie.

En la Figura 1.2 se representan los datos de los últimos 4 años tomados también en Mauna Loa. Los valores se han presentado como fracción molar en aire seco que se define como el número de moléculas de dióxido de carbono dividido entre el número total de moléculas en el aire sin contar el vapor de agua.

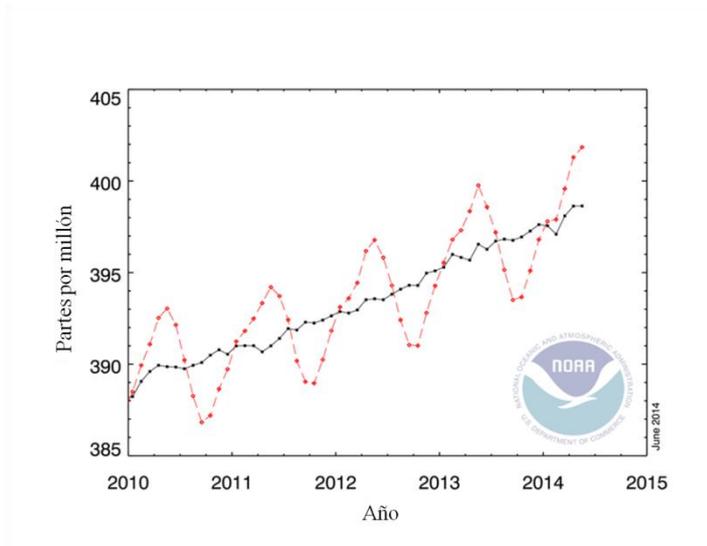


Figura 1.2. Figura adaptada (www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/)[7]. Línea roja fracción molar de CO₂ en aire seco registrado en Mauna Loa, la línea negra corresponde a los valores corregidos.



Figura. 1.3 Adaptada de UNEP/GRID Arendal (www.grida.no)[8]

El CO₂ ocupa la segunda posición en el ranking de gases causantes del efecto invernadero (GEI) de origen natural, sólo superado por el vapor de H₂O. El llamado efecto invernadero es la tendencia de la atmósfera a ser transparente a la radiación solar de onda corta pero opaca a la radiación terrestre de onda larga. Suponiendo la misma reflectividad del sistema, la temperatura de la tierra sin el efecto invernadero sería de -18 °C. El aumento de temperatura hasta los 15 °C, que permite la vida en el planeta se debe al efecto invernadero natural.

Con el propósito de mitigar el cambio climático, en el Protocolo de Kioto de 1997 se establecieron objetivos para la reducción o limitación de los GEI (gas efecto invernadero) para países desarrollados y para el conjunto de la Comunidad Europea con respecto a los niveles de 1990, en el caso de las emisiones de CO₂, CH₄ y N₂O. Estas reducciones no pueden invertir la tendencia de crecimiento de los GEI mundiales observada en la actualidad, pero representan un primer paso para desacelerar ese aumento.

Se preveía que el cumplimiento de esos objetivos diera lugar a una reducción de al menos el 5 por ciento de las emisiones anuales de GEI de esos países industrializados durante el primer período de compromiso (2008-2012), considerados en conjunto [6]. Las bases del Protocolo de Kioto establecieron que España podía superar hasta un 15 % los niveles de 1990, sin embargo sus emisiones totales de GEI supusieron durante este período una media anual por encima de las 360 millones de toneladas de CO₂ equivalente, que representan un 24,5 % de incremento con respecto al límite propuesto en el Protocolo. Este excedente por encima del mencionado 15 % fue adquirido por dos vías: la gestión de los sumideros forestales y la adquisición de derechos de emisión, haciendo uso de los mecanismos de flexibilidad [9]. En el periodo comprendido entre 2008-2012, España gastó un total de 800 millones de euros en comprar derechos de emisión, siendo el país junto con Dinamarca, Austria, Liechtenstein y Luxemburgo, los países europeos que más derechos de emisión necesitan comprar en proporción a sus emisiones. La Agencia Europea de Medio Ambiente alertaba de que en España la brecha entre lo que se tendría que haber

reducido y las emisiones reales era comparativamente muy grande, suponiendo un 13 %, cuando la media de los países europeos era del 1.9%.

En el curso 2012-13, según publicó Eurostat (07/05/2014), España pasó a ser el tercer país de los 28 que conforman la UE que más había reducido sus emisiones de CO₂, procedentes del uso de la energía.

Los principales gases de efecto invernadero sobre los que se hace hincapié en el Protocolo de Kioto son el dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH₄), el óxido nitroso (N₂O), los hidrofluorocarbonos (HFC), los perfluorocarbonos (PFC) y el hexafluoruro de azufre (SF₆). Estos gases se ponderan de acuerdo con sus respectivos potenciales de calentamiento atmosférico (PCA). Este potencial es una medida, definida por el IPCC, de la contribución relativa de una sustancia al calentamiento de la atmósfera durante un determinado período (100 años en el caso del Protocolo de Kioto). El dióxido de carbono se toma como referencia, siendo su potencial 1 y para el caso del metano su PCA tiene un valor de 21 [6].

1.1. Contaminantes atmosféricos

1.1.1. Fuentes y contaminantes atmosféricos

La contaminación atmosférica es debida a la presencia en el aire de sustancias que impliquen riesgo, daño o molestia grave para las personas y bienes de cualquier naturaleza. La Figura 1.4 muestra las fuentes de contaminación atmosférica.

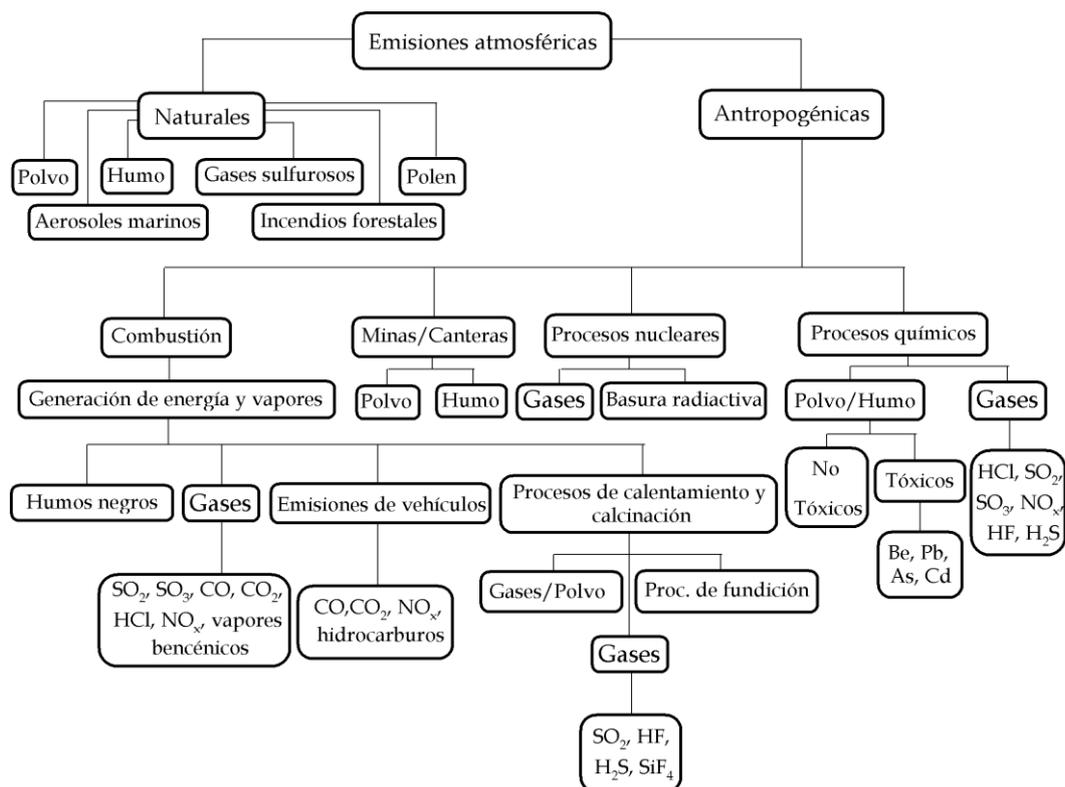


Figura 1.4. Fuentes y contaminantes presentes en la atmósfera (www.ecodes.org/ [10])

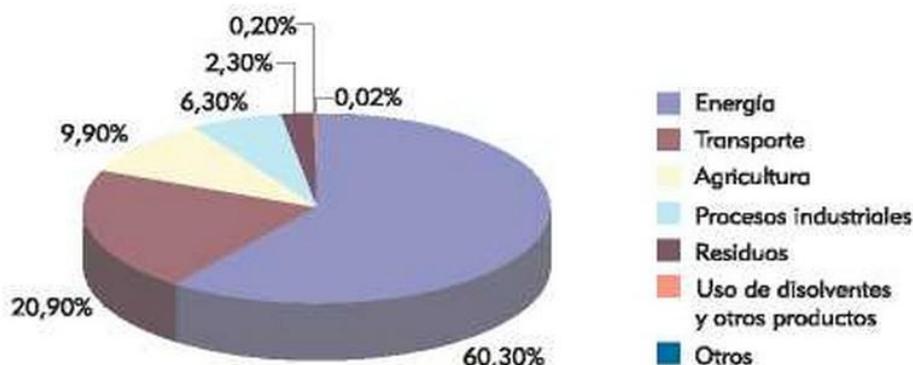
Basándonos en datos del *Inventario Nacional de Emisiones a la Atmósfera (1998-2011)*, publicados por el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente del Gobierno de España, se observa que las emisiones mayoritarias son debidas al CO₂ (Figura 1.5) siendo ocasionadas preferentemente por el sector energético (industrias, locomoción, calefacción...).



Figura 1.5 Contribución por gases a las emisiones atmosféricas (2013)

En la Figura 1.6. se representa el reparto de emisiones por sectores en 2008 para la zona de la Unión Europea, quedando de manifiesto como el sector energético es responsable de prácticamente las 2/3 partes de las emisiones contaminantes a la atmósfera (convención Marco sobre el cambio climático, ONU).

Emisiones de GEI por sectores en la Unión Europea



Fuente: Informe de la Convención Marco sobre Cambio Climático de la ONU.

Figura 1.6. Contribución por sectores a las emisiones atmosféricas (2008)

1.1.2. Consecuencias contaminación atmosférica

La contaminación atmosférica surgió en un primer momento como un problema puntual pero, progresivamente, se ha convertido en una amenaza para la calidad de vida. Las sustancias tóxicas producidas por la actividad humana en las últimas décadas han dado lugar a gases y agentes químicos que se acumulan en la atmósfera y que generan gran cantidad de fenómenos y consecuencias sobre los ecosistemas y seres vivos que habitan en el planeta. Entre los múltiples efectos nocivos destacan:

Efectos sobre la salud

Las relaciones existentes entre las enfermedades humanas y la exposición a la contaminación no son fáciles de determinar ni se conocen con exactitud. No obstante, existen pruebas abundantes de que, en general, las concentraciones elevadas de contaminantes en el aire son peligrosas para los seres vivos. Los efectos que producen sobre la salud se ponen claramente de manifiesto sobre todo en personas de edad avanzada o en los individuos más sensibles por cualquier razón. La lluvia ácida es uno de los fenómenos más comunes debido a estos efectos. Dicho fenómeno se debe a la interacción establecida entre los óxidos de nitrógeno (NO_x) y el dióxido de azufre (SO_2), formados por la quema de carbón y productos derivados del petróleo, con el vapor de agua, generando ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3), que cae a la tierra en forma de precipitación.

Efectos sobre la vegetación

Las plantas muestran una especial sensibilidad a la mayor parte de contaminantes del aire, sufriendo daños significativos a concentraciones más bajas que las necesarias para causar efectos perjudiciales sobre seres humanos y animales. Los efectos producidos por la contaminación atmosférica se pueden manifestar por la alteración de diversos mecanismos vitales para las plantas, como pueden ser sus funciones metabólicas o sus propios tejidos.

Efectos sobre los materiales

Cada vez se está prestando más atención, tanto por sus repercusiones económicas como por los daños irreparables que causa sobre los objetos y los monumentos de alto valor histórico-artístico, a los efectos que la contaminación atmosférica produce sobre los materiales. La acción de los contaminantes atmosféricos sobre los materiales puede manifestarse por la sedimentación de partículas sobre la superficie de los mismos, afeando su aspecto externo; o bien por el ataque químico al reaccionar el contaminante con el material.

Efectos sobre la visibilidad

La presencia de contaminantes en la atmósfera produce la absorción y dispersión de la luz solar, acompañados de una notable reducción de la visibilidad.

Efectos de naturaleza global

Cada vez se considera más la necesidad de realizar estudios sobre los posibles efectos que a largo plazo puede producir la contaminación atmosférica sobre los distintos ecosistemas, sobre el clima y sobre la estratosfera. Tanto las modificaciones de las características de los suelos, debidas al lavado de los elementos del mismo por la lluvia ácida, como las producidas en las grandes masas de agua por el aumento de la concentración de metales tóxicos, pueden tener consecuencias ecológicas irreversibles.

La acidificación de las aguas subterráneas tiene efectos muy graves sobre los ecosistemas acuáticos, ya que al producirse ligeros cambios en su acidez tienen lugar cambios en todos sus niveles tróficos.

El incremento de los niveles de CO₂ en la atmósfera debido a procesos antropogénicos, produce un sobrecalentamiento en la Tierra, el ya nombrado efecto invernadero. Además, debido a la quema de combustibles fósiles y los incendios forestales que se producen en bosques y selvas se provoca la degradación del suelo y una creciente desertización. A su vez, se estima que al aumentar los niveles de CO₂ en

la atmósfera se producirían un mayor número de precipitaciones en las zonas lluviosas, por el contrario las zonas áridas se irían haciendo paulatinamente aún más desertizadas. Por su parte el aumento de la temperatura provoca que los hielos polares comiencen a derretirse.

Finalmente, la presencia en la estratosfera de determinados compuestos, como es el caso de los clorofluorocarbonos (CFC), puede provocar una disminución de la capa de ozono en la estratosfera, el cual nos protege de la radiación ultravioleta perjudicial para la salud humana y en general para la biosfera.

En este trabajo, nos centraremos en las emisiones contaminantes causadas por el uso de combustibles, especialmente en el desarrollo de materiales para la adsorción de CO₂.

1.2. Captura y almacenamiento de CO₂.

La mayor parte de los escenarios prevén que el suministro de energía primaria seguirá estando dominado por los combustibles fósiles hasta, al menos, mediados de siglo. Un factor importante en el uso futuro de los combustibles fósiles será el nivel al que puedan reducirse las emisiones de CO₂. Se ha avanzado mucho en este campo, siendo la captura y almacenamiento de dióxido de carbono (CAC), una de las opciones más prometedoras para el futuro. Este proceso consiste en la separación y captura del CO₂ emitido por la industria y fuentes relacionadas con la energía, su transporte a un lugar de almacenamiento y su aislamiento de la atmósfera a largo plazo.

Otras opciones de mitigación y control de las concentraciones atmosféricas de GEI comprenden la mejora de la eficiencia energética, la preferencia de combustibles que dependan menos intensivamente del carbono, la energía nuclear, las fuentes de energía renovables, el perfeccionamiento de los sumideros biológicos y la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero diferentes del CO₂.

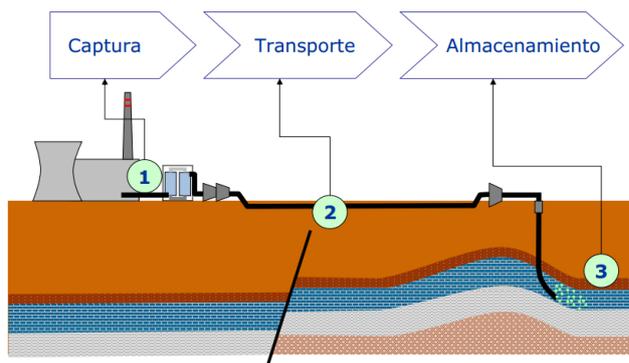


Figura 1.7. Etapas de la tecnología CAC.

Según el Tercer Informe de Evaluación del IPCC ninguna opción tecnológica proporcionará por sí sola todas las reducciones de emisiones necesarias para lograr la estabilización, sino que se necesitará una cartera de medidas de mitigación [11].

La Agencia Internacional de la Energía (IEA) estima que reducir las emisiones de CO₂ un 50 % con respecto a su nivel de 2005 (BLUE Map Scenario) requerirá una reducción de 43 gigatoneladas de CO₂ (GtCO₂), y con esa cantidad se limitaría el calentamiento global entre 2 °C y 3 °C. Los procesos de CAC contribuirían un 19 % a este objetivo de reducción [12,13].

Las tecnologías que permiten que el CO₂ sea capturado en los flujos de emisión ya han sido utilizadas durante muchos años para separar CO₂. Las empresas petrolíferas a menudo separan el CO₂ del gas natural antes de transportarlo a los mercados por conductos. Algunas incluso han comenzado a almacenar de forma permanente CO₂ en el subsuelo, en acuíferos salinos. Una vez capturado el CO₂, es esencial poder almacenarlo de forma segura y permanente.

Los usos industriales del CO₂ comprenden los procesos químicos y biológicos en que actúa como reactivo, por ejemplo, los que se utilizan para la producción de urea (dos terceras partes) y metanol, así como diversas aplicaciones tecnológicas que lo emplean directamente, como en el sector hortícola, la refrigeración, el envasado de

alimentos, la soldadura, las bebidas y los extintores de incendios. En la actualidad, la tasa aproximada de utilización de CO₂ es de 120 Mt de CO₂ al año.

1.2.1 Captación del CO₂

Para realizar la captura de CO₂ es necesario producir un flujo concentrado de CO₂ a alta presión que pueda ser fácilmente transportado a un lugar de almacenamiento. La captación puede aplicarse a grandes fuentes puntuales, como las instalaciones de combustibles fósiles o de energía de la biomasa de grandes dimensiones, o cementeras, principales industrias emisoras de CO₂, la producción de gas natural, las plantas de combustible sintético y las plantas de producción de hidrógeno alimentadas por combustibles fósiles.

La tecnología disponible permite captar entre el 85 y el 95 por ciento del CO₂ tratado en una planta de captación. Una central eléctrica equipada con un sistema de CAC, con acceso a almacenamiento geológico u oceánico, necesitaría entre el 10 y el 40 por ciento más de energía que una planta con una salida equivalente sin CAC, de la cual la mayor parte se utiliza para la captación y la compresión.

Hay tres métodos principales para captar el CO₂ generado por un combustible fósil primario (carbón, gas natural o petróleo), por la biomasa o por una mezcla de estos combustibles en las grandes fuentes puntuales de emisión: *sistemas de captación posterior a la combustión, de captación previa a la combustión y de combustión oxígeno-gas* [14,15]. La concentración de CO₂ en el flujo de gas, la presión del flujo de gas y el tipo de combustible (sólido o gaseoso) son factores importantes a considerar para la selección del sistema de captación.

1.2.1.1. Captura de CO₂ previa a la combustión

Estos sistemas procesan el combustible primario en un reactor con vapor y aire u oxígeno para producir una mezcla que consiste, principalmente, en monóxido de carbono e hidrógeno (“gas de síntesis”). El monóxido de carbono se convierte en un segundo reactor en dióxido de carbono e hidrógeno. Finalmente, la mezcla resultante puede separarse para su almacenaje o convertir en productos de alto valor añadido. Si el CO₂ se almacena, el hidrógeno será un producto energético sin carbono que podrá ser consumido para generar energía eléctrica y/o calor. Las fases iniciales de conversión del combustible son más complejas que en los sistemas de captación posterior a la combustión, sin embargo, las altas concentraciones de CO₂ producidas por el reactor de conversión (generalmente, del 15 al 60 por ciento en volumen en seco) y las altas presiones que suelen caracterizar a estas aplicaciones son más favorables para la separación de CO₂. El sistema de captación previa a la combustión se utilizaría en centrales eléctricas que usan tecnología de ciclo combinado de gasificación integrada (CCGI) y se aplica de forma generalizada a la fabricación de fertilizantes y la producción de hidrógeno.

1.2.1.2. Sistemas de combustión de oxígeno-gas

La combustión de oxígeno-gas está en la fase de demostración y utiliza oxígeno de un alto grado de pureza en lugar de aire para la combustión del combustible primario con objeto de producir un gas de combustión compuesto principalmente por dióxido de carbono (concentraciones superiores al 80% en volumen) y vapor de agua. El vapor de agua se elimina mediante el enfriamiento y la compresión del flujo de gas.

La combustión de oxígeno-gas requiere separar inicialmente el oxígeno del aire, adquiriendo así el oxígeno un grado de pureza del 95 al 99% en la mayor parte de los modelos. Podría necesitarse un tratamiento posterior para extraer los contaminantes atmosféricos y los gases no condensados (como el nitrógeno) del gas de combustión antes de transportar el CO₂ a su lugar de almacenamiento. Como método de captación

de CO₂ en calderas, los sistemas de combustión de oxígeno-gas están en la fase de demostración. Los sistemas de oxígeno-gas combustible también están siendo estudiados en sistemas de turbinas de gas, pero los diseños conceptuales para esas aplicaciones aún están en fase de investigación.

Debido a los costes asociados a la construcción de reactores adicionales, o a la purificación del oxígeno para los dos últimos sistemas de captación de CO₂, la opción más usada en las centrales eléctricas actuales es la captación posterior a la combustión.

1.2.1.3. Captura de CO₂ posterior a la combustión

Este tipo de tecnología se aplica principalmente a la separación del CO₂ de los gases de escape que se han producido durante la combustión carbón, petróleo, gas natural con aire.



Figura 1.8. Opciones para la captura de CO₂.

Hoy en día, los sistemas más avanzados emplean disolventes basados en aminas para la captura de CO₂, mientras que otros procesos en etapas más tempranas de desarrollo usan una variedad de nuevos disolventes, adsorbentes sólidos y

membranas para la captura y separación de CO₂ [16]. En la figura anterior se resumen las técnicas más importantes.

- Purificación con membranas y destilación criogénica

Las membranas son materiales porosos que pueden usarse para separar selectivamente CO₂ de otros componentes de una corriente de gas. Actúan como filtros permitiendo sólo el paso de CO₂. La fuerza impulsora en este proceso es la diferencia de presión a través de la membrana, bien comprimiendo el gas a un lado del material o creando vacío en el lado opuesto, por lo que se precisa de altas presiones, de lo contrario (baja presión) la fuerza impulsora sería muy baja.

La principal desventaja de esta técnica es que requiere altas concentraciones de dióxido de carbono en la corriente de gas y elevadas presiones para que la separación mediante membranas sea eficiente, por lo que de momento es ineficiente frente a la absorción química. En cuanto a las ventajas que presenta, pueden mencionarse:

- Los flujos de gas y líquido son independientes, lo que evita problemas en las columnas ya sea de inundación, espumado.
- No se necesita un lavado posterior del absorbente para recuperar líquido de absorción que es sacado hacia el exterior.
- La operación se realiza en condiciones termodinámicamente óptimas, no condicionadas por las condiciones hidrodinámicas del equipo de contacto.
- El equipamiento es compacto a través del uso de fibra porosa de membrana.

Para optimizar el uso de las membranas, éstas deben presentar una serie de características,

- La permeabilidad determinará el área de la membrana necesaria para el proceso
- La selectividad determinará la pureza del producto final. A menor selectividad, podrían ser necesarios procesos posteriores de reciclaje.
- La permeabilidad y la selectividad de la membrana están correlacionadas negativamente, por lo que se necesita encontrar un compromiso intermedio óptimo.

- La estabilidad es un tema importante para este proceso, por lo que una solución para ello son los soportes porosos.

Las membranas pueden clasificarse en orgánicas (poliméricas) e inorgánicas (membranas metálicas, microporosas, transportadoras de iones,...) destacando que las membranas orgánicas son menos resistentes a altas temperaturas que las inorgánicas.

En cuanto a la destilación criogénica, la información sobre este sistema es básica, y consiste a grandes rasgos en una serie de etapas de compresión, enfriamiento y expansión, en las cuales los componentes del gas se pueden separar en una columna de destilación. Esta tecnología se utiliza sobre todo para separar las impurezas de una corriente de CO_2 de alta pureza. Un esquema básico se muestra en la Figura 1.9. Sobre su aplicación se puede decir que no se ha utilizado a la escala y condiciones, en términos de disponibilidad de coste, que se necesita para los sistemas de captura de CO_2

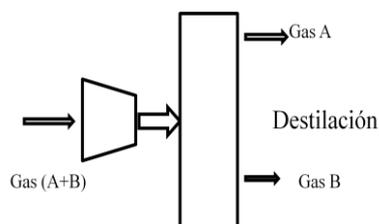


Figura 1.9. Esquema básico de la destilación criogénica

Aunque la destilación criogénica se usa ampliamente en la separación de gases, esta tecnología presenta elevados costes energéticos. Dentro de los procesos donde se puede utilizar este sistema se encuentran:

- Separación de CO_2 y CH_4 en gas natural
- Separación de CO_2 e H_2 en gas de síntesis
- Purificación de los procesos de combustión en el proceso de oxicombustión

- Absorción con líquidos

El proceso de absorción química se ha utilizado industrialmente desde hace varias décadas. Este proceso separa el CO₂ de los gases de escape producidos por la combustión del combustible primario en el aire, cuyo componente principal es el nitrógeno. Los disolventes líquidos (normalmente una mezcla de una base con agua) absorben CO₂ de forma selectiva mediante contacto directo con la corriente de gas de combustión (que contiene del 3 al 15 % de CO₂ en volumen). La formación de grupos carbamato a partir de aminas primarias o secundarias determinan el proceso de absorción, teniendo lugar a una temperatura de 40-60 °C; la regeneración del disolvente se lleva a cabo a temperaturas superiores (120-140°C) y presiones no mucho mayores a la atmosférica, obteniéndose CO₂ de gran pureza. Los disolventes más usados en estos procesos son alcanolaminas del tipo mono-, di-, o tri-etanolamina.

Las alcanolaminas se han usado ampliamente como adsorbentes para la captura de CO₂, siendo las más frecuentes monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y N-metildietanolamina (MDEA). Dentro de las alcanolaminas tenemos aminas primarias (MEA), secundarias (DEA) y terciarias (MDEA) conteniendo al menos un grupo -OH. La reactividad de las aminas hacia el CO₂ sigue el orden primaria>secundaria>terciaria, por ejemplo, las constantes de reacción con el CO₂ son 7.000, 1200 y 3.5 m³/s K mol para MEA, DEA y MDEA, respectivamente [17-19]. Las aminas primarias y secundarias reaccionan con el CO₂, dando lugar al “*zwitterion*” primero para formar el carbamato después. En cuanto a las terciarias, éstas reaccionan con el CO₂ dando lugar al bicarbonato, pero no reaccionan dando carbamato [20-22]. La tecnología de absorción química ha sido comercializada durante décadas, aunque no para la captura de CO₂ proveniente de plantas energéticas.

Otra amina que está recibiendo atención recientemente es la piperazina (PZ), una diamina cíclica que ha sido usada ya que presenta cinéticas aun más rápidas [23], menor degradación térmica así como menor requerimientos energéticos en la regeneración que la MEA. Las propiedades térmicas de la PZ como la solubilidad, volatilidad y capacidad calorífica han sido reportadas en la literatura [24-26]. Freeman

y su grupo en el 2010 [23], propusieron la PZ como resistente a la degradación térmica en presencia de oxígeno por encima incluso de 150 °C, lo que es una ventaja adicional frente a los disolventes usados comúnmente. Sin embargo la solubilidad de la PZ en agua es limitada (14% en peso a 20 °C), lo que implica que la absorción de CO₂ en PZ se lleve a cabo a altas temperaturas.

Este método de eliminación de CO₂ tiene la ventaja de tratarse de una tecnología madura y desarrollada, pero también presenta serios inconvenientes como:

- Elevado consumo energético para la regeneración del disolvente.
- Uso de inhibidores para controlar la corrosión y degradación por oxígeno.
- Degradación del absorbente en presencia de NO_x y SO_x por la elevada sensibilidad de las aminas ante estas sustancias.
- Gran tamaño de instalación [27,28].

Por estos motivos, el uso de adsorbentes sólidos fácilmente regenerables, que puedan trabajar a temperaturas cercanas a las de salida de los gases de chimenea, es una buena alternativa para los sistemas de captura de CO₂ en postcombustión.

- Adsorción con sólidos regenerables

Los adsorbentes sólidos capturan el CO₂ sobre su superficie. Estos adsorbentes presentan importantes ahorros de energía con respecto a los disolventes líquidos debido a que con su empleo se evita el calentamiento y enfriamiento de grandes cantidades de agua que es necesaria para la regeneración en procesos de adsorción con líquidos. Además estos sólidos poseen menor capacidad calorífica que los procesos de absorción con líquidos, lo que implica menor energía para modificar su temperatura.

Los investigadores están tratando de identificar y diseñar adsorbentes con unas propiedades texturales adecuadas para la captura de CO₂.

Un buen sólido adsorbente debe tener las siguientes propiedades:

- Cinéticas de adsorción y desorción rápidas.
- Alta capacidad de adsorción.

- Alta selectividad hacia el CO₂.
- Regenerable y estable a multiciclos.
- Estable frente a componentes y/o contaminantes: H₂O (8-10 %), SO_x (<150 ppm), NO_x (<900 ppm).
- Amplio rango de operación en adsorción y desorción.
- Bajo coste.

1.2.2. Transporte

Salvo en el caso de que las plantas estén ubicadas directamente sobre un lugar de almacenamiento geológico, el CO₂ captado debe transportarse desde el punto de captación hasta un lugar de almacenamiento.

En la actualidad, los gasoductos funcionan como una tecnología desarrollada y son el método más común de transporte de CO₂. Generalmente, el CO₂ gaseoso se comprime a una presión superior a 8 MPa con el fin de evitar regímenes de flujo de dos fases y aumentar la densidad del CO₂, facilitando y abaratando su transporte. El CO₂ también puede transportarse en forma líquida en buques, o en camiones o vagones cisterna en condiciones isoterms, a temperaturas y presiones más bajas que las del ambiente aunque son costosos en comparación con los gasoductos y los buques.

1.2.3. Almacenamiento

Siempre que se seleccione cuidadosamente la ubicación, el CO₂ puede almacenarse durante largos períodos de tiempo garantizándose que no produzca ningún tipo de fugas.

Los posibles métodos técnicos de almacenamiento son los siguientes:

- *Almacenamiento geológico.* Tiene lugar en formaciones geológicas, como los yacimientos de petróleo y gas, las capas de carbón inexplorables y las formaciones salinas profundas. En cada caso, el almacenamiento se consigue

mediante su inyección en forma condensada en una formación rocosa subterránea. Estas formaciones porosas retienen o han retenido fluidos anteriormente, por tanto son candidatos potenciales para el almacenamiento de CO₂.

- *Almacenamiento oceánico.* Podría llevarse a cabo de dos formas: mediante la inyección y disolución de CO₂ en la columna de agua (por lo general, a más de 1000 metros de profundidad) por medio de un gasoducto fijo o un buque en desplazamiento, o mediante el depósito de CO₂ en el fondo oceánico a más de 3000 m de profundidad, donde el CO₂ tiene mayor densidad que el agua y se espera que forme un “lago” que retrasaría la disolución de CO₂ en el entorno. El almacenamiento oceánico y su impacto ecológico aún están en fase de investigación.
- *Fijación industrial de CO₂ en carbonatos inorgánicos.* La reacción natural es sumamente lenta y debe mejorarse mediante el tratamiento previo de los minerales que, en este momento, requiere un uso muy intensivo de energía.

El almacenamiento geológico de CO₂ se está practicando en tres proyectos a escala industrial (proyectos del orden de 1 Mt de CO₂ al año o más): el proyecto Sleipner en una formación salina marítima en Noruega, el proyecto Weyburn de recuperación mejorada de petróleo en el Canadá, y el proyecto In Salah en un yacimiento de gas de Argelia. Entre 3 y 4 Mt de CO₂, que de otro modo serían descargadas en la atmósfera, son captadas y almacenadas anualmente en formaciones geológicas [11].

Hay más proyectos de CAC en curso y planificadas en el resto del mundo y otros sectores necesitarán desarrollar estas tecnologías para conseguir los objetivos de emisiones del BLUE Map Scenario, como se muestra en el siguiente gráfico [13].

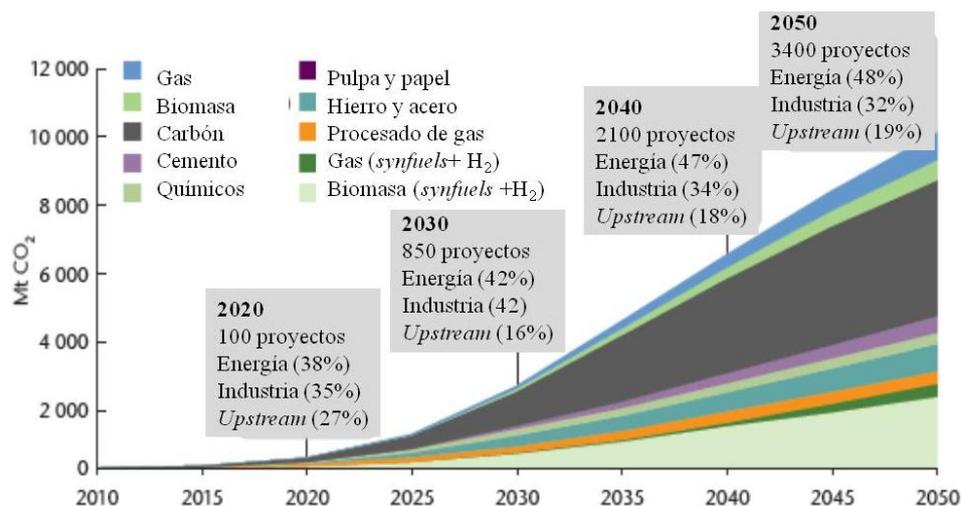


Figura 1.10. Despliegue global de CAC por sector, período 2010-2050.

Una explicación a la lenta implementación de plantas de captura y almacenamiento de CO₂ completamente integradas es el considerable coste de la etapa de captura, que representa aproximadamente dos tercios del coste total de la CAC.

1.3. Fundamentos de adsorción

Un proceso de adsorción involucra la separación de una sustancia en una fase fluida y su acumulación en la superficie del adsorbente sólido. Se trata por tanto de un fenómeno interfacial entre un fluido y un sólido. Los sólidos adsorbentes necesitan áreas superficiales muy elevadas y una estructura porosa para que las moléculas de adsorbato puedan acceder a los sitios activos.

Atendiendo a las fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbente y adsorbato, se distinguen dos tipos fundamentales de adsorción. En la adsorción física o fisorción, los enlaces entre moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente son débiles (fuerzas de van der Waals o puentes de hidrógeno); en cambio, cuando tiene lugar la formación de un enlace químico estamos ante el fenómeno de adsorción

química o quimisorción. Ambos procesos son exotérmicos, aunque los valores de entalpía de adsorción son mayores para el caso de la quimisorción (por encima de -40 kJ/mol).

1.3.1. Adsorción física

Como ya se ha mencionado antes, la adsorción física o fisisorción de moléculas involucra fuerzas intermoleculares relativamente débiles. De manera general, estas fuerzas son del tipo dispersivas, dipolar o interacciones de van der Waals entre la superficie del adsorbente y las moléculas de CO₂ (adsorbato). Tales interacciones son de largo alcance, liberando una energía del orden de magnitud de la entalpía de condensación. La fisisorción no proporciona una redistribución importante en las densidades electrónicas ni del adsorbente ni del adsorbato. La entalpía de los procesos de fisisorción es del orden de 20 kJ/mol [29]. En términos cinéticos, las velocidades de adsorción son relativamente mayores al no tener que superar grandes barreras de energía de activación. Además, el consumo energético para regenerar este tipo de adsorbentes que operan por fisisorción es menor, debido principalmente a que las fuerzas que unen las moléculas de CO₂ con la superficie del adsorbente son más débiles. En algunos casos, los procesos controlados por la transferencia de masa, podrían inhibir las interacciones van der Waals.

Existen principalmente dos procesos para procesos de fisisorción, adsorción por vaivén (*swing*) de presión (PSA) y adsorción por vaivén de vacío (VSA), siendo éste último una variación del anterior.

PSA (“*pressure swing adsorption*”)

Los procesos PSA se han aplicado para separar mezclas gaseosas, tales como captura de CO₂ en la producción de amoníaco y purificación de hidrógeno [30-46]. El dióxido de carbono se encuentra en los gases de combustión emitidos en gran cantidad de industrias, como en plantas de producción de energía, acero o cal. Las concentraciones suelen ser elevadas (15-35%). La afinidad de este gas por gran

cantidad de adsorbentes, como zeolitas o tamices moleculares de carbón es más elevada que la del nitrógeno, componente mayoritario en los gases de combustión. Por lo tanto la separación mediante un ciclo de PSA es posible [47]. En términos de eficiencia, los procesos de PSA se consideran como una propuesta atractiva debido a su simplicidad de operación, alto rendimiento a temperatura ambiente, elevada velocidad de regeneración y bajo consumo energético [48].

El proceso PSA tiene en cuenta las diferentes capacidades de carga que tienen los sólidos adsorbentes respecto a los gases a adsorber, es decir, la relación que existe entre una determinada impureza a adsorber a diferentes presiones de trabajo para una temperatura determinada. Este proceso utiliza alta presión para adsorber componentes gaseosos y baja presión para liberarlos, aprovechando que la interacción es más fuerte al aumentar la presión. Al reducirse la presión en el lecho (“swinging the pressure”) el adsorbente libera los componentes adsorbidos en el sólido.

De manera general, un proceso PSA no es un proceso en continuo (en línea) sino que deberíamos trabajar con diferentes ciclos o cargas, con el objetivo de ir limpiando nuestro adsorbente una vez saturado. Un proceso PSA consta de las siguientes fases:

1. Adsorción: el flujo de gas con impurezas entra por la parte inferior del lecho, y dichas impurezas van siendo adsorbidas en los distintos estratos de adsorbentes que configuran el lecho. El flujo de salida del producto purificado se realiza por la parte superior del lecho.

Esta etapa finaliza antes de que el agente de adsorción quede saturado de impurezas y por tanto éstas se escapan junto a la corriente de salida, contaminándola (breakthrough).

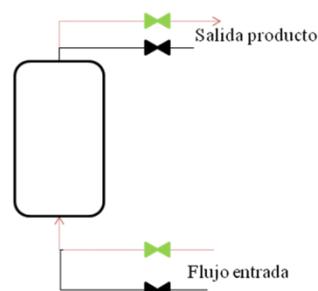


Figura 1.11 Etapa de adsorción

2. Despresurización (blowdown): en esta etapa, el lecho se despresuriza del todo hacia la línea de gas de cola (tail gas), siendo la presión de éste la presión mínima que alcanzará el sistema.

En esta fase el lecho se despresuriza en sentido opuesto al flujo normal de entrada, por su parte inferior, debido a que durante la fase de despresurización, las impurezas se desorben y podrían contaminar la parte superior del lecho, teóricamente la zona más limpia.

La etapa de descarga finalizará cuando la presión en el lecho haya alcanzado el nivel necesario para la purga.

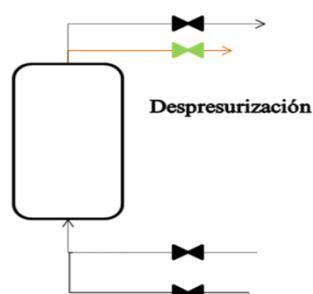


Fig 1.12 Etapa despresurización

3. Purga: en esta etapa el lecho se barre por una corriente de gas de purga. Por la parte superior del lecho se introduce un flujo de gas lo suficientemente limpio a fin de eliminar el gas contaminado (gas de cola)

que quede dentro del lecho, mientras la parte inferior del mismo queda abierto hacia el sistema de gas de cola para evitar la presurización del lecho, lo que significaría que el adsorbente empezaría a ensuciarse de impurezas.

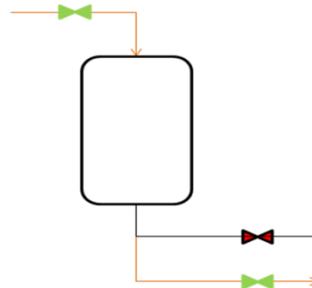


Figura 1.13 Recibir Purga

4. Represurización: al final del paso de purga, ~~nuestro~~ el adsorbente ya está limpio pero todavía no está listo para ponerlo en servicio sino lo presurizamos con producto. En esta fase el lecho se vuelve a presurizar a la presión de alimentación con cierta cantidad de producto limpio. Al finalizar esta fase el lecho ya está listo para volver a la fase de adsorción e iniciar nuevamente el ciclo de trabajo.

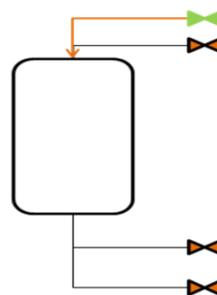


Figura 1.14 Etapa Represurización

Como ya se había mencionado con anterioridad, el proceso de adsorción y regeneración de un lecho es un proceso discontinuo, pero en la mayoría de los procesos productivos los requerimientos de gas limpio es continuo.

Para la operación continua del sistema y consecuente no interrupción del suministro de gas limpio, se requieren varios lechos de adsorción, así, mientras uno de ellos está en la etapa de adsorción entregando gas limpio al sistema, se pueden estar regenerando los otros.

La determinación del número de lechos que se requieren será aquella que nos permita tener un lecho regenerado, a punto de entrar en servicio, justo antes de que se agote el que está en fase de adsorción, por lo tanto, el número de lechos que se requiere viene determinado por las condiciones de alimentación, el agente de adsorción utilizado, el contenido en impurezas y del nivel de impureza requerida en la corriente de salida.

El ciclo básico de un sistema PSA se describió por primera vez por Skarstrom en 1960 [49,50]. Más tarde se describió el VSA (adsorción por vaivén a vacío), los mayores avances en este tipo de ciclos son la co-operación de las etapas de despresurización y ecualizador de presiones.

Además de estos sistemas, encontramos otros que en lugar de operar con cambios de presión trabajan modificando la temperatura para promover los procesos cíclicos de adsorción-desorción, ya sea a través de un gas precalentado (TSA) [51-57] o a través de resistencia eléctrica (ESA) [58-61].

1.3.2. Adsorción química.

La adsorción química implica la formación de un enlace químico entre la molécula de adsorbato y la superficie del adsorbente, si bien, esta definición conceptualmente permite diferenciarla con respecto a la adsorción física, existen multitud de casos intermedios en los que no siempre es posible decidir cual es el tipo de adsorción de manera inequívoca. En la siguiente tabla se exponen las principales diferencias entre ambos tipos de adsorción:

Tabla 1.1. Diferencias entre adsorción física y adsorción química

Adsorción física	Adsorción química
Bajo calor de adsorción	Alto calor de adsorción
No específica	Altamente específica
Formación de mono o multicapa	Formación de monocapa
Sin disociación de las moléculas adsorbidas	Puede existir disociación de especies adsorbidas
Importante únicamente a bajas temperaturas	Posible en un amplio intervalo de temperaturas
Rápida, no activada, reversible	Activada, puede ser lenta e irreversible
No hay transferencia de electrones, aunque puede tener lugar una polarización del adsorbato	Hay transferencia de electrones, formando enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie del adsorbente

En general, el proceso de adsorción física es el más frecuente y puede invertirse con facilidad; por el contrario, la quimisorción es difícil de revertir y generalmente tiene lugar con mayor lentitud que en el caso anterior.

El calor de adsorción proporciona una medida directa de la fortaleza del enlace entre el adsorbente (superficie) y el adsorbato, La adsorción física es invariablemente exotérmica, como se deduce de los argumentos termodinámicos. Así, para que tenga lugar la adsorción física en una cantidad significativa, la variación de energía libre (ΔG) del proceso de adsorción también debe ser negativa:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ Ecuación 1.1}$$

Teniendo en cuenta que la molécula adsorbida tiene a lo sumo dos grados de libertad en movimientos de traslación, y la libertad rotacional de la molécula adsorbida siempre es menor que las de la molécula en la fase fluida, el cambio de entropía de adsorción es necesariamente negativo ($\Delta S = \Delta S_{\text{ads}} - \Delta S_{\text{gas}}$), por lo que para que la energía libre de Gibbs sea negativa invariablemente la variación de entalpía debe ser negativa.

Entre los principales materiales adsorbentes estudiados para su aplicación en adsorción de dióxido de carbono se encuentran las zeolitas, los carbones activados, los óxidos metálicos y aminas inmovilizadas en soportes sólidos, que en secciones posteriores serán mencionados.

1.3.3. Equilibrio de adsorción.

Existen dos tipos básicos de procesos de adsorción, basados en equilibrio o bien en cinética de adsorción. El objetivo de este trabajo es fundamentalmente el desarrollo de materiales para la adsorción, con lo que en una primera estimación nos centraremos principalmente en adsorción basada en equilibrio. Para discutir posteriormente alguno de los resultados, introducimos algunas generalidades.

1.3.3.1. Tipos de isothermas de adsorción

1.3.3.1.1. Clasificación de isothermas de adsorción física [62]

La cantidad de gas adsorbida, n^a , por masa, m^s , depende de la presión de equilibrio, p , la temperatura, T , y la naturaleza del sistema gas-sólido. Para una temperatura determinada, un cierto gas adsorbido en un sólido particular a una temperatura constante, tenemos:

$$n^a/m^s = f(p)T \quad \text{Ecuación 1.2}$$

Y si el gas se encuentra por debajo de su temperatura crítica, podemos escribir:

$$n^a/m^s = f\left(\frac{p}{p_0}\right)T \quad \text{Ecuación 1.3}$$

Donde p_0 es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura T .

Las ecuaciones 1.2 y 1.3 representan la isoterma de adsorción la cual está relacionada tanto con la cantidad adsorbida por unidad de masa como con la presión de equilibrio (o presión relativa) a una temperatura dada.

Los datos experimentales recogidos para una isoterma de adsorción suelen darse gráficamente, y la mayoría de los materiales presentan isotermas que pueden asociarse a uno de los nueve tipos de isoterma de la clasificación IUPAC. Algunas veces se dan otras formas de isotermas que pueden explicarse como combinación de varias de las isotermas de la clasificación IUPAC. Los cinco tipos I, II, III, IV y V son similares a los que originariamente propusieron Brunauer, Deming, Deming y Teller [63], usualmente llamado BDDT o clasificación de Brunauer [64].

En la siguiente gráfica están los seis tipos de isotermas propuestos por la IUPAC en 1985 más los tipos Ib, IIb y IVb

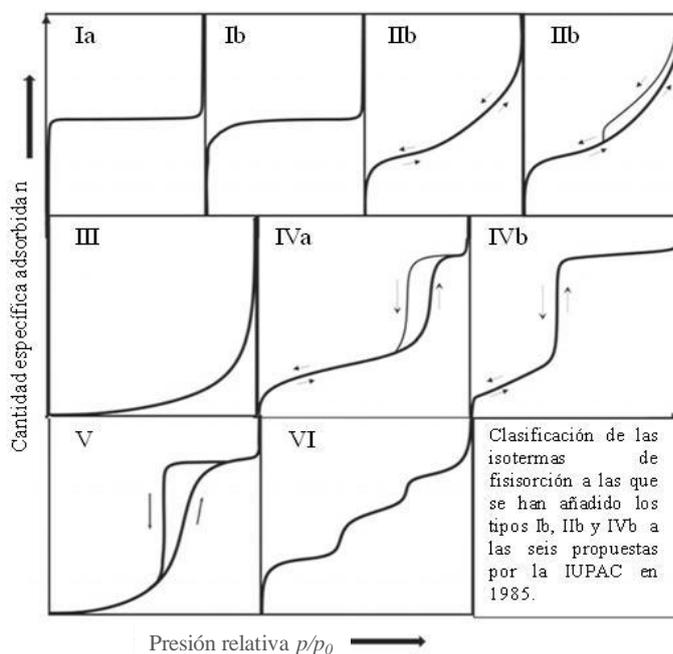


Figura 1.15. Clasificación de las isotermas de adsorción combinadas propuestas por la IUPAC [65,66].

Las isotermas de Tipo I (a) y I (b) son reversibles y cóncavas respecto al eje de la presión relativa (p/p_0). Crecen rápidamente a presiones relativas bajas y alcanzan

una meseta: la cantidad adsorbida por unidad de masa de sólido, n^a / m^s se aproxima a un valor límite, $p / p_0 \rightarrow 1$.

Son características de adsorbentes microporosos. Una disminución en el tamaño (anchura) del microporo conlleva un incremento en la energía de adsorción y una disminución en el valor de la presión relativa a la que se produce el llenado del microporo. El estrecho margen en la presión relativa a la que se alcanza la meseta es una indicación de una gama limitada de poros.

El tamaño y la aparición de una meseta casi horizontal indican una muy pequeña área de superficie externa. El tipo I(a) corresponde al llenado de microporos estrechos, mientras que el tipo I(b) indica la presencia de microporos más amplios. En todas las isothermas de tipo I, la adsorción limitante depende del volumen de microporos disponibles. Rouquerol y col. [62] recomendaron no usar el término de isoterma de Langmuir en el contexto de fisorción en sólidos microporosos.

Las isothermas de tipo II son también cóncavas a presiones relativas bajas y tras una zona casi lineal se vuelven convexas respecto al eje p/p_0 . Esta tipo se da en estructuras no-porosas o en adsorbentes macroporosos, que permiten que la adsorción multimolecular sin restricciones se produzca a un alto p/p_0 . Cuando la presión de equilibrio es igual a la presión de vapor de saturación, la capa adsorbida se convierte en un líquido a granel o sólido. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor se incrementa progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la rodilla de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección cuasi lineal de la isoterma) se ha completado la formación de la capa monomolecular (monocapa.) y empieza la formación de las capas multimoleculares (multicapas). La ordenada del punto B nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido con una capa monomolecular. (capacidad de monocapa). Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

Las isothermas de tipo III son convexas respecto al eje de la presión relativa (p/p_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isothermas.

Las isothermas tipo IV a bajas presiones se comportan como las del tipo II, siendo el rasgo distintivo de este tipo de isothermas su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. Como veremos más adelante la aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar. Las isothermas tipo IVa son mucho más comunes que las IVb, y la forma del ciclo de histéresis varía de un sistema a otro. Las isothermas tipo IVb son completamente reversibles y se dan en pocas estructuras mesoporos (como por ejemplo MCM 41).

Las isothermas de tipo V, al igual que las del tipo III, se dan cuando las interacciones adsorbente-adsorbato son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociado con el mecanismo de llenado y vaciado de poros. En la práctica es poco usual encontrarse este tipo de isothermas.

La isoterma tipo VI o isoterma escalonada es el tipo de isoterma menos común. Se asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

1.3.3.1.2. Clasificación ciclos de histéresis

La mayoría de las isothermas de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC (Figura 1.16). Las isothermas tipo H1, H2 y H3 se propusieron por primera vez por de Boer [66,67] como isothermas tipo A, E y B respectivamente. La H1 presenta un ciclo estrecho, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. En contraste, la tipo H2 se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un *plateau* pronunciado. Las tipo H3 y

H4 no presentan un *plateau* a presiones altas, por lo que a veces es dificultoso determinar la rama de desorción.

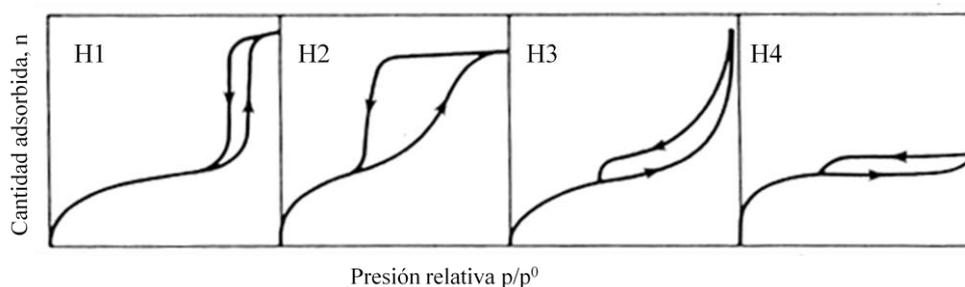


Figura 1.16. Tipos ciclos de histéresis. Clasificación IUPAC

Cada una de estas isothermas se asocia con una, o varias, estructuras porosas, por ejemplo la isoterma H1 se obtienen de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy estrechas, como por ejemplo los materiales MCM-41 (poros cilíndricos abiertos y cerrados) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. La mayoría de los óxidos inorgánicos (geles de sílice) producen la de tipo H2, que por cierto, es la más común.

Los lazos tipo H3 y H4 se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas (*slit-shaped*), como lo son las arcillas pilareadas. La tipo H4 también es característica de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos. La geometría y el tamaño de los poros afectan a la forma de la isoterma. Esto nos lleva a que, a grandes rasgos se puede clasificar a un material según la isoterma que se obtiene, y esto es justamente de lo que se trata la caracterización de materiales.

1.3.3.2. Modelos para describir el equilibrio de adsorción de gases puros

Ley de Henry.

Las moléculas adsorbidas sobre la superficie de un sólido pueden considerarse una fase distinta en sentido termodinámico. Las leyes termodinámicas rigen el equilibrio con el gas que lo envuelve. La adsorción física es un proceso exotérmico que se ve favorecido por las bajas temperaturas, al contrario que la desorción, que se favorece con el incremento de la temperatura. Cuando se trata de concentraciones lo suficientemente bajas, la relación de equilibrio tiende a una forma lineal (Ley de Henry):

$$q = K'P \text{ Ecuación 1.4}$$

Siendo q la concentración adsorbida, P la presión parcial del adsorbato y K' es la constante de proporcionalidad, también llamada constante de Henry. Esta constante de Henry es la constante de equilibrio de adsorción, y su dependencia con la temperatura se puede estimar a partir de la ecuación de Van't Hoff:

$$K' = K'_o e^{-\Delta H/RT} \text{ Ecuación 1.5}$$

Dónde $\Delta H = \Delta U - RT$, siendo ΔH la variación de entalpía en el proceso de adsorción. En un proceso exotérmico tanto ΔH como ΔU son negativas, por lo que la constante de Henry tiende a disminuir con la temperatura.

Existen diversos modelos para tratar de describir las isothermas de adsorción, tanto teóricos como empíricos.

La mayoría de las ecuaciones con un fundamento teórico, que representan al sistema real con diferentes grados de exactitud se basan en alguno de los siguientes modelos,

1.3.3.2.1. Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir, que tiene una base cinética, se basa en la suposición de que en el equilibrio las velocidades de adsorción y desorción son iguales, de manera que la cantidad adsorbida neta no varía. Supone que la adsorción tiene lugar sobre una superficie energéticamente homogénea y que no se produce interacción entre las moléculas del adsorbato.

La isoterma de Langmuir viene dada por la ecuación;

$$q = \frac{q_{max} KP}{1+KP} \text{ Ecuación 1.6.}$$

donde q es la cantidad adsorbida, q_{max} es la cantidad adsorbida en la saturación, P es la presión parcial del gas y K es la constante de adsorción que está relacionada con la constante de Henry y es función de la temperatura.

En la formulación original de la teoría de Langmuir, el límite de saturación coincide con el momento en el que todos los centros activos de la superficie del adsorbente están ocupados, por lo que este parámetro sería independiente de la temperatura. Realmente se observa una pequeña disminución del límite de saturación con la temperatura, de lo que se deduce que este parámetro está relacionado con el llenado de los microporos.

Como la adsorción es un proceso exotérmico, el parámetro K de la ecuación decrece con la temperatura, por lo que a mayores temperaturas las isothermas presentan una menor curvatura. La variación del parámetro K con la temperatura se muestra en la siguiente ecuación:

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \text{ Ecuación 1.7}$$

Donde K_0 es un factor preexponencial, R la constante de los gases, T la temperatura y ΔH la entalpía de adsorción.

Con el modelo de Langmuir es posible describir con exactitud el comportamiento de ciertos sistemas reales, aunque en muchos casos el comportamiento es parecido sin llegar a ser igual, por lo que su uso es frecuente. Además el modelo presenta ciertas ventajas, a bajas presiones se reduce a la ley de Henry mientras que a elevadas presiones predice una capacidad de adsorción finita.

Dualsite Langmuir

Aunque como se ha visto, el modelo de Langmuir se conecta con un modelo basado en un solo tipo de sitios de adsorción, otros autores [68] basándose en la ecuación de Langmuir propusieron un modelo teniendo en cuenta varios sitios de adsorción.

$$q = \sum \frac{q_{maxi} K_i P}{1 + K_i P} \text{ Ecuación 1.8}$$

La ecuación anterior descrita para cada sitio de adsorción i puede ajustarse con bastante precisión a los datos experimentales [69].

1.3.3.2. Isoterma de BET

Brunauer, Emmet y Teller propusieron la teoría BET en 1938 [70]. Se basaron en las mismas suposiciones que el modelo de Langmuir (1916): la superficie es energéticamente homogénea (la energía de adsorción no varía conforme avanza la adsorción en una misma capa), y no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas. También, según esta teoría, una vez alcanzado el equilibrio las velocidades de adsorción y desorción son iguales, por lo que es un modelo con base cinética [71]. La diferencia principal con el modelo de Langmuir, es que en el modelo BET se tiene en cuenta la adsorción en multicapa. La ecuación que representa el modelo de BET es:

$$\frac{q}{q_s} = \frac{b (p/p_s)}{(1-p/p_s)(1-p/p_s + b p/p_s)} \text{ Ecuación 1.9}$$

Siendo q la cantidad adsorbida, q_s la cantidad adsorbida correspondiente a la saturación, b es un parámetro del modelo, p la presión parcial del gas y p_s la presión de saturación del gas.

El modelo de BET se utiliza frecuentemente para la medida del área superficial mediante adsorción de nitrógeno a baja temperatura. Por ello es necesario identificar la formación de la monocapa, y conociendo la cantidad de nitrógeno adsorbido en ese momento y el tamaño de la molécula, se consigue estimar el área superficial del sólido poroso.

Además de estos modelos, existen otros como el modelo termodinámico de Gibbs y el teoría potencial de Polanyi. Brevemente mencionar que el primero se basa en la existencia de tres fases que se encuentran en equilibrio (gas, fase adsorbida y adsorbente) entre las que se distribuyen las moléculas del compuesto que se adsorbe [72]. A partir del modelo termodinámico de Gibbs se obtiene la teoría de la fase adsorbida (*Ideal Adsorbed Solution Theory*, IAST), la cual se emplea para la predicción del equilibrio de adsorción de mezclas.

La teoría potencial de Polanyi parte de la suposición de que existe un volumen de adsorción en el adsorbente sobre el que actúan las fuerzas de atracción del mismo, que define por medio de un potencial de adsorción [73]. Es especialmente útil para describir el equilibrio de adsorción de vapores condensables sobre adsorbentes microporosos.

En muchos casos los modelos teóricos no son capaces de describir con exactitud los datos experimentales, por lo que no son válidos para describir cuantitativamente los resultados, debido a la complejidad del adsorbente y a las interacciones adsorbente-adsorbato y adsorbato-adsorbato, variables que sobre todo afectan a la heterogeneidad energética del adsorbente. Para afrontar este problema se puede optar por dos enfoques diferentes:

- Utilizar modelos empíricos que permitan reproducir los datos experimentales con ecuaciones relativamente sencillas, pero sin un fundamento físico.
- Proponer un modelo que describa la heterogeneidad energética del adsorbente, cuyos parámetros se puedan estimar a partir de alguna propiedad del

adsorbente, como por ejemplo la distribución volumétrica de tamaños de poro. A partir de este modelo se deduce una ecuación para la isoterma de adsorción, que suele ser bastante compleja o no se puede resolver de manera explícita.

Los modelos empíricos presentes en la bibliografía son muy numerosos, pero Freundlich [73], SIPS [74,77] y Toth [75,76] destacan por su sencillez y capacidad a la hora de ajustar los datos experimentales.

1.3.3.2.3. Isotherma de Freundlich

La desarrolló el matemático, físico y astrónomo alemán Erwin Finlay Freundlich en 1926. Es conocida como la primera y mejor ecuación empírica.

$$q = Kp^{1/n} \text{ Ecuación 1.10}$$

Donde q es la cantidad adsorbida a una presión parcial p del gas. K y n son los parámetros de Freundlich, que pueden asociarse a la capacidad de adsorción y a la intensidad de adsorción (heterogeneidad de la superficie) respectivamente. Un valor por encima de 1 para $1/n$ muestra interacciones débiles adsorbente-adsorbato, y valores inferiores a 1 representan interacciones más fuertes.

1.3.3.2.4. Modelo Sips (Langmuir-Freundlich)

Fue propuesta por Robert Sips en 1948 [77]. Es una combinación de las isotermas de de Langmuir y Freundlich. Este modelo al igual que el de Freundlich no se reduce a la ley de Henry para el límite de presión cero [65]. La ecuación del modelo es:

$$q = \frac{q_{max}(KP)^b}{1+(KP)^b} \text{ Ecuación 1.11}$$

Donde K y b son constantes empíricas. El parámetro $b=1/n$ varía con el grado de heterogeneidad de la superficie del adsorbente. Cuando n es mayor que 1 se establece el fenómeno de cooperación positiva entre el adsorbente y el adsorbato, mientras que para un valor menor que 1, esta cooperación positiva no existe. Un valor igual a 1 asume un comportamiento tipo Langmuir [73].

La isoterma de Sips tiene la ventaja que se reduce a la isoterma de Freundlich a bajas presiones y aproxima la capacidad de la monocapa a altas presiones de forma similar a la isoterma de Langmuir.

1.3.3.2.5. Modelo de Toth

Otro modelo empírico es la ecuación de Toth (1971):

$$q = \frac{q_{\max} b_1 P}{[1 + (b_1 P)^n]^{1/n}} \quad \text{Ecuación 1.12}$$

Ecuación que contiene tres parámetros ajustables (q_{\max} , b_1 y n) y cumple para los límites requeridos tanto para $p \rightarrow 0$ como para $p \rightarrow \infty$. Aunque fue originariamente propuesta para adsorción en monocapa [79], la ecuación actualmente tiene una mayor aplicabilidad especialmente cuando es aplicada en isothermas de tipo I [68].

1.3.3.3. Modelos para describir el equilibrio de adsorción de mezclas de gases

La investigación académica se ha centrado básicamente en estudiar mecanismos de adsorción de gases puros, muchas aplicaciones industriales implican mezclas de gases y por tanto complejos fenómenos de co-adsorción. En el caso de que exista más de un adsorbato con afinidad hacia la superficie, se establece una competencia entre ellos por unirse al adsorbente. Aquí entran en juego tanto la afinidad de cada componente hacia el sólido como su concentración en la mezcla. Para describir el equilibrio en estos casos, se deben utilizar isothermas multicomponente. Estas

isotermas que describen estos sistemas se pueden clasificar en función de si tienen una base teórica como el modelo de Langmuir extendido [73] o la teoría de la disolución adsorbida ideal [80,81]; o si son de naturaleza empírica, como el modelo de Sips extendido [47] o el modelo de Toth extendido [82].

En este trabajo se ha empleado el modelo de Langmuir extendido para el proceso de adsorción de dióxido de carbono y metano, por lo que se realizará una descripción más detallada del modelo.

1.3.3.3.1. Modelo Langmuir extendido

En este modelo, los supuestos básicos de la teoría de Langmuir se aplican a cada componente, esto es, adsorción localizada en un conjunto de sitios idénticos, con la misma energía de adsorción para todas las moléculas de un gas determinado y con ninguna interacción entre las moléculas adsorbidas. Por tanto, es una generalización del modelo del Langmuir descrito para sistemas monocomponente

$$q_i = \frac{q_{e,i} k_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^N k_j P_j} \text{ Ecuación 1.13}$$

:

donde $q_{e,i}$ y k_i son los parámetros de las isotermas del componente puro y N es el número total de especies adsorbibles [73]. Esta ecuación tiene un fundamento teórico sólido y es válida para reproducir datos en algunos casos.

1.4. Adsorbentes

Los materiales del tipo zeolitas o carbones activos con elevadas superficies específicas son capaces de adsorber físicamente una importante cantidad de CO₂ a temperatura ambiente. Sin embargo, esta capacidad de adsorción disminuye rápidamente a medida que aumenta la temperatura, encontrándose además que la selectividad a CO₂ suele reducirse considerablemente en presencia de agua u otros gases (N₂, CH₄, etc).

1.4.1. Propiedades físicas y capacidades de captura de diferentes adsorbentes

Las propiedades físicas más importantes para caracterizar adsorbentes sólidos incluyen el área superficial BET (Brunauer-Emmet-Teller) y el volumen de poro (Tabla 1.2). Por lo general, el área BET varía entre 5 y 1300 m²/g y el volumen de poro entre 0,02 y 1,1 cm³/g. Grandes áreas superficiales y volúmenes de poro han sido durante mucho tiempo considerados como propiedades clave de los adsorbentes. Sin embargo, las propiedades químicas también son importantes. Así, por ejemplo, el zirconato de litio (Li₂ZrO₃) a pesar de su baja área superficial (5 m²/g) y volumen de poro (0,02 cm³/g) posee una alta capacidad de adsorción de CO₂ (0,29 g CO₂/g adsorbente).

En la Tabla 1.2 se presentan las capacidades de captura de CO₂ de diferentes adsorbentes sólidos. Los valores normales de capacidad de adsorción para adsorbentes sólidos convencionales son del orden de 100 mg CO₂/g adsorbente. Con el fin de alcanzar el objetivo de 150 mg CO₂/g adsorbente, se han desarrollado muchos trabajos para modificar estos adsorbentes con el fin de aumentar la capacidad de adsorción de CO₂, ya sea mediante aumento del área específica, de la afinidad por el CO₂ y/o desarrollando adsorbentes con capacidad de formar enlaces covalentes con el adsorbato [55,56,83,84].

Tabla 1.2. Propiedades físicas de algunos adsorbentes sólidos

Adsorbente	Densidad (Kg/m ³)	Área BET (m ² /g)	Volumen poro (cm ³ /g)	Referencias
Aminas terciarias (DBU)	.	369	1,1	[55]
SBA-15 aminada	.	200~230	0,72	[85]
Zeolita 13X	689	726	0,25	[43]
Zeolita/Carbón activo	500	620	0,19	[4]
Li ₂ ZrO ₃	-	5	0,02	[37]
Carbón activo	860	1300	0,6-0,8	[30][85]
Hidrotalcitas (HTlc)	440	271	0,55	[86]
Mg-Al-CO ₃ HTlc	-	184	0,31	[87]
Serpentina	2500	330	0,23	[88]
MOF	.	345~2833	-	[89]

Tabla 1.3. Capacidades de captura de CO₂ para algunos adsorbentes sólidos

Adsorbente	Capacidad (g CO ₂ /g)	Composición gas (%CO ₂ /%N ₂ /%He/%H ₂ O)	Referencias
SBA-15 ¹ aminada	0,07~0,18	10/0/88/2	[90]
SBA-HA ²	0,09	15/85 con flujo de agua 20 mL/min	[55]
Aminas terciarias	0,13	10/0/88/2	[83]
K-Li ₂ ZrO ₃ /Li ₂ ZrO ₃	0,22~0,29	10/90/0/0	[37]
MCM-41 ³	0,09	15/85 con 4% de O ₂	[91]
K-HTlc ⁴	0,44	15/75/0/10	[32]
Hidrotalcitas (HTlc)	0,04	11/89/0/0	[86]
Mg-Al-CO ₃ HTlc	0,02	20/80/0/0	[87]
Zeolita-13X	0,22	15/85/0/0	[43]
Zeolita/CA	0,22	15/85/0/0	[43]
Carbón Activo	0,18	17/79/0/0 con 4% de O ₂	[30]
Alúmina	0,03	100% CO ₂	[92]
MOF	1,47~1,5	-	[84][89]

¹SBA-15 se refiere una sílice mesoporosa (Santa Barbara);

²SBA-HA Aminosilica hiper-ramificada

³MCM-41 un tipo de sílice mesoporosa (*Mobil Crystalline of Materials*)

⁴K-HTlc HTlc modificada con potasio

Muchos adsorbentes no son efectivos en presencia de vapor de agua, condiciones que se presentan por ejemplo en los gases de combustión de las plantas de generación de energía. Son necesarios materiales capaces de adsorber elevadas cantidades de CO₂ incluso en condiciones húmedas.

1.4.2. Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos, con una estructura tridimensional formada por unidades tetraédricas TO₄ (T = Si, Al), que están unidas entre sí compartiendo los 4 átomos de oxígeno de los vértices del tetraedro, dando lugar a poros y cavidades uniformes de dimensiones moleculares. Se forman por reacción de rocas volcánicas, cenizas y agua.

La fórmula estructural de una zeolita, basada en la celda unidad, se puede representar como [86] $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] w H_2O$ donde n es la valencia de los cationes M no estructurales, mono o divalentes que se encuentran contenidos dentro de los canales y cavidades de las zeolitas para compensar la carga negativa que se genera cuando los átomos de Al (trivalente) sustituyen a los átomos de Si (tetraivalente) en la unidad tetraédrica TO₄.

La estructura de las zeolitas viene determinada por la organización espacial de sus unidades básicas, que se combinan formando anillos o unidades estructurales secundarias. Además estos anillos se unen formando celdas para determinar así la estructura completa de la zeolita.

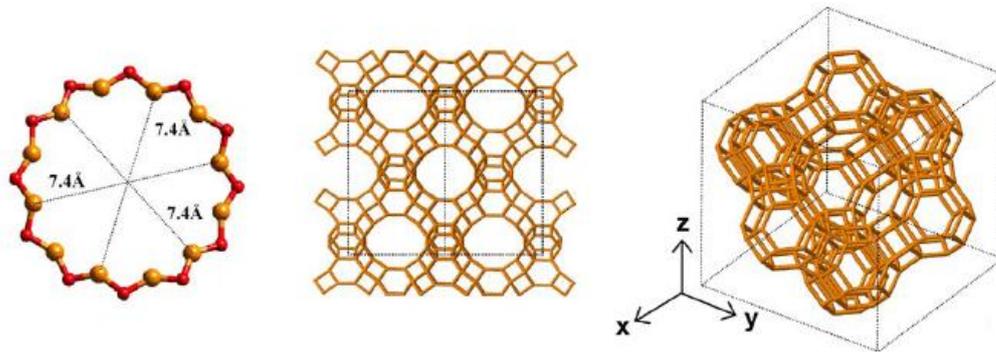


Figura 1.17. Estructura de la zeolita NaY.[93]

Algunas propiedades de las zeolitas como la composición química (relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ o naturaleza del catión de intercambio) y la estructura porosa afectan a la capacidad de adsorción de CO_2 .

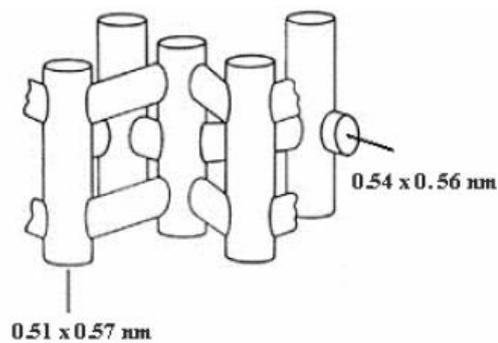


Figura 1.18. Sistema de canales de la zeolita ZSM – 5.

Las propiedades físicas y químicas de mayor interés de las zeolitas son:

- Gran estabilidad térmica.
- Existencia de canales y poros que les confieren unas características texturales peculiares.

- Tienen cinéticas de adsorción y desorción muy rápidas, alcanzando la capacidad de equilibrio en pocos minutos. Además, cuentan con buena capacidad de adsorción a bajas temperaturas y presiones elevadas y la adsorción de CO₂ es reversible.
- Propiedades catalíticas, debidas a la presencia de centros ácidos de tipo Brönsted y Lewis.
- Uso como tamices moleculares, muy relacionado con sus propiedades de adsorción.
- Posibilidad de intercambio iónico, lo que permite modificar las propiedades y adaptar el uso de la zeolita a aplicaciones muy variadas.

Todas estas propiedades determinan un elevado número de aplicaciones de estos materiales, destacando la utilización como acondicionador y fertilizante de suelos, ablandador de aguas, catálisis y refinado del petróleo, separación de gases y purificación del gas natural, producción de gasolina sintética a partir de metanol, control de la contaminación atmosférica y como catalizadores ultra selectivos, para fotocatalisis y electrocatalisis.

Se han utilizado diferentes tipos de zeolitas en varios procesos de adsorción como PSA [30, 31, 34, 36, 39,41-45,94], VSA [95-97] y TSA [54,98-101] con variación de la selectividad de CO₂ respecto otros gases como CH₄, CO y N₂. Por ejemplo, la selectividad CO₂/N₂ para zeolitas en PSA es ~48% mientras que en TSA y VSA es de ~90% y ~81% respectivamente [44,99,102]. Las altas selectividades de las zeolitas en TSA y VSA despierta el interés de los investigadores para este tipo de procesos, recibiendo mucha más atención que para su uso en PSA.

Entre los diferentes tipos de zeolitas, la zeolita 13X y la 5A tienen altas capacidad de captura de CO₂, debido en gran parte a su estructura porosa altamente y regular y su gran área superficial [100]

1.4.3. Carbón activado

Las estructuras carbonosas micro o mesoporosas de los carbones activos son ampliamente consideradas como uno de los más importantes tamices moleculares debido a sus buenas propiedades adsorptivas, resultantes de su potencialmente alta área superficial y gran volumen de poro.

La activación física o química de materia prima carbonosa amorfa como madera, turba o lignito, da lugar a un material carbonoso muy poroso (por encima de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ y de volumen de poro superior a $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$). El carbón activado [103,104] presenta algunas ventajas sobre otros materiales adsorbentes ya que tiene bajo coste y alta estabilidad térmica.

La superficie de los carbones es apolar, por lo que al actuar como adsorbente presenta carácter hidrófobo y organofílico, por ello son más estables al agua que las zeolitas. Con respecto a la regeneración, los carbones activados son fácilmente regenerables, permitiendo su uso en PSA (pressure swing adsorption). Cuentan con cinéticas de adsorción y desorción rápidas, similares a las zeolitas, pero peor capacidad de adsorción que éstas a temperaturas moderadas y bajas presiones. Estos materiales son interesantes para la eliminación de CO_2 solamente en condiciones de altas presiones y baja temperatura.

Las propiedades de adsorción de los carbones activados no solamente vienen definidas por la estructura porosa sino también por la química superficial. La presencia de heteroátomos en la superficie del carbón (oxígeno, nitrógeno, azufre...) permite modificar las propiedades de acidez ó basicidad del mismo.

1.4.4. MOFs (Metal Organic Frameworks)

Los materiales MOFs [105,106] son una nueva clase de sólidos porosos que está captando la atención de la comunidad científica recientemente. Destacan por su estructura cristalina de poros bien ordenados así como por la posibilidad de modificar

su funcionalidad química. Su diversidad y versatilidad los están convirtiendo en un nuevo referente a la hora de trabajar con la captura de gases.

Los MOFs constan de subunidades orgánicas conectadas a ligandos orgánicos que poseen grupos complejantes (carboxilatos, fosfonatos, compuestos que contienen nitrógeno...) mediante fuertes enlaces iónico-covalentes. Esto resulta en una red tridimensional donde están presentes tanto la parte orgánica como la inorgánica.

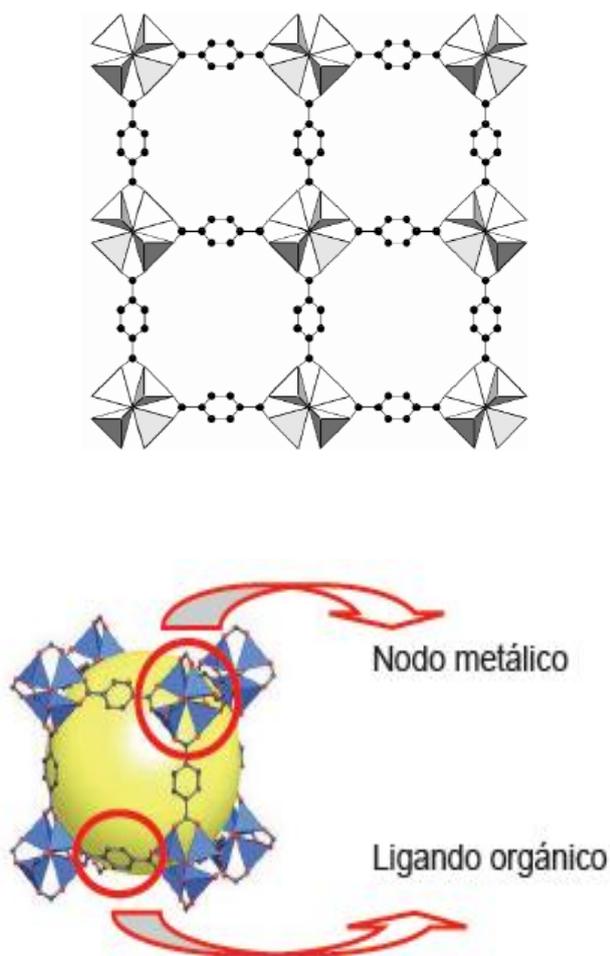


Figura 1.19. Estructura del material MOF-5. Figura adaptada [107].

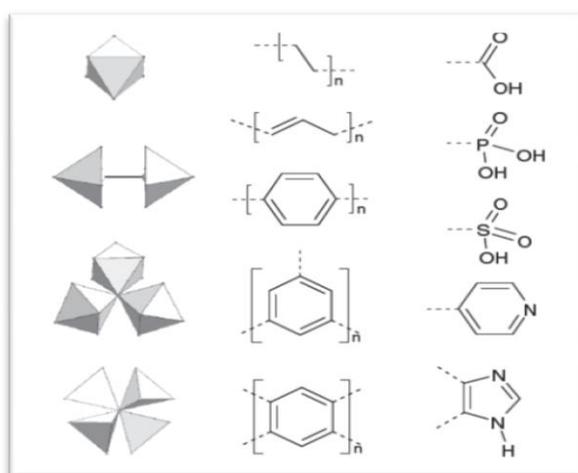


Figura 1.20. Típicas subunidades inorgánicas, ligandos orgánicos y funciones complejantes en MOFs.[106]

Debido a la diversidad existente en la química orgánica junto con la variedad de elementos metálicos de la tabla periódica, se sintetizan nuevos materiales MOFs periódicamente, con distintos tamaños de poro, formas y funcionalidades. En estos materiales, las cavidades se encuentran ocupadas por moléculas de disolvente o moléculas libres de ligando, que se pueden eliminar fácilmente mediante la aplicación de calor o vacío.

Las principales ventajas de los MOFs son su baja densidad (entre 0,2 y 1 g/cm^3), sus altas áreas superficiales BET y grandes volúmenes de poros (por encima de 2 cm^3/g). Por otra parte, la estabilidad térmica de los MOFs es menor que la de los sólidos porosos inorgánicos puros, y en presencia de agua o humedad ambiente la estructura pierde estabilidad, debido a que el agua es un ligando muy común de los metales de transición. La eliminación previa del agua no es rentable.

Estos materiales se consideran una buena alternativa a zeolitas y adsorbentes basados en carbón. Los materiales metal orgánicos tienen capacidades de adsorción muy altas a bajas temperaturas y presiones elevadas. La saturación ocurre a presiones

mayores que para el caso de zeolitas, aspecto interesante para el almacenamiento de CO₂ contenido en las corrientes de gas a altas presiones. Además, la regeneración es posible con condiciones suaves, una clara ventaja con respecto a los otros adsorbentes físicos.

1.4.5 Adsorbentes Químicos

La búsqueda de adsorbentes de elevada afinidad con el CO₂, con gran capacidad de adsorción a temperaturas relativamente altas, y fácilmente regenerables ha ocupado muchas de las investigaciones sobre la captura de CO₂. Se ha estudiado el proceso de quimisorción sobre óxidos básicos e hidrotalcitas, materiales que presentan una elevada selectividad hacia el CO₂ a elevadas temperaturas de operación pero si el proceso de adsorción se desarrolla a baja temperatura pierden mucha capacidad de adsorción.

1.4.5.1 Óxidos metálicos

La naturaleza ácida del dióxido de carbono favorece su adsorción en los sitios básicos de algunos óxidos metálicos (Na₂O, K₂O, CaO, MgO, etc), especialmente en aquellos con baja razón carga/radio.

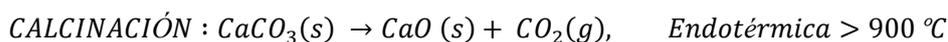
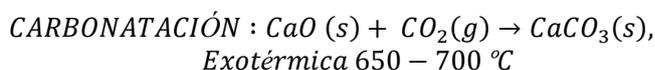
En el caso de los óxidos de metales alcalinotérreos, un mol del óxido puede adsorber químicamente un mol de CO₂, según la estequiometría, para formar el carbonato del metal:



En la naturaleza el calcio se encuentra en forma de carbonatos como caliza y dolomita, que al tratarse a altas temperaturas liberan CO₂ y generan óxidos de calcio.



De esta forma, los óxidos de calcio resultan ser buenos adsorbentes de CO₂. De esta forma, el siguiente par de reacciones se consideran una técnica efectiva para la eliminación de CO₂ in situ en muchas aplicaciones que requieren temperaturas relativamente altas.



La capacidad de adsorción teórica es muy alta, en torno a 17,8 mmol CO₂/g CaO pero tras la regeneración se produce una pérdida de la capacidad de adsorción (25 % de la inicial) con los ciclos por bloqueo de poros y sinterización. Estos materiales son ventajosos si se comparan con otros adsorbentes, por su bajo coste y amplia disponibilidad.

En comparación con los minerales alcalinotérreos, los materiales de metales alcalinos generalmente dan menor capacidad de adsorción y requieren mayor energía para la carbonatación y calcinación. Sin embargo, un tipo de óxido basado en litio (Li₂ZrO₃) resulta un adsorbente prometedor a altas temperaturas (400-800°C) debido a su estabilidad térmica, a su elevada capacidad de captura (más de 4,5 mmol/g) y buena estabilidad tras varios ciclos de regeneración. Además, tiene alta selectividad por el CO₂ y baja afinidad hacia el N₂[108].

1.4.6. Hidrotalcitas

La hidrotalcita, [Mg₆Al₂(OH)₁₆](CO₃)·4H₂O, pertenece a una clase de compuestos llamados arcillas aniónicas, o bien cuando son sintéticos, se les llama hidróxidos dobles laminares [108]. La estructura de la hidrotalcita es similar a la de la

brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo.

Estos octaedros, al compartir sus aristas, forman láminas bidimensionales. Cuando algunos cationes Mg^{2+} se reemplazan por Al^{3+} , se forma la hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere carga residual positiva. Para compensar esta carga positiva se requiere de un anión que generalmente reside en la zona interlaminar, junto con moléculas de agua. El anión interlaminar puede ser intercambiado por muchos otros en medio acuoso u orgánico.

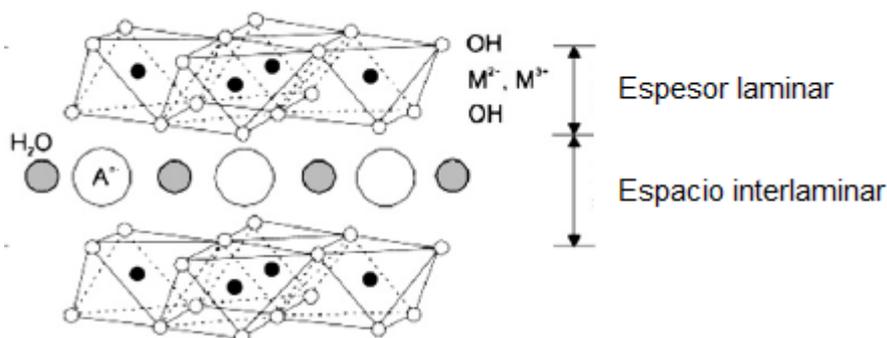


Figura 1.21 Estructura esquemática de compuestos tipo hidrotalcita [108]

Los compuestos tipo hidrotalcita se han usado como catalizadores, adsorbentes, soportes catalíticos, en intercambio iónico... La aplicación a la adsorción de CO_2 se ha estudiado recientemente por su estable intercambio aniónico, buen comportamiento adsorbente, alta movilidad de aniones y moléculas de agua resultante de elevadas áreas superficiales y estabilidad de su estructura.

La capacidad de adsorción de CO_2 en estos adsorbentes depende en gran parte de la cantidad de aniones y cationes divalentes y trivalentes.

1.4.7. Materiales mesoestructurados silíceos

Los materiales mesoestructurados silíceos merecen una mención especial en relación a la captura de CO₂. Su adsorción en estos materiales puede ser tanto física como química, dependiendo de las condiciones de la síntesis y de su funcionalización con moléculas orgánicas que se incorporan en sus paredes porosas.

Esta tesis doctoral se va a centrar en la síntesis y funcionalización de materiales silíceos del tipo SBA-15 y se evaluará su uso como adsorbentes selectivos de dióxido de carbono.

La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) clasifica los sólidos porosos según los tamaños de poro que predominen en el material, así se distinguen tres tipos de materiales:

Microporosos – con diámetros de poro inferiores a 2,0 nm, y “ultra-microporosos” para tamaños inferiores a 0,7 nm

Mesoporosos – con tamaños de poro comprendidos entre 2,0 y 50,0 nm

Macroporosos – con tamaños de poro mayores de 50,0 nm.

Los materiales mesoporosos [109,110] se caracterizan por tener una elevada superficie específica y una estrecha distribución de tamaño de poro, que resulta en un sistema ordenado de mesoporos de simetría definida. Estos materiales tienen aplicaciones en catálisis, emisión controlada de medicamentos, biosensores, adsorción y separación por membranas.

El desarrollo de los materiales mesoestructurados se inició durante la última década del siglo XX, tras la obtención de los materiales silíceos FSM [111] y más tarde los investigadores de Mobil Corporation descubrieron la familia de silicatos y aluminosilicatos mesoporosos denominados M41S [112]. Se distinguen tres mesofases diferentes, laminar (MCM-50), hexagonal (MCM-41) y cúbica (MCM-48).



Figura 1.22 Diagrama de los materiales M41S.

En oposición a las zeolitas, las paredes de sus poros no son cristalinas, sino que están constituidas por sílice que no tiene orden a nivel atómico, por lo que el orden de estos materiales se encuentra relacionado con la disposición de los poros, es decir, tienen un ordenamiento mesoscópico.

Posee ordenamiento hexagonal de canales uniformes muy regulares pero con tamaños de poro mayores que los de materiales cristalinos como las zeolitas. El MCM-41 ha sido investigado ampliamente debido a que otros miembros de su familia son térmicamente inestables o son difíciles de obtener.

En 1998, una importante investigación sintetizó otro tipo de materiales con una disposición hexagonal de poros, denominados Santa Barbara Amorphous nº 15 (SBA-15) [113] con mayores tamaños de poro, desde 4,6 hasta 30 nm. Esto fue un avance en el desarrollo de materiales mesoporosos, no sólo por sus mayores tamaños de poro, sino también por la resistencia química, mecánica y térmica en comparación con otros tipos de sílice mesoporosa hexagonal como el MCM-41.

La síntesis de estos sólidos mesoporosos ordenados (Figura 1.23) se lleva a cabo mediante interacciones de diferente naturaleza en medio acuoso entre una fase inorgánica (precursor silíceo) y otra orgánica (surfactante, que actúa como agente director de la estructura).

Los agentes tensoactivos o surfactantes son los encargados de moldear la estructura porosa interna del material, ya que forman agregados micelares en

disolución. El precursor silíceo una vez hidrolizado, condensa y polimeriza alrededor de dichos agregado. La última etapa de la síntesis consiste en la eliminación del surfactante mediante tratamiento térmico o extracción, para obtener el sólido mesoestructurado.

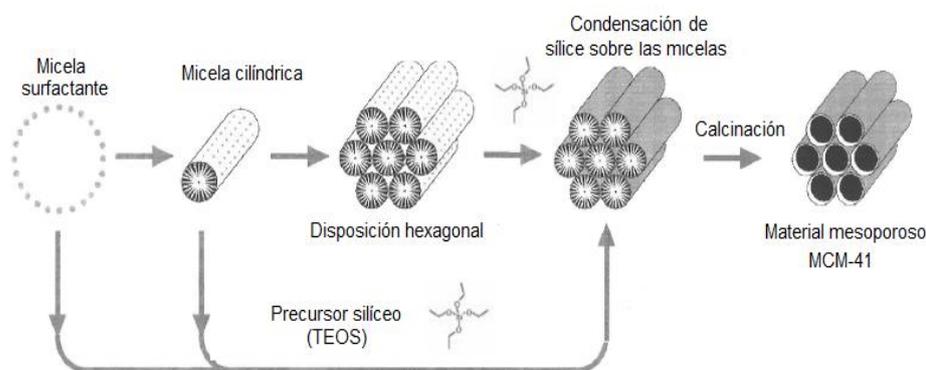


Figura 1.23. Síntesis de materiales mesoporosos.[114]

1.4.7.1 Tipos de surfactantes

Los surfactantes juegan un papel clave en el tipo de estructura obtenida. Son moléculas bifuncionales, anfifílicas, es decir, presentan una parte hidrófila y otra hidrófoba, generalmente debido a la existencia de un grupo polar hidrófilo (cabeza) unido a una cadena hidrocarbonada, hidrófoba (cola), aunque hay varias disposiciones posibles. Debido a esta naturaleza, los surfactantes pueden asociarse en ordenamientos supramoleculares. Por ejemplo, el bromuro de cetiltrimetilamonio ($C_{16}TMABr$) en agua formaría micelas que tienen aproximadamente 90 moléculas. En la micela, la cabeza hidrófila forma la cara externa y las colas hidrófobas se dirigen hacia el centro. Esta disposición minimiza la interacción desfavorable entre las colas con el agua pero introduce una interacción competitiva desfavorable, la repulsión entre las cabezas cargadas. El balance entre estos factores competitivos determina la relativa estabilidad

de las micelas. Los principales tipos de surfactantes empleados en la síntesis de materiales mesoporosos se pueden clasificar en alguno de estos grupos:

- Aniónicos: compuestos por una cadena alifática hidrófoba (cola) mientras que la cabeza polar consiste en un grupo con carga negativa como sulfatos ($C_nH_{2n+1}OSO_3$, $n= 12, 14, 16, 18$), fosfatos $C_{12}H_{25}OPO_3H_2$; $C_{14}H_{29}OPO_3K$) o ácidos carboxílicos ($C_{17}H_{35}COOH$ y $C_{14}H_{29}COOH$)
- Catiónicos: el grupo polar de la cabeza (hidrófilo) posee carga positiva (generalmente un grupo alquilamonio como $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NX$, $n=6, 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22$ y $X= OH/Cl, OH, Cl, Br, HSO_4$, y $C_nH_{2n+1}(C_2H_5)_3N$, $n= 12, 14, 16, 18$) mientras que la cola hidrófoba está formada por una cadena.
- Germinales: Son un tipo específico de los surfactantes catiónicos, poseen una cabeza polar compuesta por dos grupos catiónicos y un espaciador que los une. La cola hidrófoba formada por dos cadenas hidrocarbonadas terminales, que parten de cada uno de los grupos catiónicos.
- No iónicos: las moléculas que conforman este tipo de surfactantes no son iónicas, ni ionizables en condiciones normales. La cabeza hidrófila está compuesta por aminas primarias ($C_nH_{2n+1}NH_2$), cadenas de poli(óxidos de oxietileno), octaetilen glicol monodecil éter ($C_{12}EO_8$) y octaetilen glicol monohexadecil éter ($C_{16}EO_8$) y la cola puede estar formada por una cadena hidrocarbonada alifática, alquilaromática o por polióxido de propileno. Este tipo de surfactante se emplea por ejemplo, en la síntesis de la SBA-15 [113,115].
- Neutros: La cola esta también constituida por una cadena hidrocarbonada larga. Por su parte, la cabeza polar consiste en un grupo amino (protonado o no en función de las condiciones de la síntesis). Estos surfactantes se usan como agentes directores de

estructura de los materiales tipo HMS. Se consigue una variación en el tamaño de las micelas mediante el empleo de surfactantes con diferentes longitudes de la cadena hidrocarbonada [116].

La estructura de un material mesoestructurado es resultado de combinación de efectos estéricos y fuerzas de repulsión en el surfactante de origen. En medios líquidos, la presencia de compuestos de alta anisotropía (tensoactivos) lleva a la formación de agregados micelares de tamaño nanométrico. Las estructuras micelares formadas son una agrupación de moléculas anfífilas de surfactante unidas por fuerzas de van der Waals, puentes de hidrógeno, electrostáticas,.. En medios donde una de las partes es insoluble, estos surfactantes tienden a la agregación debido a su naturaleza anfífila. Por lo tanto, al disolver los surfactantes en un medio acuoso, éstos se reagrupan formando diferentes estructuras micelares de manera que las partes hidrófobas queden protegidas del medio polar exterior. Son necesarias una temperatura superior a la temperatura mínima a la que los surfactantes forman micelas, conocida como temperatura de Kraft [117] y una concentración de surfactante que supere la denominada concentración micelar crítica (cmc) en un disolvente.

Al conocerse la disposición micelar de los surfactantes en la disolución, surgió una nueva técnica para aumentar el diámetro de poro de los materiales sintetizados. En lugar de emplear moléculas orgánicas cada vez mayores, se comenzaron a utilizar moléculas hidrófobas, ya que se disuelven en la zona interna de la micela y actúan como agentes expansores o de hinchamiento confiriendo un mayor volumen a la micela formada.

1.4.7.2. Formación de los materiales mesoestructurados

A partir de la publicación de la síntesis del material mesoestructurado MCM-41 se propusieron varios mecanismos de formación de las estructuras mesoscópicas [118]. En todos esos mecanismos se consideran los surfactantes como agentes directores de la estructura que agrupan y organizan las especies inorgánicas. Las

principales discrepancias entre ellos se refieren a la extensión de la reacción de condensación, la estructura de las especies híbridas surfactante-precursor inorgánico y, por consiguiente, la naturaleza de las interacciones entre ambos grupos de moléculas en la interfase [119].

El grupo de Beck desarrolló una primera hipótesis del mecanismo de formación de los materiales de la familia M41S, descubiertos por ellos mismos, conocida como Mecanismo del Cristal Líquido [112,120]. Según este mecanismo, se proponen dos rutas principales de reacción, en la primera de ellos la fase de cristal está intacta antes de la adición de las especies inorgánicas (ruta 1). Esta ruta fue desestimada al comprobarse que no se observaba la formación de la fase hexagonal de cristal líquido [121] antes de la adición del precursor silíceo. En la segunda ruta propuesta, se desestimó la formación de la fase de cristal líquido y se consideró que la adición del precursor provocaba el ordenamiento de las micelas de tensioactivo revestidas de especies inorgánicas (ruta 2), por lo que las interacciones de carácter electrostático entre el surfactante y el precursor inorgánico resultaban determinantes [122,123]. La razón para estos dos caminos diferentes viene dada por los cambios en las propiedades del tensioactivo, dependiendo de la concentración del mismo en el agua y la presencia de otros iones. Además, la temperatura, los aditivos y contraiones presentes y la fuerza iónica del medio, tendrían una influencia en la síntesis.

Por lo tanto, en este segundo mecanismo el papel de la sílice es relevante en la agregación y reordenamiento de las micelas. La síntesis de un soporte mesoestructurado tipo MCM-41 está, por tanto, regida tanto por el surfactante como por las especies inorgánicas presentes en la disolución, siendo determinantes las interacciones existentes entre ambos.

Steel y colaboradores [124] propusieron un modelo de capa arrugada. El modelo afirma que las mesofases hexagonales del tensioactivo están presentes y que el precursor inorgánico se disuelve en la región acuosa alrededor de los ordenamientos del tensioactivo. Estas láminas de especies inorgánicas y las fases hexagonales del surfactante originan después la mesofase hexagonal sílice-tensioactivo al arrugar las láminas de silicato.

Por su parte, Chen y colaboradores [125] discutieron un modelo basándose en estudios de DRX, RMN de ^{14}N y ^{29}Si . Proponen que aumentando la concentración de tensoactivo se provoca el propio ensamblaje de los tubos de tensoactivo. Las micelas ordenadas al azar interaccionan con las especies inorgánicas para formar tubos de sílice dispuestos alrededor de la superficie externa de las micelas. Las especies espontáneamente forman el orden a larga distancia indicativo del MCM-41.

Más tarde, Stucky y col. [126] desarrollaron un modelo más general, donde proponen una nucleación cooperativa entre las especies orgánicas e inorgánicas para formar estructuras tridimensionales. El mecanismo puede dividirse en tres etapas:

1. Formación de enlaces entre los oligómeros inorgánicos y las especies iónicas orgánicas de tensoactivo.
2. Polimerización de las especies inorgánicas en la región interfacial.
3. Intercambio de densidad de carga entre el tensoactivo y el silicato.

Según este modelo, las propiedades del sistema están determinadas por la interacción entre los pares iónicos órgano-inorgánico formados, y no es necesario un ordenamiento previo de tipo micelar.

En resumen, se han propuesto modificaciones y ampliaciones de estos mecanismos, pero aun ninguna da una respuesta definitiva que resuelva la discusión sobre el mecanismo de formación de las estructuras silíceas. En todos los casos, se mantiene la idea de la cooperación entre las especies orgánicas y silíceas para dar lugar al material final. Los principales tipos de interacciones entre los surfactantes y las especies inorgánicas se presentan a continuación.

1.4.7.3. Interacción entre surfactante y precursor.

La formación de un material a partir de surfactantes iónicos está determinada principalmente por interacciones electrostáticas. Se han identificado diferentes rutas de síntesis: S^+I , S^+I^+ , S^+XI^+ y S^-MI^+ . En el caso más simple, las cargas del surfactante (S) y de las especies inorgánicas (I) son contrarias en las condiciones de síntesis. De esta manera, encontramos las rutas directas de síntesis: S^+I y S^-I^+ [127,128]. Por ej,

para la ruta S^+T , se elige un tensoactivo catiónico y el pH se ajusta para que los precursores inorgánicos estén negativamente cargados (pH 9-14)

En caso de que el surfactante y la especie inorgánica tengan la misma carga, es necesario el empleo de contraiones para que estas se compensen, dando lugar a las otras dos rutas de síntesis, $S^+X^-T^+$ y S^-M^+T . El primero de estos mecanismos tiene lugar en condiciones ácidas en presencia de aniones halógenos ($X^-=Cl^-, Br^-$). En esta ruta la síntesis se realiza a pH por debajo del punto isoelectrico de la sílice (pH ~2). Por su parte, la ruta S^-M^+T es característica de medios básicos en presencia de cationes alcalinos ($M^+=Na^+, K^+$).

Otras síntesis parten de surfactantes no iónicos, por los que las principales interacciones entre los tensoactivos y las especies inorgánicas son enlaces de hidrógeno. De esta manera surgen las rutas neutras S^0T^0 [116] y N^0T^0 [129] y $S^0(X^-T^+)$, abreviada como $S^0(XI)^0$ [130]. En el caso de la ruta S^0T^0 la reacción se lleva a pH casi neutro, lo que significa que los iones silicato están parcialmente cargados, pero la amina es neutra.

Las rutas S^0T^0 y N^0T^0 , que emplean surfactante neutro y no iónico, respectivamente, son de especial importancia en esta tesis, ya que dan lugar a los soportes mesoestructurados tipo SBA-15, fundamentales en el desarrollo de este trabajo.

1.4.7.4. Material mesoestructurado tipo SBA-15

En 1998 llevó a cabo la síntesis de una familia de materiales mesoestructurados utilizando surfactantes no iónicos tipo copolímero tribloque por el grupo de Stucky (Santa Bárbara, California, Estados Unidos). Entre ellos destaca el material denominado SBA-15, con tamaño de poro uniforme. Se obtiene a partir del surfactante llamado Pluronic (P-123), formado por tres fragmentos de óxido de etileno y de óxido de propileno ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) [113,115].

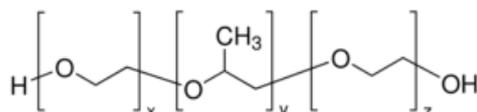


Figura 1.24. Formula lineal Plurónico (P-123)

Este material silíceo presenta una estructura porosa hexagonal (P6mm, Figura 1.25) con espaciados interplanares (d_{100}) inusualmente grandes, de 7,45 a 32 nm. Sus tamaños de poro pueden variar entre 4 y 30 nm y su volumen de poro alcanza valores de hasta 2,5 cm³/g. Su síntesis puede llevarse a cabo a bajas temperaturas (35-80°C) y se da en condiciones ácidas, obteniéndose espesores de pared uniformes del orden de (3 a 7 nm)[115] y un tamaño de poro variable en función del copolímero tribloque empleado, así como la adición de codisolventes orgánicos.

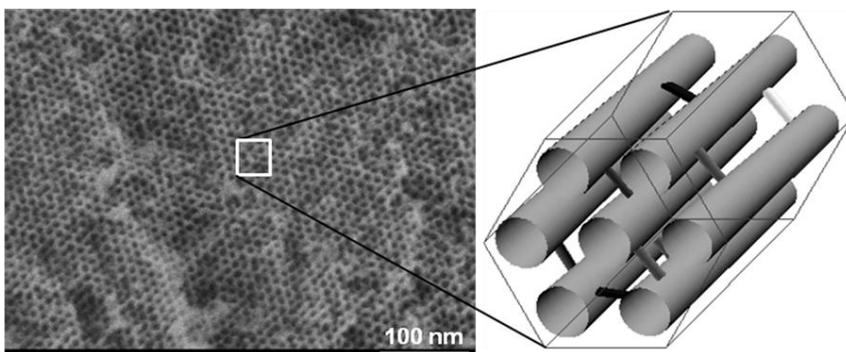


Figura 1.25. Sílice mesoporosa, SBA-15. Izquierda: Imagen FESEM alta resolución. Derecha: Representación estructura. Imagen tomada del Dr. Freddy Kleitz, Chemistry Department, Laval University, Quebec (Canadá) [131]

Las estructuras del MCM-41 y la SBA-15 son muy similares, poseen igual mesoestructura hexagonal 2D con canales unidireccionales, pero la SBA-15 tiene poros grandes y paredes más gruesas que la MCM-41, lo que le confiere una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica. Además, Otra la SBA presenta una enorme cantidad de microporos [132] que conectan los canales mesoporosos entre sí. El origen de estos microporos se basa en el carácter hidrofílico de las cadenas de óxido de etileno, que

quedan atrapadas entre las paredes silíceas durante la etapa de condensación y que al eliminar el surfactante generan una microporosidad adicional, lo que fue señalado por primera vez por Stucky [132] y confirmado posteriormente por otros grupos de investigación [133-137].

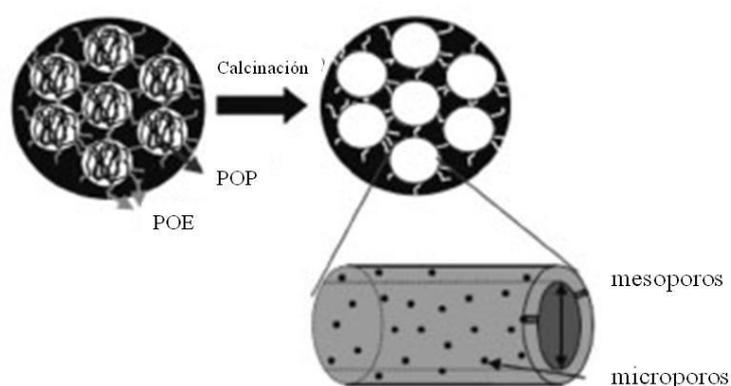


Figura 1.26. Formación de microporos tras calcinación en las paredes de estructuras silíceas mesoporosas

Debido a que la difusión molecular a través de la estructura de la SBA-15 se ve impedida en algunas ocasiones debido a la longitud de sus canales se han empleado agentes expansores o de hinchamiento en la síntesis de la SBA-15, con el fin de agrandar el tamaño de las micelas formadas y obtener materiales SBA-15 de poro expandido.

Con este objetivo, comenzaron a usarse alcanos [138,139]. Con ellos se obtuvieron SBA de mayor tamaño de poro y del espacio interplanar (1 0 0) a medida que se disminuía la longitud de la cadena del alcano empleado en una serie de C10 a C5 [140]. Al no poder emplear en fase líquida alcanos más ligeros, se estudió la posibilidad de emplear hidrocarburos aromáticos, sin embargo, al ser mucho más solubles que los alcanos lineales fue necesario reducir su solubilidad. La solubilidad de los compuestos aromáticos disminuye a medida que aumenta el número y la longitud de los sustituyentes en el anillo bencénico [138,139].

En el caso de la SBA-15 se han empleado tanto el 1,3,5-trimetilbenceno [113,115] como el 1,3,5-triisopropilbenceno [141]. El grupo de investigación de Kruk, en la Universidad de Nueva York, ha sintetizado satisfactoriamente SBA-15 de gran tamaño de poro variando la relación entre tensoactivo, fuente de sílice y agente de hinchamiento, empleando también una sal para favorecer la disolución de este último. Así mismo, se han empleado diversas temperaturas de hidrólisis para la mezcla. De esta manera, obtuvieron una serie de materiales con diámetro de poro de hasta 34 nm [142].

En resumen, se están realizando modificaciones de las condiciones de síntesis de la estructura de la SBA-15, obteniéndose diferentes mesoestructuras (en forma de fibras [143], esferas [144], nanovarillas [145] y plaquetas finas [146]). El tamaño de los poros puede modularse mediante la elección del surfactante adecuado, la adición de moléculas orgánicas voluminosas como hidrocarburos o alquilderivados del benceno (los cuales se introducen dentro de la micela que genera el surfactante [146,147]), o bien mediante tratamiento post-síntesis. De igual manera, dependiendo de la composición de partida, los materiales tendrán distintas propiedades químicas.

Así mismo, trabajos previos han establecido que la presencia de especies fluoruro en la síntesis de SBA-15 modifica la morfología de la estructura, produciéndose un acortamiento del tamaño de los canales, lo que puede minimizar los problemas de difusión que puede presentar la SBA-15. La adición de fluoruro va modificando de forma progresiva la estructura en forma de panal de abeja de la SBA-15 dando lugar a una estructura de naturaleza mesocelular cuando se añaden especies fluoruro [147].

Para utilizar esos materiales mesoporosos como adsorbentes de CO₂ es necesario funcionalizar su superficie con grupos amino, que son los responsables de la captura, ya que por sí solos no presentan especies activas para posibilitar esta aplicación. De esta forma, las moléculas ácidas de dióxido de carbono interactúan con los grupos superficiales básicos, teniendo lugar la formación de especies de carbamato amónico en condiciones anhidras y de especies de bicarbonato de amonio en presencia de agua.

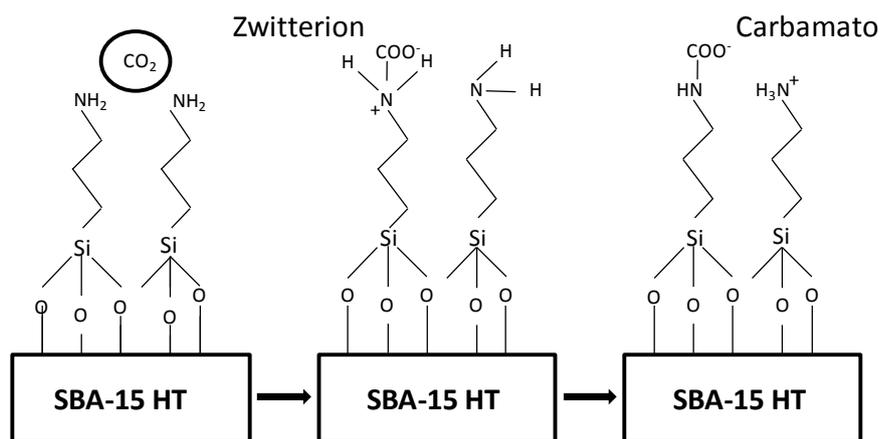


Figura 1.27 Formación de carbamato a partir del ión dipolar.

La funcionalización o introducción de grupos orgánicos a la superficie de la sílice mesoporosa, al interior de las paredes o a los canales permite:

- Modelar las propiedades superficiales como acidez, basicidad, hidrofilia e hidrofobia.
- Alterar la reactividad de la superficie.
- Proteger la superficie de ataque químico.
- Modificar las propiedades internas, estabilizando los materiales con respecto a la hidrólisis al mismo tiempo.

Los materiales mesoestructurados son soportes interesantes de grupos funcionales orgánicos ya que poseen grandes áreas específicas, poros grandes y uniformes y una distribución estrecha de tamaños de poro. En la parte silíceica reside la estabilidad mecánica y térmica, mientras que los grupos incorporados tienen la función de controlar las propiedades interfaciales e internas del material, como la flexibilidad y propiedades ópticas.

Los materiales mesoporosos funcionalizados superficialmente reciben gran interés debido a su gran potencial en aplicaciones como adsorción, catálisis, cromatografía, nanotecnología o extracción de iones metálicos.

1.4.7.5. Incorporación de grupos amino en materiales mesoestructurados

Existen multitud de artículos en bibliografía que describen los métodos de funcionalización en materiales mesoporosos [148-155].

Los métodos más utilizados para la inmovilización de grupos amino en soportes mesoestructurados son [109,110]:

- a) Síntesis directa o co-condensación. Este método fue descrito por dos grupos independientes en 1996 [156,157]. En esta técnica se produce la condensación conjunta de las especies precursoras de silicio y de los compuestos organosilanos que incorporan en su estructura la funcionalidad deseada. La principal ventaja de este método es que no se necesitan tratamientos posteriores y que la distribución de los grupos de los grupos orgánicos es más homogénea a lo largo de la superficie de los poros.
- b) Sililación o Anclaje. Este método permite modificar químicamente la superficie del material mediante la reacción de compuestos organosilanos (aminados en este caso) con los grupos silanol (Si-OH) que permanecen en la pared del material silíceo tras su síntesis. Bajo condiciones de reflujo se forman enlaces covalentes de los grupos funcionales sobre la superficie del material. La estructura original del soporte mesoporoso generalmente se conserva tras el anclaje (sólo una reducción en el volumen de poro y en la intensidad de los picos de difracción de rayos X) de modo que las moléculas de adsorbato pueden acceder fácilmente a la mayoría de los grupos incorporados. Esta técnica permite trabajar con materiales calcinados e introducir grandes cantidades de compuesto orgánico.

La calcinación del surfactante da lugar a una condensación entre los grupos silanoles, reduciéndose el número de puntos de anclaje de manera proporcional a la temperatura empleada, como se ha comprobado de manera teórica [158] y experimental [159,160]. Debido a esto, en ocasiones se lleva a cabo una rehidratación del soporte con agua en ebullición [161] o bien se realiza una extracción del surfactante con disolventes. Entre los disolventes comunmente empleados encontramos etanol, peróxido de hidrógeno, ácido sulfúrico o perclorato amónico. El etanol fue usado como alternativa a la calcinación para extraer el tensioactivo en las primeras publicaciones de SBA-15 [113,115]. Una ventaja de con este método es que el surfactante no se descompone y puede ser recuperado y reutilizado para síntesis, aunque presenta el inconveniente que puede dejar residuos de surfactante en los microporos [162,163] y se necesitan grandes volúmenes de etanol [164]. El peróxido de hidrógeno [165] es otro agente oxidante que ha sido usado para la extracción de surfactantes. Este metodo proporciona productos con meosporos ligeramente mayores, mayor volumen de microporo y mayor área específica. Además usando peróxido de hidrógeno la densidad de los grupos silanoles en la superficie de las silices mejora respecto al método de calcinación. El ácido sulfúrico ha sido usado para extraer tensioactivo controlando la eliminación del mismo en diferentes partes del material. El ácido sulfurico es selectivo en la oxidación del polímero y sólo descompone las cadenas de óxido de propileno [166,167]. Por último, el perclorato amónico mezclado con ácido nítrico también ha sido usado para la extracción selectiva de surfactantes [168].

El anclaje se puede emplear con diferentes objetivos: aumentar la hidrofobicidad de la superficie del soporte (empleando cadenas alquílicas o grupos fenilo), introducir grupos funcionales reactivos [169] que posteriormente reaccionen con otras moléculas de interés, y por último funcionalizar las superficies internas y externas [170].

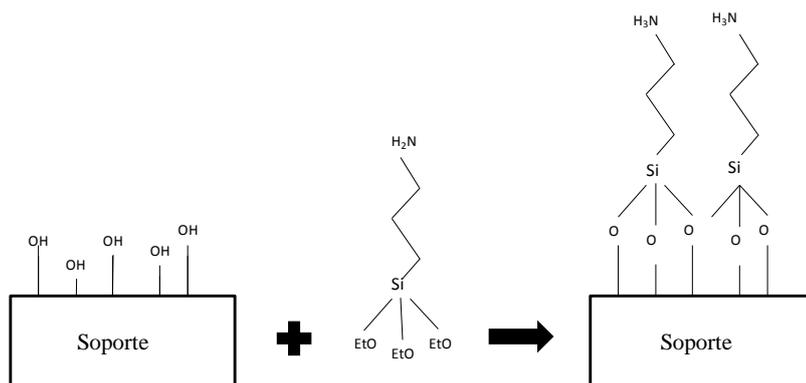


Figura 1.28 Funcionalización del soporte mediante anclaje.

- c) Impregnación. Esta técnica consiste en la unión física, por fuerzas de *van der Waals* entre las moléculas orgánicas introducidas y las paredes silíceas del soporte empleado, y no mediante enlaces químicos como en los métodos anteriores. La impregnación puede llevarse a cabo mediante el método de humedad incipiente, en el cual el volumen de especies orgánicas coincide con el volumen de los poros; o bien impregnación con exceso de disolución. Las moléculas quedan retenidas, por tanto, por interacciones débiles con la superficie porosa, por lo que es preferible emplear compuestos estables y con temperaturas de ebullición lo suficientemente altas para evitar que se volatilicen del soporte en las condiciones de trabajo.

En este trabajo, los soportes mesoporosos anclados o impregnados tienen grupos amino con el objetivo de la adsorción de CO_2 . Los grupos amino han centrado gran interés en la funcionalización orgánica por su alta reactividad y selectividad hacia el CO_2 y otros gases ácidos. El mecanismo de esta reacción fue propuesto por M. Caplow y col. en 1968 [171] y reintroducido Danckwerts en 1979 [172], que describieron la reacción entre el dióxido de carbono y los grupos amino (primarios y secundarios) a través de la formación de una sal anfótera inestable (zwitterion) seguido por la desprotonación de la base. Se define el mecanismo de reacción en dos etapas:

1. Ataque nucleófilico del grupo amino al carbono del CO₂ y formación del zwitterion intermedio (R₁R₂NH⁺COO⁻):



2. Aceptación del protón por una base. En condiciones anhídridas, esta función la realiza un grupo amino (primario o secundario) adyacente dando lugar a la formación del carbamato (R₁R₂NCOO⁻):



De acuerdo con los estudios de Blauwhoff y col. (1984) [173] cualquier base presente puede contribuir a la desprotonación del zwitterion, de lo cual se deduce que la máxima relación CO₂/N teóricamente alcanzable es 0,5 en condiciones anhídridas (una molécula de CO₂ por cada dos grupos aminos) y de 1,0 en presencia de agua (ya que el agua actuaría como base aceptando un protón). Si fuese el agua quién aceptase el protón, el mecanismo sería ligeramente diferente, no dándose la formación del carbamato sino a través de la producción de bicarbonato (a) (o carbonato (b) en función del pH):



Ecuación 1.18

En presencia de agua, también puede darse la formación de carbamato como se describe en las ecuaciones (1) y (2). Además, cinéticamente la formación del carbamato está favorecida frente a la del bicarbonato [174].

Aunque la reactividad entre el CO₂ y las aminas ha sido descrita para la absorción de CO₂ sobre aminas en disolución (acuosa habitualmente), se puede considerar que el mecanismo existente para la adsorción del CO₂ sobre aminas incorporadas sobre materiales sólidos es similar [175-177].

Como se mencionó antes, las principales técnicas de funcionalización orgánica son la co-condensación, anclaje e impregnación. Para la co-condensación y anclaje se requiere compuestos organosilanos, necesarios para la formación de enlaces con los grupos silanoles de las paredes silíceas. Los más usados habitualmente son el aminopropil-trimetoxisilano (AP) [178,179] (con una amina), etilendiaminopropil-trimetoxisilano [180](dos aminas) y dietilentriaminopropil-trimetoxisilano [181,182] (tres aminas).

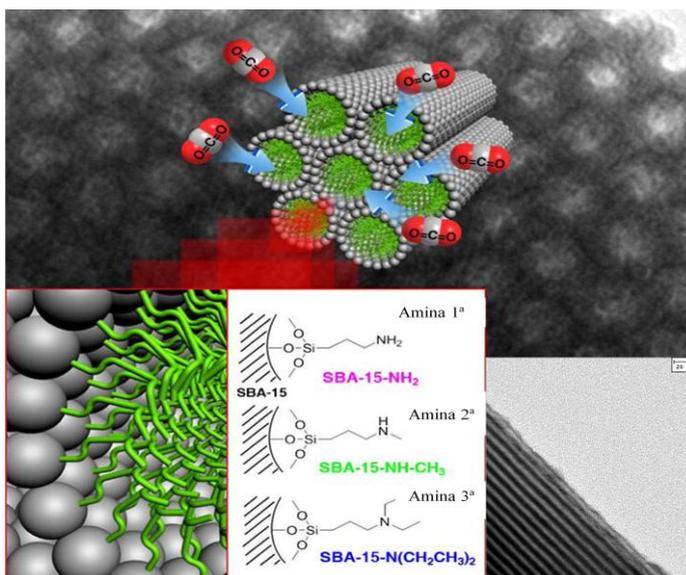


Figura 1.29 Figura adaptada [183]

En cuanto a la impregnación, los compuestos usados más comunes son la polietilenimina (PEI) y la tetraetilenpentamina (TEPA). Al igual que ocurre con las alcanolaminas, la presencia de numerosos grupos amino confiere a esta molécula una gran capacidad de retención de CO_2 .

Por último, recientemente el grupo de G. Calleja [184-186] ha publicado una novedosa técnica de funcionalización, que combina las previamente mencionadas técnicas de anclaje e impregnación, la doble funcionalización. A través de esta técnica,

que combina el anclaje de moléculas como el aminopropilmetoxisilano o el dietileno-triamina trimetoxisilano con la posterior impregnación de polietilenoimina o tetraetilenpentamina han conseguido materiales con altas cargas de grupos amino y mayores capacidades de adsorción de CO₂, por lo que esta doble funcionalización permite que los grupos amino incorporados interaccionen con mayor facilidad con el CO₂.

1.5. Referencias

- [1] S. Arrhenius. *Philos Magazine*, 41 (1896) 237-276.
- [2] T.C. Chamberlin. *J. Geolog.*, 7 (1899) 545-584, 667-685, 751-787.
- [3] G.N. Plass. *Amerc. Scientist*, 98 (2010) 58-67.
- [4] C.D. Keeling, *Geochim. & Cosmochim. Acta*, 13 (1958) 322-334.
- [5] C.D. Keeling, R.B. Bacastow, A.E. Bainbridge, *TELLUS*, 28 (1976) 538-551.
- [6] CMCC 2005, *Cuidar el clima. Guía de la Convención Marco sobre el Cambio Climático y el Protocolo de Kyoto*.
- [7] Dr. Pieter Tans, NOAA/ESRL (www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/) and Dr. Ralph Keeling, Scripps Institution of Oceanography (scrippsco2.ucsd.edu/).
- [8] www.grida.no
- [9] WWF España 2013 *Informe de emisiones de Gases de Efecto invernadero en España 1990-2012*
- [10] www.ecodes.org
- [11] B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer, *Informe Especial del IPCC, La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono*, 2005.
- [12] IEA 2010, *Energy Technology Perspectives 2010*.
- [13] IEA 2010, *Technology Roadmap - Carbon capture and storage*.
- [14] IEA 2011, *Technology Roadmap - Carbon Capture and Storage in Industrial Applications*.
- [15] D. M. D'Alessandro, B. Smit, J. R. Long. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 6058 – 6082.
- [16] P. Folger. *Carbon Capture: A Technology Assessment*, 2010, 10-20 & 26-44.
- [17] E. Sada, H. Kumazawa, M.A. Butt. *Can J. Chem. Eng.*, 54 (1976) 421-424.
- [18] H. Hikita, S. Asai, S. Katsu. *AIChE J.*, 25 (1979) 793-800.
- [19] S. Bishnoi, G. T. Rochelle. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002) 604-612.
- [20] S. Bishnoi, G. T. Rochelle. *Chem. Eng. Sci.*, 55 (2000) 5531-5543.
- [21] J. Xiao, C. W. Li, M. H. Li. *Chem. Eng. Sci.*, 55 (2000) 161-175.
- [22] C.H. Liao and M.H. Li. *Chem. Eng. Sci.*, 57 (2002) 4569-4582.
- [23] S.A. Freeman, J. Davis, G.T. Rochelle. *Int. J. Greenh. Gas Con.*, 4 (2010) 119-124.
- [24] V. Ermatchkov, A.P.S. Kamps, G. Maurer. *J. Chem. Eng. Data.*, 51 (2006) 1788-1796.
- [25] R. Dugas, G.T. Rochelle. *Energy Procedia*, 1 (2009) 1163-1169.
- [26] T. Nguyen, M- Hilliard, G.T. Rochelle. *Int. J. Greenh. Gas Con.*, 4 (2010) 707-715.
- [27] K.P. Resnik. *Int. J. Environ. Technol. Manage*, 4 (2004) 89-104.
- [28] R.S. Haszeldine. *Science*, 325 (2009) 1647-1651.
- [29] P. Atkins. *Physical Chemistry*, 6th edn. Freeman 1998.
- [30] B.K. Na, K.K. Koo, H.M. Eum, H. Lee, H.K. Song. *Korean J. Chem. Eng.*, 26 (2004) 220-227.
- [31] D. Ko, R. Siriwardane, L.T. Biegler. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 8084-8094.
- [32] S. P. Reynolds, A.D. Ebner, J. A. Ritter. *Adsorption*, 11 (2005) 531-536.

- [33] M.T. Ho, G.W. Allinson, D.E. Wiley. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008) 4883-4890.
- [34] J.H. Park, J.N. Kim, S.H. Cho, J.D. Kim, R.T. Yang. *Chem. Eng. Sci.*, 53 (1998) 3951-3963.
- [35] S.P. Reynolds, A.D. Ebner, J.A. Ritter. *Environ. Prog.*, 25 (2006) 334-342.
- [36] K.T. Chue, J.N. Kim, Y.J. Yoo, S.H. Cho, R.T. Yang. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 591-598.
- [37] E. Ochoa-Fernández, M. Ronning, X.F. Yu, T. Grande, D. Chen. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008) 434-442.
- [38] E.S. Kikkinides, R.T. Yang. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (1994) 2881-2881.
- [39] D. Diagne, M. Goto, T. Hirose. *Energy Conv. Manage* 36 (1995) 431-434.
- [40] S. P. Reynolds, A. Mehrotra, A.D. Ebner, J.A. Ritter. *Adsorption*, 14 (2008) 399-413.
- [41] J. H. Park, H.T. Beum, J.N. Kim, S.H. Cho. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002) 4122-4131.
- [42] W.K. Choi, T.I. Kwon, Y.K. Yeo, H. Lee, H.K. Song, B.K. Na. *Korean J. Chem. Eng.*, 20 (2003) 617-623.
- [43] D. Ko, R. Siriwardane, L.T. Biegler. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003) 339-348.
- [44] V.G. Gomes, K.W.K. Yee. *Sep. Purif. Technol.*, 28 (2002) 161-171.
- [45] D. Chang, J. Min, K. Moon, Y.K. Park, J.K. Jeon, S.K. Ihm. *Chem. Eng. Sci.*, 59 (2004) 2715-2725.
- [46] X.W. Liu, L. Zhou, X. Fu, Y. Sun, W. Su, Y.P. Zhou. *Chem. Eng. Sci.*, 62 (2007) 1101-1110.
- [47] D.M. Ruthven, S. Farooq, K.S. Knaebel. *Pressure Swing Adsorption*; VCH Publishers: New York, 1994.
- [48] P.W.F. Riemer, I.C. Webster, W.G. Ormerod, H. Audus. *Fuel.*, 73 (1994) 1151-1158.
- [49] C.W. Skarstrom. U.S. Patent 2,944,627 1960 to Esso Research and Engineering Company.
- [50] C.W. Skarstrom. Heatless fractionation of gases over solid sorbents. In *Recent Developments in Separation Science*. (N.N. Li, ed). Vol. 2. CRC Press, Cleveland.
- [51] Z. Yong, V. Mata, A.E. Rodrigues. *Sep. Purif. Technol.*, 26 (2002) 195-205.
- [52] M.L. Gray, Y. Soong, K.J. Champagne, J. Baltrus, R.W. Stevens, P. Toochinda. *Sep. Purif. Technol.*, 35 (2004) 31-36.
- [53] A. Chakma. *Energy Conv. Manage.*, 38 (1997) S51-S56.
- [54] N. Konduru, P. Lindner, N.M. Assaf-Anad. *AIChE J.*, 53 (2007) 3137-3143.
- [55] J.C. Hicks, J.H. Drese, D.J. Fauth, M.L. Gray, G.G. Qi, C.W. Jones. *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 2902-2903.
- [56] Y. Seo, S.H. Jo, H.J. Ryu, D.H. Bae, C.K. Ryu, C.K. Yi. *Korean J. Chem. Eng.*, 24 (2007) 457-460.
- [57] Y. Seo, S.H. Jo, C.K. Ryu, C.K. Yi. *Chemosphere.*, 69 (2007) 712-718.
- [58] M. Petrovska, D. Tondeur, G. Grevillot, J. Granger, M. Mitrovic. *Sep. Sci. Technol.*, 26 (1991) 425-444.

- [59] T. D. Burchell, R.R. Judkins, M.R. Rogers, A. M. Williams. *Carbon*. 35 (1997) 1279-1294.
- [60] S. Saisset, G. Grevillot, A.S. Lamine. Adsorption of Volatile Organic Compounds on Carbonaceous Adsorbent and Desorption by direct Joule Effect. *Recent Progress in Genie des Procédés*, No 68. Proceedings of the 2nd European Congress of Chemical Engineering, Montpellier, France 389-396..
- [61] P.D. Sullivan. 2003. Organic vapor recovery using activated carbon fiber cloth and electrothermal desorption. Ph. D. Thesis University of Illinois at Urbana.
- [62] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.W.S. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin. *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*. 2nd Ed. Elsevier. 2014.
- [63] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1723-1732.
- [64] S. Brunauer. *The Adsorption of Gases and Vapours*. Oxford University Press, Oxford.
- [65] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.W.S. Sing. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press. Pp 51-92. 1999.
- [66] K.W.S. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. *Pure App.Chem.*, 57 (1985) 603-619.
- [67] J.H. de Boer. *The Structure and Properties of Porous Materials*. D.H. Everett, F.S. Stone (Eds.), Butterworths, Londres, p. 68. 1958
- [68] W. Rudzinski, D.H. Everett. *Academic Press*, London. 1992.
- [69] P. Chowdhury, S. Mekala, F. Dreisbach, S. Gumma. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 152 (2012) 246-252..
- [70] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
- [71] D.D. Do. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press, Singapur. 1998.
- [72] D.M. Ruthven. *Principles of adsorption and adsorption process*. John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [73] R.T. Yang. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, New Jersey, 2003.
- [74] S. Pakseresht, M. Kazemeini, M.M. Akbarnejad. *Sep. Purif. Technol.*, 28 (2002) 53-60.
- [75] C. Garnier, G. Fingueneisel, T. Zimmy, Z. Pokryszka, S. Lafortune, P.D.C. Defóssez, E.C. Gaucher. *Int. J. Coal Geol.*, 87 (2011) 80-86.
- [76] J. Tóth. *Adv Colloid Interfac.*, 55 (1995) 1-239.
- [77] R. Sips. *J. Chem. Phys.*, 16 (1948) 490-495.
- [78] K.Y. Foo, B.H. Hameed. *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2-10.
- [79] J. Toth. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 35 (1962) 416.
- [80] J. Chen, L.S. Loo, K. Wang. *J. Chem. Eng. Data.*, 56 (2011) 1209-1212.
- [81] A.L. Myers, J.M. Prausnitz. *AlChE J.*, 11 (1965) 121-127
- [82] P.F. Lito, A.S. Santiago, S.P. Cardoso, B.R. Figuereido, C.M. Silva. *J. Membrane Sci.*, 367 (2011) 21-32

- [83] M.L. Gray, K.J. Champagne, D. Fauth, J. P. Baltrus, H. Pennline. *Int. J. Greenh. Gas Con.*, 2 (2008) 3-8.
- [84] K.S. Walton, A.R. Millward, D. Dubbeldam, H. Frost, J.J. Low, O.M. Yagui. *J. Am Chem Soc.*, 130 (2008) 406-407.
- [85] K. Miura, H. Nakagawa, H. Okamoto. *Carbon*, 38 (2000) 119-125.
- [86] Z. Yong, V. Mata, A.E. Rodriguez. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 204-209
- [87] N.D. Hutson, S.A. Speakman, A.E. Payzant. *Chem. Mater.*, 16 (2004) 4135-4143
- [88] M.M. Maroto-Valer, D.J. Fauth, M.E. Kuchta, Y Zhang, J.M. Andresen. *Fuel Process Technol.*, 86 (2005) 1627-1645
- [89] A.R. Millward, O.M. Yagui. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 17998-17999.
- [90] M.L. Gray, Y Soong, K.J. Champagne, H. Pennline, J.P. Baltrus, R.W. Stevens. *Fuel Process Technol.*, 86 (2005) 1449-1455.
- [91] X.C. Xu, C.S. Song, B.G. Miller, A.W. Scaroni. *Fuel Process Technol.*, 86 (2005) 1457-1472.
- [92] Z. Yong, V. Mata, A. E. Rodriguez. *J. Chem. Eng. Data*, 45 (2000) 1093-1095.
- [93] W. Shao, L. Zhang, L. Li, R. L. Lee. *Adsorption*, 15 (2009) 497-505.
- [94] J.S. Lee, J.H. Kim, J.T. Kim, J.K. Suh, J.M. Lee, C.H. Lee. *J. Chem. Eng. Data*, 47 (2002) 1237-1242
- [95] G. Li, P. Xiao, P. Webley, J. Zhang, R. Singh, M. Marshall. *Adsorption.*, 14 (2008) 415-422.
- [96] J. Zhang, P.A. Webley. *Environ. Sci. Technol.*, 42 (2008) 563-569
- [97] J. Zhang, P.A. Webley, P. Xiao. *Energy Conv. Manage.*, 49 (2008) 346-356.
- [98] J. Merel, M. Clause, F. Meunier. *Ind. Eng Chem Res.*, 47 (2008) 209-215.
- [99] N. Shigemoto, T. Yanagihara, S. Sugiyama, H. Hayashi. *Energ Fuel.*, 20 (2006) 721-726.
- [100] P.D. Jadhav, R.V. Chatti, R.B. Biniwale, N.K. Labhsetwar, S. Devotta, S.S. Rayalu. *Energ. Fuel.*, 21 (2007) 3555-3559.
- [101] K.S. Walton, M.D. LeVan. *Sep. Sci. Technol.*, 41 (2006) 485-500.
- [102] A. L. Chafee, G.P. Knowles, Z. Liang, J. Zhany, P. Xiao, P.A. Webley. *Int. J. Greenh. Gas Control.*, 1 (2007) 11-18.
- [103] J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso. *Bol. Grupo Español Carbón*. 24 (2012) 2-6.
- [104] S. Sircar, T. C. Golden, M. B. Rao. *Carbon*. 34 (1996) 1-12.
- [105] T. Devic, C. Serre. *Ordered Porous Solids*, 4 (2009) 77-99.
- [106] S. Horike, S. Kitagawa, *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage 1* (2011) 3-21.
- [107] H. Li, M. Eddaouidi, M. O'Keeffe, O.M. Yagui. *Nature.*, 402 (1999) 276-279.
- [108] S. Kwon, M. Fan, H. F.M. DaCosta, A. G. Russell, K. A. Berchtold, M. K. Dubey. *Coal Gasification and Its Applications*, 10 (2011) 293-339.
- [109] Z. A. Alothman. *Materials*, 5 (2012) 2874-2902.
- [110] E. Sanz-Pérez, A. Arencibia, R. Sanz, G. Calleja. *Materiales Porosos en Adsorción y Catálisis*, 3 (2012) 6-16.
- [111] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 988-992.

- [112] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowick, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard. *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834-10843.
- [113] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrikson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *Science*, 279 (1998) 548-552.
- [114] C. T. Kresge, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 148 (2004) 53-72.
- [115] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024-6036.
- [116] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia. *Science*, 267 (1995) 865-867.
- [117] C.A. Miller, P. Neogi, M. Dekker. *Surfactant Sciences Series Vol. 17*. Marcel Dekker Inc. 1985
- [118] J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong. *Angew. Chem.-Int. Edit.* 38 (1999) 56-77.
- [119] G.J.A.A. Soler-Illia, C. Sánchez, B. Lebeau, J. Patarin. *Chem. Rev.*, 102 (2002) 4093-4138.
- [120] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck. *Nature*, 359 (1992) 710-712.
- [121] C.Y. Chen, S.L. Burkett, H.X. Li, M.E. Davis. *Microporous Mater.*, 2 (1993) 27-34.
- [122] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.K. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky. *Chem. Mat.*, 6 (1994) 1176-1191.
- [123] J.C. Vartuli, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, A.S. Chu, S.B. McCullen, I.D. Johnson, E.W. Sheppard. *Chem. Mat.*, 6 (1994) 2070-2077.
- [124] A. Steel, S. W. Carr, M. W. Anderson. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 157 (1994).
- [125] C. Y. Chen, S.L. Burkett, H.X. Li, M. E. Davis. *Microporous Mat.*, (1993) 27.
- [126] G.D. Stucky, A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. I. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 240 (1994) 187.
- [127] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schüth, G.D. Stucky. *Nature*, 368 (1994) 317-321
- [128] M. Fröba, F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell. *Angew. Chem.-Int. Edit.* 45 (2006) 3216-3251.
- [129] S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia. *Science*, 269 (1995) 1242-1244.
- [130] A.C. Voegtlin, F. Ruch, J.L. Guth, J. Patarin, L. Huve. *Microporous Mater.*, 9 (1997) 95-105.
- [131] <http://nano.uib.no/abstracts/kleitz.html>
- [132] W.W. Lukens, P. Schmidt-Winkel, D. Zhao, J. Feng, G.D. Stucky. *Langmuir*, 15 (1999) 5403-5409.
- [133] M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo. *Chem. Mat.*, 12 (2000) 1961-1968.
- [134] K. Miyazawa y S. Inagaki. *Chem. Commun.*, (2000), 2121-2122
- [135] M. Imperor-Clerc, P. Davidson y A. Davidson. *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 11925-11933

- [136] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo y F. Fajula. *Langmuir*, 17 (2001) 8328-8335
- [137] P. I. Ravikovitch y A. V. Neimark. *J. Phys. Chem. B.*, 105 (2001) 6817-6823.
- [138] R. Nagarajan, M. Barry, E. Ruckenstein. *Langmuir*, 2 (1986) 210-215.
- [139] R. Nagarajan. *Colloid Surf. B-Biointerfaces*, 16 (1999) 55-72.
- [140] J. Sun, H. Zhang, D. Ma, Y. Chen, X. Bao, A. Klein-Hoffmann, N. Pfänder, D. S. Su. *Chem. Commun.*, 42 (2005) 5343-5345.
- [141] B. Li, S. Inagaki, C. Miyazaki, H. Takahashi. *Chem. Res. Chin. Univ.*, 18 (2002) 200-205.
- [142] L. Cao, T. Man, M. Kruk. *Chem. Mater.*, 21 (2009) 1144-1153.
- [143] J. Wang, J. Zhang, B. Y. Asoo, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 13966-13967.
- [144] C. Boissière, A. Larbot, A. van der Lee, P. J. Kooyman, E. Prouzet, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 2902-2913.
- [145] X. Ji, K. T. Lee, M. Monjauze, L. F. Nazar, *Chem. Commun.* 0 (2008) 4288-4290.
- [146] H. Zhang, J. Sun, D. Ma, X. Bao, A. Klein-Hoffmann, G. Weinberg, D. Su, R. Schlögl, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 7440-7441.
- [147] H. Zhang, J. Sun, D. Ma, G. Weinberg, D. S. Su, X. Bao. *J. Phys. Chem. B.*, 110 (2006) 25908-25915.
- [148] F. Y. Chang, K. J. Chao, H. H. Cheng, C. S. Tan. *Sep. Pur. Technol.*, 70 (2009) 87-95.
- [149] Y. Li, N. Sun, L. Li, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, Y. Sun, W. Huang. *Materials*, 6 (2013) 981-999.
- [150] T. Yokoi, Y. Kubota, T. Tatsumi, *Appl. Catal., A. General.* 421-422 (2012) 14-37.
- [151] N. Rahmat, A. Z. Abdullah, A. R. Mohamed, *Am. J. Appl. Sci.*, 7 (12) (2010) 1579-1586.
- [152] V. Zelenák, M. Badanicová, D. Halamová, J. Cejka, A. Zúkal, N. Murafa, G. Goerigk, *Chem. Eng. J.*, 144 (2008) 336-342.
- [153] A. S. M. Chong, X. S. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 12650-12657.
- [154] N. Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 154 (2004) 2995-3002.
- [155] R. Sanz, G. Calleja, A. Arencibia, E. Sanz-Pérez. *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2010) 5323-5328.
- [156] S.L. Burkett, S.D. Sims, S. Mann. *Chem. Commun.*, 11 (1996) 1367-1368.
- [157] D.J. Macquarrie. *Chem. Commun.*, 16 (1996) 1961-1962.
- [158] A.L. Chaffee. *Fuel Process. Technol.*, 86 (2005) 1473-1486.
- [159] V. Ya Davidov, A.V. Kiselev, L.T. Zhuravlev. *Trans. Faraday Soc.*, 60 (1964) 2254-2264.
- [160] L.T. Zhuravlev. *Langmuir*, 3 (1987) 316-318.
- [161] J. Liu, X. Feng, G.E. Fryxell, L.Q. Wang, A.Y. Kim, M. Gong. *Adv. Mater.*, 10 (1998) 161-165.

- [162] B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu, D. Zhao. *Chem. Comm.*, (2002) 1186-1187.
- [163] Y.K. Bae, O.H. Han. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 106 (2007) 304-307.
- [164] R. van Grieken, G. Calleja, G.D. Stucky, J.A. Melero, R.A. García, J. Iglesias. *Langmuir*, 19 (2003) 3966-3973.
- [165] L. M. Yang, Y.J. Wang, G.S. Luo, Y.Y. Dai. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 81 (2005) 107-114.
- [166] C. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schuth. *Chem. Mater.*, 15 (2003) 3739-3741.
- [167] C. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schuth. *Chem. Mater.*, 16 (2004) 2918-2925.
- [168] H. Cai, D. Zhao. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 118 (2009) 513-517..
- [169] A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schrodin. *Adv. Mater.*, 12 (2000) 1403-1419.
- [170] D.S. Shephard, W. Zhou, T. Maschmeyer, J.M. Matters, C.L. Roper, S. Parsons, B.F.G. Johnson, M.J. Duer. *Angew. Chem.-Int. Edit.* 37 (1998) 2719-2723.
- [171] M. Caplow. *J. Am. Chem. Soc.*, 24 (1968) 6795-6803.
- [172] P.V. Danckwerts. *Chem. Eng. Sci.*, 34 (1979) 443-446.
- [173] P.M.M. Blauwhoff, G.F. Versteeg, W.P.M. Swaaij. *Chem. Eng. Sci.*, 39 (1984) 207-225.
- [174] P.D. Vaidya, E.Y. Kenig. *Chem. Eng. Technol.*, 30 (2007) 1467-1474.
- [175] O. Leal, C. Bolívar, G. Sepúlveda, G. Molleja, G. Martínez, L. Esparragoza. Carbon dioxide adsorbent and method for producing the adsorbent. Patente de EE.UU. 2.087.597 (1992).
- [176] O. Leal, C. Bolívar, C. Ovalles, J.J. García, Y. Espidel. *Inorg. Chim. Acta*, 240 (1995) 183-189
- [177] A.C.C. Chang, S.S.C. Chuang, M. Gray, Y. Soong. *Energ. Fuel.*, 17 (2003) 468-473.
- [178] H.Y. Huang, R.T. Yang, D. Chinn, C.L. Munson. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003) 2427-2433.
- [179] G.P. Knowles, J.V. Graham, S.W. Delaney, A.L. Chaffee. *Fuel Process. Technol.*, 86 (2005) 1435-1448.
- [180] G.P. Knowles, S.W. Delaney, A.L. Chaffee. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 156 (2005) 887-896.
- [181] G.P. Knowles, S.W. Delaney, A.L. Chaffee. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 2626-2633.
- [182] P.J.E. Harlick, A. Sayari. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 446-458.
- [183] Y.G. Ko, S.S. Shin, U.S. Choi. *J. Colloid Interfac. Sci.*, 361 (2011) 594-602
- [184] R. Sanz, G. Calleja, A. Arencibia, E.S. Sanz-Pérez. *J. Mater. Chem. A.*, 1 (2013) 1956-1962.
- [185] R. Sanz, G. Calleja, A. Arencibia, E.S. Sanz-Pérez. *Energ. Fuel.*, 27 (2013) 7637-7644.
- [186] E.S. Sanz-Pérez. Captura de CO₂ mediante adsorbentes síliceos mesoestructurados funcionalizados con grupos amino. Tesis de Doctorado. Universidad Rey Juan Carlos. España, 2013.

Objetivos

Objetivos

Esta Tesis de Doctorado se ha enfocado principalmente en la síntesis y caracterización de materiales mesoestructurados y en el aprovechamiento y modificación de materiales naturales con miras hacia la captura de CO₂ en condiciones próximas a las de los gases de chimenea en procesos de post combustión. Los materiales sintetizados y/o modificados se han funcionalizado con moléculas fuentes de grupos amino para aumentar la afinidad de los adsorbentes hacia el CO₂.

Los objetivos de investigación de esta Tesis de Doctorado son:

- Síntesis y caracterización de sílices meso estructuradas con diferentes propiedades texturales. Estudio de la influencia de la adición de agentes de hinchamiento, fuente de silicio y/o incorporación de heteroátomos que puedan modificar la estructura final de los materiales.
- Aprovechamiento de materiales naturales y residuos para la obtención de materiales potencialmente válidos como adsorbentes con propiedades texturales interesantes, mediante el uso de diferentes técnicas como tratamiento ácido y pilarización.
- Funcionalización de los materiales con grupos amino mediante el uso de diferentes técnicas como son la impregnación con PEI y el anclaje con APTES con el objetivo de aumentar la selectividad y las capacidades de adsorción de los materiales sintetizados.
- Determinación de la capacidad de adsorción de CO₂ de los materiales sintetizados y funcionalizados mediante la obtención de isothermas de adsorción/desorción de CO₂ en el rango de temperaturas de 25-75°C usando equipo volumétrico de adsorción y balanza de suspensión magnética. Evaluación de la selectividad en mezclas gaseosas equimolares CO₂/CH₄.
- Tratamiento de los datos experimentales de las isothermas de adsorción mediante el uso de los modelos de adsorción de Freundlich,

Capítulo 2

Langmuir, Dualsite, Sips, Toth y predicción de las isothermas de mezcla a través del modelo Langmuir extendido.

Experimental

3. Experimental

3.1. Reactivos y gases comerciales empleados

En este apartado se recogen los reactivos químicos empleados durante el desarrollo del presente trabajo de Tesis Doctoral

Tabla 3.1. Reactivos utilizados para la preparación de los adsorbentes

Reactivo	Formula molecular	Pureza (%)	Proveedor
Plurónico P123	EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	---	Sigma-Aldrich
Tetraortosilicato	Si(OC ₂ H ₅) ₄	98	Sigma-Aldrich
Hidróxido sódico	NaOH	99.6	Rectapur
Ácido clorhídrico	HCl	37	Normapur
Silicato sódico	Na ₂ Si ₃ O ₇	26.5% SiO ₂ 14% NaOH	Sigma-Aldrich
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	95	Rectapur
(3-Aminopropil)trietoxisilano	H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	98	Sigma-Aldrich
Polietilenimina	-(C ₂ H ₅ N) _n -	-	Sigma-Aldrich
Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃	>99.5	Sigma-Aldrich
Metanol	CH ₃ OH		VWR
Fluoruro amónico	NH ₄ F	>98	Sigma-Aldrich
Benceno	C ₆ H ₆	99.9	Sigma-Aldrich
1,3,5-Trimetilbenceno	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	98	Sigma-Aldrich
1,3,5-Triisopropilbenceno	C ₆ H ₃ [CH(CH ₃) ₂] ₃	96	Sigma-Aldrich
*Etanol absoluto	CH ₃ CH ₂ OH	100	Rectapur
Tetrapropilo ortotitanato	(CH ₃ CH ₂ CH ₂ O) ₄ Ti		Alfa
Heptano			VWR
Hexadecilamina	NH ₂ (CH ₂) ₁₅ CH ₃		Sigma-Aldrich

. En la Tabla 3.1 se agrupan aquellos utilizados para la preparación de los diferentes materiales, tanto para los *soportes* como para los *adsorbentes*.

Finalmente, en la Tabla 3.2 se recogen los *gases* usados en la caracterización de los materiales y para los ensayos catalíticos.

Tabla 3.2. Gases utilizados en la caracterización de los materiales y para los ensayos de adsorción

Reactivo	Pureza (%)	Proveedor
He	99.99	Air Liquide
Aire sintético	99.999	Air Liquide
CO ₂	99.999	Air Liquide
N ₂	99.9999	Air Liquide
CH ₄	99.9	Air Liquide

3.2. Preparación de soportes y adsorbentes

En este trabajo se han sintetizado diferentes familias de adsorbentes, comenzando por sílices mesoporosas tipo SBA-15 para lo que se han empleado dos fuentes diferentes de silicio, silicato sódico por un lado y tetraortosilicato por otro. Las sílices mesoporosas se han modificado añadiendo agentes expansores de poro como el benceno, trimetilbenceno, triisopropilbenceno, heptano,... También se ha sintetizado SBA-15 incorporando Ti en su estructura y por último, se han obtenido arcillas que han sido modificadas mediante tratamientos ácidos y se han modificado residuos arcillosos que han sido expandidos mediante hexadecilamina

3.2.1. Materiales mesoporosos tipo SBA-15.

Para la síntesis de materiales mesoporosos tipo SBA-15 se usaron como fuente de silicio por un lado el silicato sódico [1] y por otro el tetraortosilicato [2]. Los materiales se sintetizaron usando dos vías, vía Sol-Gel y vía hidrotermal. La vía Sol-Gel tiene como principal ventaja la posibilidad de trabajar en condiciones más suaves

de temperatura y presión, no obstante, el tiempo necesario para que las etapas de hidrólisis y condensación se lleven a cabo es muy superior al requerido en la síntesis hidrotermal. Por el método hidrotermal se obtienen materiales con áreas superficiales y diámetros de poro mayores que los materiales resultantes en la síntesis Sol-Gel.

El tamaño de poro de la SBA-15 puede ser ajustado mediante el empleo de diferentes agentes expansores de poro, que son incorporados en las micelas surfactantes, en la primera fase de la formación de estos materiales. Los agentes expansores pueden penetrar en el núcleo hidrófobo de las mencionadas micelas, aumentando la dimensión de los poros de la SBA-15. En este sentido, se han reportado compuestos como el benceno y aromáticos trisustituidos como el 1,3,5-trimetilbenceno o el 1,3,5-triisopropilbenceno [3,4] o alcanos [5] para alterar con éxito el tamaño de poro. De igual forma, también se han sintetizado SBA-15 con mesocanales, menos ordenadas, mediante la adición de aditivos fluorados como el NH_4F en disolución durante la síntesis de la SBA-15 convencional junto con alcanos de cadena larga como el heptano, octano y decano como codisolventes [6,7]. Estos codisolventes y agentes fluorados se han sugerido para rodear las partículas de sílice mesoporosa y limitar la agregación y alargamiento de los mesocanales.

3.2.1.1. Fuente tetraetilortosilicato (TEOS)

Usando tetraetilortosilicato como fuente de silicio se sintetizaron por vía Sol-Gel y por vía hidrotermal diferentes soportes. A partir del trabajo de Esparza y col [8] con algunas modificaciones se obtuvo la SBA-15 Sol-Gel. 4 g de P123 se disolvieron en HCl (1.7 M) bajo agitación a 40 °C hasta obtener una disolución transparente. A continuación, se adicionaron gota a gota 8.75 mL de TEOS, manteniéndose la agitación. Se dejó envejecer la mezcla durante 24 horas a la misma temperatura, sin agitación. Se aumentó la temperatura hasta 80 °C y se mantuvo en agitación dos días más. La composición final del gel de síntesis obtenido fue P123/SiO₂/HCl/H₂O= 1/55/350/11100.

En cuanto a la síntesis hidrotermal, se siguió el trabajo de Fulvio y col.[9]. En primer lugar, se disolvieron 4 g de plurónico (P123) en una disolución de ácido clorhídrico 1.7 M, en agitación hasta la completa disolución del tensoactivo. A continuación, se añadieron 8.75 mL. de tetraortosilicato (TEOS) gota a gota. La disolución se mantuvo bajo agitación durante 24 h a 40 °C. La composición final del gel se síntesis es P123/SiO₂/HCl/H₂O = 1/55/350/11100. Esta síntesis como en el caso del silicato sódico como fuente de silicio, se modificó usando expansores de poro y/o fluoruro amónico.

3.2.1.1.1. SBA-15 hidrotermal con agentes expansores de poro.

Los expansores de poro utilizados para preparar estas SBA-15 expandida por via hidrotermal fueron el heptano y el 1,3,5-trimetilbenceno (TMB).

Las síntesis son similares a la anteriormente descrita, en el caso del TMB, éste se añadió gota a gota 30 min antes de la adición del TEOS, siguiendo el procedimiento descrito por Fulvio y col. [9]. La composición final del gel se síntesis fue P123/SiO₂/TMB/HCl/H₂O= 1/55/48/350/11100.

En cuanto a la síntesis con heptano, éste fue añadido junto con el TEOS siguiendo el procedimiento reportado por Bao y colaboradores [7]. La composición final del gel de síntesis en términos molares fue P123/SiO₂/HCl/heptano/H₂O= 1/55/350/235/11100.

3.2.1.1.2. SBA-15 hidrotermal con heptano y fluoruro amónico

Para obtener estos materiales el fluoruro amónico se adicionó junto con el P123, en diferentes cantidades para estudiar su influencia en las propiedades adsorbentes de los materiales. De este modo, se sintetizaron varios adsorbentes en los que se modificó la relación molar de fluoruro amónico/plurónico entre 0 y 3.6. Las composiciones finales de los geles de síntesis fueron P123/SiO₂ /HCl /NH₄F/heptano/H₂O= 1/55/350/0-3.6/235/11100.

3.2.1.2. Fuente silicato sódico

Como se acaba de mencionar, para la síntesis de materiales mesoporosos tipo SBA-15 se han empleado distintas rutas sintéticas. En primer lugar, se sintetizó una sílice mesoporosa usando silicato sódico como fuente de silicio, siguiendo la síntesis propuesta por Gómez-Cazalilla y *col.* [1]. Para ello, se disolvieron 5 g de plurónico P123 en 200 mL de una disolución 0.4 M de H_2SO_4 ; tras varias horas de agitación y una vez disuelto completamente, se le añadieron primero 0.2 g de NaOH y después, gota a gota, una disolución de silicato sódico (13.3 mL de silicato sódico en 184 mL de H_2O). El gel resultante se dejó envejecer durante 5 días a temperatura ambiente. La composición final del gel de síntesis formado es $P123/SiO_2/H_2SO_4/NaOH/H_2O = 1/189.1/92.8/5.8/4447$. El soporte obtenido mediante este procedimiento se denominará como SS_SG.

Además, se preparó una sílice mesoporosa tipo SBA-15 por vía hidrotermal. El procedimiento coincide con el anterior, pero tras la adición de la fuente de silicio, la disolución obtenida se deja en agitación durante un día. Tras ese tiempo se llevó a cabo la etapa de envejecimiento hidrotermal en un autoclave de teflón a 120 °C durante 72 h. La composición final del gel de síntesis formado es $P123/SiO_2/H_2SO_4/NaOH/H_2O = 1/189.1/92.8/5.8/4447$.

3.2.1.2.1. SBA-15 con agentes expansores de poro

De estas síntesis y las siguientes se preparó menor cantidad que las descritas anteriormente, pero las proporciones molares de los compuestos que están presentes en ellas es la misma.

Los expansores de poro utilizados han sido benceno (B), trimetilbenceno (TMB) y triisopropilbenceno (TIPB). Estas tres síntesis distintas son similares a la de la SBA-15 hidrotermal, pero incorporando estos compuestos en una de las etapas, como se explica a continuación.

En primer lugar se disuelven completamente 1.875 gramos del agente director de la estructura (Pluronic P-123) en 75 mL de ácido sulfúrico 0.4 M. Posteriormente, se añaden 0.075 gramos de NaOH y cuando se disuelve completamente se incorpora el compuesto alquilbencénico (1.41 mL, 2.22 mL y 3.98 mL de B, TMB y TIPB, respectivamente). Transcurridos 30 minutos se añade gota a gota una disolución de 4.68 mL de silicato sódico y 69 mL de agua. Por último, esta disolución se agita durante un día y se realiza el tratamiento hidrotermal en las condiciones descritas previamente. La composición final de los geles de síntesis formado es en los tres casos $P123/SiO_2/H_2SO_4/NaOH/expansor\ poro/H_2O = 1/189.1/92.8/5.8/48.9/4447$.

3.2.1.2.2. SBA-15 hidrotermal con expansores de poro y fluoruro amónico

Para preparar estos tres materiales con fluoruro amónico y los distintos expansores se sigue el proceso anterior, pero con la diferencia de la adición de 0.021 g de NH_4F en la primera etapa de la síntesis, junto al Pluronic P-123 y el ácido sulfúrico. La composición final de los geles de síntesis formados es en los tres casos $P123/SiO_2/H_2SO_4/NaOH/NH_4F/expansor\ poro/H_2O = 1/189.1/92.8/5.8/1.7/48.9/4447$.

3.2.1.3. SBA-15 de poro expandido con Titanio

Los materiales porosos modificados con titanio se sintetizaron utilizando la metodología descrita por Fulvio y col. [9], la cual se modificó para minimizar los efectos de difusión y aumentar el tamaño de poro. En primer lugar se disolvió el tensoactivo (Pluronic P123) y el fluoruro amónico (NH_4F) empleado para controlar el grado de la condensación de la sílice, con el objetivo de reducir la longitud de los canales y facilitar la difusión de especies en la SBA-15 [7]. Ambos reactivos se disolvieron en una disolución 1.7 M de HCl. Tras ello, a la disolución incolora se le adicionó trimetilbenceno (TMB) como agente ensanchador de poro [3,4]. Después de 30 minutos de agitación, se adicionó la fuente de silicio (tetraetilortosilicato) y de titanio (tetrapropilo ortotitanato) gota a gota. Los materiales sintetizados presentan una

relación molar Si/Ti que oscila entre 5 y 15. La relación molar final del gel del síntesis descrito fue $P123/SiO_2/TiO_2/TMB/HCl/NH_4F/H_2O = 1/46.8-41.7/3.1-8.3/48/350/1.8/11100$. El gel obtenido se deja envejecer durante un día a temperatura ambiente y posteriormente se transfiere a un reactor hidrotermal de acero y se trata a 120 °C durante 72 horas.

El proceso de obtención de los distintos sólidos finaliza filtrando a vacío la disolución obtenida, lavándola con agua destilada y dejando secar a 60 °C durante una noche. Por último tiene lugar la eliminación de cualquier posible resto de tensoactivo, mediante la calcinación del material durante 6 h a 550 °C, empleando una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

3.2.2. Sepiolitas

En esta parte del trabajo se procedió a modificar algunos materiales arcillosos con el objetivo de conseguir estructuras con poro expandido y bajo coste con el fin de conseguir materiales funcionalizados económicos.

Como material de partida se usó la sepiolita, ésta es un filosilicato natural y fibroso, cuya fórmula química ideal es $(Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot nH_2O)$. En su estructura, la sepiolita contiene agua adsorbida, zeolítica, cuatro moléculas de agua en coordinación con cationes octaédricos y grupos hidróxilos [10,11]. Además, presenta una estructura cristalina alternada en bloques y túneles de sección nanométrica que se extienden en la dirección del eje longitudinal de la partícula, denominados canales zeolíticos. El eje "a" está definido en dirección a las fibras o listones, el eje "b" es paralelo a las capas que contienen y el eje "c" se reconoce en dirección análoga al eje "c" de las micas [11]. Su morfología fibrosa está constituida por agregados micrométricos con una longitud característica de 2-10 μm [12]. La fibra elemental de sepiolita tiene un espesor de alrededor de 10-12 nm, en tanto que los canales abiertos presentan dimensiones de 3.6 Å x 10.6 Å a lo largo del eje de la partícula [13].

La sepiolita constituye uno de los minerales arcillosos con mayor área superficial (aproximadamente 300 m²/g), lo que permite la adsorción de agua, líquidos

polares, iones y otras moléculas. Esta particular hidrofiliidad se debe a la presencia de centros de adsorción activos sobre la superficie de la sepiolita, como por ejemplo, átomos de oxígeno en la capa tetraédrica, moléculas de agua en coordinación con los iones Mg^{2+} en los ejes de la estructura y, principalmente, por los grupos silanoles (SiOH), resultado de la ruptura de los enlaces Si-O-Si.

Usamos como sepiolita de partida para adsorción de CO_2 la que nombramos como S2 (procedente de Barajas, Madrid). 5 gramos de esta sepiolita se trataron con 50 mL de HNO_3 0.2 N durante 2, 4, 8 y 16 min usando radiación de microondas (800W) en reactores cilíndricos abiertos de vidrio.

3.2.3. Si-Flóculo.

La síntesis de la heteroestructura de sílice en flóculos férricos se realizó de forma análoga a la empleada para la síntesis de las heteroestructuras porosas de fosfato de circonio (PPH)(referencia PPH). Dado que la estructuración de las galerías de sílice en la región interlaminar de las láminas de arcillas presentes en los flóculos férricos requiere la presencia de moléculas de tensioactivo en dicho espacio, en un primer lugar se determinó la capacidad de retención de hexadecilamina por parte del flóculo.

Para ello se suspendieron 40 g. de flóculo en 200 ml de n-propanol durante un día. A 50 ml de esta suspensión (equivalente a 10 g de flóculo) se le adicionan diferentes cantidades de hexadecilamina disuelta en n-propanol (5% masa/volumen). En la Figura se puede apreciar que la retención máxima se alcanza con la adición de un 7.5% en peso de hexadecilamina/flóculo. Esta adición da lugar a la incorporación de 0.375 meq de hexadecilamina por gramo de flóculo.

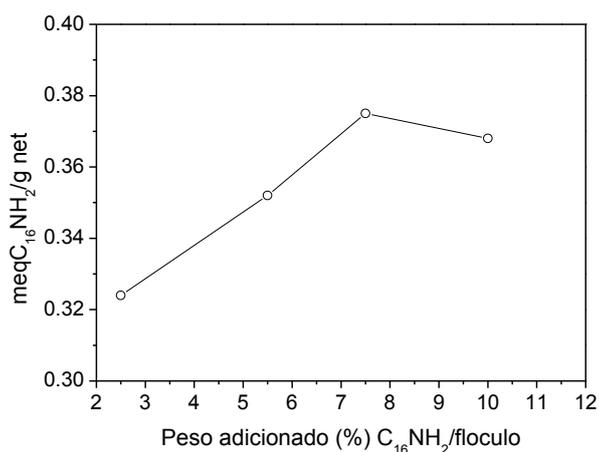


Figura 3.1. Relación entre meq de hexadecilamina y peso del floculo.

Esta fase expandida en la que se alcanza la saturación de la hexadecilamina ha sido empleada para la estructuración de las galerías de sílice en el espacio interlaminar. Para dicha síntesis, se suspendieron 20 g de flóculo en 100 mL de n-propanol. Al cabo de un día se adicionaron 1.5 g de hexadecilamina disuelta en 30 mL de n-propanol. Tras un día de agitación el sólido se filtró y se suspendió en 100 mL de agua. A dicha suspensión se le adicionó 100 mL de una disolución de TEOS y n-propanol (50% v/v).

Tras tres días de agitación el sólido se filtró y lavó con agua desionizada y se secó a 60°C en estufa al aire. Para la eliminación de tensioactivo la muestra fue calcinada a 550°C durante 5 h a una velocidad de calentamiento de 1°C/min.

3.3. Incorporación de grupos amino en los adsorbentes

La superficie de los adsorbentes fue provista de grupos amino mediante el anclaje de 3-aminopropiltriétoxosilano via tolueno o etanol y la impregnación con polietilenimina en metanol

3.3.1. Anclaje con 3-aminopropiltriétoxissilano

El 3-aminopropil triétoxissilano se incorporó mediante anclaje en reflujo del organosilano en tolueno o etanol siguiendo el procedimiento descrito por Hiyoshi [14]. Así, se pesó una cierta cantidad de adsorbente que luego se seca durante 12 h a 120 °C en atmósfera inerte de N₂. La relación soporte/disolvente fue en todos los casos 1 g/50 mL. El soporte posteriormente se añadió a un matraz de tres bocas en el que previamente se había colocado la disolución de APTES en tolueno o etanol. En el caso del tolueno como disolvente, la temperatura de reflujo se estableció alrededor de los 110 °C, mientras que para el caso del etanol la temperatura fue de 78 °C. Las disoluciones siempre permanecieron en atmósfera inerte de N₂ para evitar la hidrólisis del APTES. El reflujo se mantuvo durante 12 horas, tras lo cual el soporte se recogió mediante filtración, lavando tres veces en tolueno o etanol, según el caso.

Posteriormente, el sólido recogido, se secó en un horno tubular con flujo de aire comprimido a la temperatura de ebullición del disolvente durante 6 horas con una rampa de 1°C/min.



Figura 3.2. Fotografía del reflujo de APTES en tolueno.

3.3.2. Impregnación con PEI

El PEI se incorporó a los soportes mediante impregnación en metanol [15]. Se determinó la cantidad de PEI en función del porcentaje en peso respecto del adsorbente, y la cantidad de metanol usada se estableció en 8:1 en masa respecto al soporte. En un primer paso se pesó la cantidad de PEI deseada, y se disolvió en metanol. Una vez disuelto el PEI, se adicionó a la disolución la cantidad de soporte a impregnar y se mantuvo en agitación durante 30 min. Pasado este tiempo, se evaporó el metanol a 60°C durante 12 horas.

3.4. Técnicas empleadas para la caracterización de los adsorbentes

Con el fin de evaluar las propiedades de los adsorbentes sintetizados que ayuden a entender su comportamiento y poder establecer relaciones estructura-capacidad, se han caracterizado dichos materiales utilizando diversas técnicas. Los fundamentos de las técnicas instrumentales y las condiciones de trabajo usadas en la caracterización de los materiales preparados se explican de forma breve a continuación.

3.4.1. Difracción de Rayos X

La *difracción de rayos X* (DRX) da una información muy útil sobre la composición y la estructura cristalina de los materiales. La difracción de rayos X es una característica de la estructura cristalina de la materia. Como cada sustancia cristalina tiene determinados parámetros característicos, como por ejemplo los espacios entre planos atómicos, el conocimiento de estas distancias es suficiente para identificarla de una manera inequívoca y definitiva. La identificación de especies a partir del difractograma resultante se basa en la posición de las líneas de difracción y sus intensidades relativas.

Las medidas por difracción de rayos X se registraron usando un difractómetro Philips X'Pert PRO MPD, que consta de cargador automático y portamuestras giratorio, empleando una radiación $\text{Cu K}\alpha_1$ (1.5406 Å). En el camino del haz incidente,

el sistema óptico de este equipo consta de un monocromador primario del tipo Johansson con un cristal de Ge(111), que proporciona una radiación estrictamente monocromática Cu $K\alpha_1$. Para el caso de las medidas a alto ángulo, las rendijas de divergencia y antivergencia se fijaron a $1/2^\circ$ y se utilizaron rendijas Soller (haz incidente y difractado) de 0,04 rad. En el caso de las medidas a bajo ángulo, las rendijas de divergencia y antivergencia se fijaron a $1/16^\circ$ y se emplearon rendijas Soller de 0,02 rad. El sistema de detección consiste en un X'celerator RTMS (Real Time Multiple Strip) constituido por 128 detectores de silicio colocados en línea, con la longitud activa al máximo para las medidas a alto ángulo y al mínimo para las medidas a bajo ángulo. Las medidas se realizaron de 10° a 70° (2θ) para alto ángulo y de $0,5^\circ$ a 10° (2θ) para bajo ángulo, ambas durante 30 minutos, con un tamaño de paso de $0,0167^\circ$. El tubo trabajó a 45 kV y 40 mA y la muestra no se giró durante la medida.

3.4.2. Análisis químico de carbono, hidrógeno y nitrógeno

El *análisis químico elemental* de carbono, hidrógeno y nitrógeno (CHN) de las distintas muestras se ha realizado usando un microanalizador elemental LECO modelo CHNS-932. La técnica de análisis es totalmente automática, y se basa en la combustión de las muestras en condiciones óptimas (950 a 1300°C y en atmósfera de oxígeno puro) para convertir los elementos antes mencionados en gases simples (CO_2 , H_2O y N_2) y así conseguir una determinación cuantitativa. Los gases resultantes de la combustión se transportan mediante un gas (He) a través de un horno de reducción. En una columna cromatográfica se produce la separación de los distintos elementos que posteriormente van a un detector de conductividad térmica (TCD), que origina una señal directamente proporcional a la concentración de cada uno de los componentes.

3.4.3. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

El *análisis térmico diferencial y termogravimétrico* (ATD-TG) es una técnica de caracterización que proporciona información sobre las pérdidas de masa del sólido con la temperatura, los efectos térmicos asociados a ellas y las posibles

transformaciones de fase que pudieran tener lugar conforme se incrementa la temperatura de la muestra. La técnica de análisis termogravimétrico estudia la pérdida de peso de la muestra en función de la temperatura, mientras que el análisis térmico diferencial consiste en la detección de los cambios de la capacidad calorífica asociados con las transiciones de fase y reacciones (endotérmicas y exotérmicas) que experimenta la muestra al ser calentada. Esta detección se realiza comparando la temperatura de la muestra con la de un material inerte utilizado como referencia, normalmente alúmina, mientras ambos se calientan a idéntica velocidad en un mismo horno.

Para la obtención de las medidas se ha empleado un TGA/DCS 851e de Mettler-Toledo (X-12Nb). La temperatura se incrementó desde temperatura ambiente hasta 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ en flujo de aire o N₂ y utilizando alrededor de 15 mg de masa.

3.4.4. Adsorción-desorción de N₂ a -196 °C

El proceso de adsorción se puede definir como el fenómeno de condensación de gases sobre la superficie de un sólido. Así, la medida de la adsorción de gases puede dar información sobre el área superficial y la estructura porosa de un sólido.

Los parámetros texturales de los soportes y catalizadores se evaluaron a partir de las isothermas de *adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C* en un analizador de área superficial y porosidad ASAP 2020 de *Micromeritics*. Así se determinaron la superficie específica, el volumen de poros y las distribuciones de tamaño de poro correspondientes. Antes de la adsorción de nitrógeno, las muestras se sometieron a un tratamiento de limpieza desgasificándolas a 120 °C y a presión ≈ 2.7 Pa durante 10 h. La temperatura de adsorción de nitrógeno, -196 °C, se consigue termostatazando el portamuestras con un Dewar con N₂ líquido. A partir de los datos de volúmenes de N₂ adsorbidos a diferentes presiones relativas, se construyen las isothermas de adsorción-desorción de N₂.

Para el tratamiento de los datos obtenidos y el cálculo de la superficie específica de las muestras, se ha aplicado la ecuación propuesta por Brunauer, Emmett y Teller (1938) [16].

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} * \frac{P}{P_0} \text{ Ecuación 3.1}$$

donde P_0 es la presión de vapor de saturación del gas que se adsorbe, V_m es el volumen de adsorbato (N_2) por gramo necesario para cubrir el sólido con una monocapa, V es el volumen de gas adsorbido por gramo de sólido para una presión P y C es la constante BET que está relacionada con el calor neto de adsorción. Esta ecuación es lineal en el rango de presiones relativas $0.005 < P/P_0 < 0.35$. Con los valores de la pendiente $((C-1)/V_m C)$ y la ordenada en el origen $(1/V_m C)$ se calcula V_m y C . Una vez determinado el volumen de la monocapa, la superficie específica BET (S_{BET}) se obtiene mediante la ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N \cdot A}{V_0} \text{ Ecuación 3.2}$$

donde N es el número de Avogadro, A es la sección transversal del nitrógeno (16.2 \AA) y V_0 es el volumen molar. El estudio de la distribución de tamaño de poros se ha realizado aplicando el método BJH [17] a los datos de desorción.

3.4.5. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica es una técnica que nos permite obtener información “local” del material estudiado, en contraposición a la mayoría de las técnicas que aportan una información media de toda la muestra analizada. Así, la microscopía electrónica necesita cantidades de muestra mucho más pequeñas, permitiendo el estudio de regiones de dimensiones por debajo del nanómetro en el microscopio

electrónico de transmisión (MET). Por otro lado, la mayor interacción de los electrones con la materia nos permite observar fenómenos de difracción muy débiles que en muchos casos no son detectados por métodos de difracción de rayos X o de neutrones. A pesar de sus múltiples ventajas, la microscopía conlleva también una serie de desventajas como la baja representatividad de los datos obtenidos, pues la cantidad de muestra analizada es siempre una minúscula cantidad de la muestra original [18].

Las micrografías de transmisión electrónica (TEM) de las muestras se obtuvieron con un microscopio de transmisión de alta resolución *Philips CCCM 200 Supertwin-DX4*. Previamente, las muestras se dispersaron en etanol y se colocaron en una rendija de Cu de 3.5 mm de diámetro.

3.4.6. Microscopía electrónica de barrido

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran mediante una diferencia de potencial de 1000 a 30000 voltios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño se utilizan para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional o muestras muy aislantes. Los voltajes elevados se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y se enfocan mediante las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra; puede haber, por ejemplo, electrones que reboten como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan

despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con él que se hace la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

También podemos adquirir la señal de rayos X que se produce cuando se desprenden estos mismos de la muestra, y posteriormente hacer un análisis espectrográfico de la composición de la muestra .

La morfología de las arcillas fue analizada por un microscopia de barrido JEOL SM-6490 LV

3.4.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

En la actualidad, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se caracteriza por su elevada sensibilidad superficial, y se puede aplicar al análisis de multitud de materiales. Por ello, se utiliza en una gran variedad de campos, entre los que se encuentran catálisis, aleaciones, polímeros, cerámica, semiconductores, por citar sólo algunas de sus múltiples aplicaciones. Esta técnica permite obtener resultados semicuantitativos superficiales y, por otro lado, también proporciona información sobre el estado de oxidación del átomo y el entorno químico en el que se encuentra. Por tanto, mediante el empleo de esta técnica pueden identificarse los elementos químicos, evaluar su contenido y conocer su estado químico.

Los fotoelectrones emitidos de los átomos han de alcanzar el analizador de energía sin sufrir pérdidas en su energía cinética; por este motivo, es necesario que en su recorrido no encuentren obstáculos con los que puedan interaccionar. Debido a esto, la presión residual de la cámara de análisis suele ser del orden de 10^{-9} - 10^{-10} Torr. Asimismo, el recorrido libre medio de los fotoelectrones en el material sólido es muy pequeño (valor medio de 2.5 nm), lo que indica que los fotoelectrones detectados proceden sólo de las primeras capas atómicas superficiales. Se trata, pues, de una técnica de alta sensibilidad superficial, única para el análisis químico.

Los espectros XPS se obtuvieron con un espectrómetro *Physical Electronic PHI 5700*, equipado con un analizador de electrones hemisférico multicanal

Electronics 80-365B y una fuente de excitación de rayos X de Mg-K $_{\alpha}$ ($h\nu=1253.6$ eV). Los espectros de alta resolución se registraron mediante un analizador hemisférico concéntrico en modo de paso constante de energía de 29.35 eV, usando un área de análisis de 720 μm de diámetro. La energía de ligadura se determinó con una precisión de ± 0.1 eV. Se empleó como referencia la señal C 1s del carbono adventicio a 284.8 eV. La presión en la cámara de análisis se mantuvo inferior a $5 \cdot 10^{-6}$ Pa. Se utilizó el software *PHI ACCESS ESCA-F V6* para la adquisición de datos y análisis y se restó de las señales un fondo de tipo Shirley. Los espectros registrados siempre se analizaron con las curvas de tipo Gauss-Lorentz, con el fin de determinar con mayor precisión la energía de enlace de los niveles atómicos de los diferentes elementos.

3.4.8. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Con esta técnica de caracterización se estudian los modos de vibración asociados al esqueleto inorgánico de los adsorbentes, es decir, vibraciones Si-O-Si, Si-O-H, etc., y evaluar las modificaciones asociadas a la presencia de moléculas orgánicas en la estructura o sobre la superficie.

Los espectros de infrarrojos por transformada de Fourier se registraron en un espectrofotómetro Varian 3100 FT-IR, con las muestras en forma de pastillas de KBr. Se midió el espectro de absorbancia en el rango de 400-4000 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 128 acumulaciones por espectro.

3.5. Adsorción CO $_2$

En esta sección se van a describir los equipos, condiciones de reacción y sistemas analíticos empleados para determinar la capacidad de los adsorbentes sintetizados en los procesos estudiados en el presente trabajo de Tesis Doctoral.

3.5.1. Volumétrico

Para cuantificar la cantidad de CO₂ adsorbido sobre los materiales preparados se utilizó un equipo volumétrico de adsorción de gases, concretamente el mismo usado para la determinación de las propiedades texturales de los adsorbentes, un ASAP 2020 de Micromeritics.

Las muestras se desgasificaron a una presión de 2.7 Pa y una temperatura de 120 °C durante 10 horas. Posteriormente se obtuvieron las isothermas de CO₂ a diferentes temperaturas usando una camisa calefactora para temperaturas superiores a 50 °C.

3.5.2. Gravimétrico

Las medidas de adsorción se llevaron a cabo usando una balanza de suspensión magnética (ver Figura 3.3) provista de una unidad de mezcla de gases (Rubotherm, Alemania).

Después de la preparación de las muestras, se realizaron las isothermas a diferentes temperaturas para algunos de los materiales funcionalizados y el gas puro o la mezcla de gases se introdujo en la celda hasta que se alcanzan las presiones programadas. Se consideró alcanzado el equilibrio cuando la variación del peso fue del orden de 10⁻⁴ gramos para una variación de temperatura inferior a 0,5 °C. El tratamiento de los datos de incremento de peso de la muestra para la obtención de las isothermas de adsorción puede encontrarse en bibliografía [20-24].

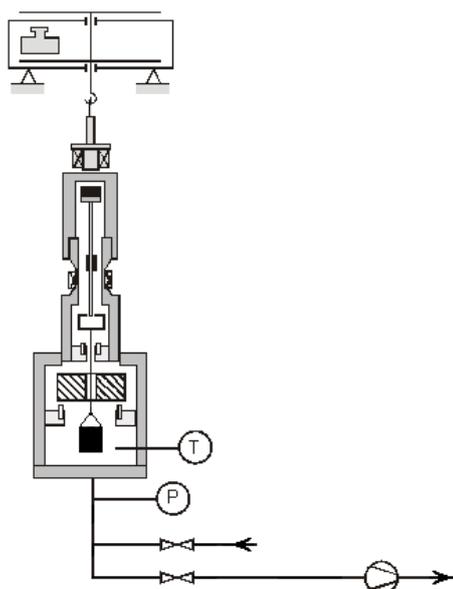


Figura 3.3. Esquema balanza suspensión magnética. Figura adaptada [19]

Las muestras se regeneran previamente *in situ*, colocando una masa entre 0,5 y 1 g en el interior de la celda de medición, a 120 °C en condiciones de vacío, durante 2 horas.

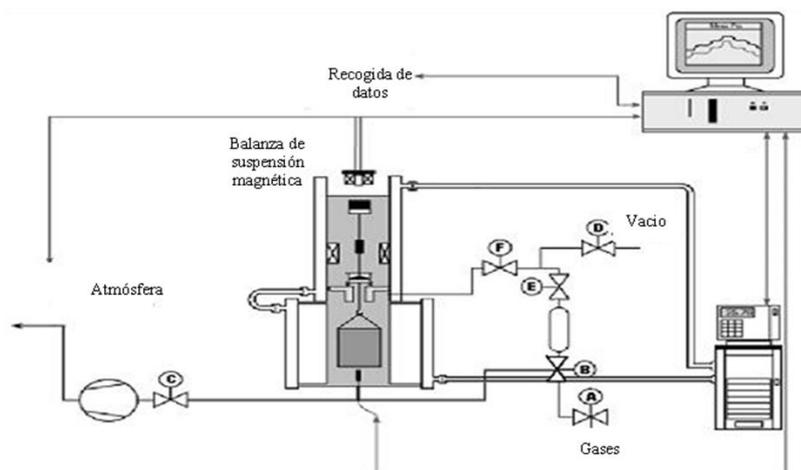


Figura 3.4.. Diagrama esquemático de la balanza de suspensión magnética y líneas de gases.

Tras la regeneración, la temperatura es reducida a la temperatura del experimento manteniendo el vacío. Cuando la muestra se encuentra en equilibrio térmico ($\pm 0,5^\circ\text{C}$), aun en vacío, se registra el peso de la muestra regenerada inicial (m_0). En seguida, se va aumentando paulatinamente la presión del gas en el interior de la cámara de medida, o bien de forma manual mediante la manipulación adecuada de las válvulas o bien de forma automática mediante programación del software de la balanza, en función del equipo usado. Para cada inyección de gas, hasta una presión dada, y debido a la adsorción del mismo, la masa de la muestra variará hasta llegar a una diferencia de masa constante ($\Delta m = m - m_0$) en equilibrio con una densidad dada (o presión) del gas que circunda la muestra. La cantidad de gas adsorbido en exceso (por unidad de masa de muestra) puede calcularse como:

$$m_{\text{exc}}(P, T) = \Delta m(P, T) + (V_s + V_b) \cdot \rho(P, T) \quad \text{Ecuación 3.3.}$$

En dónde ρ (g/cm^3) es la densidad del gas en equilibrio a una temperatura y presión dadas, m_{exc} (g) es la masa de exceso, V_s e V_b (cm^3) son respectivamente los volúmenes específicos de la parte sólida de la muestra y el volumen característico de la

balanza (componentes que suspenden la muestra), determinado mediante una medida de calibración con el porta muestra vacío.

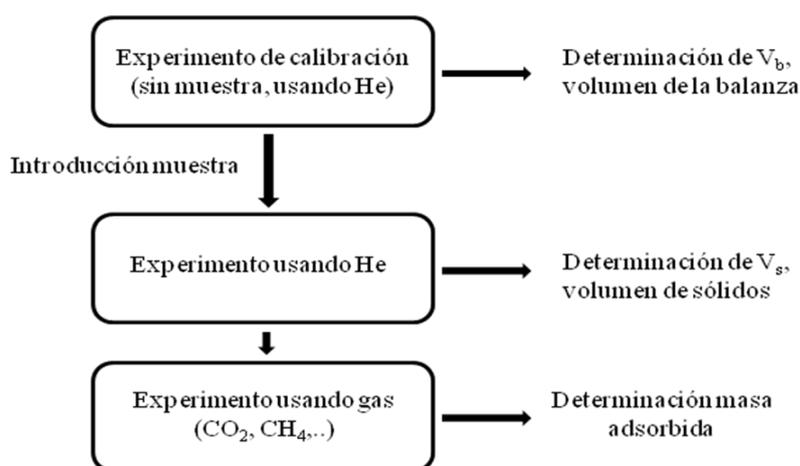


Figura 3.5. Metodología para la determinación de la masa adsorbida (en exceso) por el método gravimétrico

Esta medida de calibración se efectúa antes de la medida de nuestra muestra, así el volumen de los componentes de la balanza V_b es determinado por un procedimiento similar a la medida de la isoterma de la muestra, pero sin la presencia de la misma. En cuanto al volumen específico V_s del adsorbente, éste también es medido con regeneración previa y procedimiento similar a la medida de la isoterma pero usando helio, ya que este gas no es prácticamente adsorbido en las condiciones de análisis utilizadas en este trabajo.

3.6. Referencias

- [1] M. Gomez-Cazalilla, J. Merida-Robles, A. Gurbani, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 1130-1140
- [2] D.Y.Zhao, J.L. Fang, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chemelka, G.D. Stucky *Science* 279 (1998) 548-552.
- [3] M. Luechinger, G.D. Pirngruber, B. Lindlar, P. Laggnier, R. Prins. *Microp. Mesop. Mat.* 79 2005 41-52
- [4] Y. Liang, R. Anwander. *Microp. Mesop. Mat.* 72 2004 153-165
- [5] S.K. Jana, R. Nishida, K. Shindo, T. Kugita, S. Namba. *Microp. Mesop. Mater.* 68, 2004, 133-142
- [6] H. Zhang, J. Sun, D. Ma, X. Bao, A. Klein-Hoffmann, G. Weinberg, D. Su, R. Schlögl, *Journal of the American Chemical Society* 126, 7440-7441 (2004).
- [7] H. Zhang, J. Sun, D. Ma, G. Weinberg, D. S. Su, X. Bao, *The Journal of Physical Chemistry B* 110, 25908-25915 (2006).
- [8] J. Esparza, M. Ojeda, A. Campero, A. Dominguez, I. Kornhauser, F. Rojas, A. Vidales, R. Lopez, G. Zgrablich, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 241 (2004) 35-45.
- [9] P. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 5049-5053.
- [10] B.F Jones y E. Galán. *Reviews in Mineralogy. Min. Soc. Amer.* 19 (1988) 631-674.
- [11] E. Galán y M.I. Carretero. *Clays Clay Miner.* 47 (1999) 399-409.
- [12] E.J. Ruiz-Hitzky. *Mater. Chem.* 11 (2001) 86-91.
- [13] R. Benlikaya, M. Alkan, I. Kaya. *Polym. Compos.* 30 (2009) 1585-1594.
- [14] N. Hiyoshi, Y. Yogo, T. Yashima, *Micropor. Mesopor. Mater.* 84 (2005) 357-365
- [15] X. Xu, C. Song, J.M. Andrésen, B.G. Miller, A.W. Scaroni. *Micropor. Mesopor. Mater.* 62 (2003) 29-45.
- [16] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.
- [17] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda. *Journal of the American Chemical Society* 73, 373-380 (1951).
- [18] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, (2002).
- [19] M. Bastos-Neto. *Hydrogen purification and storage by adsorption in porous materials. Tesis de Doctorado. Universidad Federal de Ceará. Brasil, 2005.*
- [20] F. Dreisbach, R. Staudt, J.U. Keller. *Adsorption.* 5 (1999) 215-227.
- [21] F. Dreisbach, H.W. Losch, P. Harting. *Adsorption.* 8 (2002) 95-109.
- [22] A. Herbst y P. Harting *Adsorption.* 8 (2002) 111-123.
- [26] M. Bastos-Neto, A.E.B. Torres, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante. *Adsorption.* 2005 (11) 911-915.
- [23] R.E. Bazan, M. Bastos-Neto, R. Staudt, H. Papp, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante. *Adsorption. Sci. Technol.* 26 (2008) 323-332

- [24] R. Staudt, S. Bohn, F. Dreisbach, J.U. Keller. Gravimetric and volumetric measurements of helium adsorption equilibria on different porous solids, in Characterization of porous solids IV, B. McEnaney, et al., Editors. 1997, Royal Society of Chemistry: London. 261-266.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

4. SBA-15 hidrotermal. Influencia de expansores de poro.

En la primera parte del trabajo experimental se sintetizaron diferentes soportes por vía hidrotermal usando tetraetilortosilicato como fuente de silicio, siguiendo la síntesis descrita por Fulvio y col. [1] con algunas modificaciones. Se obtuvieron cuatro soportes que se denominaron HTT10, HTT20, HTT30 y HTT40. Parte de este capítulo se ha publicado en *Microporous and Mesoporous Materials* 187 (2014) 125-134.

En la Tabla 4.1 se muestran las composiciones molares del gel de síntesis para cada uno de los soportes obtenidos.

Tabla 4.1. Composiciones molares del gel de síntesis de los soportes sintetizados.

Soporte	P123	SiO ₂	HCl	TMB	NH ₄ F	Heptano	H ₂ O
HTT10	1	55	350	0	0	0	11100
HTT20	1	55	350	48	0	0	11100
HTT30	1	55	350	0	1.8	235	11100
HTT40	1	55	350	48	1.8	235	11100

En todas las síntesis, el plurónico P123 se disuelve en HCl 1,7 M con agitación magnética a 40 °C. Posteriormente se le añade el TEOS gota a gota. Cuando se usa TMB como agente expansor, éste se añade gota a gota 30 min antes de la adición del TEOS. El fluoruro amónico se adiciona junto con el P123 y el heptano junto al TEOS.

En todos los casos, los geles de síntesis se transfieren a un reactor de Teflón, dónde se mantuvieron durante 72 h a 120 °C. Posteriormente, los geles se filtran y se lavan con agua, se secan a 60 °C durante 24 h y se calcinan a 550 °C durante 6 horas con una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

4.1. Caracterización y funcionalización de las muestras

Los soportes se caracterizaron mediante adsorción/desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, Microscopía Electrónica de Transmisión, Difracción de Rayos-X y Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.

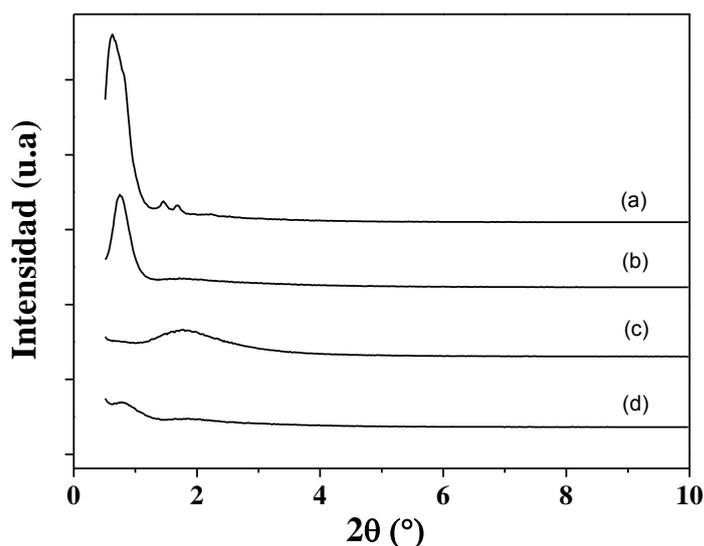


Figura 4.1. Difractogramas de rayos X de los soportes (a) HTT10, (b) HTT20, (c) HTT30 y (d) HTT40.

En la Figura 4.1 se representan los difractogramas de Rayos X para los cuatro soportes. Para el soporte HTT10 se observan los tres picos característicos de las reflexiones (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) asociadas con la simetría hexagonal de la SBA-15 [2-4]. En el caso de los soportes HTT20, HTT30 y HTT40, los cuáles se modificaron con diferentes agentes expansores, los picos anteriormente mencionados no pueden identificarse, lo cual es debido probablemente a una pérdida en el ordenamiento estructural durante el proceso de expansión. De hecho, la adición de trimetilbenceno (TMB) ataca a los grupos funcionales, dando lugar a materiales menos ordenados, como se aprecia en las micrografías (Figura 4.2) En cuanto a las muestras sintetizadas

con fluoruro (HTT30 y HTT40), algunos autores [5-8] han establecido que la presencia de fluoruro limita el crecimiento de los mesocanales, dando lugar a materiales con canales más cortos y un menor ordenamiento como queda reflejado en el decrecimiento e incluso desaparición de la reflexión (1 0 0) con respecto a la SBA-15 convencional (Fig 1(a)). Las micrografías electrónicas de transmisión (MET) confirman que la adición de agentes expansores como el TMB producen un decrecimiento en la regularidad estructural de la SBA-15.

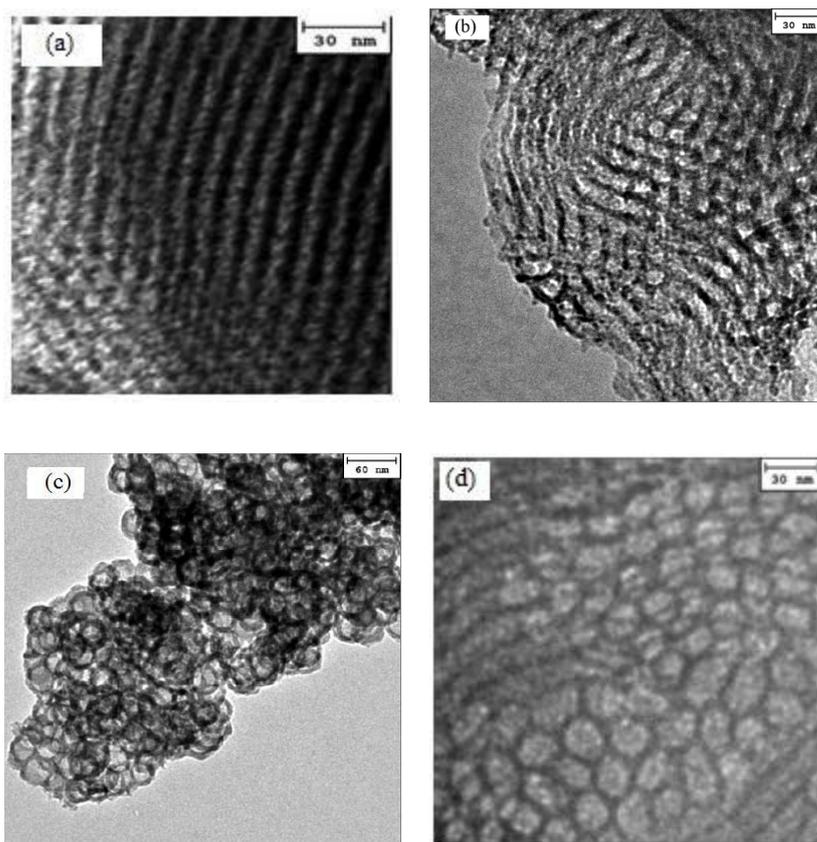


Figura 4.2. Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión para los materiales obtenidos por diferentes rutas: (a) HTT10, (b) HTT20, (c) HTT30 y (d) HTT40.

Las isothermas de adsorción/desorción de N₂ a -196 °C de los cuatro soportes se muestran en la Figura 4.3. Se observa como la adición de agentes expansores provoca que la condensación capilar en los mesoporos ocurra a una presión relativa mayor que en la SBA-15 convencional (HTT10) donde esta condensación se aprecia típicamente a una presión relativa entorno a 0,8.

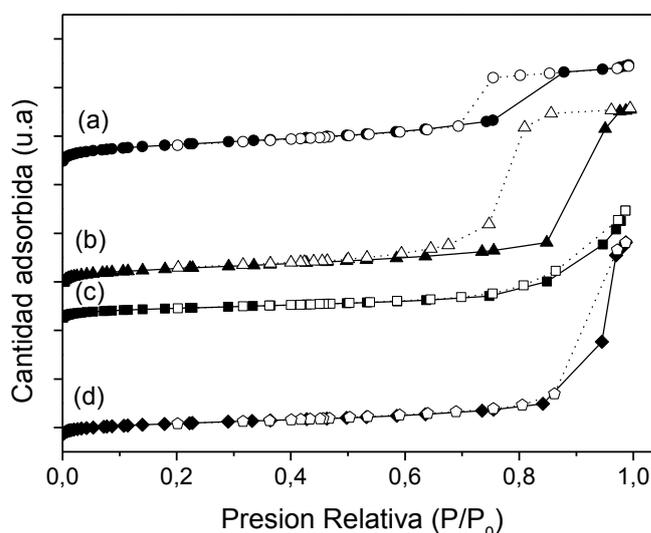


Figura 4.3. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ a -196 °C para los soportes: (a) HTT10, (b) HTT20, (c) HTT30 y (d) HTT40.

En la Tabla 4.2 se han recogido las propiedades texturales de los materiales estudiados, aún sin funcionalizar. Como era de esperar, el diámetro medio de poro obtenido por el método BJH aumenta notablemente mediante la adición de agentes expansores de poro como el TMB o el heptano, dando lugar a materiales con diámetros de poro por encima de los 10 nm. Las áreas específicas de los dos primeros materiales, SBA-15 convencional y SBA-15 con TMB son similares (720 y 679 m²/g), mientras que la adición de fluoruro (HTT30 y HTT40) conduce a un decrecimiento en el área superficial debido a estructuras menos definidas como se observa en las micrográficas MET. Todas las isothermas son tipo IV, de acuerdo a la nomenclatura IUPAC con ciclo

de histéresis H1, indicativo de poros cilíndricos, si bien, las histéresis de las isotermas para HTT30 y HTT40 están poco definidas.

Tabla 4.2. Propiedades texturales de los soportes.

Soporte	Área específica (m ² /g) ^a	V _{TP} (cm ³ /g) ^b	V _{micro} (cm ³ /g) ^c	Diámetro de poro (nm) ^d
HTT10	720	1,3	0,29	7,0
HTT20	679	2,4	0,33	10,6
HTT30	480	2,2	0,21	13,0
HTT40	460	1,3	0,23	18,1

^a: área específica obtenida mediante aplicación ecuación BET

^b: volumen adsorbido a p/p₀ = 0,996

^c: volumen de microporo obtenido mediante el método t-plot

^d: diámetro de poro obtenido mediante aplicación método BJH en la rama de desorción

Los soportes se funcionalizaron mediante anclaje químico con 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES). Para llevar a cabo el anclaje, se realizó previamente un test para determinar cuál era el disolvente más conveniente para realizar el anclaje.

Así, se probó con dos disolventes de polaridades opuestas, el tolueno ($\epsilon = 2,4$) como disolvente apolar [9] y el etanol absoluto como disolvente polar ($\epsilon = 24$). Ambos anclajes se realizaron de forma similar, usando el mismo sistema de reflujo, el mismo tiempo y temperatura de activación del soporte y los mismos tiempos de contacto soporte-disolución. Sólo se varió la temperatura del reflujo, fijándose en 110 °C para el tolueno y 78 °C para el etanol, o sea, cerca de los respectivos puntos de ebullición de cada disolvente. La muestra escogida para los ensayos fue la HTT30. En ambos casos se procedió al anclaje usando una disolución con un 20% en volumen de APTES. Para comparar el rendimiento en el anclaje entre ambos disolventes, una vez obtenido los materiales funcionalizados, se procedió a determinar la cantidad de N incorporado a

partir de análisis químico elemental (CNH), se determinaron las áreas superficiales de los adsorbentes obtenidos, se registraron espectros infrarrojos con transformada de Fourier y se obtuvieron las isotermas de adsorción/desorción de CO₂ a 25 °C.

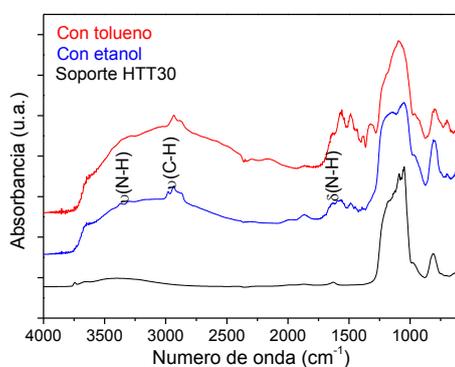


Figura 4.4. Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier para las muestras HTT30 (negro) y sus respectivos anclajes al 20% en volumen de APTES en tolueno (rojo) y en etanol (azul)

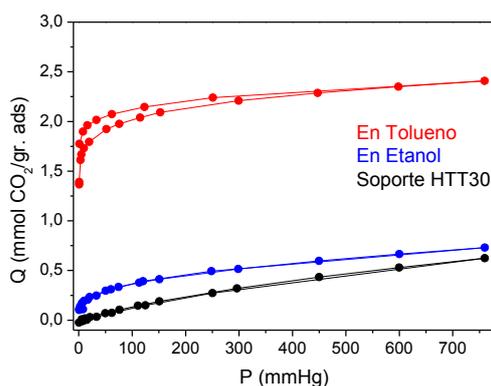


Figura 4.5. Isotermas de adsorción/desorción de CO₂ a 25 °C para las muestras HTT30 (negro) y sus respectivos anclajes al 20% en volumen de APTES en tolueno (rojo) y en etanol (azul)

A partir del análisis químico elemental, se comprobó que el anclaje con tolueno resultó ser más eficiente que con etanol, así los contenidos en nitrógeno fueron

1,08 y 5,32% en peso, respectivamente. Estos resultados están en consonancia con los espectros de infrarrojo de la muestra HTT30 y de sus respectivos anclajes en etanol y tolueno (Figura 4.4). En ellos, se aprecia como la banda asociada con la deformación δ -NH₂ [10,11] es mucho más intensa cuando se realiza el anclaje en disolvente apolar. En términos de cantidad adsorbida de CO₂ (Fig 4.5), esta mayor eficiencia en el anclaje en presencia de disolvente apolar conduce a un incremento en la capacidad de adsorción (2,41 frente a 0,73 mmol CO₂/g a 1 bar y 25 °C).

De acuerdo con estos resultados, se procedió a funcionalizar las muestras usando tolueno como disolvente. El anclaje con APTES en cada soporte se llevó a cabo siguiendo la metodología de Hiyoshi [9]. Cada soporte se funcionaliza con un 20 y un 40% de APTES en volumen (relación soporte tolueno 0,7 gr :35 mL). Las muestras obtenidas se identificaron con el número final 2 o 4 para un 20 o un 40% de anclaje, respectivamente. De este modo, para la muestra HTT30 sus anclajes con un 20% o un 40 % en volumen de APTES se etiquetaran como HTT32 y HTT34, respectivamente

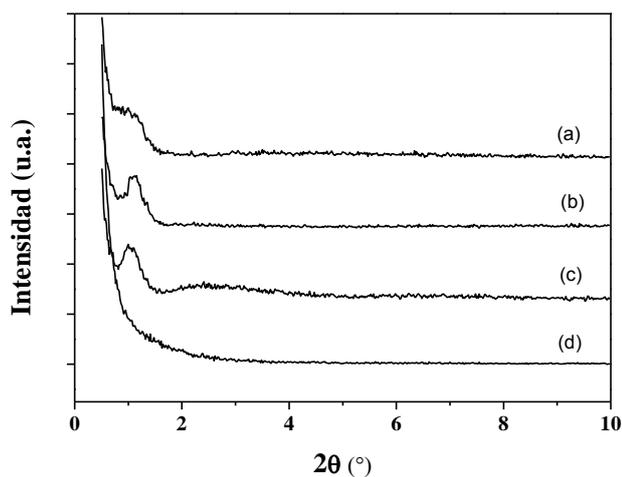


Figura 4.6. Diffractogramas de Rayos X para las muestras (a) HTT12, (b) HTT22, (c) HTT32 y (d) HTT42.

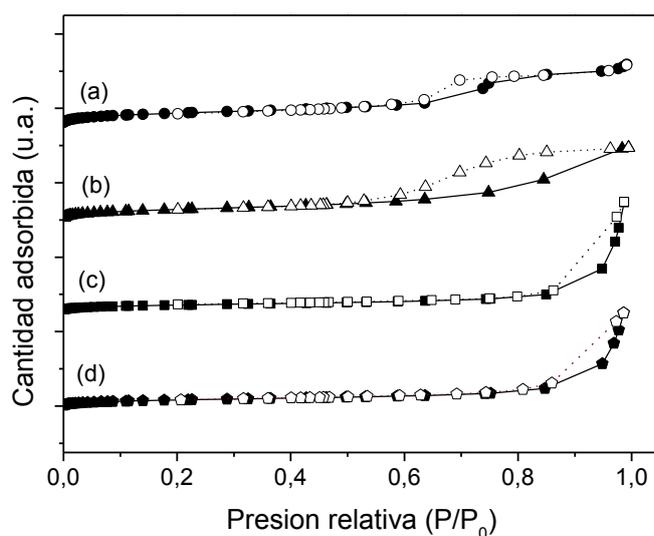


Figura 4.7. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ a -196 °C para los soportes: (a) HTT12, (b) HTT22, (c) HTT32 y (d) HTT42.

La funcionalización de los materiales silíceos sintetizados causa un deterioro en sus propiedades texturales, ya que los grupos amino se van incorporando sobre la superficie de los soportes silíceos originales, recubriéndolos con las moléculas de organosilano, con la consecuente disminución en el volumen de poro y área superficial (Tabla 4.3). Este efecto modifica la forma de la isoterma y desplaza el ciclo de histéresis a menores presiones relativas en algunos casos.

Con el objetivo de continuar caracterizando los materiales, se recogieron los espectros infrarrojos por transformada de Fourier para las muestras sintetizadas. Los materiales se mezclaron con KBr al 90% en masa y, antes de tomar el espectro, la muestra se calienta pasando una corriente de He a 120 °C durante dos horas.

Tabla 4.3. Propiedades texturales de los soportes anclados con APTES (20% v/v)

Soporte	Área específica (m ² /g) ^a	V _{TP} (cm ³ /g) ^b	V _{micro} (cm ³ /g) ^c	Diámetro de poro (nm) ^d
HTT12	225	0,48	0,08	5,2
HTT22	207	0,60	0,07	7,3
HTT32	109	0,57	0,04	12,9
HTT42	120	0,52	0,05	12,8

^a: área específica obtenida mediante aplicación ecuación BET

^b: volumen adsorbido a p/p₀ =0,996

^c: volumen de microporo obtenido mediante el método t-plot

^d: diámetro de poro obtenido mediante aplicación método BJH en la rama de desorción

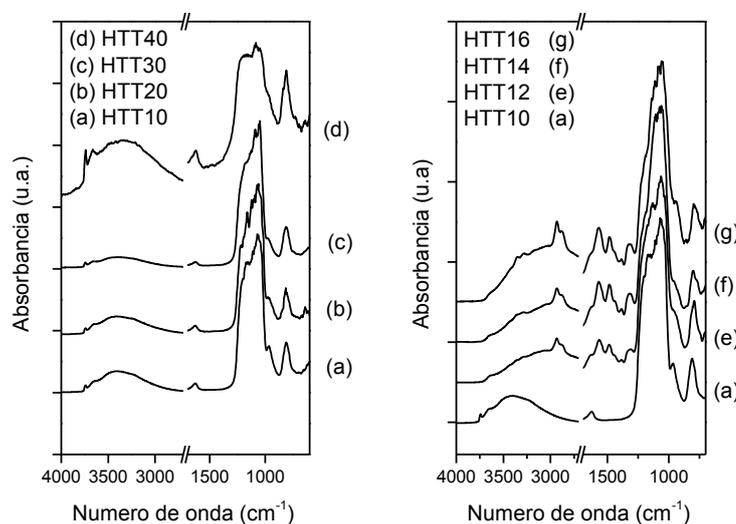


Figura 4.8. Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier para las muestras (a) HTT10, (b) HTT20, (c) HTT30, (d) HTT40, (e) HTT12, (f) HTT14 y (g) HTT16.

El espectro de la sílice HTT10 presenta una banda estrecha e intensa a 3740 cm⁻¹ asociada con las vibraciones por estiramiento simétrico de los enlaces O-H de los

grupos terminales Si-OH [12]. Además de esta banda, se observa otra banda en forma de hombro, más amplia, centrada en 3400 cm^{-1} asociada a esos grupos silanoles y a los enlaces de H formados entre ellos y con las moléculas de agua adsorbidas [13-17]. Prácticamente todos los soportes antes de la funcionalización presentaron la banda característica de los silanoles terminales, la presencia de los mismos es fundamental para conseguir una buena eficiencia en los anclajes posteriores. Las bandas en torno a 1080 y 890 cm^{-1} son referidas a los estiramientos asimétricos y simétricos Si-O-Si, respectivamente [17]. Estas bandas son las más intensas en todos los espectros de las sílices mesoporosas.

Un recorrido por los espectros de mayor a menor número de onda muestra las diferencias que se producen en los soportes tras el anclaje. En primer lugar, se aprecia la desaparición de la banda de absorción 3740 cm^{-1} , lo que demuestra que durante la etapa de anclaje se produce la reacción química deseada, entre los grupos silanoles superficiales y el aminosilano [18].

Además, tras la funcionalización se observan bandas de absorción IR características de aminas, corroborando así la incorporación superficial de estos grupos. En concreto, se observan tres bandas, una en torno a 3360 , otra a 3300 y la última a 1600 cm^{-1} , que se asignan respectivamente a las vibraciones por estiramiento (tensión) asimétrico, simétrico y flexión de los H enlazados a los grupos amino $-\text{NH}_2$ [10-11,18-19]. Es interesante notar como las tensiones asimétricas y simétricas de los H enlazados a los grupos amino se desplazan ligeramente a bajas frecuencias al aumentar la cantidad de APTES en la superficie (HTT12, HTT14 y HTT16), lo que puede indicar interacciones más débiles entre la molécula injertada y la matriz silícea cuando la densidad de las aminas aumenta. Por otro lado, se observa una nueva banda próxima a los 600 cm^{-1} que se asocia a la flexión de los enlaces N-H en aminas.

La presencia de los grupos aminopropil se aprecia mediante las absorciones características de las tensiones simétricas de los enlaces C-H, así como la flexión del enlace $-\text{CH}_2$, en los intervalos de 3000 a 2840 cm^{-1} y entre 1475 y 1450 cm^{-1}

respectivamente [20]. Por último, la tensión simétrica del enlace C-N de las aminas también se observa en torno a 1300 cm^{-1} .

Por último, se procedió a cuantificar la cantidad de N incorporado tras el anclaje a través de análisis químico elemental. En la siguiente tabla se muestran los resultados de CNH de las muestras estudiadas en esta parte del trabajo.

Tabla 4.4. Porcentajes atómicos de C, N e H determinados por análisis elemental para las muestras con 20 y 40% de APTES. Relación C/N

Muestra	Análisis químico elemental (CNH)			
	%C	%N	%H	C/N
HTT12	10,27	3,90	3,01	2,63
HTT14	14,26	5,27	3,72	2,71
HTT22	9,95	3,45	2,56	2,88
HTT24	12,34	4,50	2,89	2,74
HTT32	15,13	5,32	3,68	2,84
HTT34	14,81	5,42	3,63	2,73
HTT42	14,65	5,53	3,94	2,65
HTT44	16,28	6,55	4,50	2,48

A partir de los resultados obtenidos por CNH, se observa que el aumento al doble en la cantidad de APTES en disolución no conlleva a un incremento en las mismas proporciones en la cantidad de N incorporado en el material, y que sólo el material más ordenado (HTT10) presenta un aumento considerable en la cantidad de N incorporado al pasar de un 20 a un 40% en APTES. En todos los casos, la relación C/N está entre 2 y 3, como era de esperar a partir de la pérdida de los grupos etoxi del APTES al reaccionar con la superficie de la sílice.

4.2. Isotermas de adsorción/desorción de CO₂

Las isotermas de adsorción/desorción de CO₂ a 25 °C para los soportes sin funcionalizar se representan en la Figura 4.9. Todas las isotermas de los materiales silíceos antes de anclar, presentan un aumento gradual en la cantidad de CO₂ adsorbida. Es de recalcar la ausencia de rodilla en la isoterma en el rango de presiones estudiado. Las isotermas muestran un comportamiento prácticamente lineal con la presión, sugiriendo débiles interacciones adsorbente-adsorbato. Las isotermas para los diferentes soportes se ajustaron al modelo de Freundlich, indicando la no homogeneidad de los sitios de adsorción y representado también en la Figura 4.9. El modelo de Langmuir no se ajustó por el contrario a los datos experimentales

Los parámetros del modelo de Freundlich (K es proporcional a la capacidad de adsorción y 1/n estima la interacción adsorbente-adsorbato) se recogen en la Tabla 4.5, junto con la capacidad de adsorción de CO₂ de los soportes a 25 °C y 760 mmHg y el volumen de microporo de los materiales.

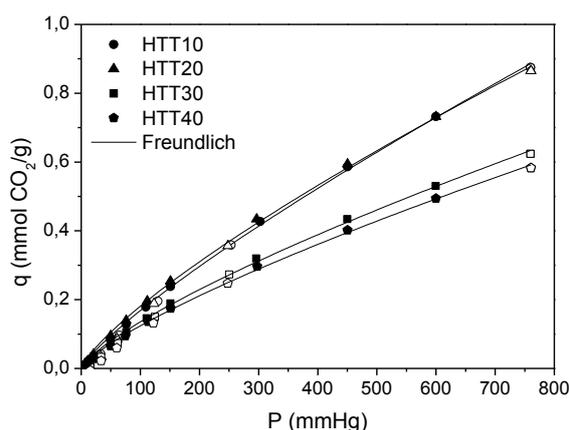


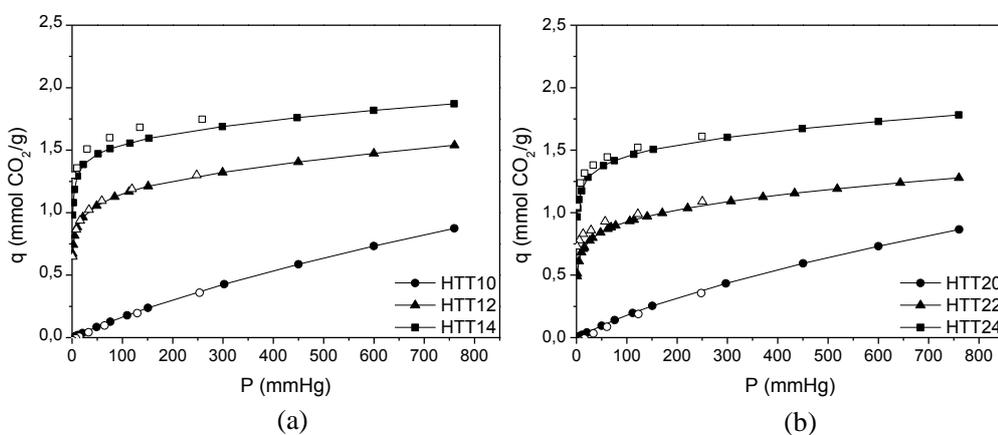
Figura 4.9. Isotermas de adsorción/desorción de CO₂ a 25 °C para los soportes puros. Los puntos cerrados son de puntos datos de adsorción y los vacíos de desorción. Las líneas continuas son los ajustes a la ecuación del modelo de Freundlich usando los datos de adsorción.

Tabla 4.5. Capacidad de CO₂ a 25 °C y 760 mmHg, volumen de microporo y parámetros de la isoterma de Freundlich para los cuatro soportes.

Muestra	q (mmol CO ₂ /g)	V _{microp} (cm ³ /g)	K(mmHg ⁻¹)	1/n	r ²
HTT10	0,87	0,29	0,0023±0,0003	0,909±0,018	0,9979
HTT20	0,86	0,33	0,0024±0,0004	0,916±0,021	0,9971
HTT30	0,62	0,21	0,0020±0,0004	0,886±0,027	0,9948
HTT40	0,58	0,23	0,0018±0,0003	0,895±0,023	0,9976

Se observa en la Tabla 4.5 que los valores de 1/n son ligeramente inferiores a la unidad, lo que es un indicativo de que la adsorción en estas condiciones es favorable ($d^2q/dp^2 < 0$). También puede observarse que la cantidad adsorbida de CO₂ tiende a disminuir con la disminución del volumen de microporos, y esto es debido a que los microporos tienen un potencial fuerte para la fisisorción [21], de hecho, si dividimos la capacidad de adsorción de CO₂ para cada soporte entre su volumen de microporos, el valor obtenido es prácticamente constante e igual a 3 mmol/cm³.

La incorporación de los grupos aminos en la superficie de las sílices provoca cambios en la forma de las isotermas, como puede observarse en la siguiente figura.



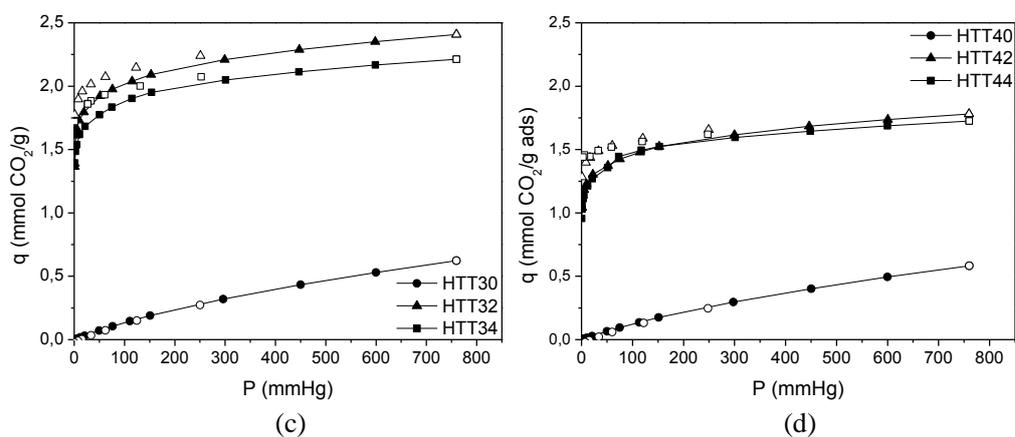


Figura 4.10. Isothermas de CO₂ a 25 °C de los soportes injertados y sus respectivas sílices de partida: (a) HTT1Y,(b) HTT2Y, (c) HTT3Y y (d) HTT4Y. Puntos cerrados para datos de adsorción, vacio desorción y línea continua para el ajuste al modelo de Freundlich.

Tabla 4.6. Capacidad de adsorción de CO₂ a 25 °C y 1 atm y parámetros de ajuste al modelo de Freundlich para las muestras ancladas con un 20 y un 40% de APTES.

Muestra	q (mmol CO ₂ /g)	K(mmHg ⁻¹)	1/n	r ²
HTT12	1,54	0,6529±0,0066	0,126±0,008	0,9972
HTT14	1,87	1,0124±0,0125	0,092±0,005	0,9924
HTT22	1,28	0,4857±0,0026	0,142±0,005	0,9979
HTT24	1,78	0,9468±0,0051	0,094±0,004	0,9986
HTT32	2,41	1,4230±0,0150	0,078±0,006	0,9908
HTT34	2,21	1,3649±0,0092	0,071±0,007	0,9958
HTT42	1,78	1,0210±0,0116	0,081±0,004	0,9911
HTT44	1,72	1,0170±0,0078	0,078±0,003	0,9946

Así, las isothermas de las muestras con grupos amino muestran un escalón a presiones inferiores a 100 mmHg y un incremento gradual desde esa presión. La naturaleza de ese escalón a bajas presiones es probablemente debido a la presencia de

sitios de adsorción mucho más fuertes como consecuencia de la presencia de las aminas. La explicación de este fenómeno se basa en que ocurre reacción química entre el CO_2 y las aminas primarias presentes en la superficie. Una molécula de CO_2 reacciona con dos grupos amino adyacentes, en condiciones anhídridas, dando lugar al “zwitterion” carbamato (Figura 4.11)[22-24]. Por lo tanto, cabría esperar un ratio CO_2 /amina teórico igual a 0,5.

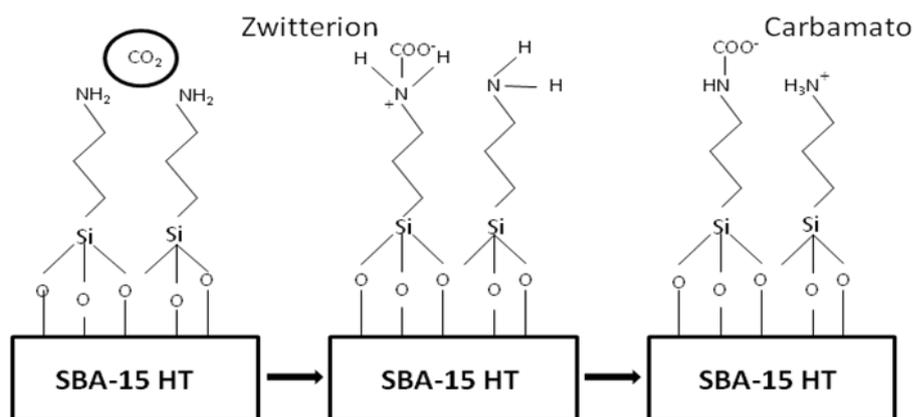


Figura 4.11. Esquema de la formación del zwitterion carbamato en condiciones anhídridas.

El incremento gradual de la cantidad de CO_2 adsorbida a partir de 100 mmHg es debido a la adsorción física de CO_2 sobre la SBA-15 [25].

Prácticamente todas las isotermas de las sílices funcionalizadas presentan histéresis, debido a las fuertes interacciones entre el CO_2 y los grupos amino, provocando una incompleta desorción por, únicamente, disminución de la presión. Las muestras HTT12 y HTT22 presentan una histéresis menor como consecuencia del menor contenido en N y por lo tanto presentan también una menor capacidad de adsorción de CO_2 (1,54 y 1,28 mmol CO_2 /g respectivamente).

A partir de los valores del contenido en N obtenidos por CNH y los valores de las áreas superficiales de los adsorbentes funcionalizados, se calculó el porcentaje de

recubrimiento superficial de APTES en los diferentes soportes mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{Recubrimiento superficial APTES} = N * 2 * N_A / (3,7 * S_{\text{BET}}) \quad (4.1)$$

donde S_{BET} es el área superficial de las SBA-15 funcionalizadas (m^2/g), N_A es la constante de Avogadro, N es el contenido molar de nitrógeno calculado a partir de análisis elemental (CNH). El número 2 proviene de asumir que dos grupos silanoles reaccionan con dos grupos etoxi ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) de cada molécula de APTES, según la coordinación bidentada propuesta por Chang y col [26]. La densidad de los grupos silanoles en la superficie fue tomada como $3,7 \text{ OH}/\text{nm}^2$, tomando como referencia el trabajo de Shenderovich y col [27] quienes la determinaron para la SBA-15 a partir de análisis por ^{29}Si -RMN.

En la Tabla 4.7 se recogen los valores obtenidos a partir de la ecuación anterior, así como las capacidades experimentales de adsorción a 0,15 bar y 1 bar de todas las muestras funcionalizadas y las eficiencias mol $\text{CO}_2/\text{mol N}$ para las dos presiones.

Las isotermas funcionalizadas al 20% con APTES para los cuatro soportes se muestran en la siguiente figura, con sus respectivos ajustes a los modelos de Freundlich, Langmuir y Dualsite de Langmuir (DSL). Se aprecia como los datos experimentales pueden ajustarse bien a los modelos de Freundlich y Dualsite, sin embargo, el ajuste no es tan bueno cuando se usa Langmuir. Otros modelos comúnmente usados como Sips o Toth no se muestran en esta parte del trabajo.

Tabla 4.7. Capacidad de adsorción de CO₂ (mg CO₂/g) a 25 °C a las presiones relativas de 0,15 bar y 1 bar. Recubrimiento superficial de APTES calculado a partir de la ecuación (5.1) y mol CO₂/mol de N a 0,15 y 1 bar

Muestra	Q (mg CO ₂ /g)		Recubrimiento superficial (%)	mol CO ₂ /mol N	
	0,15 bar	1 bar		0,15 bar	1 bar
HTT12	51,5	67,8	40,3	0,42	0,55
HTT14	68,6	82,7	145,9	0,41	0,50
HTT22	41,4	56,3	38,8	0,38	0,52
HTT24	64,5	78,7	50,5	0,45	0,56
HTT32	89,8	106,1	113,5	0,54	0,64
HTT34	83,6	97,6	151,8	0,49	0,57
HTT42	65,0	78,3	107,1	0,37	0,47
HTT44	61,6	75,9	195,2	0,30	0,37

Con el fin de analizar un poco más los resultados obtenidos, elegimos el modelo Dualsite (ecuación 4.2.), ya que lleva en cuenta dos tipos diferente de sitios de adsorción.

$$q = \frac{q_{max1} K_1 P}{1 + K_1 P} + \frac{q_{max2} K_2 P}{1 + K_2 P} \quad (4.2)$$

En la Tabla 4.8 se han recogido los valores de los parámetros de ajuste al modelo DSL para las muestras estudiadas. El sitio con el mayor valor de K se identifica con el subíndice 1, así, el sitio 1 sería donde el CO₂ se retiene con mayor fuerza, probablemente debido a la quimisorción sobre los grupos amino, mientras que el sitio 2, con menor valor de K, estaría asociado a los sitios de fisorción.

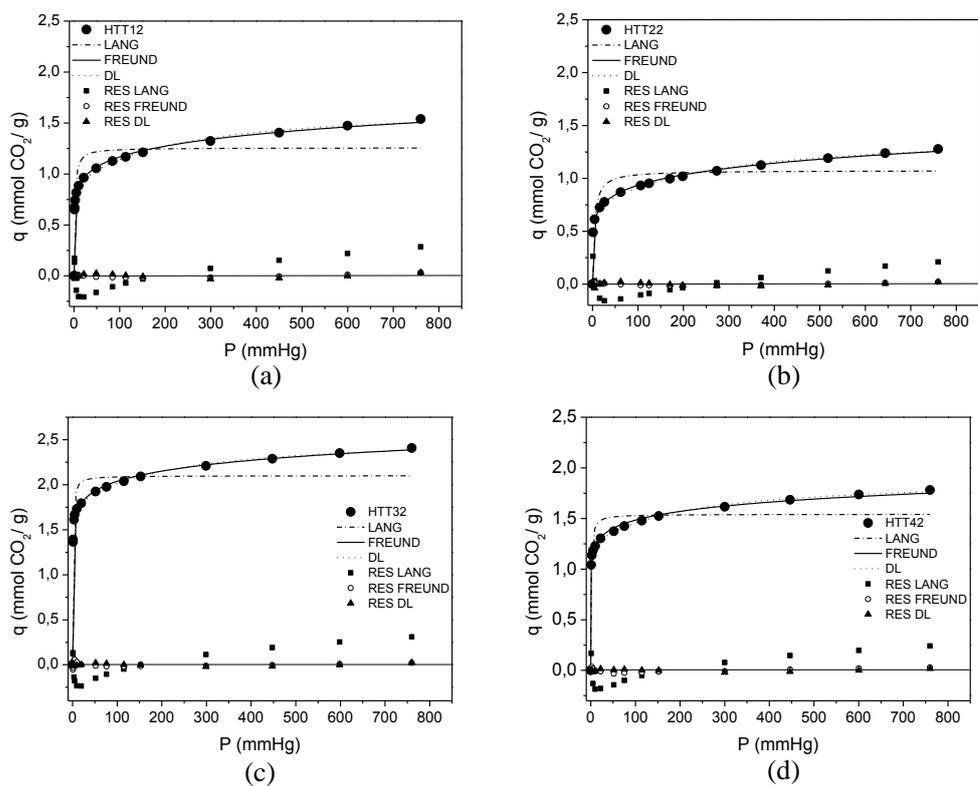


Figura 4.12. Isothermas de adsorción de CO₂ a 25 °C (puntos) y sus respectivos ajustes a los modelos de Freundlich, Langmuir y Dualsite de Langmuir (DSL) para (a) HTT12, (b) HTT22, (c) HTT32 y (d) HTT42. También se han representado los errores residuales derivados de los ajustes de los datos experimentales a cada modelo.

Tabla 4.8. Valores de los parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción de CO₂ a 25 °C al modelo Dualsite de Langmuir para todas las muestras ancladas con APTES al 20 y al 40%.

Dual-site Langmuir (DSL)						
Muestra	$q_{\max 1}$ (mmol CO ₂ g ⁻¹)	K_1 (mmHg ⁻¹)	$q_{\max 2}$ (mmol CO ₂ g ⁻¹)	K_2 (mmHg ⁻¹)	r^2	q_{m1}^* (mol CO ₂ /mol N)
HTT12	0,884 ± 0,021	2,511 ± 0,349	0,791 ± 0,032	0,005 ± 8,41E-4	0,9969	0,32
HTT14	1,233 ± 0,012	4,365 ± 0,461	0,668 ± 0,019	0,005 ± 5,80E-4	0,9992	0,33
HTT22	0,707 ± 0,018	1,897 ± 0,293	0,735 ± 0,031	0,004 ± 6,22E-4	0,9970	0,29
HTT24	1,187 ± 0,026	2,904 ± 0,498	0,683 ± 0,031	0,006 ± 0,001	0,9974	0,37
HTT32	1,744 ± 0,012	3,721 ± 0,197	0,808 ± 0,202	0,005 ± 5,23E-4	0,9994	0,46
HTT34	1,695 ± 0,009	3,028 ± 0,145	0,770 ± 0,022	0,003 ± 3,17E-4	0,9997	0,44
HTT42	1,233 ± 0,012	4,365 ± 0,461	0,668 ± 0,019	0,005 ± 5,80E-4	0,9992	0,31
HTT44	1,142 ± 0,014	9,784 ± 1,284	0,621 ± 0,017	0,011 ± 0,001	0,9985	0,24

Las magnitudes relativas de $q_{\max 1}$ y $q_{\max 2}$ dan una idea de la disponibilidad de los sitios de quimisorción y fisorción, respectivamente, Las muestras HTT12 y HTT22 presentan valores similares entre esas magnitudes revelando una capacidad similar de adsorción entre ambos tipos de sitios. Nótese que estas muestras presentaron un menor rendimiento de anclaje y, por lo tanto, un menor contenido en N. Las muestras con mayor contenido en N dentro de la serie de las funcionalizadas con 20% de APTES, es decir, la HTT32 y la HTT42 tienen aproximadamente el doble de capacidad de quimisorción frente a fisorción. Por lo tanto, habiendo asumido que el sitio 1 corresponde a los sitios generados tras la funcionalización de las muestras por anclaje con APTES, calculamos la eficiencia máxima posible teniendo en cuenta sólo

el CO₂ adsorbido por el sitio 1 (q_{ml}^*). En las muestras con menor rendimiento de anclaje (HTT12 y HTT22), las cuales provienen de los soportes más ordenados y con menor diámetro de poro, la eficiencia tiende a aumentar cuando se incrementa la carga de APTES (HTT12 vs HTT14 y HTT22 vs HTT24). Por el contrario, las muestras que presentaban aproximadamente un 100% en recubrimiento superficial (HTT32 y HTT42), las cuales provienen de los materiales más desordenados, disminuyen la eficiencia en la captura al aumentar la carga de APTES.

En el caso de la muestra HTT42, la eficiencia en la captura está claramente por debajo de 0,5, de lo que se puede deducir que un desorden pronunciado a nivel mesoscópico tiene un efecto negativo en la eficiencia cuando se usan sílices ancladas. Una posible explicación de este fenómeno es que son necesarios dos grupos amino adyacentes para retener una molécula de CO₂ en forma de zwitterion carbamato, en condiciones anhídridas. Este fenómeno también lo observaron Olea y col. [28], quienes atribuyeron a una sobrecarga de fracciones orgánicas provocada por el proceso de anclaje, dando lugar a la saturación de los poros y dificultando la difusión de las moléculas de CO₂ hacia los sitios aminos.

En el caso de la HTT32, la alta eficiencia presentada, prácticamente igual a 0,5, sugiere que el material ha alcanzado una óptima disposición dadas las propiedades del soporte (HTT30). De hecho, HTT32 es el adsorbente que presenta la mayor capacidad de adsorción de CO₂ entre todos los materiales estudiados en este apartado. De hecho, tras el anclaje, esta muestra parece ser la menos desordenada en comparación con HTT12, HTT22 y HTT42 (Fig 4.6. c) y el soporte de partida parece tener menos grupos silanoles “anidados” en la superficie que serían menos propensos al anclaje de las aminos.

Con el fin de testar la reutilización de los adsorbentes, se eligió una muestra de la serie HTT3Y y se le sometió a tres ciclos consecutivos de adsorción/desorción de CO₂ a 25 °C en el equipo volumétrico. Después de cada ciclo de adsorción/desorción, el adsorbente se regeneró *in situ* a vacío a 100 °C durante 1 h y posteriormente enfriado hasta 25 °C manteniendo el vacío para repetir el ciclo adsorción/desorción. Las isothermas medidas pueden verse en la Figura 4.13.

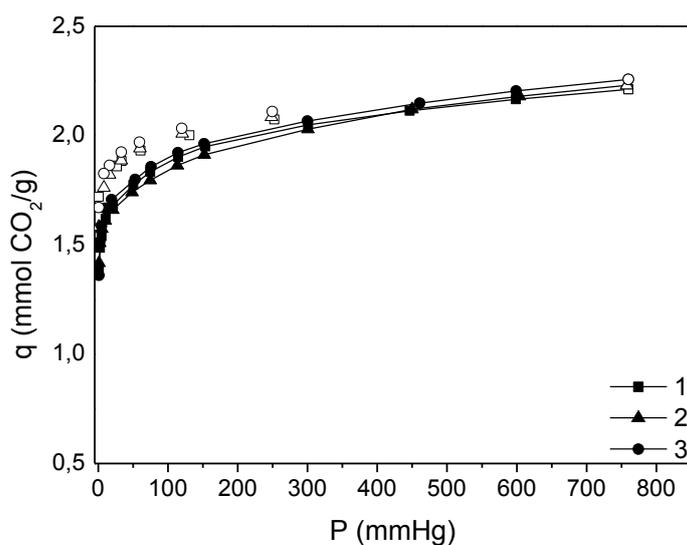


Fig 4.13. Isothermas de adsorción/desorción de la muestra HTT34 para primer ciclo (cuadrado), segundo ciclo (triángulo) y tercer ciclo (redonda)

Las tres isotermas prácticamente son iguales, mostrando una cierta estabilidad tras los ciclos, si bien, la presencia del ciclo de histéresis no aconseja el uso de estos materiales para PSA, aunque podrían ser válidos para TSA. La reproducibilidad de los ciclos observada en la Figura 4.13. sugiere que la temperatura de 100 °C es suficiente para desorber el CO₂ y permite mantener las aminas unidas a la sílice. La estabilidad térmica de estas sílices ancladas podría ser examinada con más exactitud usando análisis termogravimétrico con espectrómetro de masas acoplado, lo cual sería interesante para un trabajo futuro.

En la Figura 4.14. se representan las isoterma de CO₂ de los adsorbentes anclados al 20% de APTES en disolución al 25 y 60 °C. A partir de estas isoterma, se observó que para algunas de las muestras (HTT22 y HTT32), la capacidad de adsorción de CO₂ disminuye con el aumento de la temperatura, indicando el predominio de la fisisorción sobre la quimisorción. De hecho, el papel de los microporos en la fisisorción de CO₂ no puede ser pasado por alto.

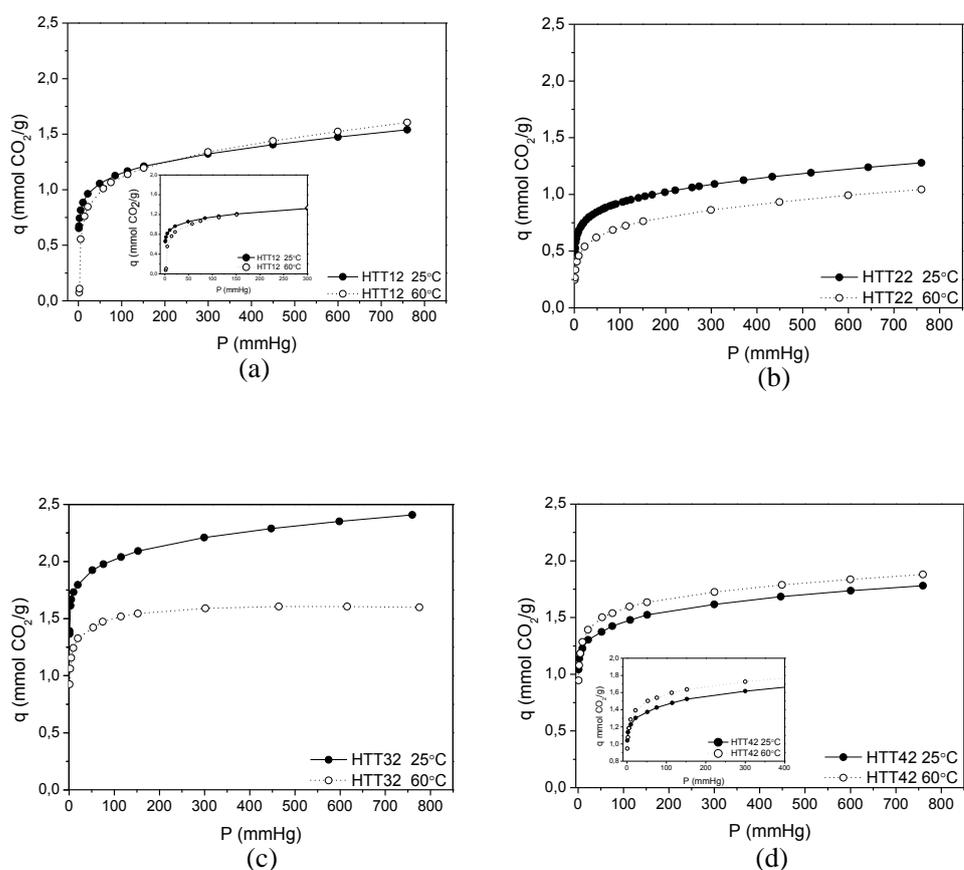


Figura 4.14. Isothermas de adsorción de CO₂ a 25 y 60 °C para los adsorbentes anclados con un 20% de APTES, (a) HTT12, (b) HTT22, (c) HTT32 y (d) HTT42

Si observamos los valores de las eficiencias (mol CO₂/mol N) calculadas en la Tablas 4.7 y 4.8, vemos que las primeras son al menos un 20% mayores que las últimas. Esto se puede deber a que la eficiencia que se muestra en la Tabla 4.7 está calculada respecto a todo el CO₂ adsorbido sobre la SBA a una T y P dadas, entonces, no existe distinción entre los sitios de adsorción. Sin embargo, en la Tabla 4.8 los valores calculados de la eficiencia en términos de mol de CO₂/mol N son relativos

únicamente a la cantidad de CO₂ adsorbida teniendo en cuenta sólo los sitios 1, los que hemos asociado a la quimisorción. Es entonces evidente que, aun a bajas presiones (<0,15 bar), la fisisorción es importante en estas muestras, por lo que la mayoría de ellas tiende a presentar una menor capacidad de CO₂ con el aumento de la temperatura. Sin embargo, esto no ocurre con la muestra HTT12, en su comportamiento con la temperatura deben tener influencia otros factores. Por ejemplo, al ser la muestra con el tamaño de poro menor, podría ser que a 25 °C el CO₂ tenga una difusión muy lenta y no se hayan alcanzado condiciones de equilibrio en la medida de las isotermas.

En el caso de la muestra HTT42, la cantidad de CO₂ adsorbida aumenta ligeramente con la temperatura, y el mismo argumento de la resistencia difusional podría ser válido, no tanto por el estrecho diámetro de poro, sino más bien sobre la base de que pueda existir una sobrecarga de las aminas injertadas que puedan perjudicar el acceso a los microporos.

Como conclusión general de este apartado, las sílices con aminas ancladas con mayor potencial para la adsorción de CO₂ fueron las que presentaron un tamaño de poro lo suficientemente grande para acomodar las fracciones injertadas, gran disponibilidad de grupos silanoles superficiales y preferiblemente poco desordenamiento estructural, con el fin de facilitar la disponibilidad de pares de grupos amino vecinos que puedan reaccionar en condiciones anhídridas con la molécula de CO₂ para formar el carbamato.

Esto parece lograrse parcialmente con la SBA sintetizada con la adición de fluoruro de amonio y *n*-heptano como agente expansor de poro, anclada con un 20% de APTES en volumen. El cuello de botella parece ser el área superficial del soporte de partida, porque el mejor material desarrollado en este estudio (HTT32 con aproximadamente el 100% de recubrimiento superficial) adsorbió 1,5 mmol CO₂/g a 0,15 bar y 60 °C (aproximando condiciones de emisión de gases de combustión). De acuerdo con Ebner y Ritter [29], el objetivo es encontrar materiales capaces de adsorber 3-4 mmol CO₂/g bajo las condiciones de captura anteriormente mencionadas. Si consiguiéramos alcanzar el 0,5 de eficiencia en condiciones anhídridas serían necesarios materiales con al menos un 8,4% en peso de N. Asumiendo un

recubrimiento superficial de APTES del 100% y aplicando la ecuación 1, el área superficial requerida sería prácticamente de 2000 m²/g, y esto es prácticamente imposible de conseguir con SBA-15 con tamaño de poro superior a 10 nm. Sin embargo, la contribución de la fisisorción no se está teniendo en cuenta (a pesar de que debería ser marginal a la temperatura que se emiten los gases de combustión) y este valor del área superficial podría ser reducido a la mitad, 1000 m²/g, en presencia de vapor de agua (en cuyo caso el ratio mol CO₂/mol N es 1). Por lo tanto es factible producir SBA-15 con APTES anclado capaz de alcanzar los 3 mmol CO₂/g y por lo tanto estos materiales estudiados son prometedores adsorbentes eficaces.

4.3. Separación CO₂/CH₄

Se realizaron ensayos de adsorción de la mezcla binaria CO₂/CH₄ en una balanza de suspensión magnética provista de una unidad de dosificación de gases (Rubotherm, Alemania). Se midieron las isothermas de adsorción monocomponente de ambos gases a 25 °C hasta una presión de 10 bar para las muestras HTT12 , HTT32 y HTT42. Posteriormente se midió la isoterma binaria CO₂/CH₄ con una relación de gases CO₂/CH₄=1. Las isothermas monocomponente fueron ajustadas al modelo de Langmuir y a partir de los ajustes se aplicó el modelo Langmuir extendido (ecuación 4.3) para simular la isoterma multicomponente.

$$q_{e,i} = \frac{K_{L,i}^0 * P_{e,i}}{1 + \sum a_{L,i}^0 * P_{e,i}} \quad \text{Ecuación 4.3}$$

donde el parámetro K_L es el producto de los parámetros K y q_{máx} del modelo de Langmuir y el parámetro a_L es directamente K. Aunque se han representado las isothermas en base másica (Figura 4.15), los valores de los parámetros recogidos en la Tabla están tanto en base molar como másica (Tabla 4.9).

En los casos de las muestras HTT12 y HTT42 el modelo Langmuir extendido simula bastante bien los datos de la isoterma de mezcla experimental, mientras que para la muestra HTT32 este ajuste no fue tan bueno. Uno de los motivos que pueden

causar esta desviación es la mayor rectangularidad de la isoterma monocomponente de CO₂ que arrastra la curvatura de la isoterma simulada, y a medida que la presión aumenta la curva simulada se aproxima a los valores experimentales.

Tabla 4.9. Parámetros de los ajustes al modelo de Langmuir a 25 °C de las muestras HTT12, HTT32 y HTT42. Valores de selectividad CO₂/CH₄ calculados como $n_{\text{CO}_2}/n_{\text{CH}_4}$

Muestra	K _L (gg ⁻¹ bar ⁻¹)	a _L (bar ⁻¹)	K _L (mmolg ⁻¹ bar ⁻¹)	Selectividad a 0.2 bar
HTT12				
CO ₂	0,26±0,01	2,74±0,82	5,99	23
CH ₄	4,0E-3±8,6E-4	0,39±0,09	0,25	
HTT32				
CO ₂	1,60±0,01	13,49±3,02	36,37	48
CH ₄	1,8E-3±1,0E-4	0,15±0,05	0,11	
HTT42				
CO ₂	0,36±4,6E-3	3,10±0,58	8,11	35
CH ₄	1,8E-3±6,4E-5	0,16±0,07	0,11	

Hemos definido la selectividad teórica como el cociente del número de moles adsorbidos de CO₂ respecto al número de moles adsorbidos de CH₄ en unas determinadas condiciones de presión y temperatura. A partir de la Figura 4.15 (c), se observa un rápido descenso de la selectividad teórica calculada. A bajas presiones, la influencia de las aminas hace que los valores de selectividad sean mucho más altos.

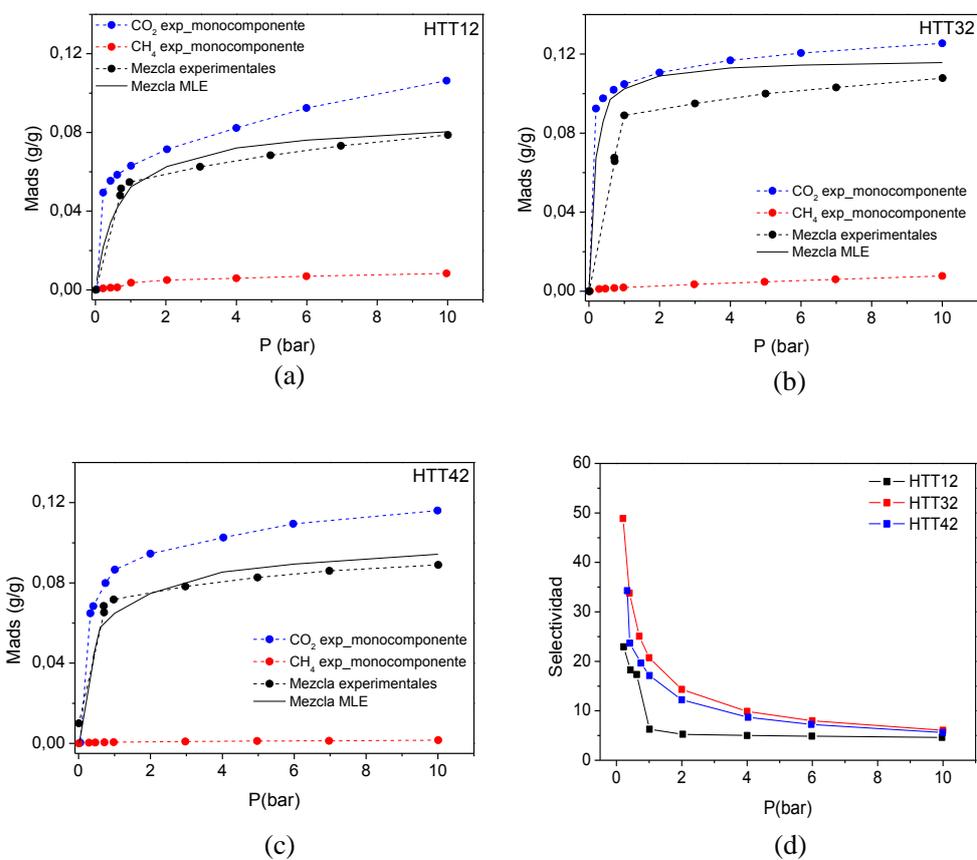


Figura 4.15. Isothermas de adsorción monocomponente (línea discontinua) de CO_2 (azul), CH_4 (rojo) e isoterma multicomponente para la mezcla $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1$ (negro). Línea continua simulación de la mezcla a partir de los datos obtenidos a partir de las isothermas monocomponentes a través del modelo Langmuir extendido:(a) HTT12, (b) HTT32 y (c) HTT42. En la Figura 4.15(d), valores de selectividad medidos como $n_{\text{CO}_2}/n_{\text{CH}_4}$ en función de la presión.

4.4. Conclusiones

Se han sintetizado diversas sílices mesoporosas con diferentes tamaños de poros y disposición estructural usando como expansores de poro TMB y heptano/fluoruro. El uso de fluoruro amónico como potenciador de la solubilidad del heptano resultó ser exitoso en la expansión del corazón hidrofóbico de las micelas dando lugar a materiales con poros mayores de 10 nm (series HTT3 y HTT4). Con todo, la combinación de dos agentes expansores de poro (TMB y heptano), a pesar de conducir a un tamaño de poro excepcionalmente grande (18 nm), dió lugar a una sílice de tipo espuma mesocelular desordenada (HTT40).

El APTES se ancló efectivamente en estos materiales expandidos, gracias a la disponibilidad de grupos silanoles en la superficie y tamaños de poro suficientemente grandes (y relativamente cortos). Las isothermas de CO₂ tanto de los soportes puros como de los funcionalizados demuestran que la fisisorción en los microporos en las paredes de las SBA-15 sintetizadas es significativa, al menos a temperaturas más bajas (25 °C). Para los adsorbentes funcionalizados con APTES, los datos experimentales de las isothermas se ajustaron al modelo DSL, revelando que las sílices HTT3Y y HTT4Y tienen un predominio importante de los sitios de quimisorción frente a los de fisisorción, los cuales se ocupan prácticamente en su totalidad a presiones inferiores a 1 bar.

Estos adsorbentes con grupos amino anclados presentan histéresis en las isoterma de adsorción/desorción y por lo tanto deben regenerarse aumentando la temperatura (100°C). A esta temperatura, el CO₂ se desorbe y los sitios de quimisorción permanecen aparentemente intactos.

La mayor cantidad de CO₂ adsorbido en estos materiales en condiciones de T y P típicas de emisión de gases de combustión (60 °C y 0,15 bar) es 1,5 mmol CO₂/g. Por lo tanto hay lugar para la mejora, particularmente en presencia de humedad y si se sintetizan soportes con el mismo tamaño de poro (13 nm) y mayor área superficial (1000 m²/g).

4.5. Referencias

- [1] P.F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec. *J. Colloid Interf. Sci.* 287 (2005) 717-720
- [2] D.Y. Zhao, J.L. Fang, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky *Science* 279 (1998) 548-552.
- [3] M. Kruck, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryo, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1961-1968.
- [4] E.B. Celer, M. Jaroniec. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 14408-14414.
- [5] H. Zhang, J. Sung, D. Ma, X. Bao, A. Klein-Hoffmann, G. Weinberg, D. Su, R. Schlogl, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 7440-7441.
- [6] P. Schmidt-Winkel, W.W. Lukens Jr., D. Zhao, P. Yang, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 254-255.
- [7] J.S. Lettow, Y.J. Han, P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D. Zhao, G.D. Stucky, *Langmuir* 16 (2000) 8291-8295.
- [8] P. Schmidt-Winkel, W.W. Lukens Jr., P. Yang, D.I. Margolese, J.S. Lettow, J.Y. Ying, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 12 (2000) 686-696.
- [9] N. Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima, *Stud. Surf. Sci. and Catalysis* 154 (2004) 2995-3002.
- [10] K.C. Vrancken, P. van der Voort, I.G. D_Hamers, E.F. Vansant, *J. Chem Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 3197.
- [11] H. Okabayashi, I. Shimizu, E. Nishio, C.J. O_Connor, *Coll. Polym. Sci.* 275 (1997) 744-753.
- [12] Z. Luan; J.A. Fournier; J.B. Wooten; D.E. Miser, *Microp. and Mesop. Mater.* 83 (2005) 150-158.
- [13] P.T. Tanev, L.T. Vlaev, *J. Colloid. Interf. Sci.* 160 (1993) 110-116.
- [14] S.C. Shen, S. Kawi, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 8870-8876.
- [15] H. Kosslick, H. Landmesser, R. Fricke, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 1849-1854.
- [16] M.R. Mello, D. Phanon, G. Q. Silveira, P. L. Llewellyn, C.M. Ronconi, *Microp. Mesop. Mater.* 143 (2011) 174-179.
- [17] N. Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima. *Microp. Mesop. Mater.* 84 (2005) 357-365.
- [18] S. Lakard, G. Herlem, B. Lakard, B. Fahys, *J. Mol. Struct-Theochem*, 685 (2004) 83-87.
- [19] X. Wang, V. Schwartz, J. C. Clark, X. Ma, S. H. Overbury, X. Xu, C. S. H. Overbury, X. Xu, C. Song, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 7260-7268.
- [20] T.C. Drage, A. Arenillas, K.M. Smith, C.E. Snape, *Micropor. Mesopor. Mater.* 116 (2008) 504-512.
- [21] X. Yang, S. Komarneni, Z. Yan, *J. Colloid. Interf. Sci.* 390 (2013) 217-224.
- [22] M. Caplow, *J. Am. Chem. Soc.* 24 (1968) 6795-6803.
- [23] P.V. Dankwerts, *Chem. Eng. Sc.* 34 (1979) 443-446.
- [24] A. Sayari, Y. Belmabkhout, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6312-6314.
- [25] L. Wang, R.T. Yang, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 21264-21272.
- [26] F.Y. Chang, K.J. Chao, H.H. Cheng, *Sep. Pur. Technol.* 70 (2009) 87-95.

- [27] L.G. Shenderovich, G. Buntkowsky, A. Schreiber, E. Gedat, S. Sharif, J. Albrecht, N.S. Golubev, G.H. Findeneeg, H.H. Limbach, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 11924-11939.
- [28] A. Olea, E.S. Sanz-Pérez, A. Arencibia, R. Sanz, G. Calleja, *Adsorption* 19 (2013) 589-600.
- [29] A. D. Ebner, J. A. Ritter, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 1273-1421.

Capítulo 4

5. SBA-15 hidrotérmal. Influencia de la cantidad de fluoruro

En este apartado, se procedió a estudiar la influencia de la adición de fluoruro en la síntesis de la SBA-15. Se prepararon SBA-15 con diferentes cantidades de fluoruro y se compararon con la SBA-15 convencional hidrotérmal. Este capítulo ha sido publicado en *Microporous and Mesoporous Materials, in Press* 2014 ://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.032

En esta parte del trabajo, las sílices se sintetizaron en autoclave, dejando de usar los reactores de Teflón utilizados en el primer apartado, además se modificaron levemente las cantidades de heptano adicionadas en cada una de las síntesis. La SBA-15 HT se sintetizó de acuerdo al trabajo de Fulvio y col.[1] mientras que para preparar las SBA-15 con diferentes cantidades de fluoruro se partió del trabajo de Bao y colaboradores [2].

Tabla 5.1. Composiciones molares del gel de síntesis de los soportes sintetizados

Muestra	P123	SiO ₂	HCl	NH ₄ F	Heptano	H ₂ O
S00	1	55	350	0	0	11100
S10	1	55	350	0	0	11100
S11	1	55	350	0,45	240	11100
S12	1	55	350	1,8	240	11100
S13	1	55	350	2,4	240	11100
S14	1	55	350	3,6	240	11100

Los adsorbentes sintetizados fueron caracterizados por difracción de Rayos X, MET y análisis de superficie a -196 °C.

5.1. Caracterización

Los difractogramas de rayos X de los soportes sintetizados se muestran en la Figura 5.1. La SBA hidrotermal convencional posee el típico difractograma de un material con ordenamiento mesoporoso con las reflexiones (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) características de la simetría hexagonal P6mm [3]. Las micrografías MET revelan una estructura bien ordenada en forma de panal de abeja, lo cual corrobora lo observado por DRX.

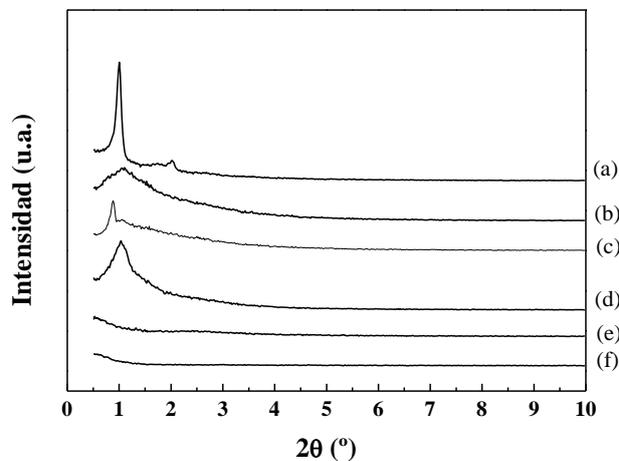


Figura 5.1. Difractogramas de Rayos X de los soportes sintetizados. (a) S00, (b) S10, (c) S11, (d) S12, (e) S13 y (f) S14.

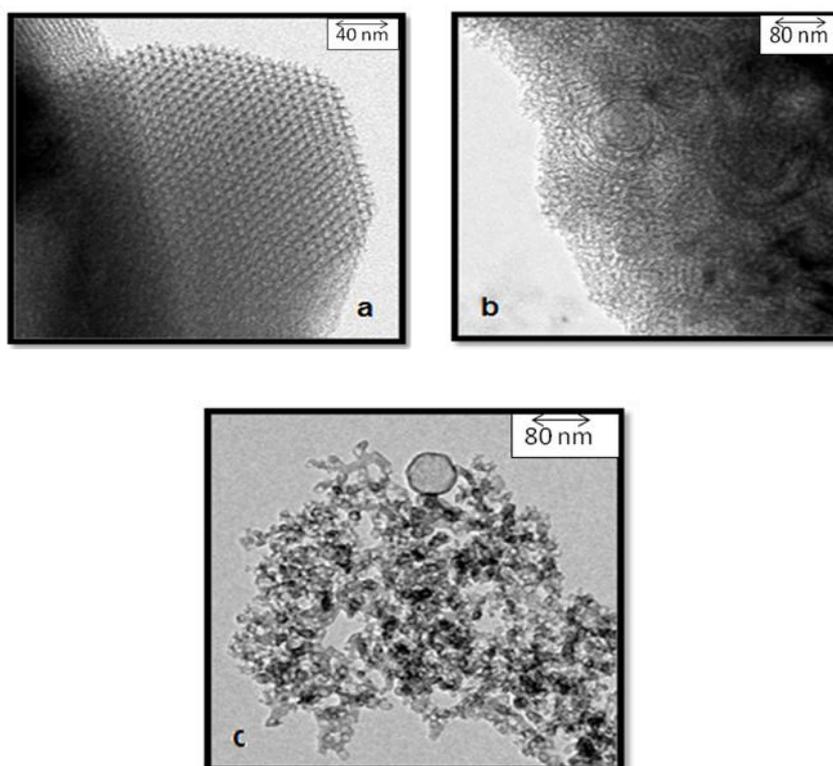


Figura 5.2. Micrograffías de transmisión electrónica de algunos soportes seleccionados obtenidos por diferentes rutas: (a) S00, (b) S10 y (c) S14.

La adición del agente expansor de poro (heptano) durante el proceso de síntesis provoca un decrecimiento del pico (1 0 0) en el difractograma y la ausencia de los picos de difracción (1 1 0) y (2 0 0). Algunos autores [4-6] han establecido que la transición desde estructuras de ordenamiento hexagonal de canales paralelos hacia estructuras desordenadas en forma de espumas mesocelulares tiene lugar debido a un incremento en el tamaño de poro causado por agentes expansores de poro como alcanos o derivados del benceno, los cuales pueden penetrar en el corazón hidrofóbico de la micela de surfactante, distorsionando el empaquetamiento de panel de abeja típico de la SBA-15. Esto provoca la separación de los nodos de las micelas, que se

agrupan de forma desordenada dando lugar a espumas mesocelulares, como puede observarse en la Figura 5.2.

Adicionalmente, la presencia de fluoruro de amonio limita el crecimiento de los mesocanales dando lugar a canales más cortos con orden de bajo rango, dando lugar también a estructura de espuma mesocelular, en particular para contenidos mayores de fluoruro, en cuyo caso no se observan las líneas de difracción a bajo ángulo.

La Figura 5.3 muestra las isothermas de adsorción/desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ para los soportes silíceos sintetizados. Los soportes sin fluoruro (S00 y S10) presentan la isoterma tipo IV con ciclo de histéresis H1. El bucle de histéresis debido a la condensación capilar se desplaza ligeramente a presiones relativas mayores cuando se añade agente expansor debido a la ampliación núcleo hidrófobo del agente tensoactivo.

La adición de una pequeña cantidad de fluoruro también provoca un desplazamiento del ciclo de histéresis a presiones relativas más altas junto con un decrecimiento en el área superficial y en el volumen de microporo (Tabla 5.2)

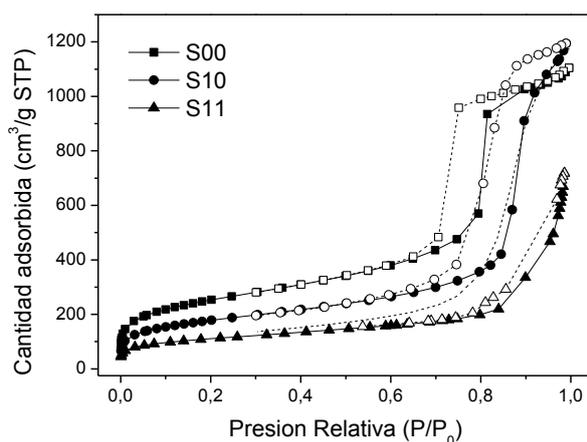


Figura 5.3. a) Isothermas de adsorción/desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ para los soportes S00 (■), S10 (●) y S11 (▲).

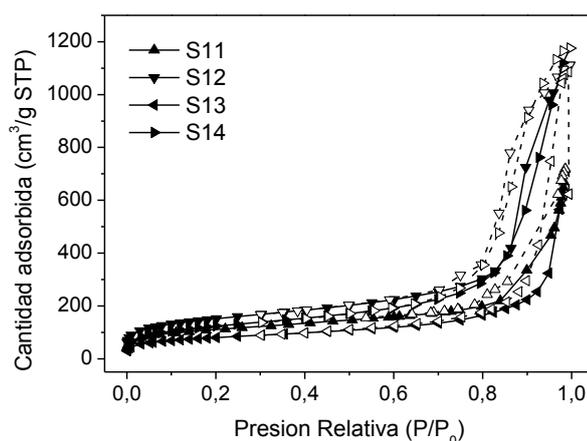


Figura 5.3. b) Isothermas de adsorción/desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ para los soportes S11 (\blacktriangle), S12 (\blacktriangledown), S13 (\blacktriangleleft) y S14 (\blacktriangleright)

Las isotermas para las sílices sintetizadas con NH_4F son del tipo II en lugar de tipo IV, lo que confirma la pérdida del marco hexagonal y la evolución hacia estructura de espuma mesocelular (MCF) mucho más abierta. Nótese que las estructuras MCF presentan menor área superficial que la S00, con su ordenamiento hexagonal y disposición paralela de poros. Este hecho puede atribuirse al mayor tamaño de poro de las MCF y paredes más densas de estas estructuras.

Tabla 5.2. Propiedades texturales de los soportes silíceos

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	D_p (nm)	V_p (cm^3/g)	$S_{mp\ t\text{-}plot}$ (m^2/g)	$V_{mp\ t\text{-}plot}$ (cm^3/g)	$V_{mp\ DR}$ (cm^3/g)
S00	908	7,95	1,70	239	0,095	0,45
S10	643	10,7	1,84	210	0,089	0,32
S11	392	16,6	1,03	192	0,097	0,24
S12	542	13,5	1,71	179	0,079	0,28
S13	418	15,3	1,68	98	0,042	0,15
S14	447	17,3	2,33	73	0,023	0,23

S_{BET} = área equivalente superficial determinada mediante la ecuación BET.

D_p = diámetro de poro calculado a partir del método de Barret–Joyner–Halenda (BJH) aplicado en la rama de desorción de la isoterma de N_2 .

V_p = volumen total de poro, calculado a partir del N_2 adsorbido a $P/P_0 = 0,996$.

$S_{mp\ t\text{-}plot}/V_{mp\ t\text{-}plot}$ = área superficial de microporo/volumen total de microporo, determinado mediante el método t-plot.

V_{mp_DR} = volumen total de microporo, determinado mediante la ecuación Dubinin-Radushkevich.

5.2. Funcionalización de las muestras.

A todos los soportes se les anclaron químicamente con APTES siguiendo el procedimiento descrito por Hiyoshi [7] con diferentes cantidades de APTES en reflujo con tolueno en atmósfera inerte de N_2 .

Además, para estudiar la influencia del aumento en el tamaño de poro y el desorden creciente en la estructura hexagonal de los soportes, se procedió a impregnarlos con diferentes cantidades de PEI siguiendo el procedimiento descrito por Xu y col. [8], donde se disolvió una determinada cantidad de PEI en metanol y posteriormente con agitación se añadió la masa requerida de soporte. Después de 30 min de agitación, el metanol se dejó evaporar al aire y el adsorbente se secó a 60 °C.

Los soportes funcionalizados se caracterizaron mediante área superficial, difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, análisis químico elemental (CNH) y análisis termogravimétrico.

En la Figura 5.4 están representados los difractogramas de las muestras S00 y S14 y sus respectivas funcionalizaciones por anclaje con APTES al 20% (en volumen) y con PEI al 30% (en peso). Como se había discutido anteriormente la muestra S00 presenta un mayor ordenamiento estructural que la muestra S14 en la que no se aprecian las reflexiones características de la SBA-15. Tras la funcionalización, para el caso de la muestra más ordenada (S00), se aprecia un descenso en las intensidades de las reflexiones, aunque esto no conlleva pérdida en la disposición estructural de los materiales.

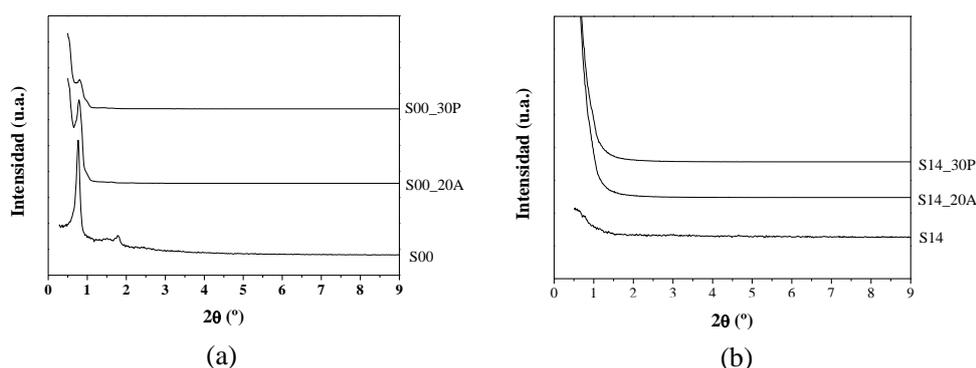


Figura 5.4. Difractogramas de Rayos X de los soportes S00 y S14 y sus respectivas muestras funcionalizadas con 20% de APTES y 30% de PEI.

5.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.

Las frecuencias vibracionales y sus respectivas funciones en la estructura de la sílice porosa se investigaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} (Figura 5.5). Los espectros infrarrojo para todas las muestras tienen un denominador común, la banda intensa a 1054 cm^{-1} asociada con las vibraciones por estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si, con un hombro a 1160 cm^{-1} , revelando la existencia de una red densa de sílice, dónde los átomos de oxígeno constituyen el puente entre dos átomos vecinos de silicio. Las vibraciones por estiramiento simétrico a 805 cm^{-1} se asignaron a las flexiones Si-O-Si. La banda a 960 cm^{-1} fue atribuida a las vibraciones por estiramiento dentro del plano de los enlaces Si-O de los grupos silanoles generados por la presencia de defectos de sitio [9]. La banda ancha en forma de hombro entre los números de onda 3740 y 3415 cm^{-1} para los diferentes espectros se asignaron a la superposición de los estiramientos O-H enlazados por enlaces de hidrógenos a moléculas de agua y a los estiramientos SiO-H del hidrógeno del silanol superficial enlazado a agua molecular ($\text{Si-O}\cdots\text{H}_2\text{O}$) [10]. La banda estrecha situada por encima de 3700 cm^{-1} puede atribuirse a la presencia de estiramientos simétricos de los enlaces O-H de los grupos silanoles terminales

(superficiales) [11]. Por último, y en cuanto a la red silíceo se refiere, la banda localizada a 1631 cm^{-1} se relacionó con las vibraciones por estiramiento de los grupos H-O-H [9].

En cuanto a los soportes funcionalizados, los espectros infrarrojo revelan la presencia de dos bandas débiles situadas en 2950 y 2840 cm^{-1} , asignadas a los estiramientos asimétricos y simétricos, respectivamente de los C-H de las cadenas de APTES (Fig 5.5 b) y PEI (Figura 5.5 c)[12]. Las bandas en torno a 1565 y 1485 cm^{-1} se asignan con las flexiones asimétricas y simétricas de las aminas primarias ($-\text{NH}_2$) [13-14], respectivamente (ver también Fig. 5.6a). Por otro lado, la banda a 1485 cm^{-1} también puede ser debida a la deformación del enlace C-H [13]. A 1310 cm^{-1} aparece otra banda que ha sido asignada a la vibración esquelética NCOO^- [14].

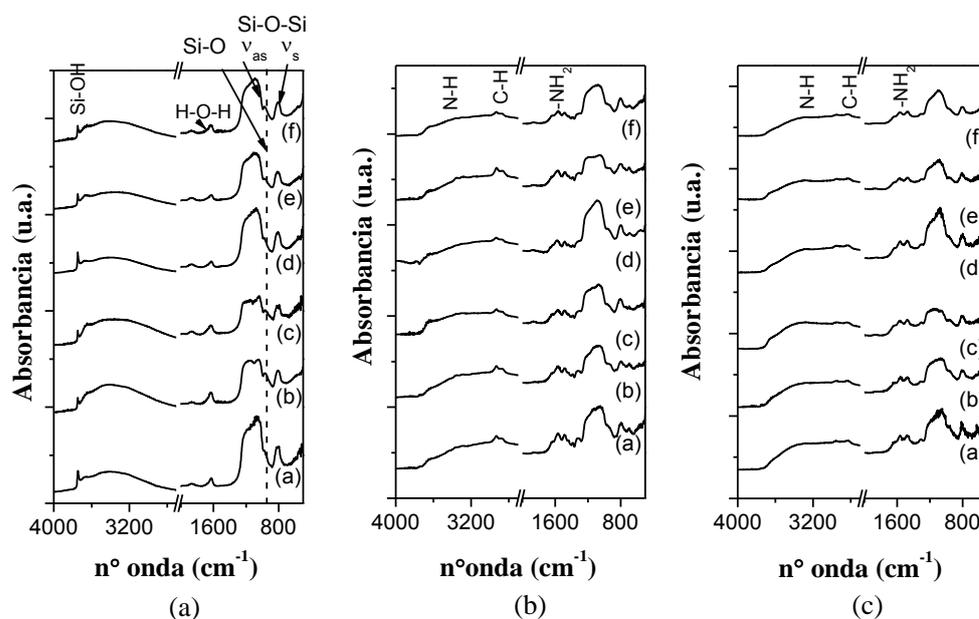


Figura 5.5. Espectros Infrarrojos por Transformada de Fourier (a) soportes de partida, (b) soportes anclados con 20% de APTES y (c) impregnados con 30% PEI: a) S00, b) S10, c) S11, d) S12, e) S13 and f) S14.

En lo que se refiere únicamente a los soportes anclados con APTES, tenemos dos bandas intensas localizadas en 3364 y 3289 cm^{-1} asociadas con las vibraciones por estiramiento de los enlaces N-H [14]. La presencia de otra banda localizada en torno a 687 cm^{-1} se relaciona con las vibraciones por flexión N-H. Esto indica que el anclaje del APTES se realiza con éxito en los soportes [15-16]. Finalmente, la banda correspondiente a los silanoles libres superficiales que aparece a 960 cm^{-1} decrece en intensidad o no se observa en los espectros de infrarrojo de las sílices funcionalizadas. Esto sugiere que de hecho hubo reacción entre los silanoles superficiales y los grupos etoxi de las moléculas de APTES, dando una evidencia de la incorporación de las moléculas orgánicas en los materiales síliceos porosos.

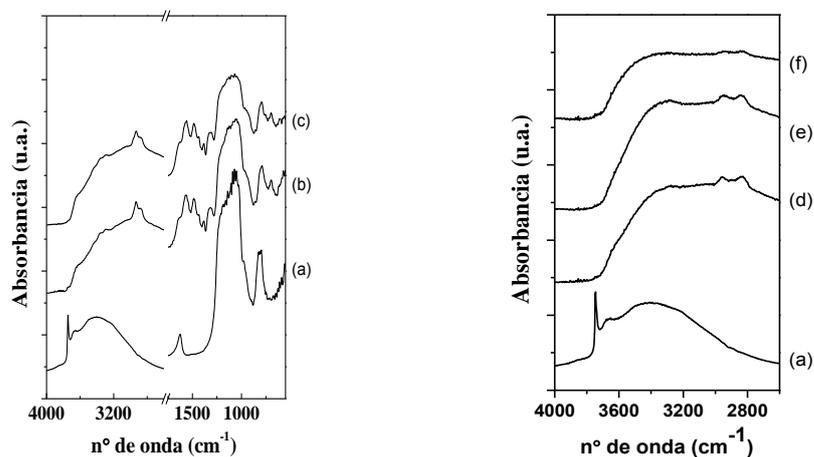
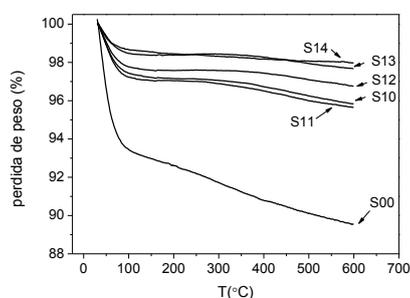


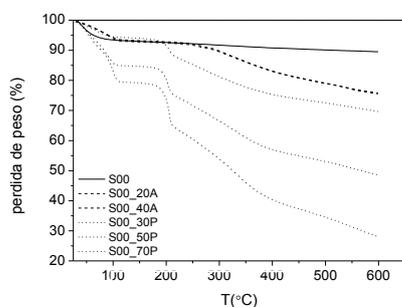
Figura 5.6. Espectros FTIR para el soporte S00 (a) y después de anclar con APTES al 20% (b), 40% (c) y detalle del espectro de IR de la muestra S00 (a) y después de impregnar con PEI al 30% (d), 50% (e) y 70% (f)

5.4. Analisis Termogravimétrico

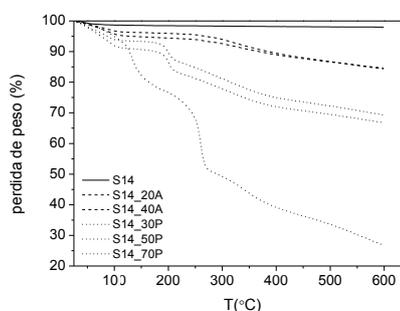
La densidad de los grupos silanoles en la superficie de los soportes sintetizados se determinó por análisis termogravimétrico (ATG) en corriente de aire. En la Figura 5.7. (a) es posible observar como la adición de fluoruro y la consecuente progresiva pérdida del ordenamiento de panal de abeja afecta a la pérdida de peso. De hecho, la evolución de los materiales hacia estructuras tipo espuma mesocelular conlleva una reducción en la pérdida total de peso, así pasamos de 10,5% para la HT convencional (S00) hasta sólo 1,7% para la S14. Viendo las pérdidas de peso de los diferentes soportes podría decirse que las muestras con fluoruro adsorben menos agua tanto por mecanismo de fisisorción (pérdida de peso por debajo de 100 °C) como por quimisorción (por encima de 100 °C)



(a)



(b)



(c)

Figura 5.7. ATG de (a) soportes y soportes S00 (b) y S14 (c) funcionalizados con APTES y PEI.

Por otra parte, es probable que la adición de fluoruro afecte no sólo a la disposición hexagonal sino que también reduce la densidad de grupos silanoles en la superficie, a juzgar por la importante pérdida de peso por encima de los 200 °C, asociada con la deshidroxilación de los grupos silanoles. Esto se refleja en la menor fijación de moléculas de APTES cuando se realiza el anclaje en los soportes sintetizados con fluoruro, como se discutirá en próximas secciones.

En las Figuras 5.7(b) y 5.7(c) se representan las pérdidas de peso después de la incorporación de los grupos amino tanto por anclaje como por impregnación para las muestras S00 y S14. Puede observarse que un incremento en la carga de APTES no conduce a un aumento proporcional en la cantidad de grupos amino, como se deduce de las curvas ATG prácticamente idénticas para los soportes con un 20 y un 40% de APTES.

En el caso de las impregnaciones con PEI se observa un progresivo aumento en la pérdida de peso cuando se aumenta la carga de PEI en el material. Así, cuando se incorpora un 70% de PEI, ambos soportes pierden entorno a un 70% de su masa inicial según las curvas de ATG, pero hay que resaltar, que de ese 70%, aproximadamente un 11% se debe a las propias pérdidas del soporte en el caso de la S00 mientras que para la S14 sólo un 2% es causado por el soporte en sí. Por lo tanto, cuando se añade fluoruro en el material y se pierde el ordenamiento en forma de panal de abeja, obteniéndose materiales no ordenados, se consigue introducir una mayor cantidad de PEI, sin embargo, a efectos de retener APTES en la superficie, es más conveniente mantener el material más ordenado.

5.5. Isotermas de adsorción/desorción de CO₂

5.5.1. Soportes anclados con APTES

Las isotermas de adsorción/desorción de CO₂ a 25 °C para las muestras que se modificaron mediante anclaje de APTES se muestran en la siguiente figura (Figura 5.8.).

Las isotermas muestran el típico escalón a presiones inferiores a 100 mmHg y un aumento gradual en la cantidad adsorbida a partir de esa presión hasta la presión estudiada. Como ya se vio en el apartado anterior, la naturaleza de ese escalón puede ser debida a la aparición de un tipo nuevo de sitios de adsorción debido a las aminas aportadas por el APTES. El suave incremento en la cantidad adsorbida por encima de los 100 mmHg puede ser por su parte debido al CO₂ retenido por fisorción en el material [17].

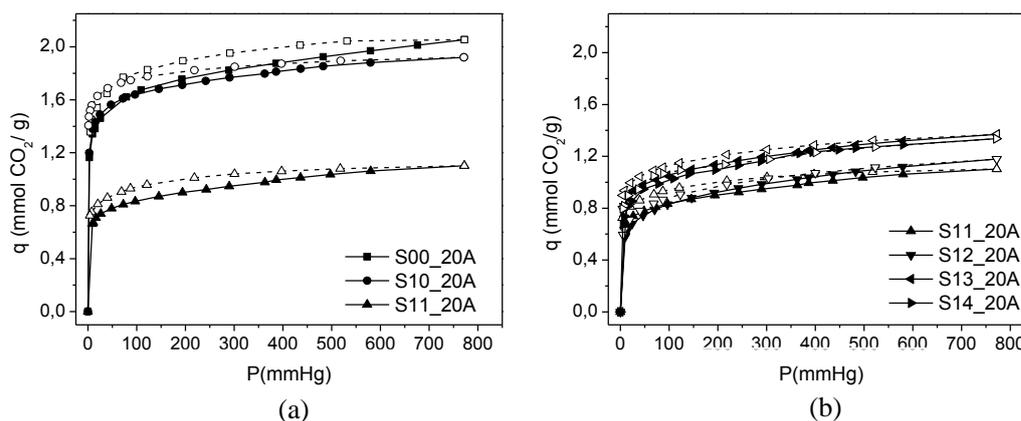


Figura 5.8. (a) Isotermas de adsorción/desorción de CO₂ a 25 °C en los soportes S00, S10 y S11 anclados con un 20% de APTES. (b) Isotermas de adsorción/desorción de CO₂ a 25 °C en los soportes S11, S12, S13 y S14 anclados con un 20% de APTES. Los símbolos vacíos representan los datos de desorción.

En la Figura 5.8.(a) puede observarse que la adición de una pequeña cantidad de fluoruro perjudica notablemente a la cantidad de CO₂ adsorbida en soportes

anclados con APTES. Sin embargo, a medida que el desorden estructural aumenta, de acuerdo con la adición de fluoruro, se observa un ligero aumento en la cantidad de CO₂ adsorbida. El análisis elemental de estos soportes (Tabla 5.3) muestra que la adición de fluoruro también afecta negativamente al rendimiento en el anclaje del APTES, como se refleja a partir de los porcentajes de N obtenidos en las diferentes muestras, en concordancia con el CO₂ retenido. En la Tabla 5.3 también se recogen los valores del recubrimiento superficial [11]. En términos generales, la progresión hacia sílices menos ordenadas da lugar a un menor recubrimiento superficial, lo cual puede deberse a la menor densidad de silanoles en materiales tipo MCF, provocando una menor cantidad de N incorporado a través del anclaje de APTES en las sílices. Todas las isothermas de las sílices ancladas presentan ciclo de histéresis debido a las interacciones del CO₂ con los grupos amino, impidiendo la desorción completa por disminución únicamente de la presión.

Tabla 5.3. Propiedades de las sílices ancladas con APTES (20%): área superficial BET (S_{BET}), capacidad de adsorción de CO₂ a 25 °C y 760 mmHg (Q) y contenido en N (% en peso) obtenido por análisis químico elemental (CNH).

20% APTES	S_{BET} (m ² /g)	q (mmol CO ₂ /g)	%N	Recubrimiento superficial (%) ^a
S00	216	2,12	4,97	53
S10	116	1,92	5,68	114
S11	84	1,11	2,86	79
S12	222	1,18	3,03	32
S13	95	1,37	3,48	85
S14	199	1,33	3,27	38

^a Determinado de acuerdo al apartado anterior [11]

Las isothermas de adsorción de todas las muestras ancladas se ajustaron al modelo Dualsite de Langmuir (DSL), asignando nuevamente el sitio de mayor valor de K al sitio de quimisorción, mientras que el de menor valor de K se relaciona con los sitios de fisorción. [11,18]. Los parámetros del ajuste al modelo Dualsite se recogen en la Tabla 5.4. A partir de este ajuste, es posible discriminar entre la adsorción debida a reacción química entre el CO₂ y los grupos aminos y la adsorción que se debe

únicamente a fenómenos de fisisorción (Figura 5.9), que se suman para dar la adsorción de CO₂ total a una temperatura y presión dadas.

Tabla 5.4. Parámetros de ajuste al modelo DSL, eficiencia en términos de mol de CO₂/mol de N teniendo en cuenta sólo el CO₂ adsorbido por el sitio 1 y proporción entre adsorción en el sitio 1 (quimisorción) y adsorción total

Parámetros modelo Dualsite de Langmuir					mol CO ₂ /mol N (quimisorción)	q ₁ /q _t ^a (%)
20% APTES	q ₁ (mmol CO ₂ /g)	k ₁ (mmHg ⁻¹)	q ₂ (mmol CO ₂ /g)	k ₂ (mmHg ⁻¹)		
S00	1,44	1,428	0,91	2,3E-3	0,60(0,41)	65,45
S10	1,46	1,759	0,57	1,9E-3	0,47(0,36)	69,75
S11	0,76	0,674	0,65	1,5E-3	0,54(0,37)	61,52
S12	0,73	0,364	0,78	1,8E-3	0,55(0,34)	68,72
S13	0,96	0,689	0,71	1,9E-3	0,55(0,41)	76,09
S14	0,88	0,595	0,73	2,3E-3	0,57(0,37)	67,94

^a: q_t= q₁+q₂

Los soportes sintetizados sin fluoruro tienen una mayor capacidad de adsorción por reacción química, debido a la mayor concentración de grupos silanoles superficiales que permiten un mayor rendimiento en el anclaje de APTES.

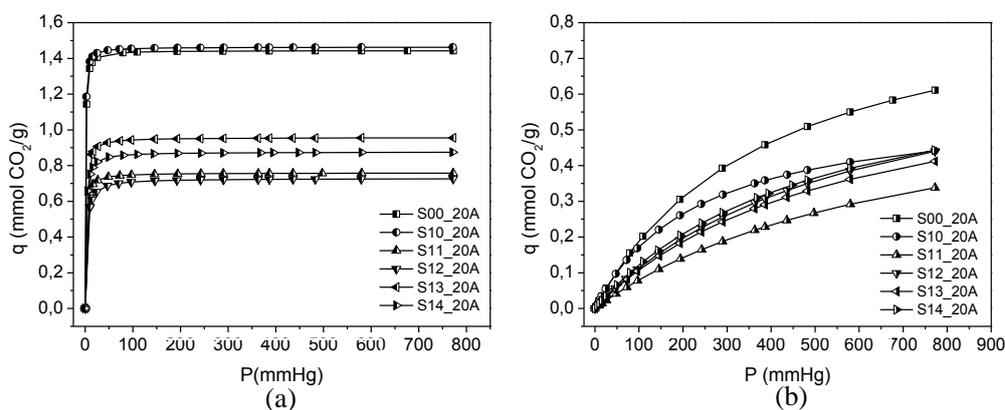


Figura 5.9 (a) Isothermas de adsorción de CO₂ en las sílices ancladas con un 20% de APTES teniendo en cuenta sólo la contribución de quimisorción, obtenida a partir de los parámetros de ajuste al modelo DSL. (b) Isothermas de adsorción física de CO₂ en las sílices ancladas con un 20% de APTES teniendo en cuenta sólo la contribución de quimisorción, obtenida a partir de los parámetros de ajuste al modelo DSL.

Por otro lado, si consideramos sólo las muestras sintetizadas con fluoruro, se observa que el aumento en la cantidad de fluoruro usado en la síntesis conlleva un aumento en la cantidad de CO₂ adsorbido. En términos de eficiencia de mol CO₂/mol de N, se ve reforzada con la adición de fluoruro alcanzando 0,57 mol CO₂/mol N. Es conocido que el valor máximo de eficiencia posible de alcanzar en condiciones anhídridas, teniendo en cuenta sólo reacción química, es de 0,5, por lo que volvemos a tener una contribución debida a quimi y a fisorción. A pesar de que la adición de fluoruro disminuye la capacidad de CO₂, el aumento progresivo del desorden nos lleva a un material que, aunque en términos de cantidad total de CO₂ adsorbe menos, alcanza una eficiencia, teniendo en cuenta sólo quimisorción, del orden del material más ordenado (S00).

En este punto es de destacar el papel de la fisorción de CO₂ en estos materiales, la cual siempre parece acompañar a la quimisorción, siendo prácticamente un tercio de la cantidad total de CO₂ adsorbido a la mayor presión medida en este apartado. A presiones mayores (por encima de 1 bar), la contribución de la fisorción puede ser aun más importante que la propia quimisorción, como observaron por Serna-Guerrero y col. [18] para sílices amino-ancladas similares. Los materiales síliceos de este tipo se sintetizan a partir de copolímeros tribloque, como originariamente publicaron Zhao y col. [3], los cuáles generan también microporos que atraviesan las paredes de los canales de la sílice. Dentro de estos microporos, el potencial Lennard-Jones mejora, siendo el CO₂ retenido con más intensidad que en los anchos mesoporos. Por lo tanto, se cree que las fuerzas de van der Waals siguen siendo el principal mecanismo de adsorción física en estas sílices, pero las contribuciones electrostáticas debidas a la interacción entre el CO₂ y los grupos silanoles superficiales no pueden descartarse [19,20].

En este apartado se observa que el volumen de microporos disminuye cuando se añaden agentes expansores en la síntesis (Tabla 5.2), de hecho, se observa a partir de los ajustes al modelo Dualsite de Langmuir que la muestra que tiene mayor capacidad

de CO₂ fisisorbido es aquella que se sintetizó sin agentes expansores (S00) y a su vez es la muestra con mayor área superficial y volumen de microporo.

5.5.2. Soportes impregnados con PEI

Las isothermas de adsorción/desorción de las muestras impregnadas con PEI se muestran en las figuras siguientes.

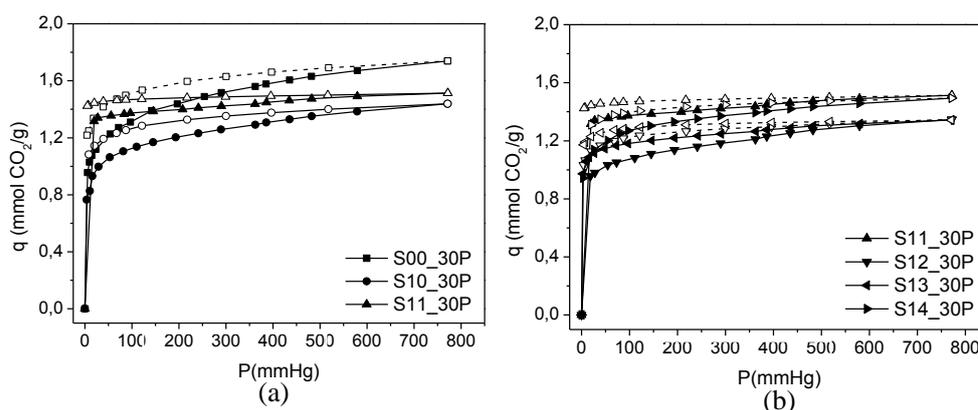


Figura 5.10. (a) Isothermas de adsorción/desorción de CO₂ a 25 °C en los soportes S00, S10 y S11 anclados con un 30% de PEI. (b) Isothermas de adsorción/desorción de CO₂ a 25°C en los soportes S11, S12, S13 y S14 anclados con un 30% de PEI. Los símbolos vacíos representan los datos de desorción.

En la Figura 5.10(a) se han representado las isothermas de adsorción/desorción de las muestras S00, S10 y S11 impregnadas con un 30% de PEI, mientras que en la Figura 5.10 (b) se encuentran todas las muestras sintetizadas con fluoruro e impregnadas con el mismo porcentaje de PEI en masa.

Entre las muestras sintetizadas con fluoruro (Fig. 5.10 (b)) no se observa una correlación clara entre la cantidad de fluoruro adicionada en la síntesis y la capacidad de adsorción de CO₂. Todas las muestras alcanzan capacidades de adsorción de CO₂ superiores a 1,3 mmol/g de CO₂ a 25 °C.

Como en el caso de las muestras ancladas con APTES, todas las isotermas presentan un escalón a presiones inferiores a 100 mmHg, debido a la reacción química entre el CO₂ y los grupos amino. Desde el ajuste al modelo Dualsite de Langmuir, podemos descomponer estas isotermas en las contribuciones debidas a adsorción física y a química (Figura 5.11), apreciándose que la adición de fluoruro aumenta los sitios de quimisorción.

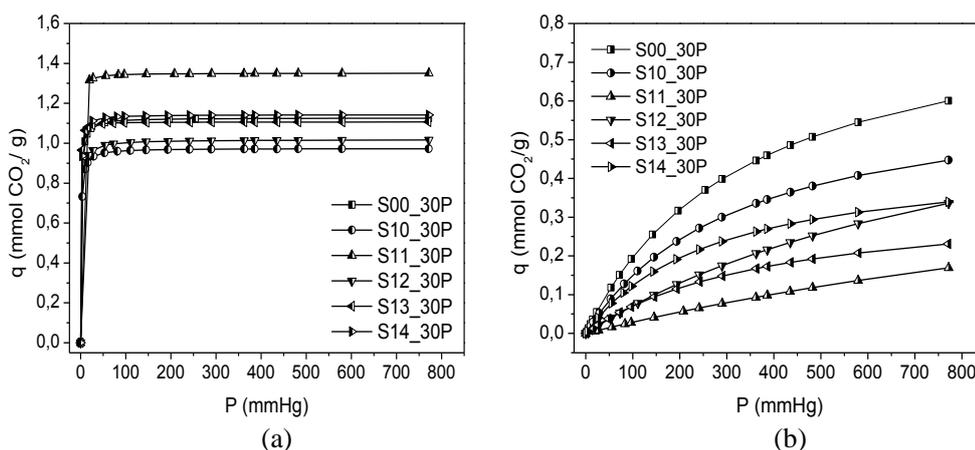


Figura 5.11 (a) Isotermas de adsorción de CO₂ en las sílices impregnadas con un 30% de PEI teniendo en cuenta sólo la contribución de quimisorción, obtenida a partir de los parámetros de ajuste al modelo DSL. (b) Isotermas de adsorción física de CO₂ en las sílices impregnadas con un 30% de PEI teniendo en cuenta sólo la contribución de quimisorción, obtenida a partir de los parámetros de ajuste al modelo DSL.

Por otro lado, la cantidad de CO₂ fisisorbido es menor en las muestras que se sintetizaron con fluoruro respecto a las muestras S00 y S10, lo cual concuerda con lo visto anteriormente. Es decir, la adición de fluoruro conlleva una estructura menos ordenada que el panal de abeja en la que el volumen de microporos es menor (Tabla 5.2) y es en los microporos donde esencialmente la fisisorción tiene lugar.

En la Tabla 5.5 están recogidos los valores de las áreas superficiales de los soportes impregnados con un 30% de PEI, la cantidad de CO₂ adsorbida a 1 bar y 25 °C

(entre paréntesis tenemos la cantidad de CO₂ adsorbida en las mismas condiciones pero por gramo de PEI) y el porcentaje de N determinado por análisis químico elemental.

Tabla 5.5. Propiedades de las sílices impregnadas con PEI (30%): área superficial BET (S_{BET}), capacidad de adsorción de CO₂ a 25 °C y 760 mmHg (Q) y contenido en N (% en peso) obtenido por análisis químico elemental (CNH).

30% PEI	S_{BET} (m ² /g)	q (mmol CO ₂ /g)	%N
S00	267	1,74(5,79) ^a	8,53
S10	173	1,44(4,79) ^a	8,37
S11	25	1,51(5,02) ^a	10,24
S12	110	1,35(4,50) ^a	7,95
S13	95	1,34(4,45) ^a	7,21
S14	162	1,49(4,97) ^a	8,43

^a: en mmol CO₂/g PEI

La SBA-15 hidrotermal convencional (S00) presenta la mayor capacidad de adsorción de CO₂ tanto en términos de mmol de CO₂ por gramo de adsorbente como por gramo de PEI incorporado, alcanzando valores de 1,74 y 5,79, respectivamente. En la siguiente tabla están recogidos los parámetros de ajuste al modelo Dualsite:

Tabla 5.6. Parámetros de ajuste al modelo DSL, eficiencia en términos de mol de CO₂/mol de N teniendo en cuenta sólo el CO₂ adsorbido por el sitio 1 y proporción entre adsorción en el sitio 1 (quimisorción) y adsorción total.

30% PEI	Parámetros modelo Dualsite de Langmuir				mol CO ₂ /mol N (quimisorción)	q_1/q_t ^a (%)
	q_1 (mmol CO ₂ /g)	k_1 (mmHg ⁻¹)	q_2 (mmol CO ₂ /g)	k_2 (mmHg ⁻¹)		
S00	1,13	0,891	0,86	2,9E-3	(0,19)	64,72
S10	0,97	0,813	0,63	3,0E-3	(0,19)	67,58
S11	1,35	1,933	0,61	5,0E-4	(0,24)	89,19
S12	1,02	0,652	0,75	1,0E-3	(0,14)	75,54
S13	1,11	2,589	0,35	2,5E-3	(0,19)	82,41
S14	1,14	1,358	0,46	3,7E-3	(0,19)	82,41

^a: $q_t = q_1 + q_2$

Hay que resaltar, que los materiales más desordenados, tipo MCF (S11, S12, S13 y S14) tienen una mayor relación de sitios de quimisorción, llegando incluso a un 90%. Con el objeto de estudiar la influencia del desorden, se escogieron los soportes

con disposición estructural más diferente, es decir el S00 y el S14 y se impregnaron con mayor carga de PEI (50%). Para estos materiales, se obtuvieron las isothermas de adsorción/desorción a 25 °C que se muestran en la siguiente figura:

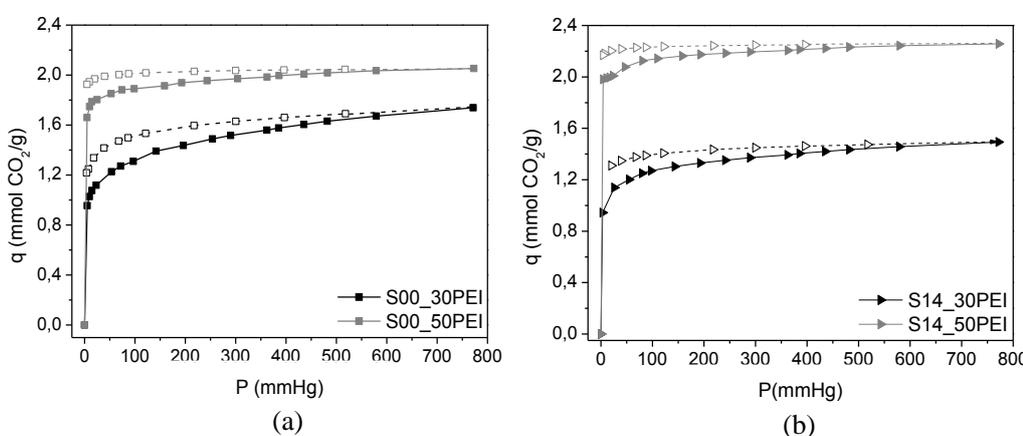


Figura 5.12. Isothermas de adsorción/desorción a 25 °C para las sílices impregnadas con PEI (30 y 50%) en (a) S00 – SBA-15 convencional y (b) S14 – SBA sintetizada con mayor cantidad de fluoruro.

En la Figura 5.12, se aprecia que cuando la carga de PEI aumenta, las capacidades de adsorción de CO₂ para los adsorbentes S00 (con un 13,55% de N determinado por análisis elemental) y S14 (14,44% de N a partir de análisis elemental) alcanzan 2,05 y 2,27 mmol CO₂/g, con lo cual la tendencia se invierte. Esto implica un 20 y un 53% más cantidad de CO₂ adsorbida, respectivamente, respecto a los mismos materiales con un 30% de PEI. En otras palabras, al aumentar la carga de PEI y a pesar de que ambas muestras tienen un contenido similar en N, la capacidad de adsorción de CO₂ en soportes tipo MCF es mayor que para los materiales más ordenados, lo cual puede indicar que el CO₂ encuentra menor resistencia difusional en materiales tipo espuma debido a la mayor exposición del PEI.

Se ha publicado que la carga óptima de PEI para este tipo de materiales (sílices mesoporosas) es de un 50% y que la temperatura a la que se alcanza para esta carga la mayor capacidad de CO₂ es de 75 °C [21], porque las resistencias difusionales son minimizadas.

Las isothermas de adsorción/desorción para las muestras ancladas con un 20% en APTES e impregnadas con un 30% en PEI a 25, 45 y 60 °C se representan en la figura siguiente. A partir de estas isothermas, y usando la ecuación de Clausius Clapeyron, se han calculado los calores isostéricos de adsorción.

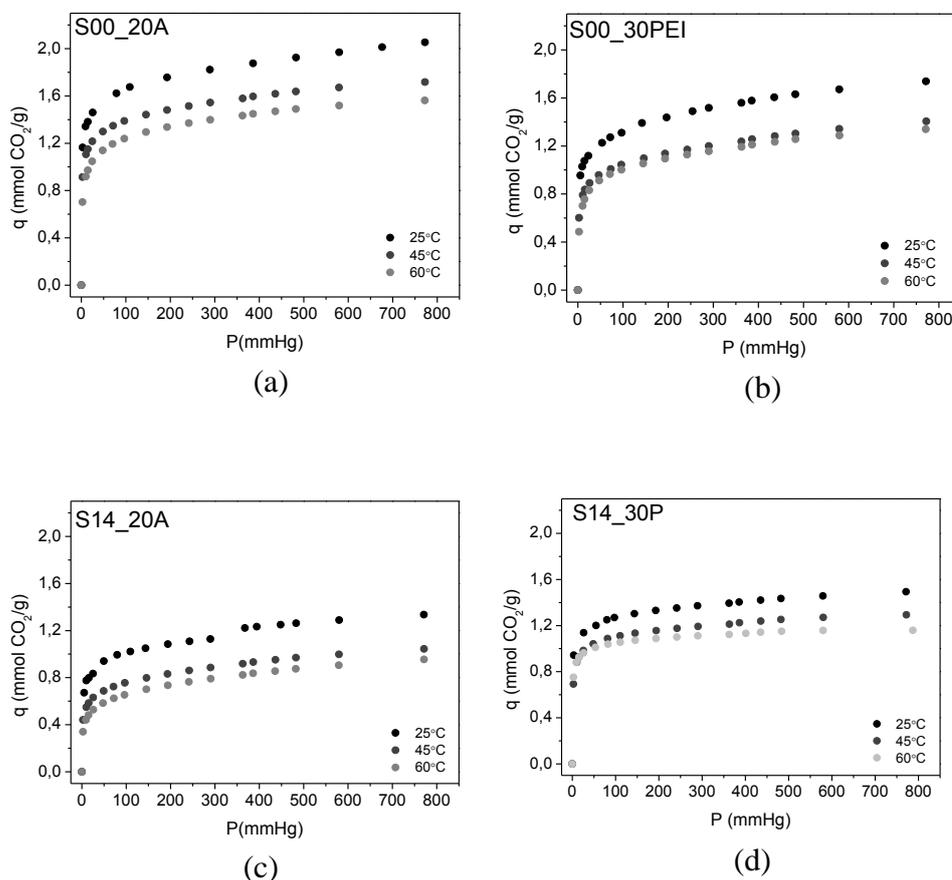


Figura 5.13. Isothermas de adsorción a 25, 45 y 60 °C para los soportes S00 (a) y S14 (b) anclados con 20% de APTES y para los mismos impregnados con un 30% en PEI (c) y (d) respectivamente

En la Figura 5.13, se observa que los calores isostéricos de adsorción disminuyen con el aumento de la adsorción de CO₂, como ocurre con otras sílices funcionalizadas con aminas [17], indicando la heterogeneidad de los sitios de

adsorción. Generalmente, los calores de adsorción se encuentran en el rango de 60 a 90 kJ/mol o superior para quimisorción (adsorción fuerte) y en el rango de 25-50 kJ/mol para fisisorción (adsorción débil)[18].

Los calores de adsorción en las muestras impregnadas con PEI resultaron menores que para las mismas muestras ancladas con APTES, lo cual indica un menor consumo energético para la desorción de CO₂. Ko y col [19] publicaron que los calores de adsorción de CO₂ en adsorbentes conteniendo aminos aumentan según el tipo de amina, así aminas 3^a<2^a<1^a. La capacidad de adsorción de CO₂ y la afinidad de las aminos hacia el mismo también aumenta en el mismo orden. Todo ello concuerda con lo visto en este apartado. Todas las moléculas de APTES contienen una amina primaria, mientras que el PEI ramificado contiene aminos primarias y secundarias. Para un mismo soporte de partida, el adsorbente anclado con APTES presenta mayor entalpía de adsorción que el impregnado con PEI y además también supera a éste último en términos de capacidad de CO₂, expresado en mol de CO₂/mol de N

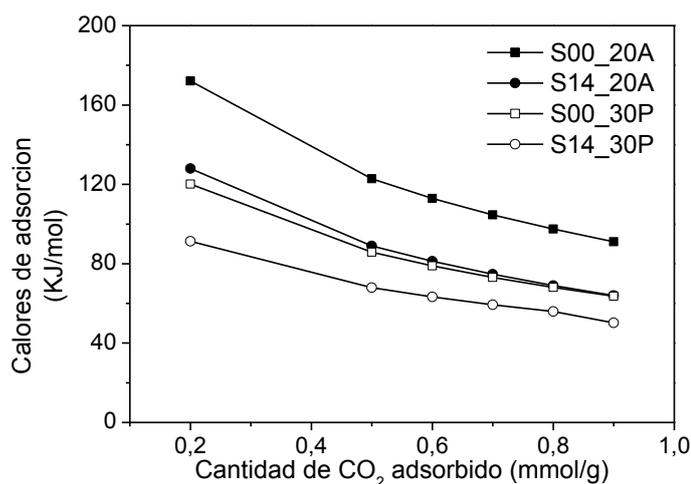


Figura 5.14. Calores isostéricos de adsorción de CO₂ para los adsorbentes S00 y S14 anclados con APTES (20%) y para los impregnados con PEI (30%)

Por otro lado, la adición de fluoruro disminuye los calores de adsorción, y por lo tanto, el soporte S14 presenta menores entalpías que el soporte S00, independientemente de la estrategia de carga de amina escogida. Esto puede explicarse también a partir del mayor efecto de confinamiento al que están sometidas las muestras más ordenadas (S00 y S10).

5.6. Ensayo de adsorción de CO₂ in situ por espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

Se llevó a cabo el estudio de la adsorción de CO₂ mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier con la muestra anclada con APTES que presentó una mayor relación quimisorción/fisorción (muestra S10). El adsorbente se mezcló con KBr (90% en peso de KBr) y pretrató a 120 °C bajo flujo de He (30 mL/min) durante 1 hora. Entonces, la muestra se enfría a 25 °C y se expone a un flujo de CO₂ (70% v/v en He). Los espectros de infrarrojos se registraron justo antes de accionar la válvula que permitía la entrada de CO₂ al sistema (0 min) y pasados 2, 10, 20 y 60 minutos de exposición. Todos los espectros registrados se representan en la Figura 5.15.

La banda asociada a estiramientos asimétricos debido al CO₂ fisorbido se encuentra a 2343 cm⁻¹ [20-24]. La intensidad de esta banda aumenta con el tiempo de exposición de la muestra al CO₂ y disminuye con la temperatura para el mismo tiempo de exposición (Figura 5.15b).

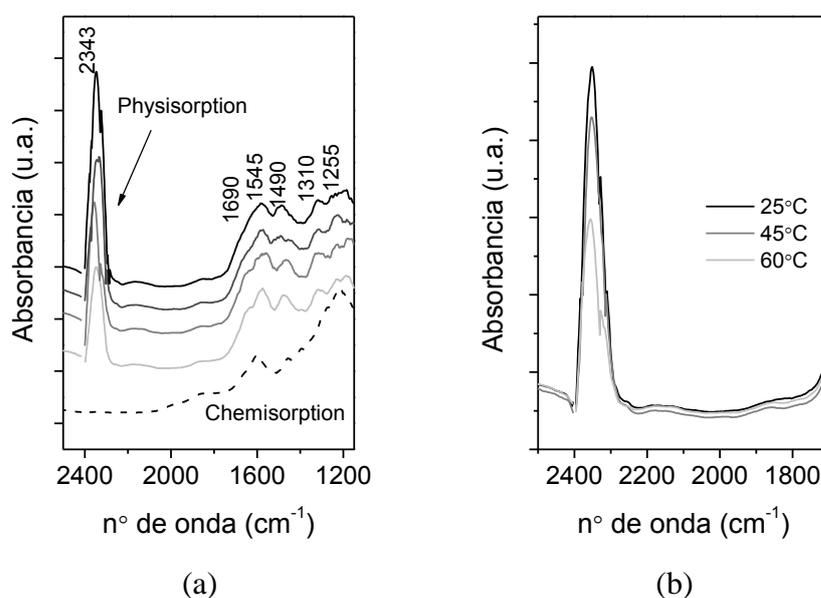


Figura 5.15. Espectros de infrarrojos in situ por Transformada de Fourier para la sílice S10 anclada con APTES al 20% (a) los espectros fueron tomados después de 0, 2, 10, 20 and 60 min (desde abajo hacia arriba respectivamente) de exposición a un flujo de CO_2 (70% v/v in He); (b) Los espectros se registraron a 25, 45 y 60 °C pasando un flujo de CO_2 (después de 30 min de exposición).

El CO_2 quimisorbido produce señales en el intervalo entre 1700 y 1200 cm^{-1} [25-28]. Las bandas que aparecen fueron difíciles de asignar porque se solapan. Las bandas que aparecen en esa zona permanecen prácticamente con la misma intensidad a pesar de que el tiempo de exposición al CO_2 aumente. Es decir, después de 2 min de exposición al CO_2 prácticamente todos los sitios de quimisorción se ocupan. Las bandas que aparecen entre 1600 y 1500 cm^{-1} podrían atribuirse a los estiramientos asimétricos del grupo COO^- . Entorno 1545 cm^{-1} tendríamos la banda correspondiente al estiramiento asimétrico $(\text{N})\text{COO}^-$ del carbamato [29], la cual probablemente se solapa con las deformaciones asimétricas y simétricas del $-\text{NH}_3^+$ (en torno a 1580-1500 cm^{-1}). Por lo tanto, los

espectros infrarrojo obtenidos son consistentes con la formación del propilamonio carbamato.

5.7. Conclusiones.

En este apartado se sintetizaron diferentes sílices mesoporosas, desde SBA-15 con la típica estructura porosa en forma de panal de abeja hasta sílices tipo espuma (MCF). La progresión hacia sílices menos ordenadas se logra mediante la adición de agentes expansores de poro (heptano en este caso) y una creciente cantidad de fluoruro amónico en el gel de síntesis. Los grupos aminos se incorporan a través de dos estrategias diferentes, anclaje con APTES e impregnación con PEI. Los soportes tipo MCF presentaron una menor densidad de grupos silanoles, lo cual provoca una menor incorporación de N a través de anclaje con APTES. Por lo tanto, la adición de fluoruro y la consecuente formación de estructuras MCF no presenta ventajas cuando se trata de funcionalizaciones por anclaje de APTES con el fin de aumentar la capacidad de adsorción de CO₂. En el caso de las sílices impregnadas con PEI, encontramos que la evolución hacia la formación de estructuras MCF presenta ventajas en términos de relación de quimisorción frente a fisisorción. Es decir, las estructuras MCF permiten un acceso más directo del CO₂ a los sitios donde se encuentran los grupos amino, especialmente si lo comparamos con la SBA-15 hidrotérmica. Aunque estas estructuras de poros más abiertos permiten una mejor exposición de sitios disponibles para la captura química de CO₂, las capacidades de adsorción de CO₂ son menores que las obtenidas cuando se ancla con APTES, debido principalmente a los problemas difusionales. Por otro lado, cuando se aumenta la carga de PEI impregnado (50%) en estructuras altamente desordenadas (MCF) se obtienen interesantes capacidades de adsorción de CO₂ (2,3 mmol CO₂/g adsorbente o 4,6 mmol CO₂ /g PEI), lo cual es comparable a otros resultados encontrados en la bibliografía especializada.

5.8. Referencias

- [1] P.F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 5049-5053.
- [2] H. Zhang, J. Sun, D. Ma, G. Weinberg, D.S. Su, X. Bao, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 25908-25915.
- [3] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548-552.
- [4] P. Schmidt-Winkel, W.W. Lukens Jr., D. Zhao, P. Yang, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 254-255.
- [5] J.S. Lettow, Y.J. Han, P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D. Zhao, G.D. Stucky, *Langmuir* 16 (2000) 8291-8295.
- [6] P. Schmidt-Winkel, W.W. Lukens Jr., P. Yang, D.I. Margolese, J.S. Lettow, J.Y. Ying, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 12 (2000) 686-696.
- [7] N. Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima, *Stud. Surf. Sci. and Catalysis* 154 (2004) 2995-3002.
- [8] X. Xu, C. Song, J.M. Andresen, B.G. Miller, A.W. Scaroni, *Micropor. Mesopor. Mater.* 62 (2003) 29-45.
- [9] M. Colilla, I. Izquierdo-Barba, S. Sánchez-Salcedo, J.L.G. Fierro, J.L. Hueso, M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.* 22 (2010) 6459-6460.
- [10] J.P. Gallas, J.C. Lavelley, *Langmuir* 6 (1990) 1364-1372.
- [11] E. Vilarrasa-Garcia; J.A. Cecilia; S.M.L. Santos; C.L. Cavalcante Jr.; J. Jiménez-Jiménez; D.C.S. Azevedo; E. Rodríguez-Castellón. *Micropor. Mesopor. Mater.* 187 (2014) 125-134.
- [12] T.C. Drage, A. Arenillas, K.M. Smith, C.E. Snape, *Micropor. Mesopor. Mater.* 116 (2008) 504-512.
- [13] S. Lakard, G. Herlem, B. Lakard, B. Fahys, *J. Mol. Struct-Theochem.*, 685 (2004) 83-87.
- [14] X. Wang, V. Schwartz, J.C. Clark, X. Ma, S.H. Overbury, X. Xu, C. Song, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 7260-7268.
- [15] X.G. Wang, K.S.K. Lin, J.C.C. Chen, S. Cheng, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 1763-1769.
- [16] L. Han, J.F. Ruan, Y.S. Li, O. Terasaki, S.A. Che, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2860-2867.
- [17] L. Wang, R.T. Yang, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 21264-21272
- [18] A. Samanta, A. Zhao, E. H. Shimizu, P. Sarkar, R. Gupta, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 1438-1463.
- [19] Y.G. Ko, S.S. Shin, U.S. Choi, *Journal of Colloid and Interface Science* 361 (2011) 594-602
- [20] J.W. Ward, H.W. Habgood, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 1178-1182
- [21] A. Heydary-Gorji; Y. Belmabkhout; A. Sayari. *Langmuir* 27 (2011) 12411-12416.
- [23] G. Ramis; G. Busca; V. Lorenzelli. *Mater. Chem. Phys.* 29 (1991) 425-435.
- [23] T. Montanari; G. Busca. *Vib. Spectrosc.* 46 (2008) 45-51.
- [24] A.L. Goodman. *Energy Fuels* 23 (2009) 1101-1106.

Capítulo 4

- [25] O. Leal, C. Bolivar, C. Ovalles, J.J. Garcia, Y. Espidel, *Inorg. Chim. Acta* 240 (1995) 183–189.
- [26] J.C. Fisher II, J. Tanthana, S.S.C. Chuang. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 28 (2009) 589–598.
- [27] X.X. Wang, V. Schwartz, J. C. Clark, X.L. Ma, X, S. H. Overbury, X. C. Xu, C.S. Song. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 7260–7268.
- [28] Z. Bacsik, R. Atluri, A. E. Garcia-Bennett, N. Hedin. *Langmuir* 26(12) (2010) 10013–10024.
- [29] M. Aresta; E. Quaranta. *Tetrahedron* 48 (1992) 1515–1530.

6. SBA-15. Silicato sódico

En esta parte del trabajo se procedió a estudiar la influencia de la fuente de silicio. Hasta este punto, todas las sílices mesoporosas se sintetizaron usando tetraetilortosilicato como fuente de silicio. En este apartado, la fuente de silicio fue sustituida por silicato sódico, basándonos en la SBA-15 sintetizada por primera vez por Cazalilla y col. [1] via Sol-Gel (SS_SG), la cual también sintetizamos por vía hidrotermal (SS_HT) e introducimos diferentes expansores de poro como el benceno, trimetilbenceno y triisopropilbenceno (SS_B, SS_TMB y SS_TIPB, respectivamente), síntesis que también fueron repetidas usando fluoruro amónico, considerando los resultados obtenidos en anteriores apartados. La idea de usar silicato sódico como fuente alternativa de silicio es debido principalmente a disminuir el coste del adsorbente.

En la siguiente tabla están recogidos todos los soportes sintetizados en esta fase del trabajo.

Tabla 6.1. Composiciones molares del gel se síntesis de los materiales sintetizados

Soporte	P123	SiO ₂	H ₂ SO ₄	NaOH	NH ₄ F	Agente Expansor	H ₂ O
SS_SG	1	189,1	92,8	5,8	0	0	4447
SS_HT	1	189,1	92,8	5,8	0	0	4447
SS_B	1	189,1	92,8	5,8	0	48,9	4447
SS_FB	1	189,1	92,8	5,8	1,8	48,9	4447
SS_TMB	1	189,1	92,8	5,8	0	48,9	4447
SS_FTMB	1	189,1	92,8	5,8	1,8	48,9	4447
SS_TIPB	1	189,1	92,8	5,8	0	48,9	4447
SS_FTIPB	1	189,1	92,8	5,8	1,8	48,9	4447

6.1. Caracterización y funcionalización de las muestras

Los soportes sintetizados se caracterizaron nuevamente mediante isothermas de adsorción/desorción de N₂ a -196 °C, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X.

La inmovilización de los grupos amino sobre la superficie se llevó a cabo mediante anclaje químico de APTES [2] en reflujo con tolueno (110 °C), previa deshidratación del soporte con un flujo de He a 120 °C durante 12 horas. Todos los soportes se anclaron con la misma cantidad de APTES en volumen (20%), respetando la misma relación tolueno:soporte (50 mL:1 gr).

Los patrones de difracción de rayos-X a bajo ángulo de las muestras de SBA-15 sintetizadas a partir de silicato sódico se muestran en la Figura 6.1.

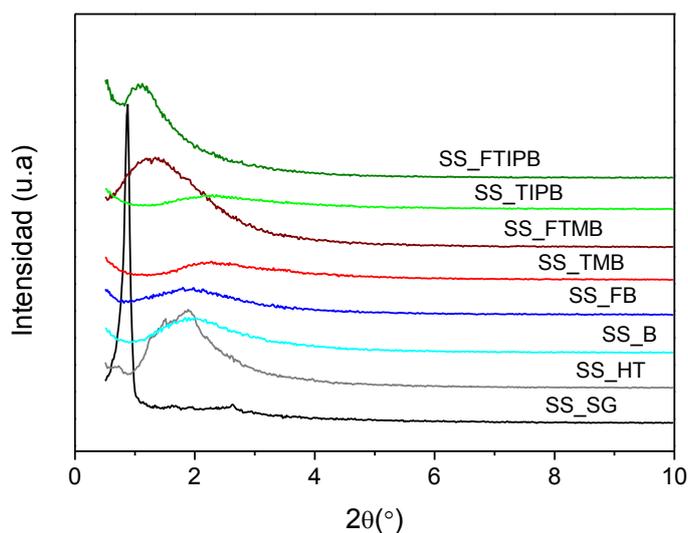


Figura 6.1. Difractogramas de Rayos X a bajo ángulo de los materiales calcinados sintetizados a partir de Silicato Sódico.

El soporte preparado mediante el procedimiento sol-gel (SS_SG) presenta el patrón de difracción característico de los sólidos mesoporosos con ordenamiento hexagonal, con líneas de difracción correspondientes a los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), situadas respectivamente a 1,03, 1,63 y 1,95°. Además, se observa un pico adicional localizado a 2,63°. Esta morfología se observa en la micrografía de TEM correspondiente, en la Figura 6.2.

Por otro lado, para la muestra SS_HT se observa una línea de difracción principal en torno a 2 y otra menor a 1,5 °, pero no se observa la reflexión del plano (1 0 0) de la simetría hexagonal.

El resto de los materiales muestran un menor ordenamiento a largo alcance porque la identificación de líneas de difracción resulta más difícil, hecho que corroboran las imágenes de MET. La adición de agentes expansores durante la síntesis da lugar a materiales en los que se observa un único pico de difracción, menos intenso conforme aumenta el tamaño de la molécula (B, TMB o TIPB). En cambio, el pico mayor en los soportes con fluoruro se intensifica y aparece a un menor ángulo a medida que el agente expansor es más voluminoso.

En la siguiente figura (Figura 6.2) se exponen las micrografías más representativas de las diferentes muestras sintetizadas, con el fin de visualizar claramente los diferentes efectos.

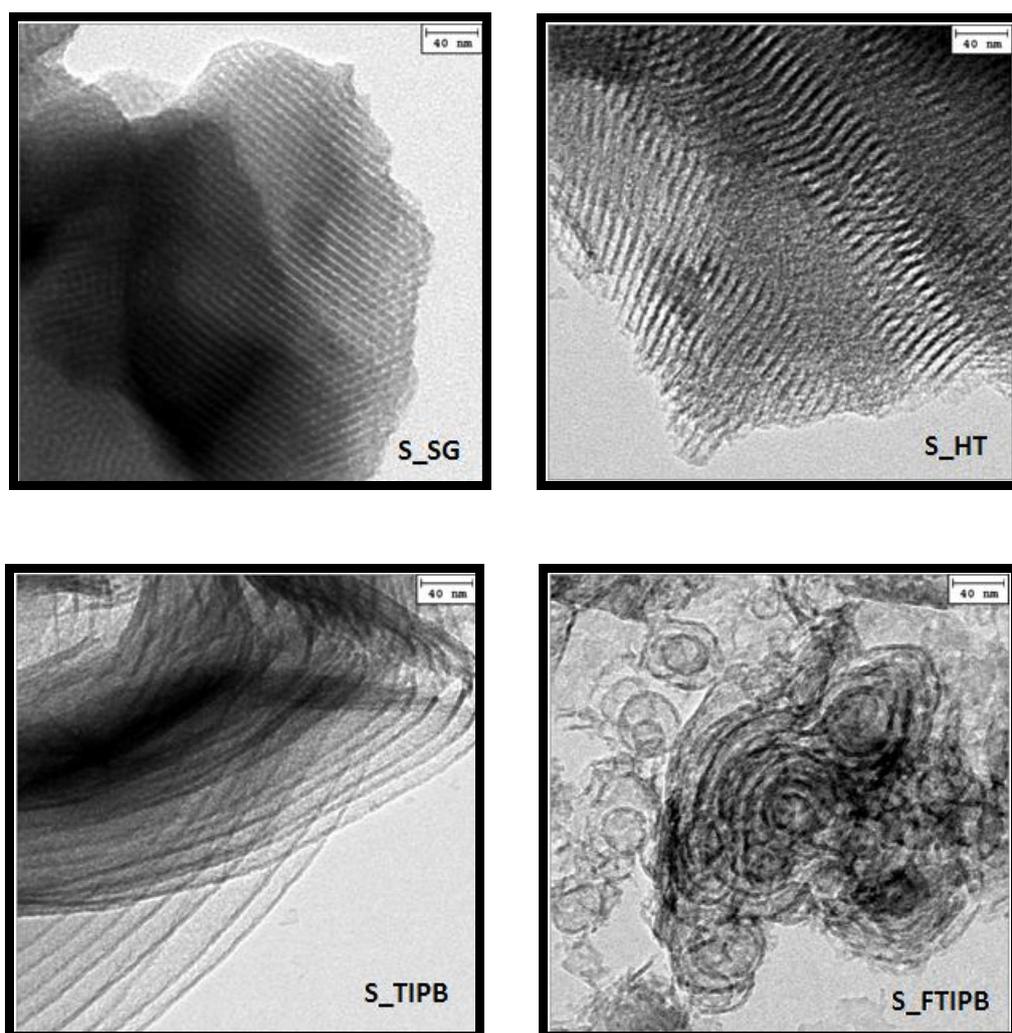
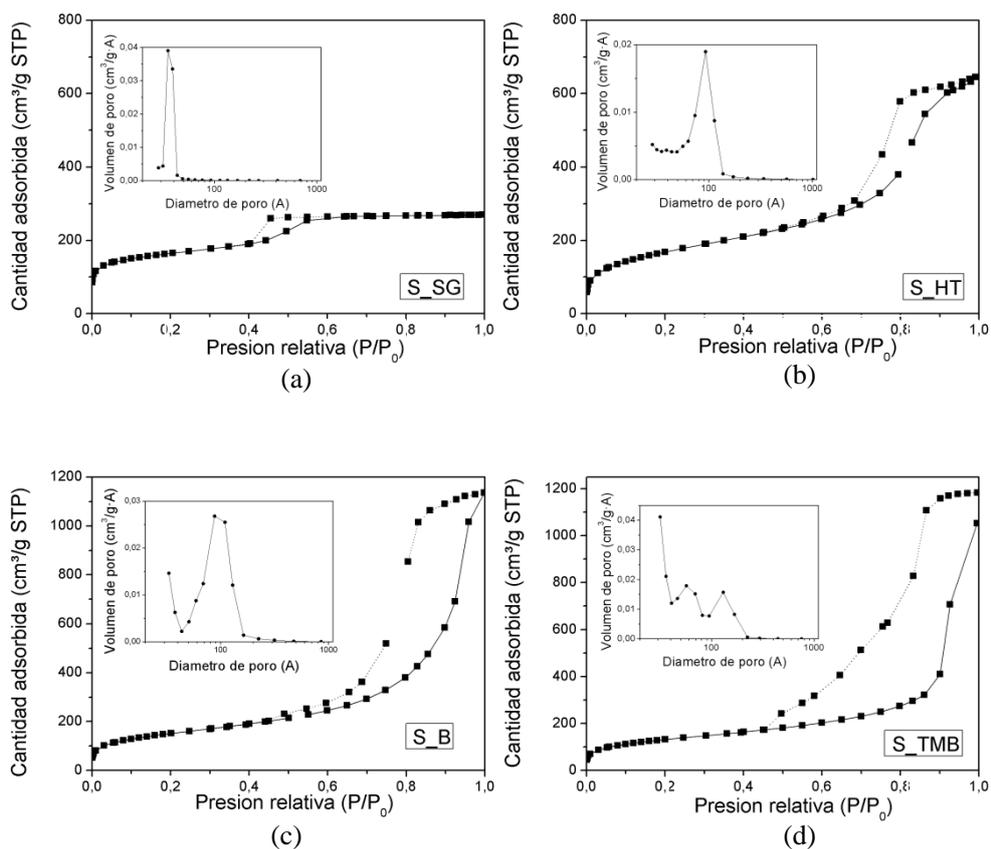


Figura 6.2. Micrografías electrónicas de transmisión de los soportes sintetizados a partir de silicato sódico via SolGel (SS_SG), vía hidrotermal (SS_HT) y adicionando triisopropilbenceno como agente expansor (SS_TIPB) y con fluoruro amónico (SS_FTIPB).

Como se observa en la Figura 6.2, el empleo de agentes expansores aumenta el tamaño de la micela surfactante y por tanto, también el de los poros que se forman tras la incorporación de la fuente de silicio y la calcinación de estos materiales. Por otro lado, la incorporación de fluoruro modifica la morfología hexagonal típica de la SBA-

15, dando lugar a una estructura mesocelular, con canales de una menor longitud, como ya se había visto y discutido en apartados anteriores.

En la siguiente figura (Figura 6.3.) se representan las isothermas de adsorción/desorción de N₂ a -196 °C y las distribuciones del tamaño de poro de los 8 soportes sintetizados sin funcionalizar.



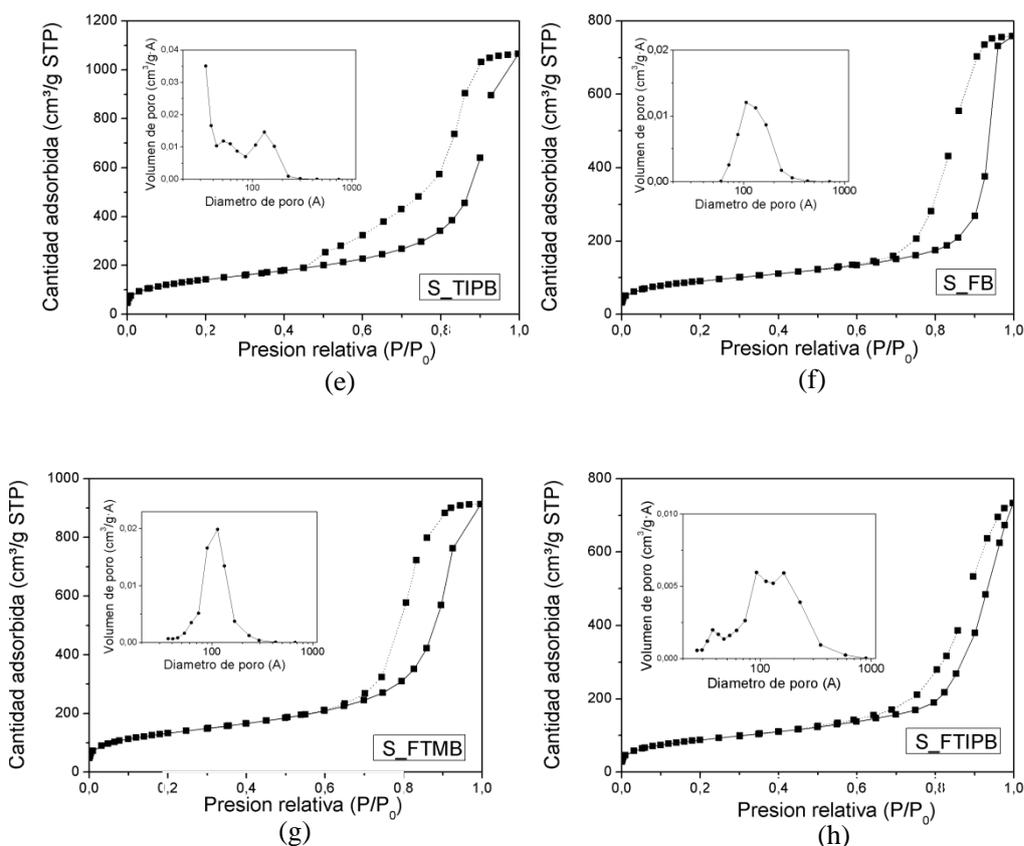


Figura 6.3. Isothermas de adsorción/desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ para los soportes sintetizados con silicato (a) SolGel, (b) hidrotermal, (c) hidrotermal con benceno, (d) hidrotermal con TMB, (e) hidrotermal con TIPB, (f) hidrotermal con benceno y fluoruro, (g) hidrotermal con TMB y fluoruro y (h) hidrotermal con TIPB y fluoruro. En las figuras también están representadas las distribuciones de diámetro de poro respectivas para cada soporte obtenidas por el método BJH en la rama de desorción.

En general se han obtenido isothermas de tipo IV según la clasificación de la IUPAC, características de sólidos mesoporosos y con una distribución de tamaños de poro que puede ser amplia.

En estas isothermas de adsorción se aprecia una diferencia significativa entre los métodos de síntesis seguidos (sol-gel e hidrotermal). En la isoterma de la muestra

SS_SG, se observa un ciclo de histéresis a presiones relativas menores que para el resto de soportes preparados mediante una síntesis hidrotermal y, por tanto, este sólido posee poros de menor tamaño que los demás materiales silíceos.

En las siguientes tablas se muestran las propiedades texturales más importantes de los soportes calcinados (correspondientes a la Figura 6.3) y de dichos materiales tras funcionalizados. Los primeros resultados muestran un área superficial comprendida entre 321 y 613 m²/g. Además, la síntesis hidrotermal proporciona soportes con un diámetro de poro que como mínimo son el doble del que se obtiene con el procedimiento sol-gel, que además posee el menor volumen de poro, como indica la posición del bucle de histéresis.

Asimismo, el empleo del agente expansor de poro proporciona los resultados esperados, ya que se produce un incremento significativo en el diámetro de poro, aspecto que se ve reforzado con la adición de fluoruro.

Tabla 6.2. Propiedades texturales de los materiales sintetizados con silicato sódico

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	D ^a _{poro} (nm)	V ^a _{poro} (cm ³ /g)	S ^b _{micro} (m ² /g)	V ^b _{micro} (cm ³ /g)
SS_SG	571	3,58	0,31	256	0,116
SS_HT	613	7,55	0,97	148	0,058
SS_B	550	8,34	1,77	67	0,021
SS_FB	328	12,06	1,18	208	0,053
SS_TMB	479	7,24	1,84	127	0,053
SS_FTMB	480	10,08	1,43	88	0,033
SS_TIPB	519	7,99	1,66	74	0,023
SS_FTIPB	321	13,18	1,14	75	0,031

^a: diámetro medio de poro y volumen total de poros obtenido por el método BJH en la rama de desorción.

^b:superficie y volumen de microporo obtenidos por el método t-plot

La funcionalización de los materiales silíceos sintetizados causa un deterioro en sus propiedades texturales, según se observa en la tabla 6.3. Parece ser que los grupos amino se van incorporando sobre la superficie de los soportes silíceos originales, recubriéndolos con las moléculas de organosilano, con el consecuente detrimento en el volumen de poro y área superficial. Este efecto modifica la forma de

la isoterma y desplaza el ciclo de histéresis a menores presiones relativas, como se muestra en la Figura 6.4.

En casi todos los casos, la adición de fluoruro va acompañada de un descenso tanto en el área superficial como en el volumen total de poro, salvo en la pareja de muestras sintetizadas con TMB, en cuyo caso el área superficial se mantiene constante aunque si hay un descenso en el volumen de poro.

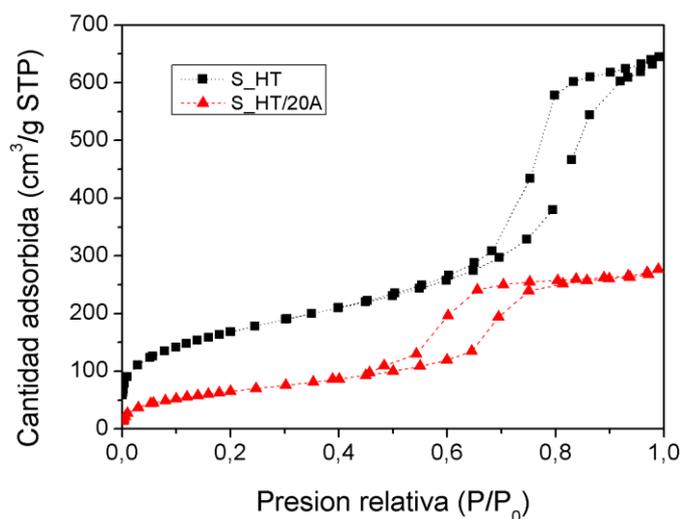


Figura 6.4. Isotermas de adsorción/desorción de N₂ a -196°C de la muestra sintetizada con silicato sódico por vía hidrotermal y la misma muestra después de realizar el anclaje con 20% de APTES.

Tabla 6.3. Propiedades texturales de los materiales funcionalizados con 20% de APTES

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	D ^a _{poro} (nm)	V ^a _{poro} (cm ³ /g)
SS_SG_20A	-	-	-
SS_HT_20A	245	4,95	0,44
SS_B_20A	207	7,91	0,87
SS_FB_20A	166	10,46	0,79
SS_TMB_20A	223	7,69	1,05
SS_FTMB_20A	203	9,53	0,77

SS_TIPB_20A	173	8,13	0,65
SS_FTIPB_20A	135	13,11	0,60

^a: diámetro medio de poro y volumen total de poro obtenido por el método BJH en la rama de desorción

Destaca el caso de la muestra SS_SG por su drástica disminución en el área superficial, probablemente debida a una ruptura de las paredes de los poros del material y degeneración de la morfología inicial de este material o más bien un taponamiento de los poros con el anclaje de APTES debido a su tamaño mucho más reducido, por lo que se desechó para su análisis como adsorbente de CO₂.

El estudio de las frecuencias de absorción infrarroja permite comprobar la eficacia del anclaje químico, mediante la identificación de las bandas producidas por las vibraciones de los enlaces característicos de la molécula incorporada [3].

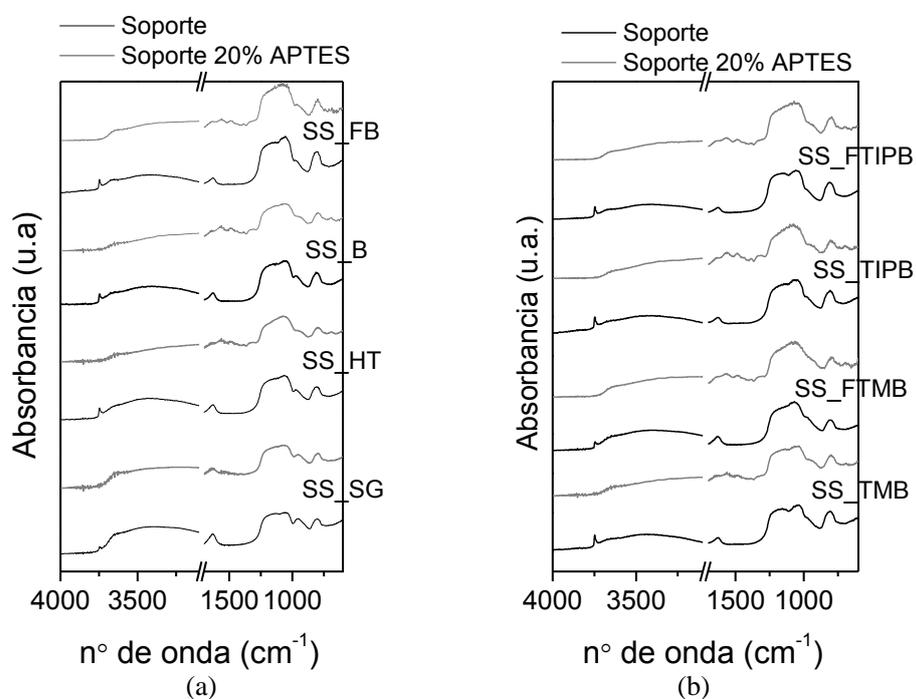


Figura 6.5. Espectros infrarrojos por Transformada de Fourier para todos los soportes y sus respectivas muestras funcionalizadas al 20% con APTES. (a) SS_SG, SS_HT, SS_B, SS_FB. (b) SS_TMB, SS_FTMB, SS_TIPB y SS_FTIPB

En la Figura 6.5 se presentan los espectros de los materiales silíceos preparados, antes y después de la incorporación de APTES sobre su superficie.

Un recorrido por los espectros de mayor a menor número de onda muestra las diferencias que se producen en los soportes tras el anclaje. En primer lugar, se aprecia la desaparición de la banda de absorción 3740 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de tensión del enlace de los grupos silanoles (SiO-H)[4,5]. Esto demuestra que durante la etapa de anclaje se produce la interacción química deseada, entre los grupos silanoles superficiales y el aminosilano[6].

Además, tras la funcionalización se observan bandas de absorción IR características de aminas, corroborando así la incorporación superficial de estos grupos. En concreto, se observan dos bandas, una en torno a 3300 cm^{-1} y la otra en el intervalo desde 1650 a 1500 cm^{-1} , que se asignan respectivamente a las vibraciones de tensión y a la flexión de los grupos -NH_2 [6,7]. Por otro lado, se observa una nueva banda próxima a los 600 cm^{-1} que se asocia a la flexión de los enlaces N-H en aminas.

La presencia de los grupos aminopropil se aprecia mediante las absorciones características de las tensiones simétricas de los enlaces C-H, así como la flexión del enlace -CH_2 , en los intervalos de 3000 a 2840 cm^{-1} y entre 1475 y 1450 cm^{-1} , respectivamente [3]. Por último, la tensión simétrica del enlace C-N de las aminas también se observa en torno a 1300 cm^{-1} .

En la siguiente tabla (Tabla 6.4.) se presentan las asignaciones de las bandas más importantes con su respectivo intervalo de aparición.

Tabla 6.4. Números de onda en cm^{-1} de espectroscopia infrarroja a los que aparecen las tensiones y flexiones de enlace de los materiales estudiados.

Asignación	Intervalo normal nº de onda (cm^{-1})
Tensión -OH	3650-3200
Tensión -NH_2	3500-3300
Tensión N-H	3400-3200
Tensión C-H	3000-2840
Flexión -NH_2	1650-1550
Flexión -CH_2	1475-1450
Tensión C-N	1400-1100
Tensión Si-O	1100-1000/900-<600
Tensión Si-C	850-650
Flexión N-H fuera del plano	1000-600

Las bandas de absorción obtenidas y asignadas a las distintas vibraciones proporcionan evidencias de la correcta incorporación de los grupos amino sobre la superficie de los soportes durante la funcionalización [8,9].

Tras la funcionalización con APTES (20% v/v en tolueno) también se cuantificó la cantidad de N a partir de análisis químico elemental, en la siguiente tabla están los resultados de contenido en N así como el recubrimiento superficial de APTES considerando nuevamente una densidad estándar de $-OH$ igual a $3,7 \text{ OH/nm}^2$ [10]:

Tabla 6.5. Porcentaje atómico de N determinado por análisis elemental y recubrimiento superficial de APTES [11]

Muestra	%N	%APTES
SS_SG	1,37	-
SS_HT	3,36	31,86
SS_B	3,95	44,34
SS_FB	2,51	35,16
SS_TMB	2,84	29,66
SS_FTMB	3,42	39,21
SS_TIPB	3,88	66,91
SS_FTIPB	2,70	31,74

6.2. Isotermas de adsorción/desorción de CO_2

En la siguiente figura (Figura 6.6.) están recogidas las isotermas de adsorción/desorción de los soportes sintetizados a partir de silicato sódico. Se observa que, para los soportes sin funcionalizar, las isotermas de adsorción son prácticamente lineales. A excepción de la muestra sintetizada via Sol Gel, todos los soportes adsorbieron menos de $0,6 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$.

Los datos experimentales de adsorción se ajustaron al modelo de Freundlich. Todos los soportes dieron valores de $1/n$ inferiores a la unidad, que como ya se mencionó, es indicativo de que la adsorción en estas condiciones es favorable. Por lo general, a partir de los valores de la Tabla 6.2. (ver propiedades texturales soportes), se

aprecia que a medida que aumentamos el tamaño del expansor de poro tiende a disminuir el volumen de microporo y por tanto a disminuir también la cantidad de CO₂ adsorbido.

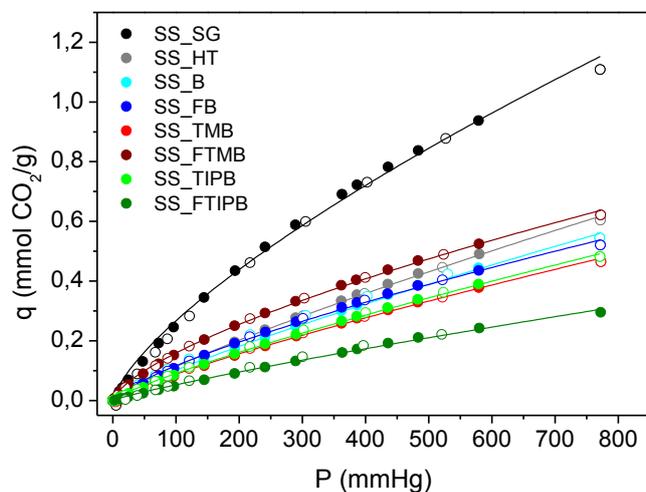


Figura 6.6. Isotermas de adsorción/desorción de CO₂ a 25 °C para los ocho soportes sintetizados a partir de silicato sódico. Puntos cerrados para datos experimentales de adsorción, abiertos para desorción y línea continua ajuste de los datos experimentales de adsorción al modelo de Freundlich.

Tabla 6.6. Capacidad de retención CO₂ a 25 °C y 760 mmHg, volumen de microporo y parámetros de la isoterma de Freundlich para los ocho soportes.

Muestra	Q (mmol CO ₂ /g)	V _{microp} (cm ³ /g)	K(mmHg ⁻¹)	1/n	r ²
SS_SG	1,11	0,116	0,0099±0,0011	0,715±0,034	0,9963
SS_HT	0,60	0,058	0,0025±0,0002	0,828±0,017	0,9985
SS_B	0,55	0,021	0,0022±0,0002	0,836±0,019	0,9985
SS_FB	0,52	0,053	0,0037±0,0003	0,749±0,027	0,9975
SS_TMB	0,47	0,053	0,0020±0,0002	0,825±0,019	0,9985
SS_FTMB	0,62	0,033	0,0070±0,0004	0,678±0,021	0,9987
SS_TIPB	0,48	0,023	0,0020±0,0001	0,825±0,015	0,9991
SS_FTIPB	0,30	0,031	0,0009±0,0001	0,861±0,023	0,9977

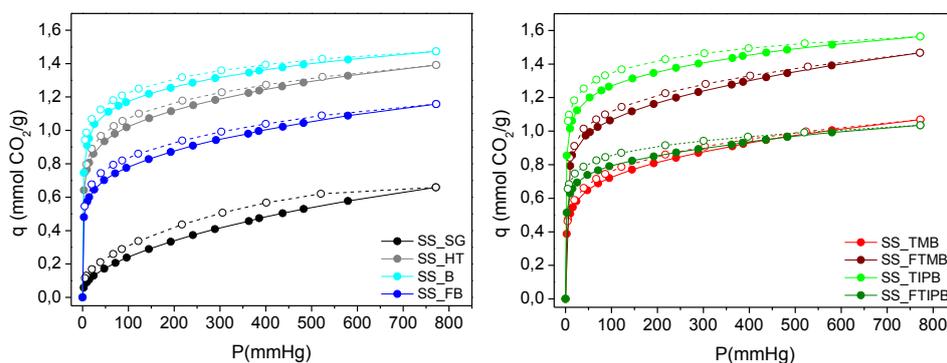


Figura 6.7. Isothermas de adsorción/desorción de CO_2 a 25 °C para todos los soportes funcionalizados con un 20% de APTES

En la Figura 6.7. se representan las isothermas de adsorción/desorción de CO_2 a 25 °C para los ocho soportes sintetizados con silicato sódico y funcionalizados con APTES. Todas las isothermas presentan ciclo de histéresis, especialmente pronunciado en la SS_SG. Como se había visto en apartados anteriores, la no coincidencia entre los puntos de adsorción y los desorción impiden la desorción completa por disminución de la presión.

Las isothermas, nuevamente, presentan un escalón inicial a presiones inferiores a 100 mmHg, y un posterior aumento gradual de la cantidad de CO_2 adsorbida con la presión. Las isothermas se ajustaron al modelo Dualsite de Langmuir (Tabla 6.7). A partir de los parámetros del modelo, las isothermas de adsorción de CO_2 a 25 °C se descomponen en sus contribuciones debidas a adsorción química y a adsorción física (Figura 6.8.).

La tendencia en la cantidad adsorbida se invierte entre el soporte sintetizado vía sol-gel y los sintetizados por vía hidrotermal. Al realizarse el anclaje, el soporte SS_SG experimenta una caída drástica en sus propiedades texturales, posiblemente debido a la destrucción de su morfología, lo cual condiciona el rendimiento de la funcionalización. (ver tabla análisis elemental y propiedades texturales tras anclaje).

Capítulo 4

En cuanto a los soportes sintetizados por vía hidrotermal, manteniendo el criterio de que el sitio con mayor valor de K se atribuye a la presencia de aminas en la superficie, observando los valores de los parámetros del modelo Dualsite de Langmuir, se observa que la adición de fluoruro afecta negativamente a la intensidad del sitio, como se aprecia si nos fijamos en cada pareja de materiales sintetizada con y sin fluoruro, así como también tiende a disminuir la intensidad de la interacción adsorbente-adsorbato debida a la adsorción física. En la Tabla 6.7 también están recogidos los valores de rendimiento de adsorción debido únicamente al CO_2 adsorbido sobre los sitios formados por las aminas. Todos los valores, como era de esperar, son inferiores a 0,5, que, como ya se había descrito, es la relación máxima de reacción del CO_2 con las aminas en condiciones anhidras

Tabla 6.7. Parámetros Dualsite de Langmuir y eficiencia medida en mol de CO_2 /mol de N calculada a partir del CO_2 adsorbido en el sitio 1

Dual-site Langmuir (DSL)						
Muestra	$q_{\max 1}$ (mmol CO_2 g $^{-1}$)	k_1 (mmHg $^{-1}$)	$q_{\max 2}$ (mmol CO_2 g $^{-1}$)	k_2 (mmHg $^{-1}$)	r^2	q_{m1}^* (mol CO_2 /mol N)
SS_SG	0,118 ± 0,006	0,247 ± 0,045	1,069 ± 0,034	1,3E-3 ± 9,0E-5	0,9994	0,12
SS_HT	0,850 ± 0,016	0,984 ± 0,111	0,771 ± 0,035	2,8E-3 ± 3,9E-4	0,9992	0,33
SS_B	0,991 ± 0,017	1,200 ± 0,137	0,602 ± 0,023	4,3E-3 ± 7,1E-4	0,9946	0,35
SS_FB	0,628 ± 0,010	1,022 ± 0,123	0,824 ± 0,038	2,2E-3 ± 2,6E-4	0,9972	0,35
SS_TMB	0,574 ± 0,011	0,804 ± 0,097	0,729 ± 0,035	2,5E-3 ± 3,5E-4	0,9964	0,28
SS_FTMB	0,987 ± 0,053	0,401 ± 0,015	1,018 ± 0,036	1,2E-3 ± 8,7E-5	0,9996	0,40
SS_TIPB	1,091 ± 0,015	1,450 ± 0,148	0,595 ± 0,022	4,2E-3 ± 6,2E-4	0,9953	0,39
SS_FTIPB	0,689 ± 0,008	1,107 ± 0,099	0,520 ± 0,028	2,4E-3 ± 3,5E-4	0,9962	0,36

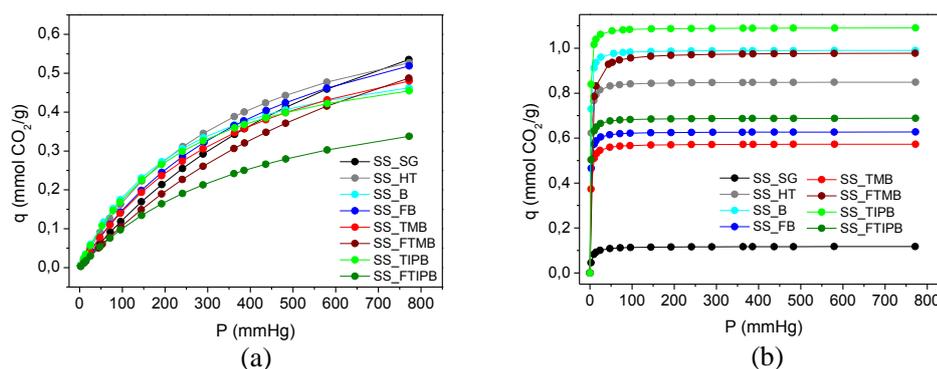


Figura 6.8. Descomposición de las isothermas de adsorción de CO_2 a $25\text{ }^\circ\text{C}$ en sus contribuciones debidas a adsorción física (a) y adsorción química (b).

Con los parámetros del ajuste al modelo DSL es posible representar las contribuciones a la adsorción debidas a fisiorción y a quimisorción. Si nos fijamos en la Figura 6.8 (a), vemos que a medida que aumenta el tamaño del agente expansor, la tendencia en la fisiorción es a disminuir, probablemente debido a que al aumentar el tamaño de poro y alejar las paredes del material entre sí, estamos también disminuyendo la red de microporos que unen los canales. En cuanto a la quimisorción, vemos como existe una relación directa entre el %N incorporado en la superficie y la cantidad de CO_2 adsorbido y además, como ya se había discutido, la presencia de fluoruro afecta negativamente a la adsorción de CO_2 cuando se funcionalizan los materiales a través de anclaje químico con APTES.

De todas las muestras sintetizadas, se seleccionó la pareja (con y sin fluoruro) sintetizada con tamaño de agente expansor intermedio (TMB) para compararla con la sintetizada sin agente expansor. Los tres soportes fueron impregnados con PEI al 30% [12] y las isothermas de adsorción desorción de CO_2 medidas a $25\text{ }^\circ\text{C}$. En la Figura 6.9. se representan las tres isothermas.

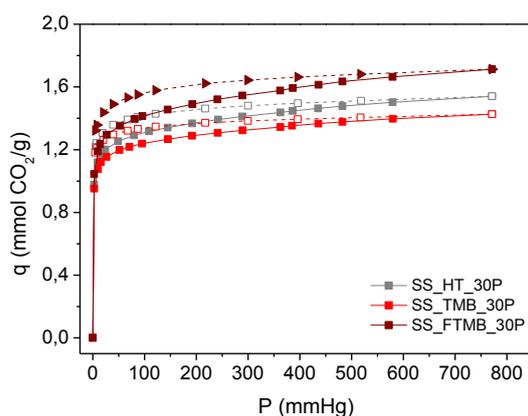


Figura 6.9. Isothermas de adsorción/desorción de CO₂ a 25°C. Puntos cerrados y línea continua para los valores de adsorción y puntos abiertos y línea discontinua datos de desorción

Por análisis elemental se obtuvo el % N después de la impregnación para las tres muestras, estando todas en torno al 8%. Así la SS_HT_30P; SS_TMB_30P y SS_FTMB_30P dieron un porcentaje atómico de N de 8,6, 8,2 y 9,2% de N respectivamente. A partir de las isothermas se aprecia, que a baja carga de PEI no hay gran diferencia entre la SS_HT y la expandida con TMB (1,54 frente a 1,43 mmol CO₂/g), pero al adicionar fluoruro sin pérdida de área superficial en el soporte de partida (480 y 479 m²/g), se produce un aumento significativo en la cantidad de CO₂ adsorbida a 25°C y 760 mmHg, alcanzándose 1,72 mmol CO₂/g.

A modo de resumen con lo visto hasta ahora, la adición de fluoruro amónico provoca un desordenamiento de los materiales, tanto aquellos que fueron sintetizados con TEOS como los sintetizados usando silicato sódico como fuente de silicio. En términos generales, existe un ligero descenso de la capacidad de adsorción de CO₂ en aquellos materiales sintetizados con silicato y funcionalizados con APTES respecto a sus homólogos con TEOS, a pesar de que los rendimientos en el anclaje son similares y la incorporación de N está en torno al 3,5% cuando se añade un 20% de APTES en volumen. De entre los materiales expandidos, el rendimiento en el anclaje se vio favorecido con una menor relación heptano/fluoruro sintetizando el soporte en reactor

de Teflón. Así, en la muestra HTT32 se incorporó un 5,32% en N, adsorbiendo 2,41 mmol de CO₂/g a 25 °C y 1 bar, mientras que cuando usamos autoclave, la muestra sintetizada sin agentes expansores (S00, 4,97% en N) resultó ser la que mayor cantidad de CO₂ retuvo en las mismas condiciones de P y T, alcanzándose 2,12 mmol CO₂/g, en parte debido al área específica excepcionalmente grande obtenida en esta muestra (S00, 908 m²/g). Interesante recalcar el tipo de reactor usado en las síntesis puesto que en autoclaves las pérdidas por evaporación son nulas o despreciables y las condiciones de síntesis se mantienen más fiables que con el uso de reactores de Teflón.

Cuando partimos de silicato sódico como fuente de silicio, usando también autoclave, dentro del descenso generalizado en las capacidades de adsorción de CO₂, el uso de agentes expansores tuvo un ligero efecto positivo para la captura de CO₂ en sílices mesoporosas funcionalizadas con APTES puesto que entre la síntesis HT y la síntesis HT con TIPB como molécula expansora encontramos un 11% de más en términos de capacidad de CO₂, además el uso de expansores aumentó la relación entre la cantidad adsorbidas por quimisorción respecto a la fisorción ($q_{m1}/q_{m2}=1,83$ en la muestra SS_TIPB) así como las relaciones entre las constantes de adsorción química y física. El contenido en aminas es esencial para la captura de CO₂ en estos materiales tipo SBA-15, y existe un influencia directa entre el contenido en N y la capacidad del material para adsorber CO₂, ya que son materiales con poca microporosidad y por tanto, poca capacidad de almacenamiento por fisorción a presiones moderadas. Cuando el N incorporado procede de moléculas de APTES que van a ser ancladas por reacción química entre sus grupos etoxi y los silanoles superficiales de los soportes, la densidad superficial de los mismos tiene un efecto fundamental en el rendimiento del anclaje y posterior capacidad de adsorción. Teniendo en cuenta que una media de dos silanoles son necesarios para inmovilizar una molécula de APTES sobre la superficie, aquellos materiales no tan desordenados serán más eficientes para la captura de CO₂, lo cual explica el buen rendimiento de la muestra S00 y el comportamiento de las muestras expandidas sintetizadas en los reactores de Teflón, debido a la posible concentración local de silanoles.

Tabla 6.8. Resumen de algunas de las muestras sintetizadas con TEOS o silicato sódico y funcionalizadas con 20% de APTES. Áreas específicas, porcentaje en N, cantidad de CO₂ adsorbida a 25 °C y 760 mmHg y relaciones entre cantidades adsorbidas y constantes de adsorción en quimi y fisorción del modelo

	Muestra	Soporte	20% APTES				
		S _{aBET}	S ^a _{BET}	%N ^b	q ^c (mmol CO ₂ /g)	Q _q /Q _f ^d	K _q /K _f ^d
T ^e (TS)	HTT12	720	225	3,90	1,54	1,12	500
	HTT22	679	207	3,45	1,28	0,96	475
	HTT32	480	109	5,32	2,41	2,16	745
	HTT42	460	120	5,53	1,78	1,85	875
AC (TS)	S00	908	216	4,97	2,12	1,58	620
	S10	643	116	5,68	1,92	2,56	905
	S11	392	184	2,86	1,11	1,16	449
	S14	447	199	3,27	1,33	1,20	258
AC (SS)	SS_HT	613	245	3,36	1,37	1,06	351
	SS_B	550	207	3,95	1,47	1,64	279
	SS_FB	328	166	2,51	1,15	0,76	464
	SS_TMB	479	223	2,85	1,05	0,79	322
	SS_TIPB	519	173	3,88	1,55	1,83	345
	SS_FTIPB	321	135	2,70	1,03	1,30	461

^a: área específica obtenida a partir de la ecuación BET en m²/g.

^b: porcentaje atómico de N obtenido a partir de análisis elemental.

^c: cantidad de CO₂ adsorbido a 760 mmHg y 25 °C.

^d: relaciones entre cantidades adsorbidas de CO₂ y constantes de adsorción obtenidas a través del modelo de Dualsite de Langmuir para los sitios de quimi (q) y fisorción (f).

^e: T= sintetizadas en reactor de Teflón, AC= sintetizadas en autoclave, TS= fuente de silicio TEOS, SS= fuente de silicio Silicato Sódico.

En lo que se refiere a las impregnaciones con PEI, las diferencias entre las sílices sintetizadas con silicato y las obtenidas a partir de TEOS son menos evidentes, obteniéndose a cargas bajas de impregnación del polímero capacidades de adsorción de CO₂ similares a 25 °C y contenidos en N también muy parecidos, en torno al 9%, con un 30% de PEI en peso.

Sin embargo, cuando se aumenta el contenido en PEI al 50% (14% en N), la evolución de los materiales hacia espumas mesocelulares es positiva, alcanzándose 2,3 mmol de CO₂/g (S14) a 25 °C y 1 bar.

6.3. Conclusiones

En este capítulo del trabajo se sintetizaron por dos vías diferentes (SolGel e hidrotermal) sílices mesoporosas usando como fuente de silicio silicato sódico, que es más económica que los alcóxidos de silicio tradicionales. Las sílices se modificaron con la adición de agentes expansores de poro de diferentes tamaños (benceno, trimetilbenceno y triisopropilbenceno) con y sin potenciador de solubilidad (fluoruro amónico). Como resultado se obtuvo una familia de materiales con diferentes propiedades texturales, en los cuales se observó que la adición de fluoruro amónico disminuye el volumen de poro respecto a las mismas síntesis efectuadas sin fluoruro amónico. Además, cuando se usa silicato sódico, el uso del agente expansor sin fluoruro apenas afecta al diámetro de poro obtenido (~8 nm). Todas las áreas superficiales de las parejas con y sin fluoruro disminuyeron con la adición de fluoruro, salvo la muestra sintetizada con TMB cuya área superficial se mantuvo con la adición del potenciador de solubilidad.

Los materiales se funcionalizaron mediante anclaje con APTES (20% v/v) y mediante impregnación con PEI (30% en peso) y se midieron las isotermas de adsorción/desorción de CO₂ a 25 °C. Los materiales con APTES presentaron un relación directa entre la cantidad adsorbida de CO₂ y el área superficial del material sin funcionalizar, salvo en el caso de la síntesis SolGel que sufrió un colapso en sus propiedades texturales tras el anclaje, lo que llevó a un peor rendimiento del material funcionalizado respecto al soporte en términos de adsorción de CO₂.

Entre los materiales sintetizados con agentes expansores, sólo el sintetizado con TMB mejoró sus dotes como adsorbente con la adición de fluoruro, el resto, disminuyó con la presencia del mismo. El resultado más prometedor fue la sílice mesoporosa sintetizada con TIPB sin fluoruro (SS_TIPB) que a 25 °C y 760 mmHg capturó 1,56 mmol de CO₂/g (69 mg CO₂/g), si bien es cierto que teniendo en cuenta las cantidades máximas de adsorción de CO₂ a presión infinita obtenidas tras el ajuste al modelo DSL, la muestra SS_FTMB supera los 2 mmol de CO₂/g mientras que la

Capítulo 4

SS_TIPB alcanza 1,68 mmol CO₂/g a 25 °C, y en todos los casos la adición del agente expansor mejora estas cantidades respecto a las muestras sintetizadas sin el mismo.

En el caso de los materiales impregnados con PEI, la adición de fluoruro resultó beneficiosa cuando se sintetizada con silicato sódico, el retorcimiento de la estructura provoca un mejor rendimiento del material en términos de adsorción de CO₂, alcanzándose los 1,72 mmol de CO₂/g (5,73 mmol CO₂/g PEI) a 25°C y 760 mmHg, resultado que supera a las síntesis con fluoruro de las sílices mesoporosas del capítulo anterior. Por lo tanto, en comparación con los resultados obtenidos en el capítulo anterior, el silicato sódico puede sustituir al TEOS con la consecuente disminución en el coste sin que el material pierda propiedades como adsorbente potencial de CO₂.

6.4. Referencias

- [1] M. Gómez-Cazalilla, J.M. Mérida Robles, A. Gurbani, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López. *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 1130–1140.
- [2] N. Hiyoshi, K.Yogo, T. Yashima. *Stud. Surf. Sc. and Catal.* 154 (2004) 2995-3002.
- [3] T.C. Drage, A. Arenillas, K.M. Smith, C.E. Snape, *Micropor. Mesopor. Mater.* 116 (2008) 504-512.
- [4] M. Colilla, I. Izquierdo-Barba, S. Sánchez-Salcedo, J. L. G. Fierro, J.L. Hueso, M. Vallet-Regí. *Chem. Mater.* 22 (2010) 6459-6460.
- [5] J. P. Gallas, J. C. Lavelley, *Langmuir* 6 (1990) 1364-1372.
- [6] S. Lakard, G. Herlem, B. Lakard, B. Fahys, *J. Mol. Struct-Theochem*, 685 (2004) 83-87
- [7] X. Wang, V. Schwartz, J. C. Clark, X. Ma, S.H. Overbury, X. Xu, C. S. H. Overbury, X. Xu, C. Song. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009)7260-7268.
- [8]. X. G. Wang, K. S. K. Lin, J. C. C. Chen, S. Cheng, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 1763-1769.
- [9]. L. Han, J.F. Ruan, Y .S. Li, O. Terasaki, S.A. Che. *Chem. Mater.* 19 (2007) 2860-2867.
- [10] L.G. Shenderovich, G. Buntkowsky, A. Schreiber, E. Gedat, S. Sharif, J. Albrecht, N.S. Golubev, G.H: Findeneeg, H.H. Limbach. *J. of Phys. Chem.B*, 107 (2003) 11924-11939.
- [11] E.Vilarrasa-Garcia; J.A. Cecilia; S:M:L: Santos; C:L: Cavalcante Jr.; J. Jiménez-Jiménez; D.C.S. Azevedo; E. Rodríguez-Castellón. *Micropor. Mesopor. Mater.* 187 (2014) 125-134.
- [12] X. Xu, C. Song, J.M. Andresen, B.G. Miller, A.W. Scaroni. *Micropor. Mesopor. Mater.* 62 (2003) 29–45.

Capítulo 4

7. SBA-15 de poro expandido modificada con Ti. Adsorción de CO₂ y separación CO₂/CH₄.

En esta parte del trabajo, publicado en *Materiales en Adsorción y Catálisis*, 7 (2014) 30-47, se han sintetizado diferentes sílices mesoporosas tipo SBA-15 de poro expandido por vía hidrotermal mediante el uso de agentes ensanchadores de poro (trimetilbenceno) y cortadores de canal (NH₄F). Se han adicionado diferentes cantidades de Ti para estudiar la influencia de la presencia de un metal del bloque *d* en la estructura y su efecto sobre el rendimiento en el anclaje (“grafting”) de APTES y adsorción de CO₂. Los materiales sintetizados se han caracterizado mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), isothermas de adsorción/desorción de N₂ a -196 °C y análisis químico elemental (CNH). Los ensayos de adsorción se han llevado a cabo en una balanza de suspensión magnética provista de una unidad de mezcla de gases (Rubotherm, Alemania). Las isothermas monocomponentes obtenidas se han ajustado a los modelos de Freundlich, Langmuir-Freundlich y Toth.

Se adicionó una fuente de Ti en la síntesis de la SBA-15 con el fin de estudiar las consecuencias de la presencia del metal en la red silícea. Se reportan en la literatura trabajos [1] de síntesis de nanotubos de Ti y su posterior funcionalización con diferentes fuentes de grupos amino, entre ellas el 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) para la fabricación de nanohíbridos de nylon 11. Además se puede aumentar la reactividad catalítica a través de la incorporación de heteroátomos tales como Zr, Ti o Al en la estructura de la sílice. De igual modo, la presencia de heteroátomos en la sílice mesoporosa suele mejorar la estabilidad térmica, la porosidad y el área superficial y además de eso, conduce a materiales mesoporosos con diferentes funcionalidades [2]. De este modo, en procesos tales como catálisis o adsorción, la sílice mesoporosa SBA pura exhibe baja actividad catalítica, debido a la ausencia de sitios ácidos, por lo que la incorporación de iones metálicos (como por ejemplo, zirconio, titanio, cromo, vanadio) en la estructura puede generar sitios de ácidos de Lewis y/o de Brønsted [3-5], aumentando la actividad y las propiedades de adsorción de estos materiales.

La inserción del heteroátomo durante la fase de síntesis está pensada para tener la ventaja, sobre los métodos de funcionalización post-síntesis, de dirigir a una mejor dispersión de los sitios activos y evitar la formación de especies fuera de la estructura. Sin embargo, la capacidad de controlar la inserción del heteroátomo en una síntesis de una etapa es un desafío en la preparación de materiales basados en sílice porosa.

Se usaron para la síntesis de las diferentes SBA-15 de poro expandido y posterior funcionalización de los soportes el tetraetilortosilicato como fuente de silicio, el plurónico 123 con un peso molecular medio de 5800, fluoruro amónico, ácido clorhídrico, 1,3,5-trimetilbenceno, tolueno y 3-aminopropil trietoxisilano. Como fuente de titanio, se utilizó el tetrapropilo ortotitanato.

Los materiales porosos modificados con titanio se sintetizaron utilizando la metodología descrita por Fulvio y col. [6], la cual se modificó para minimizar los efectos de difusión y aumentar el tamaño de poro. En primer lugar se disolvió el tensoactivo (Plurónico P123) y el fluoruro amónico (NH_4F) empleado para controlar el grado de la condensación de la sílice, con el objetivo de reducir la longitud de los canales y facilitar la difusión de especies en la SBA-15 [7]. Ambos reactivos se disolvieron en una disolución 1,7 M de HCl. Tras ello, a la disolución incolora se le adicionó trimetilbenceno (TMB) como agente ensanchador de poro [8-9]. Después de 30 minutos de agitación, se adicionó la fuente de silicio (tetraetilortosilicato) y de titanio (tetrapropilo ortotitanato) gota a gota. Los materiales sintetizados presentan una relación molar Si/Ti teórica que oscila entre 5 y 15. Las relaciones molares finales del gel de síntesis figuran en la siguiente Tabla (Tabla 7.1):

Tabla 7.1. Composiciones molares del gel de síntesis de los soportes sintetizados.

Soporte	P123	SiO ₂	TiO ₂	HCl	TMB	NH ₄ F	H ₂ O
Si/Ti=∞	1	55	0	350	48	1,8	11100
Si/Ti=15	1	46,8	3,1	350	48	1,8	11100
Si/Ti=10	1	44,2	4,4	350	48	1,8	11100
Si/Ti=5	1	41,7	8,3	350	48	1,8	11100

El gel obtenido se deja envejecer durante un día a temperatura ambiente y posteriormente se transfiere a un reactor hidrotérmico de acero y se trata a 120 °C durante 72 horas. Tras ello, el sólido se filtra, se lava con agua y se seca a 60 °C durante toda la noche. Finalmente el sólido obtenido se calcina con una rampa de 1 °C min⁻¹ hasta la temperatura de 550 °C, en la que permanece durante 6 horas para eliminar los restos del agente director estructurante.

7.1. Caracterización y funcionalización de los materiales mesoporosos

El 3-aminopropil-trietoxisilano se incorpora a los soportes de la misma forma que se describió en apartados anteriores, esto es, mediante anclaje siguiendo la metodología descrita por Hiyoshi y col. [10]. A modo de recordatorio, se deshidrata el soporte a 120 °C en atmósfera de inerte de N₂ durante 12 horas. Posteriormente, se introduce en un reactor de tres bocas donde se le somete a reflujo a 110 °C en atmósfera inerte durante 12 horas, en presencia de una disolución de APTES en tolueno con una concentración del 20% en volumen. La relación tolueno/soporte es de 50 mL de disolvente por cada gramo de soporte.

Mediante adsorción/desorción de N₂ a -196 °C se han determinado las características texturales de los distintos materiales sintetizados. La Figura 7.1 (a) muestra las isotermas de adsorción/desorción de N₂ a -196 °C de los materiales silíceos porosos. Basándonos en la clasificación de las isotermas de la IUPAC, todos los materiales silíceos presentan isotermas de tipo IV con una distribución más o menos estrecha de poro.

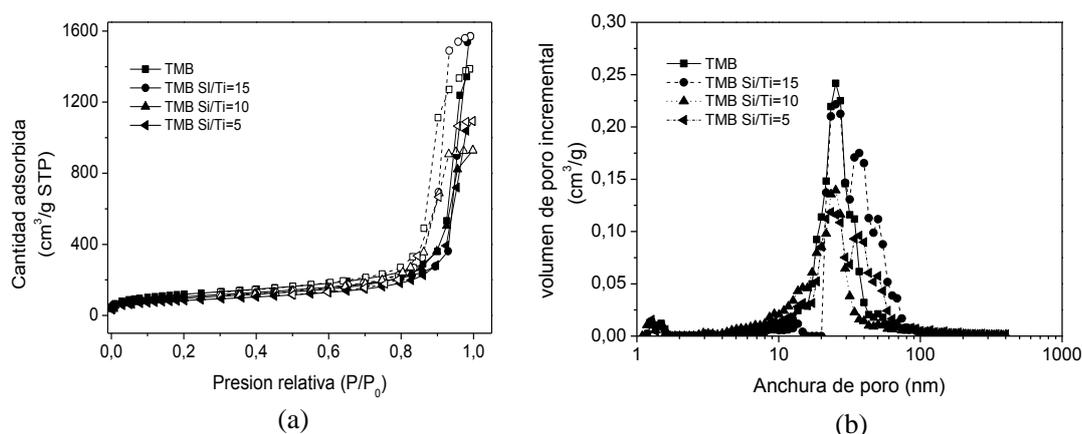


Figura 7.1. (a) Isotermas de adsorción/desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (b) y distribución tamaño de poros por el método DFT.

El área superficial y la distribución de tamaño de poro se han calculado mediante los métodos BET (Brunauer, Emmett y Teller) [11] y DFT, si bien en la Tabla 7.2 se ha colocado a efectos comparativos con resultados obtenidos en capítulos anteriores el valor de diámetro promedio de poros obtenido por el método BJH en la rama de desorción (Barrett, Joyner y Halenda) [12], respectivamente, y se muestran en la siguiente tabla (Tabla 7.2)

Tabla 7.2. Parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción/desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

Relación Si/Ti	S_{BET} (m^2/g)	$S_{\text{microporo}}^a$ (m^2/g)	$D_{\text{poro}}(\text{nm})^b$
Si/Ti= ∞	432	127	17,0
Si/Ti=15	381	118	20,5
Si/Ti=10	347	70	15,9
Si/Ti=5	303	64	17,1

^a: calculado a partir del análisis t-plot.

^b: obtenido a partir del análisis BJH en la rama de desorción

A partir de los datos obtenidos se observa que la adición de titanio produce un descenso de la superficie específica.

La adición de fluoruro produce un desplazamiento a presiones relativas (P/P_0) aún más altas, con respecto a SBAs sintetizadas de modo convencional, lo que indica un aumento del tamaño de sus poros (en torno a 16-21 nm en este trabajo) unido a un acortamiento del tamaño de los canales. Cuando se adiciona un mayor contenido de titanio, el tamaño de poro se mantiene con un estrecho ciclo de histéresis, lo que indica la formación de materiales que conservan una estructura uniforme con un gran tamaño de poro, dando lugar a una estructura esférica de naturaleza mesocelular. La incorporación de Ti afecta a la microporosidad. Efectivamente, a medida que adicionamos una mayor cantidad de Ti, la superficie específica relacionada con los microporos decae progresivamente, lo cual afectará negativamente a la adsorción física de CO₂.

Las propiedades texturales revelan que la adición de fluoruro produce una progresiva evolución de una estructura hexagonal hacia una estructura mesocelular que presenta una menor área superficial posiblemente debido al aumento del número de canales y el aumento del espesor de las paredes de las sílices porosas.

Las concentraciones atómicas superficiales determinadas mediante XPS se presentan en la Tabla 7.3. Puede observarse que se mantiene una relación atómica Si/O aproximada de 0,5, característica de la sílice (SiO₂). Las cantidades de Ti en la superficie de la sílice van en aumento como era de esperar, a pesar de que las concentraciones atómicas son menores de lo esperado, lo cual puede significar que o bien el titanio se ha incorporado dentro de la sílice quedando en la superficie una pequeña cantidad, o bien que no todo el titanio adicionado en la síntesis se integró en la formación de la SBA-15. Sin embargo, estas pequeñas cantidades de titanio van a resultar decisivas en el comportamiento del material como se verá más adelante.

Tabla 7.3. Concentraciones atómicas superficiales obtenidas mediante espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

Relacion Si/Ti	Concentraciones atómicas (%) determinadas por XPS			
	C	Si	O	Ti
Si/Ti=∞	2,90	34,67	62,43	0,00
Si/Ti=15	2,19	33,04	64,44	0,34
Si/Ti=10	3,62	32,88	63,21	0,29
Si/Ti=5	2,35	33,27	63,93	0,45

En la Figura 7.2 se han representado los espectros fotoelectrónicos de Ti 2p para las muestras estudiadas. Se observa que el Ti se encuentra principalmente como Ti(IV), en el mismo estado de oxidación en el que se encuentra en la fuente de Ti usada en la síntesis (tetrapropilo ortotitanato.)

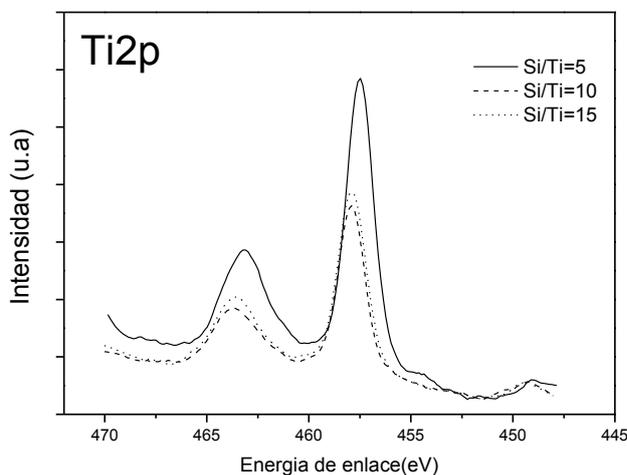


Figura 7.2. Espectros fotoelectrónicos de la región Ti 2p obtenidos mediante XPS.

Mediante análisis elemental se obtuvo el contenido en N de los materiales anclados. Se observa que la relación C/N es aproximadamente 3 en todos los materiales. La adición de Ti afecta negativamente al rendimiento en la funcionalización

de las sílices mesoporosas, como se observa en el descenso del porcentaje de N incorporado.

Tabla 7.4. Superficie específica determinada por el método BET, concentraciones atómicas determinadas por análisis elemental (CNH), recubrimiento superficial de APTES calculado a partir de la ecuación X y capacidad teórica de CO₂ (mmol CO₂/g) en base a la cantidad de N incorporado además de rendimiento en términos de mol de CO₂/mol de N para las muestras funcionalizadas con 20% de APTES

	S _{BET} (m ² /g)	%C	%N	Recubrimiento (%APTES)	mol CO ₂ /mol N (10 bar, 25 °C)
Si/Ti=∞	91	17,43	6,09	74,10	0,64
Si/Ti=15	172	14,81	5,32	71,84	0,68
Si/Ti=10	160	13,92	5,60	81,40	0,47
Si/Ti=5	162	6,04	2,21	31,67	1,09

En la Tabla 7.4 también figura el % de recubrimiento superficial calculado a partir de la ecuación 3:

$$\%APTES = \frac{\text{contenido molar de N} \cdot 2 \cdot N_A}{3,7 \cdot S_{BET}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 7.1}$$

donde S_{BET} es la superficie específica (m²/g) de las sílices después del anclaje (ver Tabla 7.4), N_A es el número de Avogadro, N es la concentración molar de nitrógeno (mol g⁻¹) en el soporte calculado a partir de análisis elemental. El número “2” proviene de asumir que dos grupos silanoles superficiales reaccionan con dos grupos etoxi (-OC₂H₅) de cada molécula de APTES, según coordinación bidentada propuesta por Chang y col. [13]. Se tomó 3,7 -OH/nm² como densidad estándar de los grupos silanoles, valor publicado por Shenderovich y col. [14] y determinado mediante resonancia magnética nuclear de ³¹Si. Se observa que al incorporar Ti en la sílice el recubrimiento prácticamente se mantiene, para decaer drásticamente al disminuir la relación Si/Ti a 5. Eso es probablemente consecuencia del cambio químico que supone el aumento del Ti superficial, afectando a los grupos Si-OH superficiales, disminuyendo la reacción entre éstos y los grupos etoxi de las moléculas de APTES. Si calculamos la densidad de grupos aminopropil por nm² a través de la ecuación:

$$NR = \left(\frac{N}{14m}\right) * \left(\frac{NA}{100}\right) * \left(\frac{1}{S}\right) \quad \text{Ecuación 7.2}$$

Esta ecuación publicada por Pontón y col. [15], siendo N el contenido en nitrógeno obtenido a través de CNH, m el número de átomos de N en cada molécula de APTES (m=1), NA el número de Avogadro y S la superficie específica después de la funcionalización, obteniéndose unos valores de 13,7, 13,3, 15,05 y 5,87 aminopropil/nm² para Si/Ti=∞, 15, 10 y 5, respectivamente. Si tenemos en cuenta que, anteriormente, considerando lo publicado por Shenderovich y col. [14], se había tomado por bueno que hay 3,7 -OH/nm², y que para anclar una molécula de APTES son necesarios una media de 2 -OH, estos valores calculados a partir de la ecuación 3 indican que la inclusión de titanio afecta también a la densidad de OH superficiales y que no se puede tomar por bueno el valor estándar de 3,7.

Con base a lo anterior, si se considera que 2 grupos -OH reaccionan con una molécula de APTES, a partir de los valores de la ecuación 3 se tendrían unas densidades de -OH superficiales iguales a 6,85, 6,65, 7,52 y 2,94, respectivamente, y, si con estos valores se recalcula el recubrimiento superficial, se obtienen valores de 39,73, 39,67, 40,16 y 39,98%, por lo que se puede considerar que el recubrimiento superficial de APTES es independiente de la adición de titanio, no así la disponibilidad de grupos -OH superficiales.

7.2. Isotermas de adsorción/desorción de CO₂

Las isotermas de adsorción monocomponente de las muestras con APTES se llevaron a cabo a 25 °C y 75 °C (Figura 7.3) usando una balanza de suspensión magnética de Rubotherm (Bochum, Alemania). En ellas se aprecia una disminución en la capacidad de adsorción de los materiales con Ti con respecto a la matriz. La presencia de Ti(IV) dota a la sílice de cierta acidez que afecta negativamente a la presencia de aminas primarias en la superficie debido al descenso de grupos -OH superficiales, cuando la relación Si/Ti aumenta a 5. En presencia de Ti, las moléculas de APTES pueden ciclar y formar enlaces de hidrógeno entre las aminas terminales y

los $-OH$ superficiales [16], disminuyendo la interacción entre el CO_2 y las aminas primarias.

Como consecuencia de la menor disponibilidad de grupos amino ($-NH_2$), las isothermas son menos rectangulares a bajas presiones, no observándose grandes incrementos en la adsorción a presiones inferiores a 0.20 bar, característico de los fenómenos de quimisorción [17].

Tanto a 25 como a 75 °C se observa un decaimiento en la capacidad de adsorción con la presencia de titanio. Sin embargo, es de recalcar que para el adsorbente sin Ti, prácticamente no se observa este descenso en la capacidad de adsorción, manteniéndose en torno a $2,80 \text{ mmol } CO_2 \text{ g}^{-1}$ ($123,2 \text{ mg } CO_2 \text{ g}^{-1}$). Este hecho se debe, principalmente, a los primeros puntos de las isothermas, a bajas presiones, la cantidad adsorbida de CO_2 sube rápidamente, lo que probablemente es consecuencia del predominio del fenómeno de quimisorción. Ésta, la rectangularidad o acercamiento al modelo de Langmuir, es la característica más distintiva entre la isoterma sin Ti (TMB) y el resto de isothermas con Ti.

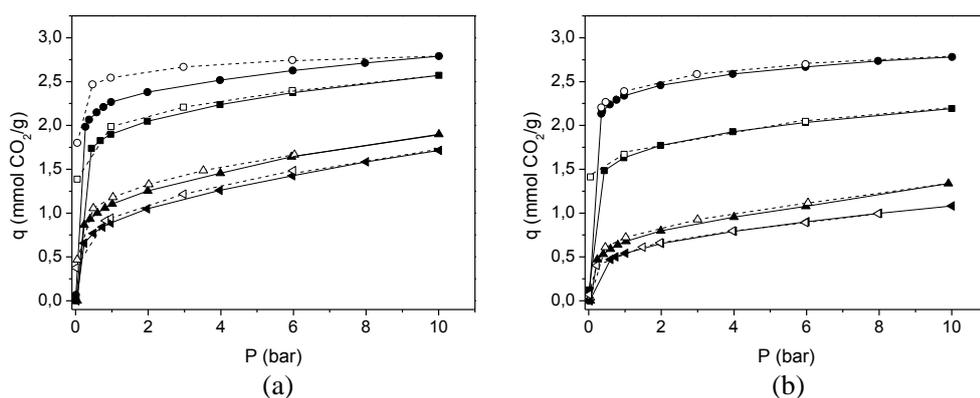


Figura 7.3. Isothermas de adsorción/desorción de CO_2 para las muestras ●TMB Si/Ti= ∞ , ■ TMB Si/Ti=15, ▲ TMB Si/Ti=10 y ◀TMB Si/Ti=5 funcionalizadas con APTES a las temperaturas de a) 25 °C y b) 75 °C. Las formas abiertas para los puntos de las respectivas isothermas de desorción.

La muestra sin Ti es la que presenta una histéresis más pronunciada a 25 °C, fenómeno que se presenta despreciable para las demás muestras a 25 °C y para todas las muestras a 75 °C. Se confirma que la muestra sin Ti, es la que presenta más barreras a la difusión de CO₂ debido a sus canales paralelos largos. Sin embargo, dicha resistencia a la difusión se facilita a temperaturas más altas.

Las isothermas a 25 y 75 °C se ajustaron a los modelos de Freundlich (ecuación 7.3), Langmuir Freundlich (SIPS) (ecuación 7.4) y Toth (ecuación 7.5). Las ecuaciones que proponen son:

$$\text{Freundlich: } q = K \cdot P^{1/n} \quad \text{Ecuación 7.3}$$

donde K (mmol g⁻¹ bar⁻¹) es proporcional a la capacidad de adsorción y 1/n es una estimativa de la interacción adsorbente-adsorbato. Puede observarse que 1/n es inferior a la unidad (ver Tabla 7.5), lo cual indica que el fenómeno de adsorción es favorable en las condiciones estudiadas (dq²/dp²<0), especialmente para la muestra sin Ti.

Sips propuso una ecuación que combina los modelos de Freundlich y Langmuir. Esto produce una expresión que exhibe un límite finito a una presión lo suficientemente elevada:

$$\text{SIPS: } q = \frac{q_{\max} \cdot (K \cdot P)^b}{1 + (K \cdot P)^b} \quad \text{Ecuación 7.4}$$

donde q_{max} es la cantidad de CO₂ adsorbida (mmol CO₂ g⁻¹) a una presión muy elevada (como en el modelo de Langmuir), la constante b (1/n en el modelo de Freundlich) está relacionada con la heterogeneidad de la superficie [18]. Valores de b menores a 1 indican un sistema heterogéneo. Un valor superior o igual a 1 indicaría un sistema con sitios homogéneos [19]. En este sentido, puede verse que a 75 °C el ajuste de la isoterma de adsorción de CO₂ para la muestra con una relación Si/Ti=∞ presenta un valor de b superior a la unidad, lo que podría estar indicando que la adsorción se está llevando a cabo sólo en un determinado tipo de sitios, en este caso podría ser, por la forma de la isoterma y la temperatura a la que se obtuvo, que sólo se está dando

quimisorción. Para $b=1$ el modelo de SIPS se reduce a la ecuación de Langmuir. El modelo propuesto por Sips da un mejor ajuste a grandes presiones que el modelo estándar de Langmuir o el de Freundlich, (puede verse la comparación en las Tablas 8.5 e 8.6 respecto al modelo de Freundlich) y los resultados predicen una cantidad de CO_2 adsorbida en la saturación más próxima a la realidad que la que indica el modelo de Langmuir debido a la heterogeneidad del sistema, sin embargo no satisface a valores bajos de recubrimiento la ley de Henry [20].

Por último, también se ajustaron los valores experimentales obtenidos a 25 y 75 °C al modelo propuesto por Toth que, aunque originariamente se postuló para adsorción en monocapa [21], se ajusta mejor que los modelos de Langmuir o Freundlich cuando se usa para predecir isothermas de tipo I para sólidos porosos [18]. Además la ecuación de Toth presenta la ventaja sobre la ecuación de Sips de satisfacer los dos límites de la isoterma, esto es a $P \rightarrow 0$ y $P \rightarrow \infty$, y reducirse a la Ley de Henry a bajas presiones. La ecuación del modelo de Toth es:

$$\text{Toth: } q = \frac{q_{\text{max}} \cdot b_1 \cdot P}{[1 + (b_1 \cdot P)^n]^{1/n}} \quad \text{Ecuación 7.5}$$

dónde los parámetros b_1 y n son específicos para el sistema adsorbente-adsorbato equivalentes a K y b del modelo de Sips. El valor de b_1 disminuye con la temperatura. Esta ecuación a menudo se usa para adsorción en carbones activos y zeolitas debido a su buen comportamiento tanto a bajas como a altas presiones [22-26]

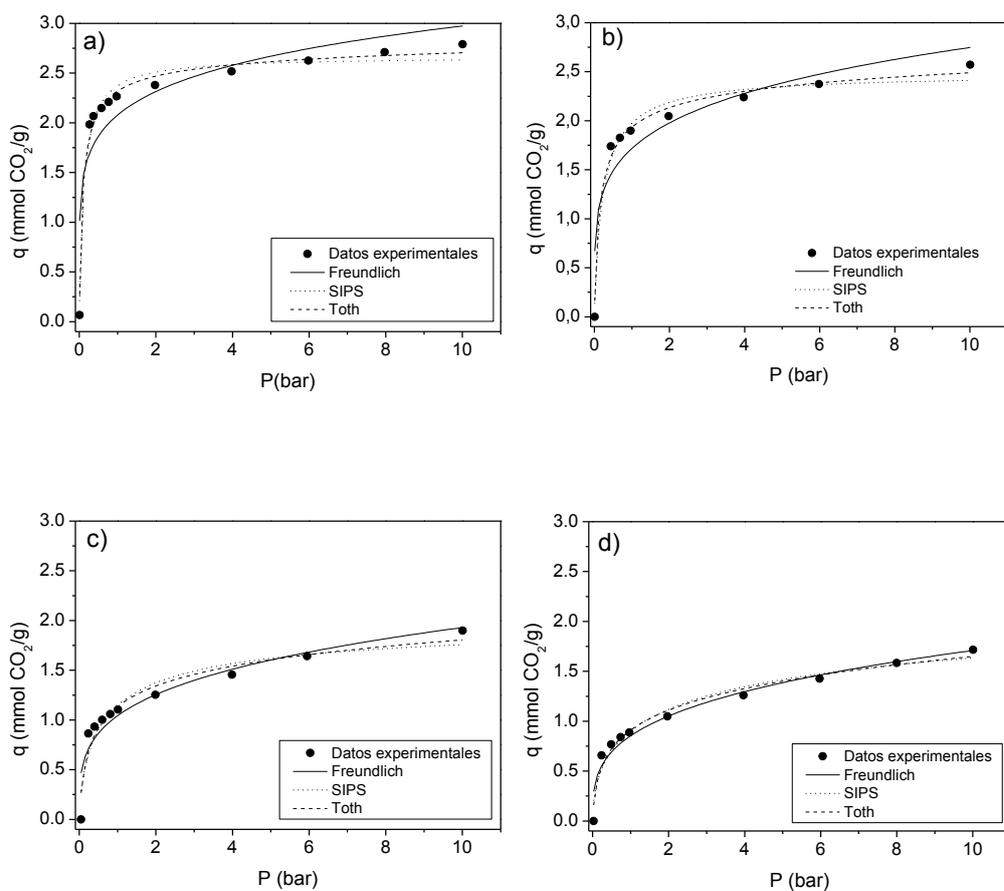


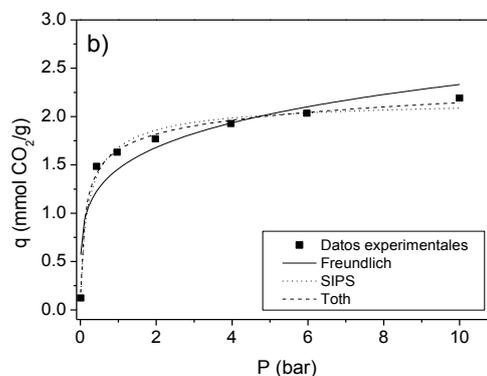
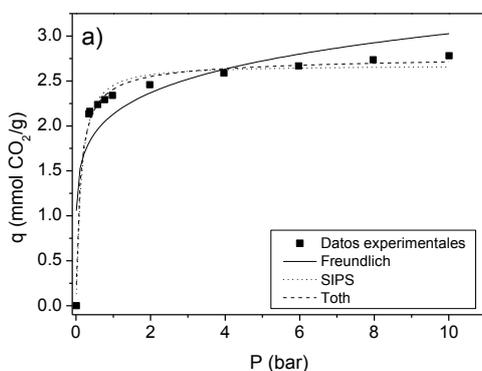
Figura 7.4. Ajustes a los modelos de Freundlich (línea continua), Sips (línea punteada) y Toth (línea discontinua) de los puntos experimentales de las isothermas de adsorción de CO₂ para las muestras a) TMB, b) TMB Si/Ti=15, c) TMB Si/Ti=10 y d) TMB Si/Ti=5 a 25 °C.

Tabla 7.5. Parámetros de los ajustes de los modelos de Freundlich, Sips y Toth a 25 °C. En la parte inferior parámetros estadísticos de los respectivos ajustes.

	Freundlich		SIPS			Toth		
	K	n	q _{max}	k	b	q _{max}	b ₁	n
Si/Ti=∞	2.08±0.12	6.42±0.49	2.66±0.07	8.25±0.71	0.99±0.17	2.20±0.31	13.48±1.03	0.92±0.02
Si/Ti=15	1.72±0.14	4.89±0.18	2.49±0.14	4.37±1.17	0.92±0.16	1.58±0.12	13.08±1.41	0.91±0.02
Si/Ti=10	1.04±0.07	3.74±0.56	2.03±0.42	1.44±1.02	0.69±0.25	0.67±0.09	12.96±1.64	0.83±0.03
Si/Ti=5	0.85±0.05	3.32±0.35	2.48±0.98	0.35±0.56	0.53±0.18	0.47±0.28	13.24±2.54	0.79±0.06

	Freundlich		SIPS		Toth	
	r ²	Chi ²	r ²	Chi ²	r ²	Chi ²
Si/Ti=∞	0.7413	0.1431	0.9729	0.0151	0.9804	0.0112
Si/Ti=15	0.8221	0.1124	0.9711	0.0182	0.9840	0.0101
Si/Ti=10	0.8685	0.0348	0.9005	0.0263	0.9323	0.0179
Si/Ti=5	0.9450	0.0141	0.9522	0.0123	0.9695	0.0078

Q_{max}, mmol CO₂/g; K y b₁, bar⁻¹



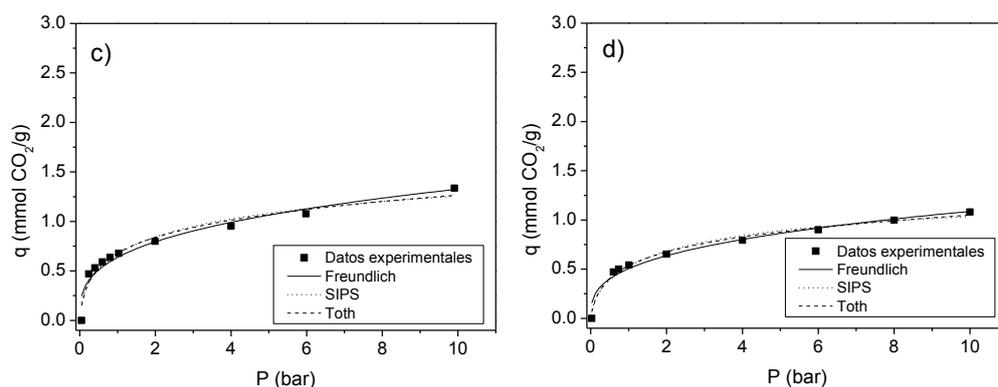


Figura 7.5. Ajustes a los modelos de Freundlich (línea continua), Sips (línea punteada) y Toth (línea discontinua) de los puntos experimentales de las isothermas de adsorción de CO₂ para las muestras a) TMB, b) TMB Si/Ti=15, c) TMB Si/Ti=10 y d) TMB Si/Ti=5 a 75 °C.

Tabla 7.6. Parámetros de los ajustes de los modelos de Freundlich, Sips y Toth a 75 °C. En la parte inferior parámetros estadísticos de los respectivos ajustes.

	Freundlich		SIPS			Toth		
	K	n	q _{max}	K	b	q _{max}	b1	n
Si/Ti=∞	2,13±0,14	6,57±0,73	2,67±0,06	7,80±0,71	1,17±0,22	2,53±0,39	10,15±,86	0,99±0,03
Si/Ti=15	1,46±0,12	4,91±0,15	2,20±0,12	4,63±0,58	0,77±0,15	1,51±0,08	9,65±1,01	0,94±0,02
Si/Ti=10	0,64±0,04	3,14±0,34	1,91±0,87	0,32±0,18	0,55±0,10	0,39±0,27	9,51±2,91	0,79±0,08
Si/Ti=5	0,51±0,03	3,01±0,29	1,47±0,41	0,40±0,19	0,63±0,18	0,34±0,21	6,50±1,54	0,78±0,06

	Freundlich		SIPS		Toth	
	r ²	Chi ²	r ²	Chi ²	r ²	Chi ²
Si/Ti=∞	0,6942	0,1814	0,9809	0,0113	0,9791	0,0124
Si/Ti=15	0,8613	0,0663	0,9799	0,0096	0,9924	0,0036
Si/Ti=10	0,9282	0,0096	0,9328	0,0090	0,9524	0,0064
Si/Ti=5	0,9602	0,0044	0,9741	0,0028	0,9859	0,0015

Q_{max}, mmol CO₂/g; K y b₁, bar⁻¹

De los modelos usados, el modelo de Toth fue en general el que mejor se ajustó a los datos experimentales, presentando en casi todos los casos los valores estadísticos de ajuste más favorables. Nótese que los valores de los parámetros

obtenidos para la isoterma de Toth son coherentes con la discusión previa con respecto a la heterogeneidad de los sitios de adsorción y la variación de dichos sitios con la temperatura. La muestra sin titanio es la presenta valores más altos de q_{\max} (número de sitios disponibles para la adsorción de CO_2), b_1 (relacionado a la fortaleza de dichos sitios) y n (relacionado a una mayor homogeneidad de los sitios de adsorción, mayoritariamente los grupos aminos anclados en la superficie)

7.3. Separación CO_2/CH_4

Se realizó un ensayo de separación de CO_2/CH_4 (Figura 7.6) con la muestra que mejor rendimiento dio para la adsorción monocomponente de CO_2 . El ensayo se llevó a cabo en la balanza de suspensión magnética de Rubotherm que se usó para la obtención de las isotermas monocomponente. La relación de los gases usada fue $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1$ a 25°C .

Las isotermas monocomponente se ajustaron al modelo de Langmuir para la posterior aplicación al modelo de Langmuir extendido (ecuación 8.6), con el fin de ver si los datos experimentales de la mezcla se ajustan al modelo.

$$q_{e,i} = \frac{K_{L,i}^0 \cdot P_{e,i}}{1 + \sum a_{L,i}^0 \cdot P_{e,i}} \quad \text{Ecuación 7.6}$$

Sustituyendo los parámetros obtenidos (Tabla 7.7.) en los ajustes (realizados en base molar), quedan las siguientes ecuaciones (ecuaciones 7.7 y 7.8) para la cantidad adsorbida de cada gas en la mezcla (teniendo en cuenta las presiones parciales):

Tabla 7.7. Parámetros de los ajustes al modelo de Langmuir a 25°C de la muestra $\text{Si}/\text{Ti}=\infty$.

	K_L $\text{mmol g}^{-1} \text{bar}^{-1}$	a_L (bar^{-1})	r^2	Chi^2
CO_2	$21,904 \pm 0,075$	$8,226 \pm 1,371$	0,97587	0,01334
CH_4	$0,168 \pm 0,002$	$0,003 \pm 3,74\text{E-}4$	0,99999	$3,7494\text{E-}4$

$$q_{CO_2} = \frac{21,904 * P_{CO_2}}{1 + 8,226 * P_{CO_2} + 0,003 * P_{CH_4}} \text{Ecuación 7.7}$$

$$q_{CH_4} = \frac{0,168 * P_{CH_4}}{1 + 8,226 * P_{CO_2} + 0,003 * P_{CH_4}} \text{Ecuación 7.8}$$

La cantidad adsorbida total (variable efectivamente medida en el equipo gravimétrico) es la suma de las cantidades adsorbidas de cada gas, calculadas según las ecuaciones 7.7 y 7.8, convertidas a m/m. En la Figura 7.6 se han representado los valores experimentales para los sistemas monocomponente y mezcla, junto con los valores estimados por el modelo de Langmuir extendido para sistemas multicomponente a partir de los parámetros de los ajustes al modelo de Langmuir monocomponente.

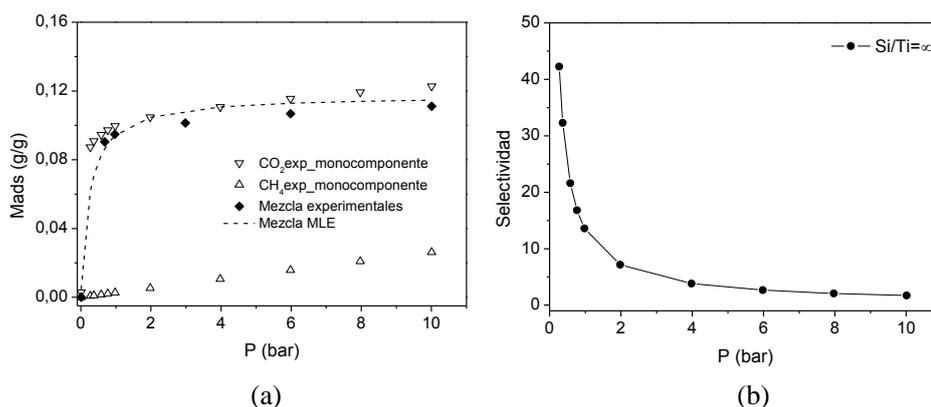


Figura 7.6. (a) Datos experimentales de las isothermas de adsorción de CO₂ y CH₄ monocomponente e isoterma de la mezcla CO₂/CH₄ a 25 °C para la muestra TMB Si/Ti=∞. La línea discontinua ajuste de la isoterma de mezcla CO₂/CH₄=1 al modelo Langmuir extendido (MLE). (b) Valores de selectividad calculados como el cociente

entre moles de CO₂ adsorbidos y moles de CH₄ a una determinada temperatura y presión.

El modelo extendido de Langmuir se basa en las mismas hipótesis que el modelo de Langmuir para sistemas monocomponente, esto es, la energía de adsorción entre el adsorbato y el sitio superficial es igual para cada sitio, no existe interacción entre los adsorbatos y la afinidad entre cada sitio y los adsorbatos es idéntica. En la primera hipótesis es donde probablemente radica la pequeña desviación del modelo a los datos experimentales, ya que el material presenta sitios de adsorción de distinta fortaleza, si bien que se ha concluido que la muestra sin Ti es la que presenta un menor grado de heterogeneidad ($b = 0,99$ a 25 °C para el modelo de Sips, que se reduce al modelo de Langmuir cuando $b=1$). Hay que recordar también que, en esta muestra, puede haber resistencias a difusión en los poros, que introducen algún error experimental, particularmente en el caso de datos de mezcla. Sin embargo, el modelo Langmuir extendido ajusta razonablemente bien los datos experimentales de la mezcla obtenida en la balanza de suspensión magnética (Rubotherm, Alemania), dando una selectividad CO₂/CH₄ superior a 40 a bajas presiones para una razón molar 1:1.

7.4. Conclusiones.

Se sintetizaron cuatro sílices mesoporosas con diámetros de poro entre 16 y 21 nm en las que se adicionó durante la síntesis diferentes cantidades de Ti (variando la relación molar Si/Ti). Se verificó la presencia de Ti mediante espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X. Se funcionalizó la superficie de las silicas mesoporosas de poro expandido con APTES como fuente de grupos amino. La presencia de Ti resultó negativa para tanto con respecto a la microporosidad entre los canales acortados de la SBA como para el rendimiento en el anclaje de las moléculas de APTES sobre la superficie. Además, la presencia de cierta acidez causada por el Ti en la superficie puede disminuir la disponibilidad de aminas primarias en la superficie, lo cual produce una drástica disminución en la capacidad de adsorción de CO₂ tanto a temperatura ambiente como a 75°C, disminuyendo también la quimisorción. Por último, se realizó

Capítulo 4

un ensayo de adsorción multicomponente con la muestra de mayor capacidad de adsorción de CO₂, obteniéndose una selectividad CO₂/CH₄ de 42 a bajas presiones para una mezcla equimolar.

7.5. Referencias

- [1] P.Pontón, J.R.M. Almeida, B.A. Marinkovic, S.M.Savic, L. Mancic, N.A. Rey, E. Morgado Jr, F.C. Rizzo. *App. Surf. Sci.* 301 (2014) 315-322.
- [2] K. K. Cheralathan, H. Hirata, M. Ogura, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, P. M. a. F. B. Antoine Gédéon, Ed. (Elsevier, **2008**) 174, Part A, 161-166.
- [3] L. Fuxiang, Y. Feng, L. Yongli, L. Ruifeng, X. Kechang. *Microp. Mesop. Mat.* 101 (2007) 250-255.
- [4]. D. M. Do, S. Jaenicke, G.-K. Chuah. *Catalysis Science & Technology.* 2 (2012) 1417-1424.
- [5] K. Szczodrowski, B. Prélot, S. Lantenois, J.-M. Douillard, J. Zajac. *Microp. Mesop. Mat.* 124 (2009) 84-93.
- [6] P.F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec. *Journal of Materials Chemistry.* 15 (2005) 5049-5053.
- [7] H. Zhang, J. Sun, D. Ma, G. Weinberg, D.S. Su, X. Bao. *The Journal of Physical Chemistry B.* 110 (2006) 25908-25915.
- [8] M. Luechinger, G.D. Pirngruber, B. Lindlar, P. Laggner, R. Prins. *Microp. Mesop. Mat.* 79 (2005) 41-52.
- [9] Y. Liang, R. Anwander. *Microp. Mesop. Mat.* 72 (2004) 153-165.
- [10] Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima. *Stud. Surf. Sci. and Catalysis.* 154 (2004) 2995-3002.
- [11] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [12] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda. *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
- [13] F.Y. Chang, K.J. Chao, H.H. Cheng. *Sep. Pur. Technol.* 70 (2009) 87-95.
- [14] L.G. Shenderovich, G. Buntkowsky, A. Schreiber, E. Gedat, S. Sharif, J. Albrecht, N.S. Golubev. *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 11924-11939.
- [15] M. Mello, D. Phanon, G.Q.Silveira, P.L. Llewellyn, C.M.Ronconi. *Microp. Mesop. Mat.* 143 (2011) 174-179.
- [16] C.Chiang, H. Ishida, J.L. Koenig. *Journal of Colloid and Interface Science.* 74 (1980) 396-404.
- [17] E. Vilarrasa-García, J.A. Cecilia, S.M.L. Santos, C.L. Cavalcante Jr., J. Jiménez-Jiménez, D.C.S. Azevedo, E. Rodríguez-Castellón. *Microp. Mesop. Mat.* 187 (2014) 125-134.
- [18] S. K. Papageorgiou, F. K. Katsaros, E. P. Kouvelos, J. W. Nolan, H. Le Deit and N. K. Kanellopoulos. *Journal of Hazardous Materials.* 137 (2006) 1765-1772.
- [19] W. Rudzinski and D. H. Everett. *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*, Academic Press, London, 1992.
- [20] D. D. Do. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College London, London, 15, 1998.
- [21] J. Tóth. *Adsorption: Theory, Modelling, and Analysis*, Marcel Dekker Inc, New York, 2002. J. Tóth. *Advances in Colloid and Interface Science.* 55 (1995) 1-239.
- [22] K. S. Walton, M. B. Abney and M. D. LeVan. *Microp. Mesop. Mat.* 91 (2006) 78-84.
- [23] Y. Wang and M. D. LeVan. *J. Chem. Eng. Data.* 54 (2009) 2839-2844.

Capítulo 4

- [24] K. S. Walton, C. L. Cavalcante and M. D. LeVan. *Braz. J. Chem. Eng.* 23 (2006) 555-561.
- [25] Y. Wang and M. D. LeVan. *J. Chem. Eng. Data.* 55 (2010) 3189-3195.
- [26] B. J. Schindler, L. C. Buettner and M. D. LeVan. *Carbon.* 46 (2008) 1285-1293.

8. Materiales arcillosos.

8.1. Sepiolita tratada con ácido nítrico asistido por microondas.

En esta parte del trabajo se procedió a modificar algunos materiales arcillosos con el objetivo de conseguir estructuras de bajo coste con poros expandidos con el fin de conseguir funcionalizar. Así, de este modo, se trabajó con sepiolitas naturales por un lado y con flóculos arcillosos por otro.

En lo que se refiere a la sepiolita, ésta es un filosilicato natural y fibroso, cuya fórmula química ideal es $(Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot nH_2O)$. En su estructura contiene agua adsorbida, zeolítica, cuatro moléculas de agua en coordinación con cationes octaédricos y grupos hidroxilos [1-2]. Además, presenta una estructura cristalina alternada en bloques y túneles de sección nanométrica que se extienden en la dirección del eje longitudinal de la partícula, denominados canales zeolíticos. El eje "a" está definido en dirección a las fibras o listones, el eje "b" es paralelo a las capas que contienen y el eje "c" se reconoce en dirección análoga al eje "c" de las micas [2]. Su morfología fibrosa está constituida por agregados micrométricos con una longitud característica de 2-10 μm [3]. La fibra elemental de sepiolita tiene un espesor de alrededor de 10-12 nm, en tanto que los canales abiertos presentan dimensiones de 3,6 Å x 10,6 Å a lo largo del eje de la partícula [4].

La sepiolita constituye uno de los minerales arcillosos con mayor área superficial (aproximadamente 300 m^2/g), lo que permite la adsorción de agua, líquidos polares, iones y otras moléculas. Esta particular hidrofiliidad se debe a la presencia de centros de adsorción activos sobre la superficie de la sepiolita, como por ejemplo, átomos de oxígeno en la capa tetraédrica, moléculas de agua en coordinación con los iones Mg^{2+} en los ejes de la estructura y, principalmente, por los grupos silanoles (SiOH), resultado de la ruptura de los enlaces Si-O-Si.

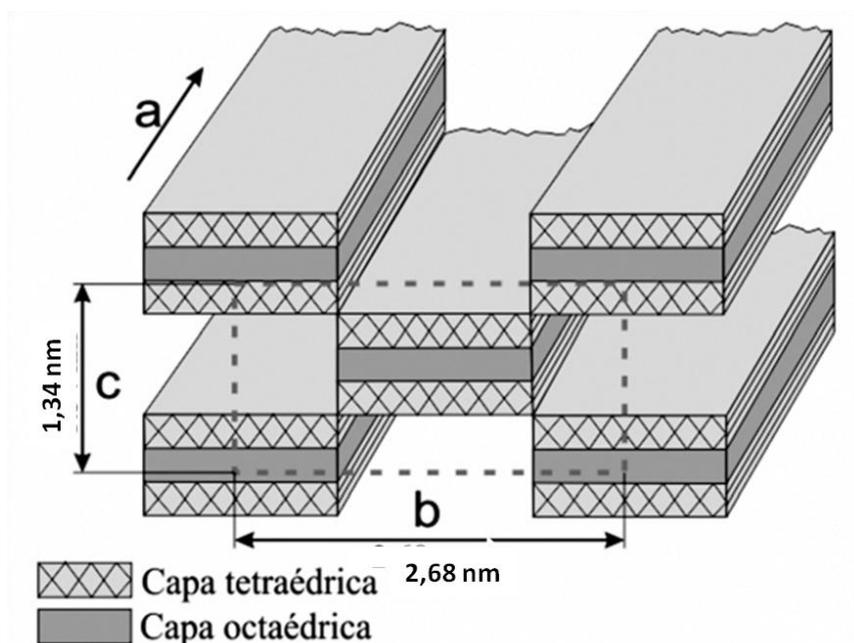


Figura 8.1.1 Estructura de la sepiolita. Figura adaptada de L. Castillo y col.(2011) [5]

Usamos como sepiolita de partida para adsorción de CO_2 la que nombramos como S2 (procedente de Barajas, Madrid). 5 gramos de esta sepiolita fueron tratados con 50 mL de HNO_3 0,2 N durante 2, 4, 8 y 16 min usando radiación de microondas (800W) en reactores cilíndricos abiertos de vidrio. El uso de tratamientos ácidos y tratamientos térmicos se ha utilizado tradicionalmente para mejorar las capacidades de adsorción de las sepiolitas [6]. Estos tratamientos modifican considerablemente los canales microporosos, e incrementan de forma paralela la superficie específica y los centros ácidos.

8.1.1. Caracterización y funcionalización de los materiales

La sepiolita de partida y los materiales resultantes fueron caracterizados por difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier,

fluorescencia de rayos X, isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C y microscopía electrónica de barrido.

En la Figura 8.1.2. se muestra el difractograma de la sepiolita de partida. Por el perfil del difractograma puede apreciarse que la sepiolita S2 contiene impurezas mineralógicas como cuarzo, ópalo CT y feldespatos.

La variación de cristalinidad es una característica común en las muestras de sepiolita de muchos depósitos de todo el mundo [7]. Estas variaciones pueden ser estudiadas a partir de un examen detallado de los perfiles de difracción de rayos X. Sin embargo, nosotros en este trabajo no vamos a comparar diferentes sepiolitas sino a partir de una sepiolita dada, intentar mejorar las propiedades texturales con el objeto de potenciar sus capacidades como adsorbente. A grandes rasgos, en comparación con otras sepiolitas recogidas también en Madrid, la muestra S2 presenta picos de difracción más anchos en la región 2 θ entre 18 y 42°, ésto sugiere que esta muestra es de pobre cristalinidad en comparación con otras sepiolitas.

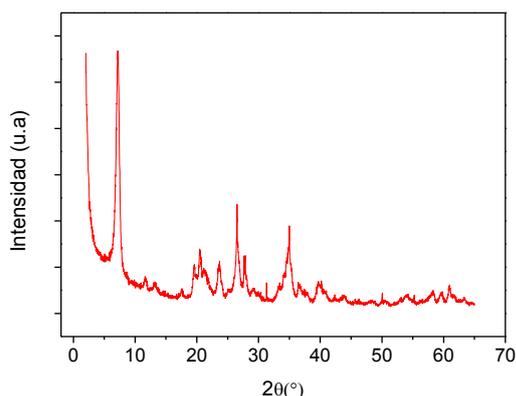


Figura 8.1.2. Difractograma de rayos X de la muestra S2.

En la Figura 8.1.3 están recogidos los difractogramas de rayos X de la sepiolita de partida y de los materiales obtenidos tras el tratamiento ácido asistido por microondas.

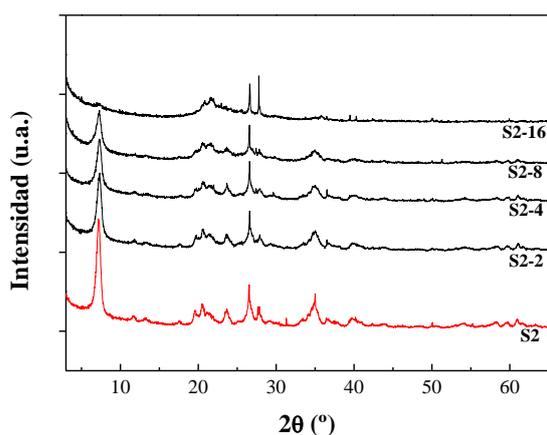


Figura 8.1.3. Difractogramas de rayos X de la sepiolita de partida S2 y de los materiales obtenidos por tratamiento ácido asistido por microondas después de 2 min (S2-2), 4 min (S2-4), 8 min (S2-8) y 16 min (S2-16).

Como observación general se puede decir que después de los primeros 2 minutos de tratamiento no aparecen cambios significativos en los difractogramas de rayos X. Además, después de 4 minutos de tratamiento, se observa como la difracción asociada al plano (1 1 0) disminuye notablemente su intensidad respecto a la muestra sin tratar, y que tras 16 min la reflexión ha desaparecido completamente.

Además de los cambios estructurales, una de las consecuencias más importantes de este tratamiento ácido asistido por microondas es la pérdida de masa de la muestra de sepiolita durante el tratamiento.

En la Figura 8.1.4 está representada la pérdida de masa de las muestras sometidas al tratamiento con HNO_3 .

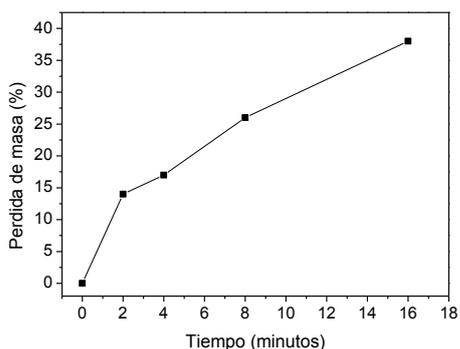


Figura 8.1.4. Pérdida de masa a lo largo del tratamiento ácido.

A partir de la figura, se observa una pérdida de masa gradual durante el tratamiento ácido, especialmente significativa durante los primeros 2 min (12-15%), aunque, como ya se había visto en los difractogramas, no está asociado a cambios estructurales.

La composición química de la sepiolita usada y de los materiales resultantes se obtuvo a partir de análisis químico por fluorescencia de rayos X y los resultados están recogidos en la Tabla 8.1.1

Tabla 8.1.1. Análisis químico de la sepiolita de partida y de los materiales obtenidos con el tratamiento ácido asistido por microondas

	%SiO ₂	%MgO	%Al ₂ O ₃	%K ₂ O	%TiO ₂	%Fe ₂ O ₃	%CaO	%MnO	%P ₂ O ₅
S2	63,18	18,82	1,67	0,44	0,078	0,275	<0,60	<0,05	<0,045
S2_2min	67,01	15,24	1,72	0,45	0,087	0,260	<0,60	<0,05	<0,045
S2_4min	69,73	13,26	1,67	0,45	0,082	0,248	<0,60	<0,05	<0,045
S2_8min	73,46	9,19	1,66	0,45	0,088	0,209	<0,60	<0,05	<0,045
S2_16min	84,53	1,27	1,86	0,59	0,094	<0,200	<0,60	<0,05	<0,045

No ha sido posible calcular la fórmula estructural de la sepiolita debido a la presencia de otras fases mineralógicas en la muestra de partida y la presencia de al menos dos fases de sepiolitas con diferentes características cristalquímicas, como sugieren los difractogramas.

En la Figura 8.1.5 se ha representado la variación de los porcentajes relativos de MgO, Al₂O₃ y K₂O respecto del SiO₂. Una primera observación de la Figura 8.1.5 revela que, en general, el tratamiento ácido asistido en microondas causa la disolución selectiva de los iones Mg²⁺ de la capa octaédrica, mientras que las cantidades de Al³⁺ y K⁺ permanecen constantes, al menos, en relación a la cantidad de Si que permanece en el sólido.

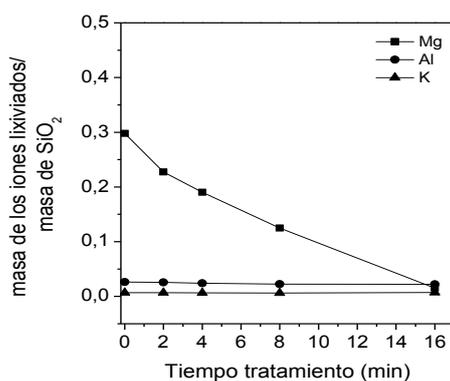


Figura 8.1.5. Pérdida de masa de los iones lixiviados.

Se había visto anteriormente que la sepiolita de partida tenía una cristalinidad baja en comparación con otras sepiolitas, lo que provoca la menor proporción de Mg en la muestra de partida ya que otras fases mineralógicas presentes en esta sepiolita no contienen este elemento, como es el caso del cuarzo y el feldespato. El tratamiento con ácido provoca la disolución de los átomos de Magnesio de las capas octaédricas de la sepiolita, conduciendo al deterioro del material, lo que concuerda con la desaparición de la reflexión (1 0 0) después de 16 min de tratamiento ácido asistido (Figura 8.1.3)

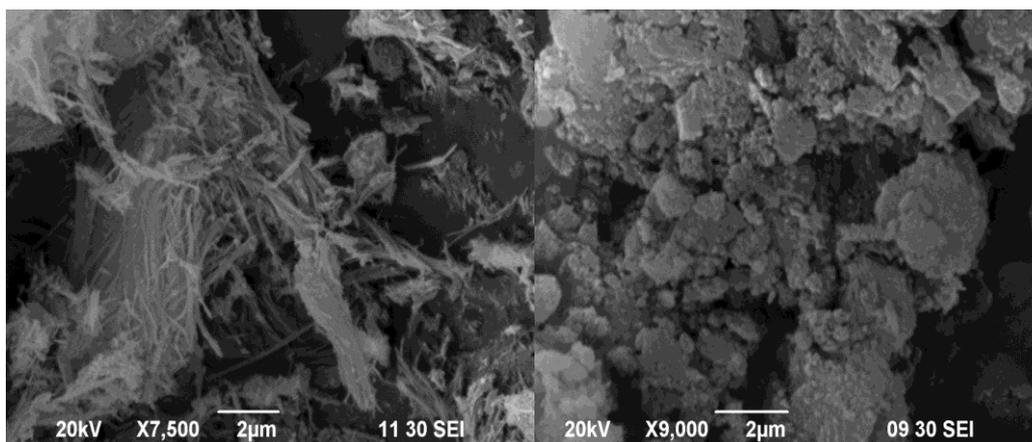


Figura 8.1.6. Micrografía electrónica de barrido de (izquierda) la muestra de partida S2 y (derecha) después de 16 min de tratamiento ácido asistido por microondas

A partir de la micrografía electrónica de barrido (Figura 8.1.6.a), puede comprobarse como la sepiolita presenta una morfología fibrosa. Las longitudes de las fibras individuales oscila entre 1 y 15 μm . La S2 tiene una gran homogeneidad en el tamaño de partícula. En esta sepiolita la longitud predominante de las fibras está en torno a 4 μm . Estas fibras aparecen raramente aisladas. Suárez y col.[6] demostraron que las fibras de sepiolita se agrupan en conjuntos de unas pocas fibras dispuestas en paralelo para definir formas similares a cintas, y muy a menudo, las fibras forman “mesas” o “tablas” planas que se componen de fibras paralelas o enredadas.

Las imágenes MEB de las muestras obtenidas después de los tratamientos con ácido asistidos por microondas (Figura 8.1.6.b) muestran cambios similares en todo el tratamiento. Inicialmente, estos tratamientos causan una ligera desunión de los agregados en bloques, seguido por una fuerte disminución en la longitud de los agregados con formas similares a cintas, así como en la longitud de las fibras individuales. Por último, cuando el tiempo de tratamiento es más largo, las fibras terminan perdiendo su morfología original y se adquieren geometrías muy irregulares, siendo las partículas más pequeñas ($<0,2 \mu\text{m}$) prácticamente globulares. Estas partículas con morfologías irregulares generalmente aparecen asociadas en los agregados.

En la Figura 8.1.7 se han representado los espectros de infrarrojo de las muestras S2 y todos los materiales derivados del tratamiento ácido asistido por microondas. Se ha asociado la amplia banda localizada en la región entre 3800 y 2800 cm^{-1} a una serie de contribuciones. En esta región, las sepiolitas muestran una serie de bandas: dos bandas a 3689 y 3633 cm^{-1} asociadas con las vibraciones por estiramiento de los grupos hidroxilos coordinados al magnesio y otra banda a 3564 cm^{-1} relacionada con los estiramientos de las moléculas de agua coordinadas con el magnesio [9]. Además hay otras dos bandas a 3359 y 3245 cm^{-1} que se han atribuido a dos tipos de moléculas de agua, agua zeolítica (el agua zeolítica es la que se aloja entre los huecos abiertos de la estructura mientras que el agua coordinada se encuentra coordinada con los átomos de Magnesio) y agua coordinada [10]. Sin embargo, con el fin de ajustar adecuadamente la región espectral relacionada con las dos últimas bandas mencionadas, es necesario utilizar 4 bandas en 3463, 3355, 3224 y 3172 cm^{-1} en el análisis de componentes de banda. Este resultado sugiere la existencia de, al menos, 4 ambientes diferentes en los que la estructura de la sepiolita puede adsorber moléculas de agua.

Estudios previos han concluido que hay varios tipos de agua presente en la sepiolita [11]. El mejor método espectroscópico para estudiar el agua es examinar el modo flexión H-O-H centrado a 1630 cm^{-1} . En esta región del espectro, la banda no se solapa con las frecuencias de los estiramientos de los hidroxilos. En la figura 8.1.7b se observan dos bandas a 1666 y 1627 cm^{-1} para la sepiolita de partida. Según Farmer [12], estas bandas pueden atribuirse al agua zeolítica y agua adsorbida respectivamente. Junto a estas bandas aparece otra más pequeña a 1704 cm^{-1} , la cual se ha relacionado con las moléculas de agua que están fuertemente enlazadas [9].

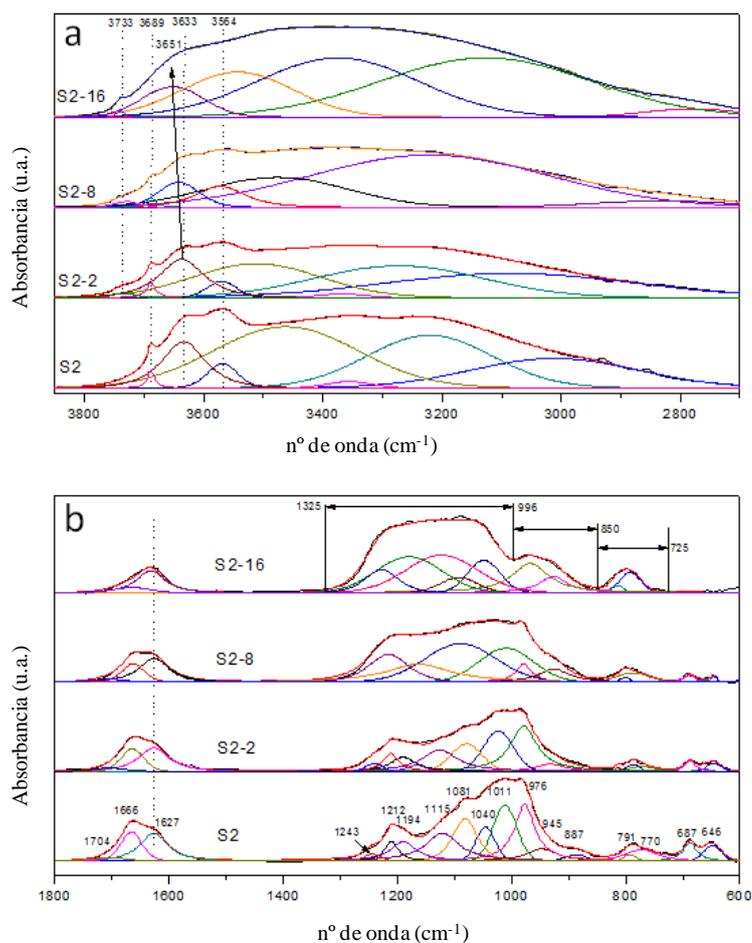


Figura 8.1.7. Análisis de las bandas obtenidas por espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier en las regiones (a) 3850-2700 cm^{-1} y (b) 1800-600 cm^{-1} de la sepiolita de partida y de los materiales obtenidos por tratamiento ácido asistido por microondas.

Las bandas entre 1225 y 1000 cm^{-1} son asignadas a los modos de estiramiento Si-O, mientras que las que se encuentran entre 1000 y 700 cm^{-1} son atribuibles a la deformación M-OH y las que aparecen entre 700 y 600 cm^{-1} pueden relacionarse con la traslación M-OH [9]. La baja cristalinidad de la sepiolita S2 respecto de otras provoca que la dupla de bandas a 1212 y 1194 cm^{-1} aparezcan ensanchadas [13]. Es necesaria

otra banda, a 1243 cm^{-1} para ajustar al análisis de componente de banda en esta región del espectro.

Cuando comparamos la muestra S2 con los materiales resultantes tras el tratamiento ácido, fijándonos en la Figura 8.1.7.a observamos la aparición de una pequeña banda a 3733 cm^{-1} desde los primeros instantes de tratamiento. Esta banda es comúnmente observada en minerales tratados con ácido y se relaciona con los grupos Si-OH [14]. Por otra parte, estos espectros revelan una ligera disminución en la intensidad de las bandas de estiramiento OH localizadas en 3689 , 3633 y 3564 cm^{-1} . La banda centrada en 3689 cm^{-1} desaparece por completo después de 16 minutos de tratamiento, mientras que bandas a 3633 y 3564 cm^{-1} se amplían progresivamente y pasan a números de onda mayor y menor respectivamente. Estos resultados sugieren la pérdida completa de los grupos OH coordinados con magnesio durante el tratamiento de la muestra S2.

La Figura 8.1.7.b muestra también el correspondiente análisis de componente de banda en la región 1800 a 600 cm^{-1} de los materiales obtenidos con el tratamiento ácido. Los cambios más evidentes respecto a la sepiolita de partida se encuentran en la región del espectro relacionada con las bandas de los modos de estiramiento Si-O. Estas bandas son sustituidas progresivamente por bandas más anchas que causan un cambio significativo en el perfil del espectro. Después de 16 minutos de tratamiento, esta región del espectro se compone de tres zonas diferenciadas: zona 1 (entre 1325 y 996 cm^{-1}), zona 2 (entre 996 - 850 cm^{-1}), y por último, la zona 3 (entre 850 y 725 cm^{-1}). La primera zona puede estar relacionada con la banda de estiramiento de Si-O-Si de las fases de baja cristalinidad originadas en el tratamiento, mencionadas en la sección DRX. En este sentido, Valentín y col. [15] relacionan el cambio en la forma y la frecuencia de las bandas presentes en esta zona con la formación de sílice libre amorfa. Sin embargo, ellos se encontraron con estas modificaciones después de 45 min de tratamiento. En nuestro caso, la influencia de la ayuda de radiación de microondas, incluso utilizando una concentración de ácido notablemente menor, estos cambios se producen en un tiempo de tratamiento notablemente inferior, entre 8 y 16 minutos. De

manera similar, la ausencia del grupo M-OH, sugiere que las bandas de la zona 2 se pueden asignar a los modos de vibración de la sílice libre [16].

Esta figura también revela interesantes datos sobre el tipo de agua que permanece en la estructura de la sepiolita después de los tratamientos ácidos. En este caso se puede observar que la banda característica del agua zeolítica (1666 cm^{-1}) disminuye en intensidad a lo largo del proceso mientras que la banda relacionada con agua adsorbida (1627 cm^{-1}) se mantiene sin cambios. Este resultado sugiere la pérdida de agua de los canales de sepiolita durante la transformación estructural drástica causada por los tratamientos con ácido.

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C para la sepiolita de partida y los productos obtenidos mediante el tratamiento ácido asistido se muestran en la Figura 8.1.8.

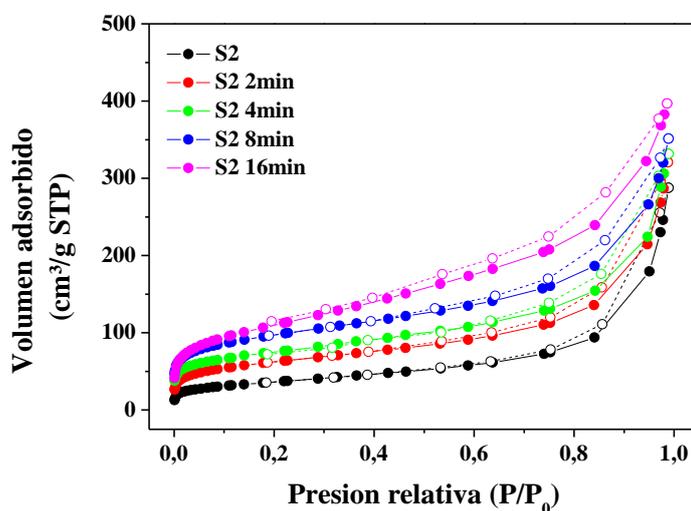


Figura 8.1.8. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C para la sepiolita S2 y los materiales obtenidos después de aplicar el tratamiento ácido asistido por microondas desgasificadas a 200°C .

Estas isotermas corresponden al tipo II de acuerdo con la clasificación IUPAC [17]. Todas las muestras estudiadas presentan un pequeño ciclo de histéresis tipo H3 relacionado con la presencia de paquetes laminares o poros en forma de rendija

[8,18]. Suárez y col. [8] mostraron que hay muchos factores incluyendo impurezas mineralógicas, diferencias en cristalinidad y ordenamiento de las fibras que influyen en las propiedades texturales. Ellos describieron dos tipos de porosidad (microporosidad estructural y microporosidad interfibra y mesoporosidad) y relacionaron el área superficial específica y la porosidad como suma de ambas.

Los valores del área superficial determinada mediante la ecuación BET (S_{BET}), volumen de poro y diámetro de poro de todos los materiales estudiados en este apartado se encuentran en la Tabla 8.1.2. Con el fin de determinar los valores de las áreas superficiales próximas a las reales, los materiales deben ser debidamente desgasificados. Por esta razón, para encontrar las condiciones apropiadas para el análisis de estos materiales, mantuvimos durante 16 h (período prolongado para asegurar la mayor desorción, al menos, en las condiciones experimentales seleccionadas) a dos temperaturas diferentes (120 y 200 °C) y en condiciones de vacío. En la Tabla 8.1.2 se observa que los valores de las áreas superficiales están notablemente influenciados por la temperatura de desgasificación empleada.

Tabla 8.1.2. Propiedades texturales obtenidas tras desgasificar a 120 y 200 °C de la sepiolita de partida y de los materiales obtenidos por tratamiento ácido asistido por microondas

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	V_{poro} (cm ³ /g)	Diámetro poro (nm)*	S_{BET} (m ² /g)	V_{poro} (cm ³ /g)	Diámetro poro (nm)*
$T_{desgasif.}$	200°C			120°C		
S2	128	0,38	11,9	252	0,38	11,7
S2-2 min	206	0,43	8,3	248	0,43	10,2
S2-4 min	296	0,46	6,9	261	0,37	8,9
S2-8 min	366	0,56	6,2	275	0,37	15,1
S2-16 min	433	0,66	6,1	293	0,46	7,5

*Diámetro de poro calculado por el método BJH rama de desorción

Cuando se desgasifica a 120 °C, la sepiolita de partida (S2) presenta un valor de área superficial BET mucho mayor que cuando la desgasificación se realiza a 200 °C. Este hecho sugiere que el área superficial de las muestras desgasificadas a 200 °C

está fuertemente influenciada por el plegamiento de la estructura que tiene lugar a 175 °C bajo vacío [19].

En general se observa un aumento en el área superficial desde los primeros minutos del tratamiento que es acompañado por un aumento en el volumen de poro y un descenso del diámetro de poro, particularmente mediante desgasificación a 200°C. Este aumento en el área superficial puede relacionarse con la aparición de una fase de sílice amorfa debido a la disolución parcial de la capa octaédrica de la sepiolita a lo largo del tratamiento con ácido [20]. Contrariamente a lo observado en muestras naturales, se observa un valor mayor en el área superficial en las sepiolitas tratadas que han sido desgasificadas a 200 °C. En la mayoría de los casos hay una clara correlación entre la proporción de sílice amorfa en la muestra y la diferencia en el área superficial obtenida con ambas temperaturas de desgasificación. Estos resultados pueden explicarse debido a la presencia de moléculas de agua fuertemente retenidas en la superficie de la sílice amorfa generada y que son desorbidas a temperaturas cercanas a 200 °C. Debemos tener en cuenta que la sepiolita partida y las obtenidas por tratamiento ácido tienen diferencias sobre todo cristaloquímicas y, por lo tanto, las moléculas de agua absorbidas se encuentran en entornos muy diferentes.

8.1.2. Isotermas de adsorción/desorción de CO₂

Se obtuvieron las isotermas de adsorción desorción de CO₂ a 25 °C de la sepiolita S2 y de los materiales derivados de ella a través de tratamiento con HNO₃ 0,2 N asistido por microondas. En la Figura 8.1.9. se representan todas las isotermas de los materiales estudiados, previo a la obtención de las isotermas las muestras fueron desgasificadas a 200 °C.

Todas las isotermas de los materiales sin funcionalizar fueron ajustadas al modelo de Sips y Toth (Figura 8.1.9.b) y los valores de los parámetros de ajuste están recogidos en la siguiente tabla (Tabla 8.1.3) junto con los valores de capacidad de adsorción de CO₂ a 25 °C y 760 mmHg.

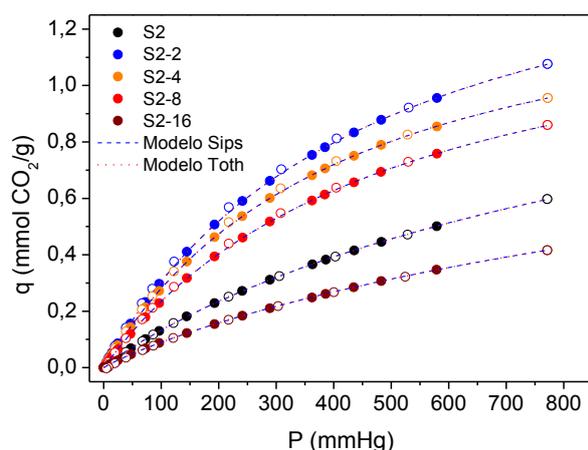


Figura 8.1.9 Isotermas de adsorción/desorción de CO₂ a 25 °C. Puntos rellenos datos de adsorción y vacíos para datos de desorción. Ajuste a los modelos de Sips (línea en guiones azul) y Toth (línea punteada rojo) de los datos correspondientes a la adsorción.

Tabla 8.1.3. Capacidad de adsorción de CO₂ a 25 °C y 760 mmHg y valores de los parámetros de ajuste a los modelos de Sips y Toth.

Muestra	Q (mmol CO ₂ /g)	Sips				r ²
		Qmax	K	b		
S2	0.60	1,56±0,04	7,74E-4±3,31E-5	0,932±0,016	0,99995	
S2-2	1.08	1,72±0,01	2,16E-3±1,74E-5	0,998±0,002	0,99998	
S2-4	0.96	1,46±0,04	2,42E-3±1,52E-5	1,013±0,003	0,99996	
S2-8	0.86	1,42±0,01	1,98E-3±2,18E-5	0,999±0,004	0,99993	
S2-16	0.42	1,26±0,03	5,93E-4±2,77E-5	0,913±0,006	0,99973	

	Toth				r ²
	Qmax	b ₁	n		
S2	0,84±0,01	1,56E-3±1,91E-5	0,771±0,006	0,99997	
S2-2	1,71±0,02	2,18E-3±1,68E-5	0,996±0,005	0,99987	
S2-4	1,56±0,01	2,25E-3±1,28E-5	0,995±0,003	0,99993	
S2-8	1,40±0,01	2,01E-3±1,94E-5	0,992±0,006	0,99999	
S2-16	0,55±0,03	1,46E-3±5,83E-5	0,706±0,016	0,99991	

Q_{max}, mmol CO₂/g, K y b₁, mmHg⁻¹

A partir de las isotermas de adsorción de CO₂ se observa que tras 2 min de tratamiento ácido asistido, se obtiene un material que sin funcionalizar prácticamente dobla la capacidad de CO₂ en las condiciones estudiadas. A medida que aumenta el tiempo de tratamiento ácido se produce un descenso en la capacidad de adsorción de CO₂. Si nos fijamos en los parámetros de ajuste al modelo de Toth, se aprecia que los valores de n (con n=1 la isoterma de Toth se reduce a la ecuación de Langmuir) se

acercan a la unidad al cabo de 2 min de tratamiento ácido asistido por microondas. El parámetro n del modelo de Toth es equivalente al parámetro b del modelo de Sips y son indicativos de la heterogeneidad del sistema, a mayor desviación de la unidad el sistema es más heterogéneo. El efecto del parámetro de Toth se muestra en la Figura 8.1.10., donde se ha representado el recubrimiento fraccional (q/Q_{\max}) frente b_1P variando el valor de n . En la Figura también se ha incluido a modo de ejemplo la representación de q/Q_{\max} frente b_1P para la muestra S2 tras 8 min de tratamiento ($n=0,992$).

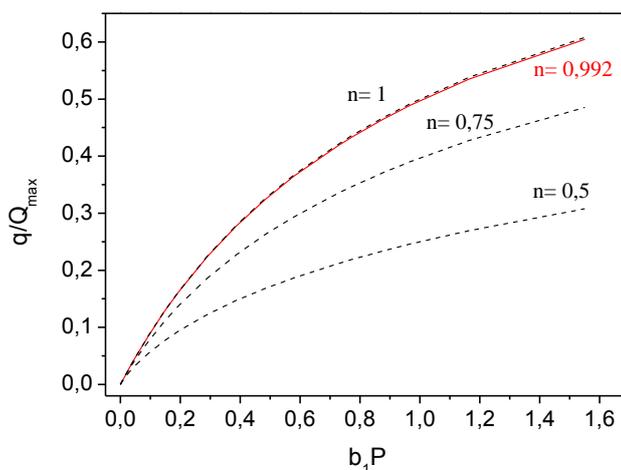


Figura 8.1.10. Representación del recubrimiento fraccional de CO_2 frente b_1P de la ecuación de Toth. Línea roja para la muestra S2-8 min.

A partir de la Figura anterior se observa como las muestras tratadas presentan un sistema adsorbato- adsorbente sin funcionalizar muy homogéneo, aumentando la heterogeneidad al aumentar el tiempo de tratamiento hasta 16 min

Con el objetivo de seleccionar una muestra como soporte para impregnar con diferentes cargas de PEI, se procedió a impregnar tanto la sepiolita de partida como todas las muestras obtenidas por tratamiento ácido asistido por microondas con la misma cantidad de PEI (40% en peso). En la Figura 8.1.11 están representadas las isotermas de CO_2 a 25 °C para todas las muestras impregnadas al 40%

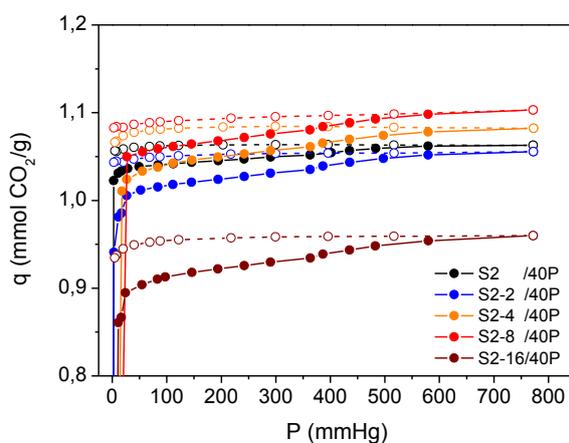


Figura 8.1.11. Isotermas de adsorción/desorción de CO₂ a 25 °C para la sepiolita de partida y todas las muestras obtenidas a diferentes tiempos de tratamiento ácido asistido por microondas impregnadas (40% de PEI en peso).

Excepto la muestra S2-16, todas las demás adsorbieron a 25 °C y 760 mmHg cantidades superiores a 1 mmol de CO₂/g, siendo la S2-8 la que obtuvo la mayor capacidad (1,11 mmol CO₂/g), por lo que fue la que escogimos como muestra para funcionalizar con diferentes cargas de PEI, además de presentar propiedades texturales adecuadas. La muestra S2-8 min fue impregnada con diferentes cantidades de PEI (20, 30 y 50% en peso) en metanol y se desgasificaron las muestras a 120 °C para medir las isotermas de adsorción/desorción de CO₂. Los contenidos en N medidos por análisis elemental después de las impregnaciones y las cantidades de CO₂ adsorbido a 25 °C y 760 mmHg están recogidos en la Tabla 8.1.4

Tabla 8.1.4. Porcentajes atómicos de C y N obtenidos por análisis elemental y capacidad de adsorción de CO₂ a 25 °C y 760 mmHg

Muestra	Análisis Elemental (CNH)		q (mmol CO ₂ /g)
	C	N	
20% PEI	8,90	5,03	0,66
30% PEI	26,84	15,26	1,15
50% PEI	15,25	8,52	0,97

Las isothermas obtenidas a 25 °C están representadas en la siguiente Figura (Figura 8.1.12.).

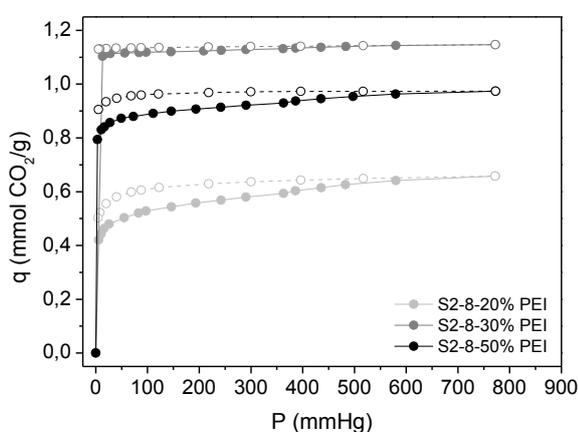


Figura 8.1.12 Isothermas de adsorción/desorción de CO₂ a 25 °C.

A partir de los porcentajes atómicos determinados por análisis elemental y las isothermas de CO₂ a 25 °C, la carga máxima de PEI asumible por esta muestra estaría comprendida entre 20% y 50% de PEI. Con una carga de 30% en PEI se obtiene un 15,26% en N y una capacidad de adsorción de CO₂ igual a 1,15 mmol CO₂/g a 25 °C. Además, para las dos muestras que mayor cantidad de N inmovilizaron en la superficie, se obtuvieron las isothermas a 45 y 65 °C, con el objeto de calcular los calores de adsorción y verificar el efecto de la temperatura sobre las resistencias difusionales. En la Figura 8.1.13 están representadas las isothermas a 25, 45 y 65 °C para las muestras impregnadas con un 30 y un 50% de N.

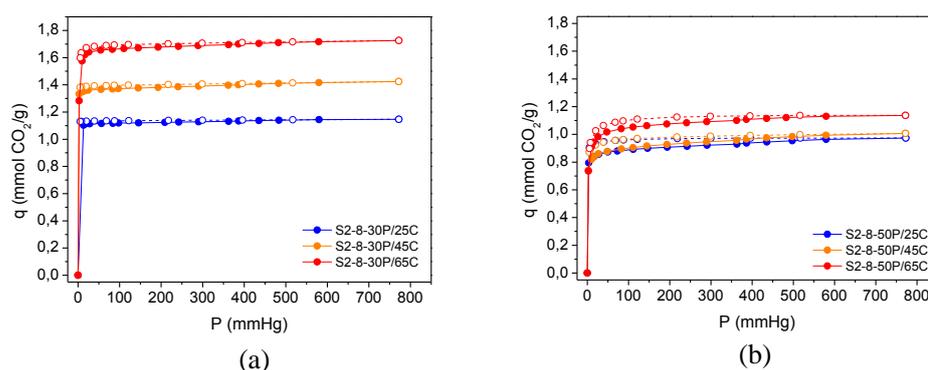


Figura 8.1.13. Isothermas de adsorción/desorción de CO₂ a 25, 45 y 65 °C para las muestras impregnadas con un 30% (a) y un 50% (b).

En ambos casos se observa un aumento en la cantidad de CO₂ adsorbido con la temperatura, aunque este aumento es mucho más pronunciado en la muestra con más N (15,26% de N para la muestra S2-8-30P), alcanzándose un valor de 1,70 mmol CO₂/g a 65°C. La ausencia de diferencias entre los bucles de histéresis con el aumento de la temperatura sugiere que, en este caso, el aumento de la adsorción con la temperatura es más bien debido a la energía de activación requerida para que se dé reacción entre el PEI y el CO₂ que al vencimiento de las resistencias difusionales propias de materiales impregnados con PEI [21]. Cuando se impregna con mayor cantidad de PEI, el porcentaje de N retenido en la superficie es menor debido a impedimentos estructurales del propio material, lo que provoca por un lado la disminución en el rendimiento de la impregnación y una menor capacidad de adsorción de CO₂, causando un aumento más modesto en la cantidad adsorbida con la temperatura.

8.1.3. Conclusiones

El tratamiento ácido asistido por microondas se ha probado como un método efectivo para activar sepiolitas. Usando este tipo de tratamiento se han obtenido en unos pocos minutos materiales con áreas superficiales similares a las obtenidas con tratamientos tradicionales, los cuales necesitan más de 48 horas de tratamiento. El uso de la radiación microondas también ha permitido emplear disoluciones ácidas en menores concentraciones.

Los resultados obtenidos han revelado que el tratamiento ácido asistido por microondas provoca una progresiva amorfización de la sepiolita de partida produciendo sepiolitas con estructuras parcialmente interrumpidas y un incremento de la cantidad de sílice amorfa, lo cual es acompañado de una gran pérdida de masa, debido a la lixiviación del Mg^{2+} de las capas octaédricas. Sin embargo, el análisis químico y los datos de difracción sugieren que la estructura permanece, al menos parcialmente, aun después de que el 40% de Mg^{2+} se haya lixiviado. En consecuencia, la morfología fibrosa de las sepiolitas naturales permanece en los materiales moderadamente ácido-activados, si bien que hay estructuras parcialmente disueltas. Cuando el Mg^{2+} es completamente extraído, la morfología fibrosa desaparece, generando partículas de sílice amorfa con estructuras irregulares. El tratamiento ácido asistido por microondas mejora la capacidad de adsorción de CO_2 de los soportes, aunque la misma va disminuyendo con el tiempo de tratamiento.

De entre los materiales obtenidos por tratamiento ácido asistido por microondas, se escogió aquel que para una cantidad fija de PEI impregnado presentó la mayor capacidad de adsorción de CO_2 a 25 °C y 760 mmHg (S2-8 min). Así, la muestra S2-8 min fue impregnada con diferentes cantidades de PEI (20, 30 y 50% en peso). La cantidad de N incorporado y por tanto la capacidad de adsorción de CO_2 son máximas en el valor intermedio de PEI cargado al soporte (30% en peso). La interacción del CO_2 con el PEI impregnado es térmicamente activada, de manera que la retención de CO_2 aumenta con la temperatura en el rango estudiado (25 a 65 °C).

8.1.4. Referencias

- [1] B.F Jones y E. Galán. *Reviews in Mineralogy*. Min. Soc. Amer. 19 (1988) 631-674.
- [2] E. Galán y M.I. Carretero. *Clays Clay Miner.* 47 (1999) 399-409.
- [3] E.J. Ruiz-Hitzky. *Mater. Chem.* 11 (2001) 86-91.
- [4] R. Benlikaya, M. Alkan, I. Kaya. *Polym. Compos.* 30 (2009) 1585-1594.
- [5] L.Castillo, L. Lescano, L. Sirvent, S. Barbosa, S. Marfil, P. Maiza. *Geoacta* 36 (2011) 113-127.
- [6] A. Jiménez-López, J. de D. López-González, A. Ramírez-Sáenz, F. Rodríguez-Reinoso, C. Valenzuela-Calahorra, L. Zurita-Herrera. *Clay Miner.* 13 (1978) 375-385.
- [7] E. Galán, M. Pozo. *Developments in Clay Science*, 3 (2011) 125-173.
- [8] M. Suárez, E. García-Romero. *App. Clay Sci.* 68 (2012) 72-82.
- [9] R.L. Frost, O.B. Locos, H. Ruan, J.T. Kloprogge. *Vib. Spectrosc.* 27 (2001) 1-13.
- [10] R.L. Frost, G.A. Cash, J.T. Kloprogge. *Vib Spectrosc* 16 (1998) 173-184.
- [11] H.W. Van Der Marel, H. Beutelspacher. *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures: 210-211*. New York (1976).
- [12] V.C. Farmer (1974b) The layer silicates. 331-363 in: *The Infrared Spectra of Minerals* (V.C. Farmer, editor). Monograph, 4. Mineralogical Society, London
- [13] M. Pozo, J.P. Calvo, E. Pozo, A. Moreno. *A. Appl. Clay Sci.* 91-92 (2014) 30-45.
- [14] P. Komadel, J. Madejová. 263-287 in: *Handbook of Clay Science* (F. Bergaya, B.K.G. Theng & G. Lagaly, editors). Elsevier, Amsterdam. (2006).
- [15] J.L. Valentin, M.A. López-Manchado, A. Rodríguez, P. Posadas, L. Ibarra. *App. Clay Sci.* 36 (2007) 245-255.
- [16] J. Madejová, J. Bujdák, M. Janek, P. Komadel. *Spectrochimica Acta Part A* 54 (1998) 1397-1406
- [17] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [18] J.H. De Boer, B.C. Lippens. *J. Catal.* 3 (1964) 38-43.
- [19] C. Serna, J.L. Ahlrich, J.M. Serratosa. *Clays and Clay Minerals.* 23 (1975) 452-457
- [20] M.A. Vicente Rodriguez, J. López González, M.A. Bañares Muñoz. *Clay Miner.* 29 (1994) 361-367.
- [21] A. Heydary-Gorji; Y. Belmabkhout; A. Sayari. *Langmuir* 27 (2011) 12411-12416.

8.2. Flóculos expandidos de desechos del proceso de tratamiento de aguas.

En la última parte del trabajo, se recogieron flóculos procedentes de la depuradora (ETAP) sita en El Atabal, Málaga. Dichos flóculos proceden de una de las etapas de tratamiento de agua potable, donde se procede a la floculación de sólidos en suspensión mediante el uso de disoluciones con alta fuerza iónica como AlCl_3 o FeCl_3 . En dicho proceso tienen importancia tanto el pH, como la agitación y el tiempo de coagulación. Generalmente no existe aprovechamiento de estos flóculos y se usan en compostaje de terrenos, generándose toneladas de estos materiales.

El material de partida (flóculos arcillosos recogidos y secados a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h) se calcinó a efectos comparativos a temperaturas diferentes (120 , 400 y $600\text{ }^\circ\text{C}$ y $800\text{ }^\circ\text{C}$). Cada remesa se usó por separado como soporte para la funcionalización con PEI. Además, se generó un cuarto soporte, nombrado SiFe, que se obtuvo a partir del tratamiento del material con hexadecilamina [1] (como agente expansor) y tetraortosilicato (para generar las vigas de SiO_2). Los soportes así obtenidos se nombrarán 120, 400, 600 y SiFe.

8.2.1. Caracterización y funcionalización de los materiales

Los soportes obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X, isotermas de adsorción/desorción de N_2 a -196°C y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

Se obtuvieron los difractogramas de rayos X a bajo y alto ángulo para los cuatro materiales, identificándose fases cristalinas de calcita (CaCO_3 , PDF#01-072-1214), nontronita 15A (PDF#00-029-1497), cuarzo (SiO_2 , PDF#01-075-0443) y hematita (Fe_2O_3 , PDF#01-089-8104). Los difractogramas a bajo y alto ángulo están representados en la Figura 8.2.1 (para las muestras tratadas térmicamente) y en la Figura 8.2.2 (para la expandida).

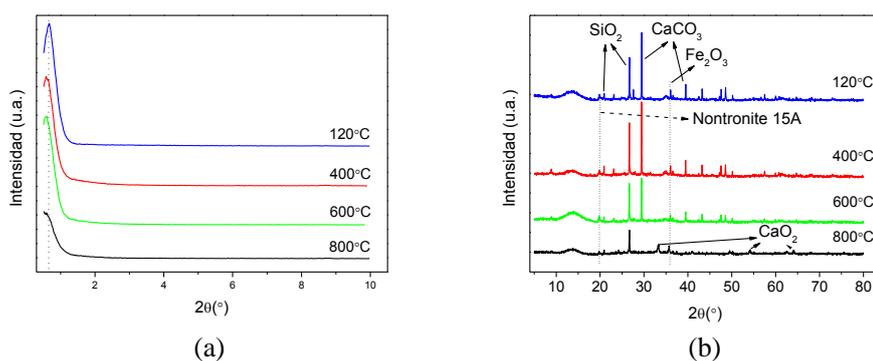


Figura 8.2.1. Difractogramas de rayos X a bajo (a) y alto ángulo (b) para las muestras tratadas térmicamente.

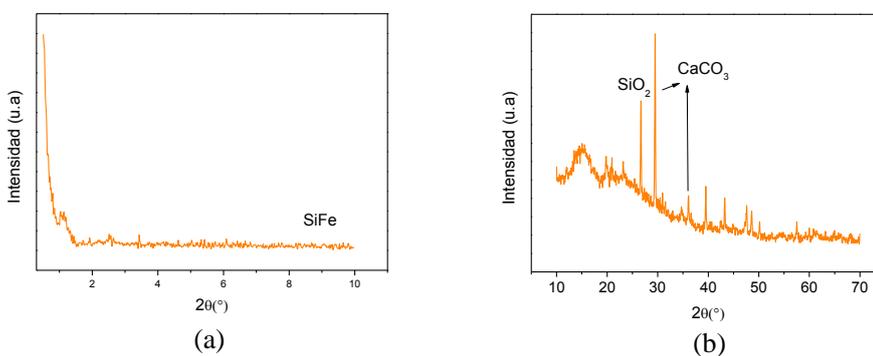


Figura 8.2.2. Difractogramas de rayos X a bajo (a) y alto ángulo (b) para la muestra expandida.

A partir de la Figura 8.2.1(a) se observa que con el aumento de la temperatura se produce un ligero desplazamiento de la reflexión situada a $2\theta = 0,67^\circ$, lo que es indicativo de un aumento del espaciado interplanar. La intensidad de las reflexiones resultaron ser mucho menores para la muestra expandida (Figura 8.2.2(b)), por lo que se muestran por separado con el objeto de observar con más nitidez las señales asociadas con la calcita y el cuarzo.

Las propiedades texturales de los materiales se obtuvieron a partir de isotermas de adsorción/desorción de N_2 a $-196^\circ C$ (Figura 8.2.3). No se continuó con la muestra calcinada a $800^\circ C$ puesto que debido a la descomposición de la calcita, presenta óxido

cálcico en su composición, lo que puede resultar un impedimento a la hora de desorber CO_2 a bajas temperaturas.

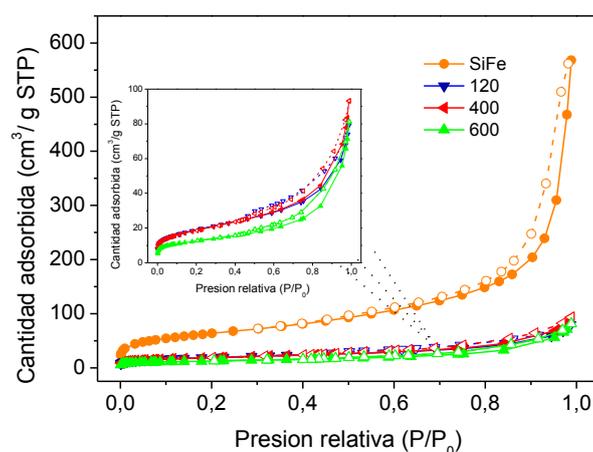


Figura 8.2.3. Isotermas de adsorción/desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ para los materiales SiFe (naranja), 120 (azul), 400 (rojo) y 600 (verde)

Todas las isotermas son tipo II según la clasificación IUPAC [2,3], presentando ciclo de histéresis tipo H3 [3], característico de materiales formados por placas paralelas, como las arcillas pilareadas. En la Tabla 8.2.1 están recogidas las propiedades texturales calculadas a partir de las isotermas de adsorción/desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (desgasificadas a $120\text{ }^\circ\text{C}$). De los datos reflejados en la Tabla 9.2.1, se observa cómo, a medida que aumenta la temperatura de calcinación, se produce un descenso en el área superficial [4] acompañado de un aumento en el diámetro de poro [5]. También, a través de la caracterización superficial de los materiales mediante isotermas de adsorción/desorción de N_2 , se comprobó que la muestra SiFe fue efectivamente expandida, aumentando prácticamente en un 400% su área superficial y obteniéndose un diámetro medio de poro de 15 nm.

Tabla 8.2.1. Propiedades texturales obtenidas a partir de isotermas de adsorción/desorción de N₂ a -196 °C.

	S _{BET} (m ² /g) ^a	Dp (nm) ^b	V _p (cm ³ /g) ^c
120	66	7,08	0,11
400	65	7,99	0,13
600	43	9,52	0,11
SiFe	230	15,59	0,89

^a: Determinado a partir de la ecuación BET [4]

^b: Obtenido a partir del método BJH en el lazo de desorción [5]

^c: volumen total de poro calculado por el método BJH a p/p₀=0,95

Mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, se obtuvieron las composiciones atómicas superficiales de los materiales en estudio, recogidas en la Tabla 8.2.2.

Tabla 8.2.2. Porcentajes atómicos superficiales obtenidos mediante espectroscopía electrónica de rayos X

	%C1s	%O1s	%Fe2p	%Si2p	%Al2p	%Mg2p	%Ca2p	%K2p	Otros
120	15,44	56,01	2,63	14,20	7,83	0,87	0,94	0,59	1,49
400	13,69	55,55	2,84	16,21	8,63	0,59	1,14	0,64	0,71
600	11,28	57,56	2,44	16,99	8,38	0,59	1,57	0,71	0,48
SiFe	8,74	58,78	-	31,15	-	1,08	0,12	-	0,13

Los resultados más relevantes obtenidos a partir de espectroscopía electrónica de rayos X es la efectiva incorporación del Si procedente del TEOS a la muestra SiFe, cuya presencia se observa incluso en las primeras capas de material, duplicando el porcentaje atómico del mismo respecto a las muestras tratadas térmicamente, en las cuáles, el Si se debe fundamentalmente al cuarzo presente en el material, y un pequeño porcentaje del mismo, debido a la nontronita detectada también por DRX. Llama la atención la desaparición superficial del Fe y el notable descenso en el contenido de Ca

tras el proceso de expansión del material, probablemente la pilarización de soporte con TEOS junto con la expansión con hexadecilamina satura la superficie de SiO_2 , disminuyendo notablemente la presencia de los otros 2 elementos en las primeras capas en el área analizada.

8.2.2. Isotermas de adsorción/desorción de CO_2 .

Previo a la funcionalización de los materiales con PEI, o en su caso APTES, se obtuvieron las isotermas de adsorción/desorción de CO_2 de los soportes a 25°C en equipo volumétrico de adsorción. Todos los materiales fueron desgasificados previa a la obtención de las isotermas a 120°C durante 6 horas. Las isotermas obtenidas están en la Figura 8.2.4.

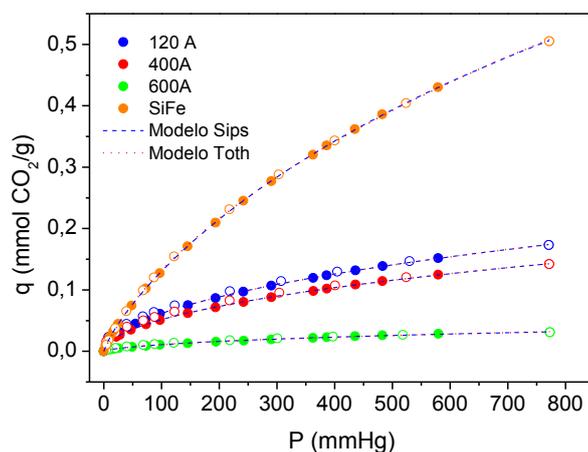


Figura 8.2.4 Isotermas de adsorción/desorción de CO_2 a 25°C de los cuatro soportes (Puntos abiertos para datos de desorción). En la figura están representados los puntos de adsorción de cada una de las isotermas y el correspondiente ajuste a los modelos de Sips (línea discontinua azul) y Toth (línea punteada rojo).

Capítulo 4

Todas las isothermas se ajustaron bien a los modelos de Sips y Toth. Los valores de los parámetros así como la cantidad de CO₂ adsorbida a 25 °C y 1 atm están recogidas en la Tabla 8.2.3.

Tabla 8.2.3. Capacidad de adsorción de CO₂ a 25 °C y 760 mmHg y valores de los parámetros de los ajustes a los modelos de Sips y Toth.

Muestra	q (mmol CO ₂ /g)	Sips				r ²
		Q _{max}	K	b		
120 A	0,17	1,47±0,20	3,27E-5±1,16E-5	0,547±0,006	0,99995	
400 A	0,14	1,54±0,44	1,74E-5±1,06E-5	0,530±0,009	0,99987	
600 A	0,03	0,10±0,02	3,96E-4±2,16E-4	0,656±0,034	0,99817	
SiFe	0,50	1,58±0,05	5,11E-4±2,64E-5	0,811±0,005	0,99997	
		Toth			r ²	
		Q _{max}	b ₁	n		
120 A		3,42E-3±1,09E-3	1,244±0,661	0,519±0,007	0,99998	
400 A		1,84E-3±1,01E-3	2,872±0,797	0,518±0,009	0,99983	
600 A		2,95E-3±2,04E-3	9,05E-2±8,81E-3	0,556±0,040	0,99743	
SiFe		2,12E-1±3,73E-2	6,41E-3±1,59E-3	0,583±0,023	0,99983	

Q_{max}, mmol CO₂/g, K y b₁, mmHg⁻¹

Si nos fijamos nuevamente en los valores de los parámetros de ajuste al modelo de Toth, observamos que estos flóculos presentan una mayor heterogeneidad que las sepiolitas vistas en el capítulo anterior (valores de n menores), y dentro de estas desviaciones de la homogeneidad, ésta aumenta levemente tras el proceso de pilarización, además las grandes diferencias en el parámetro b del modelo de Toth, disminuyendo notablemente con la temperatura y tras el proceso de pilareado, indica una decrecimiento notable en la afinidad de adsorción, siendo quizás debido a la desaparición de la microporosidad.

A medida que aumenta la temperatura de tratamiento se observa un descenso en la cantidad adsorbida de CO₂. Es destacable, en este caso, con materiales poco porosos, la disminución en el área específica con la temperatura de tratamiento está directamente relacionada con la cantidad adsorbida de CO₂, en el intervalo de presiones estudiado, manteniéndose prácticamente constante el volumen de poros total para las muestras tratadas térmicamente.

Los materiales fueron funcionalizados con un 10 y un 20 % PEI siguiendo el método descrito por Xu, 2003 [6] (con una relación en metanol 1:8). A partir de

análisis químico elemental se determinó el porcentaje atómico de N en las muestras (Tabla 8.2.4) y se midieron las áreas superficiales de los materiales impregnados por isotermas de adsorción/desorción de N₂ a -196 °C por aplicación de la ecuación BET. Las isotermas de CO₂ obtenidas a 25 °C para todos los materiales impregnados con un 10 y un 20% de PEI se han representado en la Figura 8.2.5.

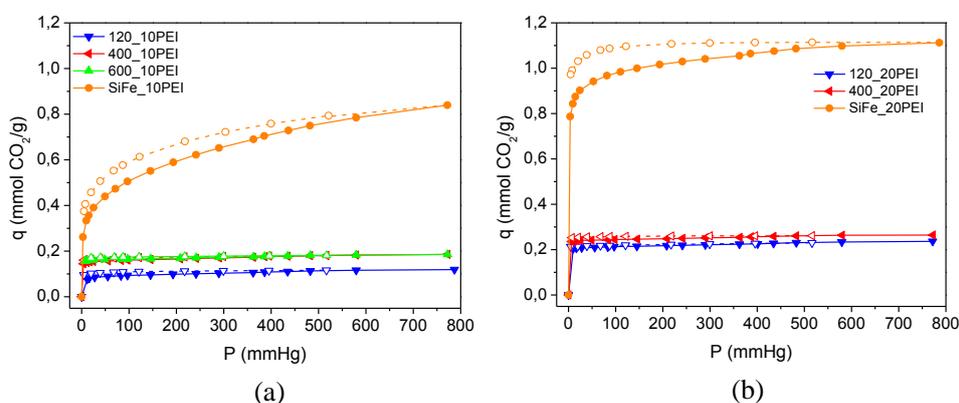


Figura 8.2.5. Isotermas de adsorción/desorción de CO₂ a 25 °C para los materiales impregnados con un 10% (a) y un 20% (b) de PEI. Los puntos abiertos y líneas discontinuas son para los datos de desorción.

Tabla 8.2.4. Porcentaje atómico de N determinado por análisis elemental y cantidad de CO₂ adsorbida a 25 °C y 1 atm para todos los soportes impregnados con un 10 y un 20% de PEI

	%N	q^a	S^b_{BET}		%N	q^a	S^b_{BET}
120_10P	3,5	0,12	10	120_20P	6,6	0,21	2
400_10P	3,3	0,19	9	400_20P	6,8	0,26	4
600_10P	3,4	0,17	5	600_20P	5,7	-	-
SiFe_10P	3,2	0,84	117	SiFe_20P	7,7	1,11	73

^a: cantidad de CO₂ adsorbido a 25 °C y 1 atm en unidades de mmol CO₂/g

^b: área superficial determinada a través de la ecuación BET en m²/g

A partir de la Figura 8.2.5 y con los valores de la Tabla 8.2.4 referentes al contenido atómico de N se observa que a medida que incorporamos N en el material, se consiguen adsorber mayores cantidades de CO₂, y que las estructuras menos porosas

(aquellas obtenidas por tratamiento térmico), presentan isoterma más rectangulares y bajas, dando una idea de que existe una saturación en el material.

Después de expandir el material, se consigue una notable mejora en la eficiencia de la adsorción de CO₂, esto es, la cantidad de CO₂ adsorbida por el material SiFe es mucho mayor respecto al resto de materiales y sin embargo el N incorporado es muy similar. Esto nos lleva a pensar de nuevo, que existe un importante efecto estructural. La mayor área superficial medida en la muestra SiFe permite una incorporación de PEI más efectiva, probablemente en las muestras tratadas térmicamente nos encontramos en una disposición de capa sobre capa de PEI sobre la superficie, lo que a 25 °C, aumenta los problemas difusionales. Para la muestra tratada a 600 °C e impregnada con un 20% de PEI no fue posible medir la isoterma en las condiciones de estudio, ya que no se estabilizaban los puntos de la misma.

Se ajustaron las isoterma al modelo Dualsite de Langmuir, con el fin de separar las contribuciones a la adsorción debidas a los sitios creados por los grupos amino y los sitios propios del material (Tabla 8.2.5).

Tabla 8.2.5. Parámetros de ajuste a los modelos de Langmuir (soportes) y Dualsite de Langmuir (soportes impregnados con 10 y 20% en peso de PEI)

Muestra	Dualsite de Langmuir				
	q ₁	k ₁	q ₂	k ₂	r ²
120			0,219±0,012	3,65E-3±4,85E-4	0,98078
120_10P	0,093±0,002	0,375±0,026	0,157±0,077	2,94E-4±1,71E-4	0,99761
120_20P	0,207±8,41E-4	7,634±1,604	0,085±0,014	7,41E-4±1,99E-4	0,99981
400		0,921±0,256	0,177±0,010	3,83E-3±5,35E-4	0,97849
400_10P	0,154±6,34E-4	3,426±0,393	0,077±,009	9,61E-4±1,87E-4	0,99963
400_20P	0,239±0,001	10,706±1,245	0,067±0,015	8,71E-4±3,25E-4	0,99965
600			0,042±0,002	3,18E-3±3,66E-4	0,98784
600_10P	0,161±6,98E-4	5,459±1,533	0,074±0,013	7,32E-4±2,07E-4	0,99344
600_20P					
SiFe			0,902±0,035	1,58E-3±1,05E-4	0,99761
SiFe_10P	0,376±0,006	0,653±0,063	0,736±0,021	2,14E-3±1,68E-4	0,99927
SiFe_20P	0,897±0,007	1,702±0,158	0,281±0,010	4,06E-3±5,76E-4	0,99949

q₁ y q₂:mmol de CO₂/g
k₁ y k₂:mmHg⁻¹

Nuevamente asociamos el sitio 1, con mayor intensidad de adsorción, al sitio debido a la presencia de grupos amino (quimisorción) y el sitio 2, aquél que presenta menor valor del parámetro k , a la adsorción debida a fenómenos de fisorción. De los valores de la tabla se observa que las muestras tratadas térmicamente (120, 400 y 600 °C) presentan por lo general valores muy superiores de k_1 aunque la cantidad adsorbida en el correspondiente sitio 1 es menor que para la muestra expandida, y en lo que se refiere a los valores de k_2 , estos son de un orden de magnitud menor si los comparamos con el valor de k_2 de la muestra expandida. Esto nos sugiere que existe una saturación en las muestras tratadas térmicamente, delimitada esencialmente por su baja área superficial, y que adicionar mayor cantidad de PEI no resulta provechoso en términos de adsorción de CO_2 . En cambio, la muestra expandida puede cargarse con mayor cantidad de PEI debido a sus propiedades texturales superiores.

Por tanto, teniendo en cuenta los resultados anteriores, se procedió a realizar una nueva impregnación de PEI en el material expandido, aumentando la carga de la poliamina hasta un 50% (16% en N medido por análisis elemental). En la siguiente Figura están representadas las isothermas de adsorción/desorción de N_2 a -196 °C del soporte SiFe y sus impregnaciones al 10, 20 y 50% en PEI.

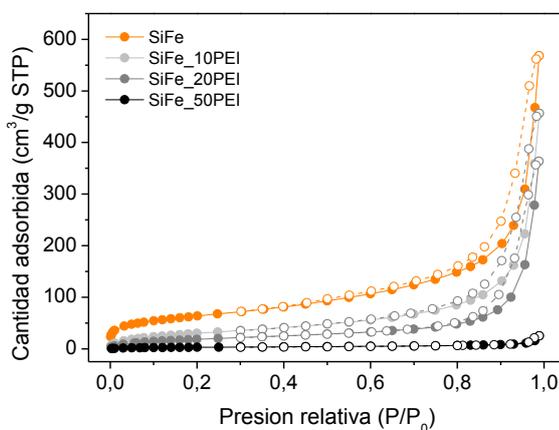


Figura 8.2.6. Isothermas de adsorción/desorción de N_2 a -196 °C de las muestras SiFe (naranja) y en escala de grises sus impregnaciones al 10, 20 y 50% de PEI.

Se observa en la Figura 8.2.6 un progresivo descenso en la cantidad de N_2 adsorbido con el aumento de la cantidad de PEI incorporado, sin prácticamente afectar a la forma de la isoterma.

La isoterma de adsorción/desorción de CO_2 a 25 °C de la muestra SiFe con un 50% de PEI también fue medida en el equipo volumétrico de adsorción (Figura 8.2.7).

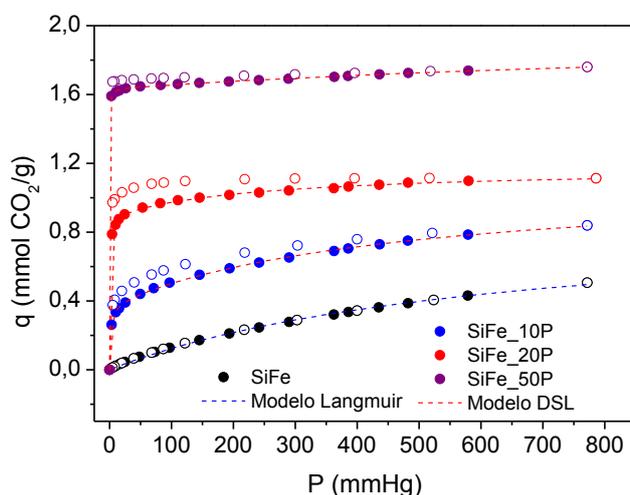


Figura 8.2.7. Isotermas de adsorción/desorción de CO_2 a 25 °C del soporte SiFe y de las muestras impregnada al 10, 20 y 50 % en peso de PEI (puntos cerrados para datos de adsorción y puntos abiertos para desorción). Línea discontinua azul ajuste del soporte al modelo de Langmuir y línea discontinua roja ajuste al modelo Dualsite de Langmuir (DSL) de las muestras impregnadas

Al aumentar la carga de PEI en el material expandido, continua aumentando la cantidad de CO_2 adsorbido a 25°C, llegándose para un 50% de PEI a 1,78 mmol CO_2 /g. La isoterma fue ajustada al modelo de Dualsite para comparar los parámetros con los observados con las otras muestras impregnadas.

A partir de los valores del ajuste se observa como a medida que aumenta el contenido de N incorporado al adsorbente, aumenta el valor de la intensidad de adsorción debido al sitio formado por las aminas, mientras que la superficie porosa cae debido al taponamiento de los poros, lo que impide el acceso del CO_2 a los microporos

provocando un descenso en el valor de de K debido a la fisorción hasta en un orden de magnitud (sitio 2).

Tabla 8.2.6. Parámetros de ajuste al modelo Dualsite de Langmuir

Muestra(%N)	Dualsite de Langmuir				r^2
	q_1	k_1	q_2	k_2	
SiFe			0,902±0,035	1,58E-3±1,05E-4	0,99761
SiFe_10P(3.2)	0,376±0,006	0,653±0,063	0,736±0,021	2,14E-3±1,68E-4	0,99927
SiFe_20P(7.7)	0,897±0,007	1,702±0,158	0,281±0,010	4,06E-3±5,76E-4	0,99949
SiFe_50P(16)	1,633±0,002	11,775±1,242	0,369±0,067	6,72E-4±1,80E-4	0,99409

q_1 y q_2 :mmol de CO₂/g

k_1 y k_2 :mmHg⁻¹

La muestra SiFe_50PEI que mostró la mayor cantidad de CO₂ adsorbida a 25°C, fue testada también en balanza de suspensión magnética (Rubotherm, Alemania) de alta presión a dos temperaturas diferentes (25 y 75 °C) (Figura 8.2.8)

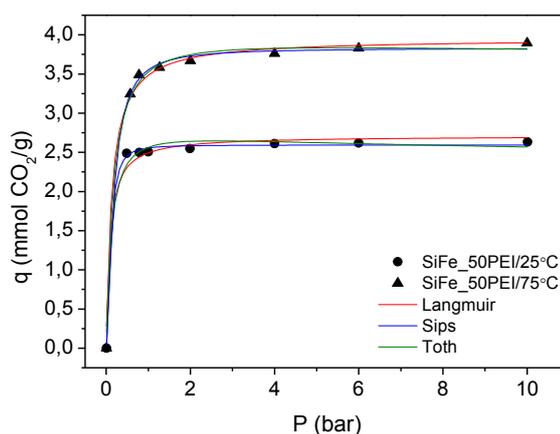


Figura 8.2.8. Isotermas de adsorción de CO₂ medidas en balanza de suspensión magnética (Rubotherm) a 25 y 75 °C. Líneas continuas para los ajustes a los diferentes modelos.

En la Tabla 8.2.7 están recogidos los valores de los parámetros de ajuste a los modelos de Langmuir, Sips y Toth.

Capítulo 4

Tabla 8.2.7. Valores de los parámetros de ajuste para la muestra SiFe_50PEI a los modelos de Langmuir, Sips y Toth.

	q_{\max}	K	b	b_1	n	r^2
Langmuir						
25°C	2,71±0,08	11,49±4,23	-	-	-	0,97442
75°C	3,95±0,08	7,46±1,54	-	-	-	0,99048
Sips						
25°C	2,59±0,02	9,05±3,26	1,91±0,44	-	-	0,99754
75°C	3,83±0,04	5,45±1,10	1,50±0,26	-	-	0,99794
Toth						
25°C	3,35±0,56	-	-	7,21±2,29	1,05±0,04	0,98068
75°C	4,10±0,19	-	-	6,72±2,93	1,01±0,03	0,99131

Q_{\max} , mmol CO₂/g, K y b_1 , bar⁻¹

Los modelos que mejor se ajustaron a las isothermas de adsorción fueron los modelos de Langmuir, Sips (Langmuir Freundlich) y Toth. Es destacable como la cantidad de CO₂ adsorbida por la muestra SiFe_50PEI aumenta considerablemente con la temperatura, similarmente a lo observado en otros materiales impregnados con PEI, llegando a la nada despreciable cantidad de 3,90 mmol CO₂/g (172 mg CO₂/g o 344 mg CO₂/ g PEI) a 75 °C y 10 bares. Nótese que aun a presiones tan bajas como 1 bar, la cantidad adsorbida por esta muestra a 75 °C ronda los 3,5 mmol CO₂/g, que es compatible con la capacidad de adsorción de zeolitas a temperatura próxima a la temperatura ambiente y en condiciones anhidras. Las diferencias observadas en la cantidad adsorbida a bajas presiones entre los equipos volumétrico y gravimétrico se puede deber a las condiciones de equilibrio adoptadas en uno u otro sistema. En el equipo volumétrico se consideró alcanzado el equilibrio cuando la variación de presión era del orden de 0,010 µmHg, y en el equipo gravimétrico una variación de masa del orden de 10⁻⁵ g.

En la última sección de este apartado, se procedió a testar el material SiFe anclado con APTES al 20% en etanol y en tolueno siguiendo la metodología de Hiyoshi, 2004 [7].

En la Figura 8.2.9. se representan las isothermas de adsorción/desorción de N₂ a -196 °C del soporte de partida SiFe y sus respectivos anclajes al 20% en APTES en etanol y tolueno y al 40% sólo en tolueno.

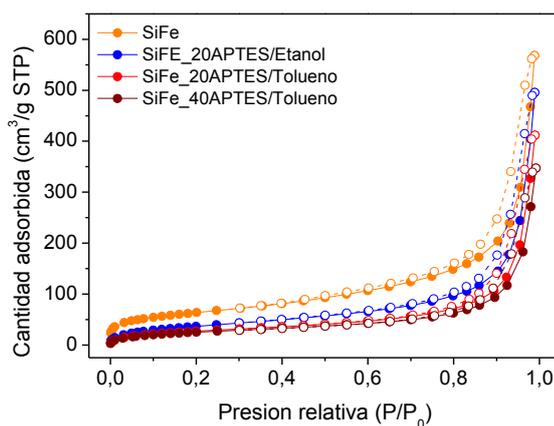


Figura 8.2.9. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ a -196 °C para las muestras SiFe y sus respectivos anclajes al 20% de APTES en etanol y en tolueno, y al 40 % en tolueno

El motivo principal por el que se ha optado por aumentar el porcentaje de APTES sólo con tolueno como disolvente se debe a que tanto por análisis elemental como por los resultados del estudio de superficie con N₂ se observó una mayor eficiencia en el anclaje cuando se usaba tolueno como disolvente en reflujo, resultado que está en concordancia con lo visto en la primera sección de Resultados y Discusión. De hecho, cuando se realizó el anclaje con etanol el área superficial calculada mediante la ecuación BET descendió de 230 m²/g (SiFe) a 141 m²/g (SiFe_20A/Etanol) frente a los 104 m²/g cuando el anclaje se realizó con tolueno (SiFe_20A/Tolueno). En cuanto al porcentaje de N obtenido mediante análisis elemental el resultado también fue favorable al anclaje con tolueno (2,2 frente a 1,6% N). Las isothermas de

adsorción/desorción de CO₂ a 25 °C se midieron para las tres muestras usando el equipo volumétrico de adsorción, y las mismas están representadas en la Figura 8.2.10.

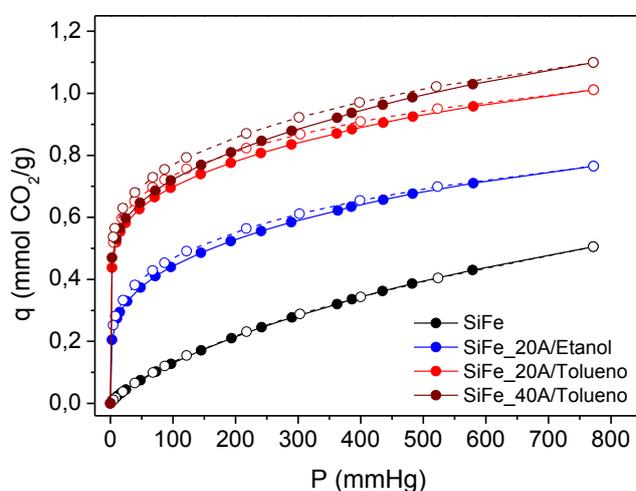


Figura 8.2.10. Isothermas de adsorción/desorción de CO₂ a 25°C para las muestras ancladas al 20% en APTES en etanol y en tolueno, y al 40% en tolueno.

Las isotermas de adsorción de las tres muestras fueron ajustadas al modelo Dualsite de Langmuir y los valores de los parámetros están recogidos en la Tabla 8.2.8.

Tabla 8.2.8. Valores de los parámetros de ajuste al modelo Dualsite de Langmuir de las isotermas de adsorción de CO₂ a 25 °C de las muestras 20A-E y 20A-T (SiFe anclada al 20% en etanol y en tolueno respectivamente) y 40A-T (SiFe con 40% de APTES en tolueno).

Q (mmol CO ₂ /g), a 25 °C y 760 mmHg	Dualsite Langmuir					
	q _{max1}	k ₁	q _{max2}	k ₂	r ²	
20A-E	0,76	0,302±0,007	0,787±0,106	0,693±0,021	2,46E-3±2,17E-4	0,9988
20A-T	1,01	0,561±0,007	1,351±0,132	0,672±0,022	2,49E-3±2,27E-4	0,9991
40A-T	1,10	0,569±0,008	1,708±0,260	0,839±0,038	2,09E-3±2,35E-4	0,9985

q₁, q_{max1} y q_{max2}: en mmol CO₂/g
k₁ y k₂: en mmHg⁻¹

A partir de los valores de los ajustes al modelo Dualsite se observa que cuando se ancla con tolueno existe una mayor disponibilidad de los sitios formados por las

aminas (sitio 1) tanto en términos de cantidad de CO₂ adsorbida por este tipo de sitios como por valores de k y, que teniendo en cuenta las dos muestras ancladas con el mismo porcentaje en volumen de APTES (20A-E y 20A-T) los valores de los parámetros de adsorción sobre el sitio 2 son prácticamente iguales.

8.2.3. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado como soporte para captura de CO₂ un material residual procedente de estaciones de tratamiento de agua potable (ETAP). Este tipo de materiales están compuestos fundamentalmente por cuarzo, calcita, hematita y nontronita 15A y no tienen valor comercial alguno. Los materiales calcinados, después de funcionalizar con pequeñas cantidades de PEI, no resultan interesantes para la captura de CO₂, obteniéndose capacidades de adsorción de CO₂ inferiores a 0.3 mmol de CO₂/g a 25 °C y 1 atm. Sin embargo, estos materiales laminares pueden ser fácilmente pilareados usando agentes expansores y fuente de Si, que constituirán los pilares, aumentando notablemente su área superficial y sus prestaciones como adsorbentes, en este caso, como adsorbentes para CO₂.

Tras el tratamiento de expansión, se obtuvo un material con un área superficial de 230 m²/g y con diámetro de poro de 15 nm. Este material, etiquetado como SiFe fue impregnado con hasta un 50% en PEI, mostrando una buena capacidad de adsorción de CO₂ tanto a 25 como a 75 °C. Especialmente significativa fue la cantidad adsorbida a 75 °C, llegando a 3,49 mmol de CO₂/g a 1 atm, lo que suponen 154 mg de CO₂/g, llegando a rozar los 4 mmol de CO₂/g a 10 atm, este buen comportamiento para la adsorción de CO₂ mejorando lo visto en las sílices mesocelulares puede estar asociado a la forma de los materiales, con poros en forma de rendija, que permiten una superficie plana donde se depositan de forma uniforme las diferentes capas de PEI, que al aumentar la temperatura exponen los sitios de quimisorción y se facilita el acceso del CO₂.

Además, este material arcilloso expandido fue también funcionalizado por anclaje con APTES, usando como disolvente tanto etanol como tolueno. Nuevamente

Capítulo 4

resultó el tolueno ser un disolvente más eficiente para el anclaje del APTES. Los resultados obtenidos tras el anclaje revelan que el material SiFe es menos indicado para la captura de CO₂ cuando se funcionaliza a través de reacción química (anclaje), debido a la menor disponibilidad de grupos silanol en su superficie, así, aun duplicando la cantidad de APTES, el contenido en N obtenido por análisis elemental apenas aumenta hasta 2,4% (frente al 2,2% obtenido con 20% de APTES en tolueno). Para un 40% en APTES apenas se llegó a 1,10 mmol CO₂/g a 25 °C con un porcentaje de recubrimiento de APTES (suponiendo el 3,7OH/nm²) del 58,1%, por lo que, en estas condiciones estudiadas, no mejora lo visto con sílices mesoporosas en capítulos anteriores.

8.2.4. Referencias

- [1] J. Jiménez-Jiménez, M. Rubio-Alonso, D. Eliche Quesada, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-lópez. *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3466-3472.
- [2] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press, 51-92.
- [3] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemienwska. *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
- [4] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [5] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda. *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
- [6] X. Xu, C. Song, J.M. Andresen, B.G. Miller, A.W. Scaroni. *Micropor. Mesopor. Mater.* 62 (2003) 29-45.
- [7] Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima. *Stud. Surf. Sci. and Catalysis.* 154 (2004) 2995-3002.

Capítulo 4

Conclusões

Conclusões

Nesta Tese de Doutorado foi estudada a síntese e a expansão de materiais porosos tipo SBA-15 e foram feitas modificações nas estruturas de materiais argilosos, que sofreram alterações com a finalidade de obter sólidos com propriedades texturais mais adequadas para a captação de dióxido de carbono a temperatura ambiente e a temperaturas próximas às dos gases de chaminé. No que diz respeito às sílicas mesoporas, estas foram sintetizadas usando duas fontes distintas de silício, tetraetilortosilicato (TEOS) e silicato de sódio. Utilizaram-se dois reatores diferentes nas sínteses, reatores de Teflón com rosca e autoclaves de aço. Estes materiais foram expandidos por compostos aromáticos (B, TMB e TIPB) e/ou alcanos, que penetram no núcleo hidrofóbico das micelas do surfactante aumentando a dimensão dos poros. Além disso, o uso desses compostos foi combinado com a adição fluoreto de amônio. Também foi estudada a influência da adição de heteroátomos como o titânio na síntese de SBA-15. Os materiais tipo SBA-15 foram caracterizados por distintas técnicas. Os materiais obtidos foram funcionalizados com APTES ou PEI e testados para captação de dióxido de carbono em equipamento volumétrico de adsorção (até 1 bar) e em balança de suspensão magnética (até 10 bar).

Como conclusões gerais dos materiais tipo SBA- 15, pode-se afirmar que:

- A adição de agentes expansores de poro como o benzeno ou trimetilbenzeno provoca um aumento na dimensão dos poros geralmente combinada com uma diminuição na área superficial específica do material. A combinação do agente expansor com o fluoreto de amônio, além de levar à expansão dos poros, gera uma perda do arranjo hexagonal do material devido à torção dos mesocanais.
- De acordo com o tipo de reator empregado na síntese, encontraram-se distintos comportamentos dos materiais tipo SBA-15. Em reatores de Teflon com rosca os materiais expandidos obtiveram bons resultados na captação de CO₂ devido aos altos rendimentos de ancoramento de APTES, possivelmente devido a que nas condições de reação mais moderadas os MCF não chegaram a se formar. Os dados experimentais das isotermas de adsorção de CO₂ ajustaram-se ao

modelo Dualsite de Langmuir, o que permitiu discriminar as contribuições devidas à quimissorção e à fisissorção de CO₂. Deste modo, a amostra HTT32 apresentou uma capacidade de 2.41 mmol de CO₂/g a 25°C e 1 bar, mostrando uma predominância dos sites de quimissorção frente aos de fisissorção, estando os primeiros praticamente todos ocupados a pressões inferiores a 1 bar. Quando a síntese foi levada a cabo em autoclave, a amostra expandida com heptano e ancorada também com APTES apresentou a melhor razão entre sítios de quimissorção e fisissorção (2.56) e a capacidade de adsorção foi de 1.92 mmol de CO₂/g nas mesmas condições de pressão e temperatura. A adição de fluoreto teve um efeito negativo na adsorção de CO₂ nestes materiais ancorados com APTES, possivelmente devido à menor densidade de grupos silanóis emparelhados na superfície.

- As sílicas mesoporosas com poro expandido e canais curtos impregnadas com PEI apresentaram vantagens em termos de proporção de quimissorção frente a fisissorção, particularmente com cargas altas de PEI. O tipo de estrutura formada em decorrência da distorção do arranjo hexagonal, as *mesocellular foams* (MCF), alcançaram interessantes capacidades de adsorção de CO₂ mediante impregnação com PEI. A amostra S14 com 50% em peso de PEI adsorveu 2.3 mmol de CO₂/g (4.6 mmol de CO₂/g de PEI) a 25°C e 1 bar.
- A síntese com silicato de sódio como fonte de silício levou, em geral, a piores resultados na adsorção de CO₂ que as sínteses com TEOS quando os materiais foram ancorados com APTES, embora o comportamento com PEI tenha sido comparável.
- A adição de titânio na estrutura tem efeitos negativos nas capacidades de adsorção de CO₂ nos materiais ancorados com APTES, além de se obterem piores rendimentos na incorporação de APTES, a presença de certa acidez parece reduzir a disponibilidade das aminas primárias na superfície.
- As amostras HTT12, HTT32, HTT42 e Si/Ti=∞ foram testadas na separação de CO₂/CH₄. Os parâmetros das isotermas dos gases puros foram utilizados no modelo preditivo de Langmuir estendido, o qual concordou bem com os dados

experimentais de adsorção da mistura. Encontraram-se seletividades CO_2/CH_4 superiores a 40, sendo a amostra HTT32 a de maior seletividade a pressões baixas (~ 50 , $P < 0.15$ bar).

No que diz ao respeito ao uso de materiais argilosos para captura de CO_2 , temos como conclusões:

- O tratamento ácido assistido por micro-ondas foi eficaz em aumentar a área de superfície específica da sepiolita. Dentre os materiais obtidos por tratamento ácido assistido por micro-ondas, foi escolhida aquela amostra que - para um valor fixo de carga de PEI - teve a maior capacidade de adsorção de CO_2 a 25°C e 1 bar (S2-8 min). Assim, a amostra S2-8 min foi impregnada com diferentes quantidades de PEI (20, 30 e 50% em peso). A quantidade de N adicionado e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção de CO_2 é maior no valor intermediário de PEI carregado (30% em peso). A interação de CO_2 com o PEI impregnado é um processo ativado, de modo que a retenção de CO_2 aumenta com a temperatura na gama de temperaturas estudadas (25 a 65°C).
- O tratamento de expansão dos flocos provenientes de estação de tratamento de águas foi bem sucedida. Partindo de um sólido pouco poroso, obtivemos um material com interessantes propriedades texturais que podem ser aproveitadas em processos de adsorção. Estes flocos expandidos não resultaram em melhor comportamento na adsorção de CO_2 quando foram ancorados com APTES, em comparação com os materiais tipo SBA-15, mas suas impregnações com PEI deram bons resultados. Assim, carregando o suporte com 50% de PEI, o adsorvente mostrou boa capacidade de adsorção a 1 bar e 25°C adsorvendo 2.49 mmol de CO_2/g . Adicionalmente, a captação a 75°C foi ainda superior, chegando a 3.5 mmol de CO_2 a 1 bar e 3.89 mmol de CO_2/g a 10 bar. O bom desempenho de adsorção de CO_2 , superando as sílicas mesocelulares, pode ser atribuído à estrutura porosa dos materiais, com poros em forma de fenda, o que permite uma superfície plana onde são depositadas uniformemente as

Capítulo 5

diferentes camadas de PEI, as quais com o aumento da temperatura facilitam o acesso de CO₂ aos sites de quimissorção.

Índice de tablas

Índice de tablas

1. INTRODUCCIÓN

Tabla 1.1. Diferencias entre adsorción física y adsorción química	58
Tabla 1.2. Propiedades físicas de algunos adsorbentes sólidos	72
Tabla 1.3. Capacidades de captura de CO ₂ para algunos adsorbentes sólidos	72

3. EXPERIMENTAL

Tabla 3.1. Reactivos utilizados para la preparación de los adsorbentes	113
Tabla 3.2. Gases utilizados en la caracterización de los materiales y para los ensayos de adsorción	114

4. SBA-15 HIDROTHERMAL. INFLUENCIA DE EXPANSORES DE PORO

Tabla 4.1. Composiciones molares del gel de síntesis de los soportes sintetizados	139
Tabla 4.2. Propiedades texturales de los soportes	143
Tabla 4.3. Propiedades texturales de los soportes anclados con APTES (20% v/v)	147
Tabla 4.4. Porcentajes atómicos de C, N e H determinados por análisis elemental para las muestras con 20 y 40% de APTES. Relación C/N	149
Tabla 4.5. Capacidad de CO ₂ a 25 °C y 760 mmHg, volumen de microporo y parámetros de la isoterma de Freundlich para los cuatro soportes	151
Tabla 4.6. Capacidad de adsorción de CO ₂ a 25° y 1 atm y parámetros de ajuste al modelo de Freundlich para las muestras ancladas con un 20 y un 40% de APTES	152
Tabla 4.7. Capacidad de adsorción de CO ₂ (mg CO ₂ /g) a 25 °C a las presiones relativas de 0,15 bar y 1 bar. Recubrimiento superficial de APTES calculado a partir de la ecuación (5.1) y mol CO ₂ /mol de N a 0,15 y 1 bar	155
Tabla 4.8. Valores de los parámetros de ajuste de las isotermas de adsorción de CO ₂ a 25 °C al modelo Dualsite de Langmuir para todas las muestras ancladas con APTES al 20 y al 40%	157
Tabla 4.9. Parámetros de los ajustes al modelo de Langmuir a 25°C de las muestras HTT12, HTT32 y HTT42. Valores de selectividad	163

CO₂/CH₄ calculados como nCO₂/nCH₄

5. SBA-15 HIDROTHERMAL. INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE FLUORURO

Tabla 5.1. Composiciones molares del gel de síntesis de los soportes sintetizados	169
Tabla 5.2. Propiedades texturales de los soportes silíceos	173
Tabla 5.3. Propiedades de las sílices ancladas con APTES (20%): área superficial BET (S_{BET}), capacidad de adsorción de CO ₂ a 25 °C y 760 mmHg (Q) y contenido en N (% en peso) obtenido por análisis químico elemental (CNH)	181
Tabla 5.4. Parámetros de ajuste al modelo DSL, eficiencia en términos de mol de CO ₂ /mol de N teniendo en cuenta sólo el CO ₂ adsorbido por el sitio 1 y proporción entre adsorción en el sitio 1 (quimisorción) y adsorción total	182
Tabla 5.5. Propiedades de las sílices impregnadas con PEI (30%): área superficial BET (S_{BET}), capacidad de adsorción de CO ₂ a 25 °C y 760 mmHg (Q) y contenido en N (% en peso) obtenido por análisis químico elemental (CNH)	186
Tabla 5.6. Parámetros de ajuste al modelo DSL, eficiencia en términos de mol de CO ₂ /mol de N teniendo en cuenta sólo el CO ₂ adsorbido por el sitio 1 y proporción entre adsorción en el sitio 1 (quimisorción) y adsorción total	186

6. SBA-15. SILICATO SÓDICO

Tabla 6.1. Composiciones molares del gel de síntesis de los materiales sintetizados	195
Tabla 6.2. Propiedades texturales de los materiales sintetizados con silicato sódico	201
Tabla 6.3. Propiedades texturales de los materiales funcionalizados con 20% de APTES	202
Tabla 6.4. Números de onda en cm ⁻¹ de espectroscopia infrarroja a los que aparecen las tensiones y flexiones de enlace de los materiales estudiados	204
Tabla 6.5. Porcentaje atómico de N determinado por análisis elemental y recubrimiento superficial de APTES	205
Tabla 6.6. Capacidad de retención CO ₂ a 25 °C y 760 mmHg, volumen de microporo y parámetros de la isoterma de Freundlich para	206

los ocho soportes	
Tabla 6.7. Parámetros Dualsite de Langmuir y eficiencia medida en mol de CO ₂ /mol de N calculada a partir del CO ₂ adsorbido en el sitio 1	208
Tabla 6.8. Resumen de algunas de las muestras sintetizadas con TEOS o silicato sódico como áreas específicas, porcentaje en N, cantidad de CO ₂ adsorbida a 25 °C y 760 mmHg y relaciones entre cantidades adsorbidas y constantes de adsorción en quimi y fisisorción del modelo DSL	212

7. SBA-15 DE PORO EXPANDIDO MODIFICADA CON TITANIO: ADSORCIÓN DE CO₂ Y SEPARACIÓN CO₂/CH₄

Tabla 7.1. Composiciones molares del gel de síntesis de los soportes sintetizados.	218
Tabla 7.2. Parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a -196 °C	220
Tabla 7.3. Concentraciones atómicas superficiales obtenidas mediante espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS).	222
Tabla 7.4. Superficie específica determinada por el método BET, concentraciones atómicas determinadas por análisis elemental (CNH), recubrimiento superficial de APTES calculado a partir de la ecuación X y capacidad teórica de CO ₂ (mmol CO ₂ /g) en base a la cantidad de N incorporado además de rendimiento en términos de mol de CO ₂ /mol de N para las muestras funcionalizadas con APTES	223
Tabla 7.5. Parámetros de los ajustes de los modelos de Freundlich, Sips y Toth a 25°C. En la parte inferior parámetros estadísticos de los respectivos ajustes	229
Tabla 7.6. Parámetros de los ajustes de los modelos de Freundlich, Sips y Toth a 75 °C .En la parte inferior parámetros estadísticos de los respectivos ajustes	230
Tabla 7.7. Parámetros de los ajustes al modelo de Langmuir a 25°C de la muestra Si/Ti=∞.	231

8. MATERIALES ARCILLOSOS

8.1. Sepiolita tratada con ácido nítrico asistido por microondas

Tabla 8.1.1. Análisis químico de la sepiolita de partida y de los materiales obtenidos con el tratamiento ácido asistido por microondas	241
---	-----

Tabla 8.1.2. Propiedades texturales obtenidas tras desgasificar a 120 y 200 °C de la sepiolita de partida y de los materiales obtenidos por tratamiento ácido asistido por microondas	248
Tabla 8.1.3. Capacidad de adsorción de CO ₂ a 25 °C y 760 mmHg y valores de los parámetros de ajuste a los modelos de Sips y Toth	250
Tabla 8.1.4. Porcentajes atómicos de C y N obtenidos por análisis elemental y capacidad de adsorción de CO ₂ a 25 °C y 760 mmHg	252

8.2. Flóculos expandidos de desechos del proceso de tratamiento de aguas

Tabla 8.2.1. Propiedades texturales obtenidas a partir de isothermas de adsorción/desorción de N ₂ a -196 °C	260
Tabla 8.2.2. Porcentajes atómicos superficiales obtenidos mediante espectroscopía electrónica de rayos X	260
Tabla 8.2.3. Capacidad de adsorción de CO ₂ a 25 °C y 760 mmHg y valores de los parámetros de los ajustes a los modelos de Sips y Toth	262
Tabla 8.2.4. Porcentaje atómico de N determinado por análisis elemental y cantidad de CO ₂ adsorbida a 25 °C y 1 atm para todos los soportes impregnados con un 10 y un 20% de PEI	263
Tabla 8.2.5. Parámetros de ajuste a los modelos de Langmuir (soportes) y Dualsite de Langmuir (soportes impregnados con 10 y 20% en peso de PEI)	264
Tabla 8.2.6. Parámetros de ajuste al modelo Dualsite de Langmuir	267
Tabla 8.2.7. Valores de los parámetros de ajuste para la muestra SiFe_50PEI a los modelos de Langmuir, Sips y Toth	268
Tabla 8.2.8. Valores de los parámetros de ajuste al modelo Dualsite de Langmuir de las isothermas de adsorción de CO ₂ a 25°C de las muestras 20A-E y 20A-T (SiFe anclada al 20% en etanol y en tolueno respectivamente) y 40A-T (SiFe con 40% de APTES en tolueno)	270

Índice de figuras

Índice de figuras

1. INTRODUCCIÓN

Figura 1.1. Evolución de la concentración atmosférica de CO ₂ , período 1960-2010	33
Figura 1.2. Evolución de la concentración atmosférica de CO ₂ , período 2010-2014	34
Figura 1.3. Efecto invernadero	34
Figura 1.4. Fuentes y contaminantes presentes en la atmósfera	37
Figura 1.5. Contribución por gases a las emisiones atmosféricas (2013)	38
Figura 1.6. Contribución por sectores a las emisiones atmosféricas (2008)	38
Figura 1.7. Etapas de la tecnología CAC.	42
Figura 1.8. Opciones para la captura de CO ₂	45
Figura 1.9. Esquema básico de la destilación criogénica	47
Figura 1.10. Despliegue global de CAC por sector, período 2010-2050	52
Figura 1.11. Etapa de adsorción (PSA)	55
Figura 1.12. Etapa de despresurización (PSA)	55
Figura 1.13. Etapa de purga (PSA)	56
Figura 1.14. Etapa de represurización (PSA)	56
Figura 1.15. Clasificación de las isotermas de adsorción combinadas propuestas por la IUPAC	60
Figura 1.16. Tipos ciclos de histéresis. Clasificación IUPAC	63
Figura 1.17. Estructura de la zeolita NaY	74
Figura 1.18. Sistema de canales de la zeolita ZSM-5	74
Figura 1.19. Estructura del material MOF-5	77
Figura 1.20. Típicas subunidades inorgánicas, ligandos orgánicos y funciones complejantes en MOFs	78
Figura 1.21. Estructura esquemática de compuestos tipo hidrotalcita	81
Figura 1.22. Diagrama de los materiales M41S	83
Figura 1.23. Síntesis de materiales mesoporosos	84

Figura 1.24. Fórmula lineal Plurónico P123	90
Figura 1.25. Sílice mesoporosa SBA-15	90
Figura 1.26. Formación de microporos tras calcinación en las paredes de estructuras silíceas mesoporosas	91
Figura 1.27. Formación de carbamato a partir del ión dipolar	93
Figura 1.28. Funcionalización del soporte mediante anclaje	96
Figura 1.29. Imagen TEM y esquema de funcionalización de SBA-15 con aminas primarias, secundarias y terciarias	98

3. EXPERIMENTAL

Figura 3.1. Relación entre meq de hexadecilamina y peso del flóculo	121
Figura 3.2. Fotografía reflujo de APTES en tolueno	122
Figura 3.3. Esquema balanza de suspensión magnética	131
Figura 3.4. Diagrama esquemático de la balanza de suspensión magnética y línea de gases	132
Figura 3.5. Metodología para la determinación de la masa adsorbida por el método gravimétrico	133

4. SBA-15 HIDROTHERMAL. INFLUENCIA DE EXPANSORES DE PORO

Figura 4.1. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo de los soportes HTT10, HTT20, HTT30 y HTT40	140
Figura 4.2. Micrografías MET de los materiales HTT10, HTT20, HTT30 y HTT40	141
Figura 4.3. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a -196 °C de los soportes HTT10, HTT20, HTT30 y HTT40	142
Figura 4.4. Espectros FTIR de las muestras HTT30 y sus respectivos anclajes al 20% con APTES en tolueno y etanol	144
Figura 4.5. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a -196 °C de las muestras HTT30 y sus respectivos anclajes al 20% con APTES en tolueno y etanol	144
Figura 4.6. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo de las muestras ancladas con 20% de APTES HTT12, HTT22, HTT32 y HTT42	145
Figura 4.7. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a -196 °C de	146

las muestras HTT12, HTT22, HTT32 y HTT42	
Figura 4.8. Espectros FTIR de los todos los soportes y del soporte HTT10 anclado al 20, 40 y 60% con APTES	147
Figura 4.9. Isotermas de adsorción/desorción de CO ₂ a 25 °C de los soportes HTT10, HTT20, HTT30 y HTT40 y ajustes al modelo de Freundlich	150
Figura 4.10. Isotermas de adsorción/desorción de CO ₂ a 25 °C de los soportes injertados y sus respectivas sílices de partida. Ajustes al modelo de Freundlich	152
Figura 4.11. Esquema de la formación del zwitterion carbamato en condiciones anhidridas	153
Figura 4.12. Isotermas de adsorción/desorción de CO ₂ a 25°C de las muestras ancladas al 20% con APTES (HTT12,HTT22, HTT32 y HTT42) y los ajustes a los modelos de Freundlich, Langmuir y Dualsite de Langmuir	156
Figura 4.13. Isotermas de adsorción/desorción de CO ₂ a 25°C de la muestra HTT34 en tres ciclos sucesivos de adsorción/desorción	159
Figura 4.14. Isotermas de adsorción/desorción de CO ₂ a 25 y 60°C para los adsorbentes anclados con un 20% de APTES	160
Figura 4.15. Isotermas de adsorción monocomponente de CO ₂ y CH ₄ a 25°C e isoterma multicomponente de la mezcla CO ₂ /CH ₄ =1 de las muestras HTT12, HTT32 y HTT42. Valores de selectividad en función de la presión	164

5. SBA-15 HIDROTERMAL. INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE FLUORURO

Figura 5.1. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo de los soportes	170
Figura 5.2. Micrografías MET de algunos soportes seleccionados	171
Figura 5.3. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a -196 °C de los soportes	172
Figura 5.4. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo de los soportes S00 y S14 y sus respectivas muestras funcionalizadas con 20% de APTES y 30% de PEI	175
Figura 5.5. Espectros FTIR para soportes de partida (a), tras anclaje con APTES (b) y tras impregnación con PEI(c)	176
Figura 5.6. Espectros FTIR para el soporte S00 y espectros FTIR después de anclar con diferentes cantidades de APTES y después	177

de impregnar con distintas cantidades de PEI	
Figura 5.7. Curvas ATG de los soportes S00 y S14 funcionalizados con APTES y con PEI	178
Figura 5.8. Isotermas de adsorción/desorción de CO ₂ a 25°C para los adsorbentes anclados con un 20% de APTES	180
Figura 5.9. Isotermas de adsorción/desorción de CO ₂ a 25°C para los adsorbentes anclados con un 20% de APTES teniendo en cuenta solo quimisorción (a) y fisorción (b) a partir de los parámetros de ajustes DSL	182
Figura 5.10. Isotermas de adsorción/desorción de CO ₂ a 25°C para los adsorbentes impregnados con un 30% de PEI	184
Figura 5.11. Isotermas de adsorción/desorción de CO ₂ a 25°C para los adsorbentes impregnados con un 30% de PEI teniendo en cuenta solo quimisorción (a) y fisorción (b) a partir de los parámetros de ajustes DSL	185
Figura 5.12. Isotermas de adsorción/desorción de CO ₂ a 25°C para los adsorbentes S00 y S14 impregnados con un 30% y un 50% de PEI	187
Figura 5.13. Isotermas de adsorción/desorción de CO ₂ a 25, 45 y 60°C para los adsorbentes S00 y S14 anclados con APTES y para los mismos soportes impregnados con un 30% de PEI	188
Figura 5.14. Calores isostéricos de adsorción de CO ₂ para los adsorbentes S00 y S14 anclados con 20% de APTES e impregnados con 30% de PEI	189
Figura 5.15. Espectros FTIR in situ de adsorción y desorción de CO ₂ para la sílice S10 anclada con 20% de APTES.	191

6. SBA-15. SILICATO SÓDICO

Figura 6.1. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo de todos los soportes sintetizados	196
Figura 6.2. Micrografías MET de los soportes sintetizados vía SolGel, vía hidrotermal sin agentes expansores y adicionando TIPB y TIPB más fluoruro amónico	197
Figura 6.3. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a -196°C y distribución del tamaño de poro por el método BJH de todos los soportes sintetizados	199
Figura 6.4. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a -196°C de la muestra sintetizada con silicato sódico via hidrotermal y para la	202

misma muestra anclada con 20% de APTES	
Figura 6.5. Espectros FTIR para todos los soportes y los mismos anclados con 20% de APTES	203
Figura 6.6. Isotermas de adsorción/desorción de CO ₂ a 25°C de los ocho soportes sintetizados con silicato sódico y sus respectivos ajustes al modelo de Freundlich	206
Figura 6.7. Isotermas de adsorción/desorción de CO ₂ a 25°C de los adsorbentes funcionalizados con 20% de APTES	207
Figura 6.8. Descomposición de las isotermas de adsorción de CO ₂ a 25°C en sus contribuciones debidas a adsorción física (a) y adsorción química (b).	209
Figura 6.9. Isotermas de adsorción/desorción de CO ₂ a 25°C de las muestras SS_HT, SS_TMB y SS_FTMB impregnadas con 30% de PEI	210

7. SBA-15 DE PORO EXPANDIDO MODIFICADA CON TITANIO: ADSORCIÓN DE CO₂ Y SEPARACIÓN CO₂/CH₄

Figura 7.1. (a) Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a -196 °C (b) y distribución tamaño de poros por el método DFT.	220
Figura 7.2. Espectros fotoelectrónicos de la región Ti 2p obtenidos mediante XPS	222
Figura 7.3. Isotermas de adsorción/desorción de CO ₂ a 25 y 75°C de todas las muestras ancladas con 20% de APTES	225
Figura 7.4. Ajustes a los modelos de Freundlich, Sips y Toth de los puntos experimentales de las isotermas de adsorción de CO ₂ para las muestras ancladas con 20% de APTES a 25 °C.	228
Figura 7.5. Ajustes a los modelos de Freundlich, Sips y Toth de los puntos experimentales de las isotermas de adsorción de CO ₂ para las muestras ancladas con 20% de APTES a 75 °C.	229
Figura 6.16. (a) Datos experimentales de las isotermas de adsorción de CO ₂ y CH ₄ monocompente e isoterma de la mezcla CO ₂ /CH ₄ a 25 °C para la muestra TMB Si/Ti=∞ y ajuste de la isoterma de mezcla CO ₂ /CH ₄ =1 al modelo Langmuir extendido (MLE).(b) Valores de selectividad calculados como el cociente entre moles de CO ₂ adsorbidos y moles de CH ₄ a una determinada temperatura y presión.	232

8. MATERIALES ARCILLOSOS

8.1. Sepiolita tratada con ácido nítrico asistido por microondas

Figura 8.1.1. Estructura de la sepiolita	238
Figura 8.1.2. Difractogramas de rayos X se la sepiolita de partida	239
Figura 8.1.3. Difractogramas de rayos X de la sepiolita de partida S2 y de los materiales obtenidos por tratamiento ácido asistido por microondas después de 2 min (S2-2), 4 min (S2-4), 8 min (S2-8) y 16 min (S2-16).	240
Figura 8.1.4. Pérdida de masa a lo largo del tratamiento ácido	241
Figura 8.1.5. Pérdida de masa de los iones lixiviados	242
Figura 8.1.6. Micrografía electrónica de barrido de (a) la muestra de partida S2 y (b) después de 16 min de tratamiento ácido asistido por microondas	243
Figura 8.1.7. Análisis de las bandas obtenidas por FTIR en las regiones (a) $3850-2700\text{ cm}^{-1}$ y (b) $1800-600\text{ cm}^{-1}$ de la sepiolita de partida y de los materiales obtenidos por tratamiento ácido asistido por microondas.	245
Figura 8.1.8. Isotermas de adsorción/desorción de N_2 a -196°C para la sepiolita S2 y los materiales obtenidos después de aplicar el tratamiento ácido asistido por microondas desgasificadas a 200°C	247
Figura 8.1.9. Isotermas de adsorción/desorción de CO_2 a 25°C . Ajuste a los modelos de Sips y Toth de los datos correspondientes a la adsorción	250
Figura 8.1.10. Representación del recubrimiento fraccional de CO_2 frente b_1P de la ecuación de Toth.	251
Figura 8.1.11. Isotermas de adsorción/desorción de CO_2 a 25°C para la sepiolita de partida y todas las muestras obtenidas a diferentes tiempos de tratamiento ácido asistido por microondas impregnadas (40% de PEI en peso).	252
Figura 8.1.12. Isotermas de adsorción/desorción de CO_2 a 25°C	253
Figura 8.1.13. Isotermas de adsorción/desorción de CO_2 a 25, 45 y 65°C para las muestras impregnadas con un 30% (a) y un 50% (b).	254

8.2. Flóculos expandidos de desechos del proceso de tratamiento de aguas

Figura 8.2.1. Difractogramas de rayos X a bajo (a) y alto ángulo (b) para las muestras tratadas térmicamente	258
Figura 8.2.2. Difractogramas de rayos X a bajo (a) y alto ángulo	258

(b) para la muestra expandida	
Figura 8.2.3. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a -196 °C para los materiales SiFe, 120, 400 y 600	259
Figura 8.2.4. Isotermas de adsorción/desorción de CO ₂ a 25 °C de los cuatro soportes. En la figura están representados los puntos de adsorción de cada una de las isotermas y el correspondiente ajuste a los modelos de Sips y Toth	261
Figura 8.2.5. Isotermas de adsorción/desorción de CO ₂ a 25 °C para los materiales impregnados con un 10% (a) y un 20% (b) de PEI	263
Figura 8.2.6. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a -196 °C de las muestras SiFe y sus impregnaciones al 10, 20 y 50% de PEI	265
Figura 8.2.7. Isotermas de adsorción/desorción de CO ₂ a 25 °C del soporte SiFe y de las muestras impregnada al 10, 20 y 50 % en peso de PEI. Ajustes a los modelos de Langmuir (SiFe) y Dualsite de Langmuir (DSL) (adsorbentes impregnados)	266
Figura 8.2.8. Isotermas de adsorción de CO ₂ a 25 y 75°C. Ajustes a los modelos de Langmuir, Sips y Toth	267
Figura 8.2.9. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a -196 °C para las muestras SiFe y sus respectivos anclajes al 20% de APTES en etanol y en tolueno, y al 40 % en tolueno	269
Figura 8.2.10. Isotermas de adsorción/desorción de CO ₂ a 25°C para las muestras ancladas al 20% en APTES en etanol y en tolueno, y al 40% en tolueno	270

Publicaciones asociadas a la Tesis Doctoral



Contents lists available at ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/micromesoCO₂ adsorption on APTES functionalized mesocellular foams obtained from mesoporous silicasE. Vilarrasa-García^a, J.A. Cecilia^a, S.M.L. Santos^b, C.L. Cavalcante Jr.^b, J. Jiménez-Jiménez^a, D.C.S. Azevedo^b, E. Rodríguez-Castellón^{a,*}^aUniversidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, 29071 Málaga, Spain^bDepartment of Chemical Engineering, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, bl. 709, 60455-760 Fortaleza, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 23 August 2013
Received in revised form 31 October 2013
Accepted 17 December 2013
Available online 31 December 2013

Keywords:
APTES
Grafted silicas
CO₂
Chemisorption
Pore expanding agents

ABSTRACT

The CO₂ adsorption capacity of different APTES-grafted mesoporous silicas of SBA-15 type has been investigated and the influence of support textural properties and the role of the presence of silanol groups on the adsorption capacity are analyzed. Four adsorbents based on SBA-15 were prepared using tetraethyl orthosilicate (TEOS) as silicon source, with and without the addition of trimethyl-benzene (TMB) and *n*-heptane as swelling agents, and adding in some cases ammonium fluoride as a solubility enhancer. 3-(triethoxysilyl)propylamine (APTES) was then used as grafting agent by reaction with free silanol groups on the silica surface so as to provide pending amino groups for CO₂ capture. The adsorption behavior for all supports was adequately described by a Freundlich model, whereas for the APTES-grafted silica, a dual-site Langmuir model was applied, which allowed us to quantify and qualify two different adsorption sites. The addition of *n*-heptane as swelling agent led to pore sizes beyond 10 nm and improved significantly the grafting efficiency, leading to higher CO₂ uptakes as compared to the starting supports. At 1 bar and 25 °C and anhydrous conditions, CO₂ uptakes of 2.4 mmol g⁻¹ or 0.64 mol CO₂ per mol N were achieved (which reveals a significant contribution of physisorption). This sample could be successfully regenerated at 100 °C, maintaining a constant capacity for 3 adsorption-desorption cycles. At 0.15 bar and 60 °C, anhydrous conditions, CO₂ uptake reaches 1.5 mmol g⁻¹. This value may be theoretically doubled in the presence of humidity, and there is room for further improvement if supports with the same pore size (13 nm) and higher surface areas (e.g. 1000 m²/g) are successfully synthesized.

© 2013 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Current industrial technologies for CO₂ capture involve the use of absorbing liquids such as monoethanolamine, diethanolamine and methyl-diethanolamine. However, these absorption technologies have several drawbacks due to the harmful nature of the amines, their corrosive activity, poor chemical stability and the high energy requirements for their regeneration. The use of adsorption in porous solids for CO₂ capture is an alternative that has been investigated along the last few years [1–31]. Adsorbents such as active carbons or carbon molecular sieves with very high adsorption capacity (8.6 mmol CO₂ g⁻¹) at 0 °C and 1 bar have been reported [32,33], which is well above the maximum CO₂ adsorption capacity for zeolites such as 13X and 5A at this temperature (5.2 and 4.1 mmol CO₂ g⁻¹, respectively). However, the adsorption capacity of these solids and the selectivity for CO₂ decrease dramatically at higher temperatures and in the presence of water

vapor. Therefore, due to the relatively high temperatures of flue gases (45–75 °C), chemisorption may be more adequate than physisorption for CO₂ capture in such applications. Chemisorption processes based on amine functionalized mesoporous silicas have been investigated by many groups since some of these functionalized porous solids exhibit adsorption capacities higher than 2.0 mmol CO₂ g⁻¹. These solids include siliceous supports such as MCM-41, SBA-15, HMS, MCM-48 [34–37]. Silica grafting with amines having different number of nitrogen atoms (3-(trimethoxysilyl)propylamine, N[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine, N¹[3-(trimethoxysilyl)propyl]diethylenetriamine) have given rise to a class of materials with notably high adsorption capacities, for example, 2.7 mmol CO₂ g⁻¹ at 45 °C and 1 bar for MCM-41 grafted with N[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine [37]. The need of a robust porous support with high chemical and mechanic stability under the conditions of flue gas emissions oriented the research of Calleja and co-workers, who have used SBA-15 functionalized with different amine groups [38–40] for the capture of CO₂ at 45 °C and 1 bar. The best result (1.8 mmol CO₂ g⁻¹) was obtained with a SBA-15 grafted with N¹[3-(trimethoxysilyl)propyl]diethylenetriamine [39].

* Corresponding author. Tel.: +34 952131873; fax: +34 952131870.
E-mail address: castellon@uma.es (E. Rodríguez-Castellón).



Contents lists available at ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/micromeso

CO₂ adsorption on amine modified mesoporous silicas: Effect of the progressive disorder of the honeycomb arrangement

E. Vilarrasa-García^a, E.M. Ortigosa Moya^a, J.A. Cecilia^a, C.L. Cavalcante Jr.^b, J. Jiménez-Jiménez^a, D.C.S. Azevedo^{b,*}, E. Rodríguez-Castellón^{a,*}

^aDepartment of Inorganic Chemistry, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain

^bDepartment of Chemical Engineering, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, bl. 709, 60455-760 Fortaleza, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 June 2014
Accepted 14 August 2014
Available online xxxxx

Keywords:

APTES
Chemisorption
Ammonium fluoride
CO₂
SBA-15

ABSTRACT

In this work, we have investigated how the typical honeycomb arrangement of SBA-15 and the mechanisms of CO₂ uptake are affected by the addition of chemicals upon synthesis (to modify pore width and length) and post-synthesis amine functionalization. SBA-15 was synthesized hydrothermally by a conventional route (S00) and such synthesis was then subject to modifications: by adding heptane as a swelling agent (S10) and increasing amounts of ammonium fluoride (S11, S12, S13 and S14) to shorten channels length. All of the synthesized silicas were then subject to APTES grafting and PEI impregnation. CO₂ isotherms were obtained for the pure and amine-loaded samples. They were fitted to the Dual-Site Langmuir model for all functionalized adsorbents, so that it was possible to discriminate the relative importance of chemisorption and physisorption sites. The increasingly disordered frameworks brought about by fluoride addition led to the formation of mesocellular silica foams (MCFs), which were not advantageous to increase CO₂ uptakes in the case of amine-grafting because they have a lower silanol density and hence bind less nitrogen as compared to the conventional SBA-15. In the case of PEI-impregnation, it was found that an addition of a low amount of fluoride is important in the regulation of the chemisorption/physorption ratio. Promising CO₂ uptakes (2.3 mmol CO₂/g or 4.6 mmol/g PEI at 25 °C and 1 bar) were found for a load of 50% (wt) PEI in MCF synthesized with the highest NH₄F/SiO₂ molar ratio (equal to 0.065), which was attributed to a better accessibility of amino groups to CO₂, as compared to the conventional SBA-15 support subject to the same PEI load.

© 2014 Published by Elsevier Inc.

1. Introduction

The growing emissions of greenhouse gases have received widespread attention due to the significant and continuous rise in atmospheric CO₂ concentration, particularly driven by the extensive utilization of fossil fuels, which is believed to cause global warming and weather disruptions. Previous researchers have established that anthropogenic CO₂ contributed to more than 60% of the total emissions responsible for global warming [1]. CO₂ concentration in the atmosphere has risen from 300 ppm, before the industrial revolution, to 400 ppm reached today [2]. Therefore, cleaner environmental requirements have driven government regulations to reduce the levels of carbon dioxide emitted into the atmosphere due to the combustion of fossil fuels.

Accordingly, considerable efforts are being devoted to develop new technologies to redress the massive CO₂ discharges. Generally, the main approaches to the separation of CO₂ from gas mixtures are restricted to cryogenic distillation, membrane purification, absorption with liquids and adsorption using solids [3,4]. Although cryogenic distillation is widely used in gas separation, this technique is likely to be ruled out in the case of CO₂ due to the high energy demand involved. Membranes are an efficient mass-separating agent for bulk separations. However, when CO₂ is a minor component as in flue gases, membranes have reduced efficiency and are difficult to scale up. Absorption with liquids is the most mature technology for large-scale CO₂ capture using aqueous alkylamine solutions or other fluids with basic character, such as chilled ammonia [5,6]. However, absorbing CO₂ in alkylamine solutions also has some drawbacks such as high equipment corrosion rate due to the evaporation process, high energy consumption in regeneration, loss of effectiveness over time due to low thermal stability and a usually large required footprint [7,8]. An alternative technique to CO₂ capture is the adsorption over porous adsorbents

* Corresponding authors.

E-mail addresses: diana@gpsa.ufc.br (D.C.S. Azevedo), castellon@uma.es (E. Rodríguez-Castellón).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.032>
1387-1811/© 2014 Published by Elsevier Inc.

Please cite this article in press as: E. Vilarrasa-García et al., Micropor. Mesopor. Mater. (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.032>

Espacio Predoc... un lugar donde los investigadores predoctorales muestran el resultado de sus investigaciones.

Adsorción de CO₂ y separación CO₂/CH₄ en SBA-15 de poro expandido modificada con Ti y funcionalizada con APTES

E.Vilarrasa-García¹, J.A. Cecilia¹, C.L. Cavalcante Jr.², J. Jiménez-Jiménez¹, D.C.S. Azevedo², E. Rodríguez-Castellón¹

¹Dept. de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071, Málaga, Spain.

²Dept. of Chemical Engineering, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, bl. 709, 60455-760, Fortaleza, Brazil.

e-mail: evilarrasa@uma.es

RESUMEN.

En este trabajo se han sintetizado diferentes sílices mesoporosas tipo SBA-15 de poro expandido por vía hidrotermal mediante el uso de agentes ensanchadores de poro (trimetilbenceno) y cortadores de canal (NH₄F). Se han adicionado diferentes cantidades de Ti para estudiar la influencia de la presencia de un metal del bloque *d* en la estructura y su efecto sobre el rendimiento en el anclaje ("grafting") de APTES y adsorción de CO₂. Los materiales sintetizados se han caracterizado mediante espectrometría fotoelectrónica de rayos-X (XPS), isoterma de adsorción/desorción de N₂ a -196°C y análisis químico elemental (CNH). Los ensayos de adsorción se han llevado a cabo en una balanza de suspensión magnética provista de una unidad de mezcla de gases (Rubotherm, Alemania). Las isotermas obtenidas se han ajustado a los modelos de Freundlich, Langmuir-Freundlich y Toth.

1. Introducción

Se ha detectado un calentamiento global en el planeta que se traduce en un aumento de la temperatura del mismo, lo que genera un descenso de la superficie cubierta de hielo del planeta dando lugar a un aumento del nivel del mar. Los niveles de dióxido de carbono y otros 'gases de efecto invernadero' (GEI) en la atmósfera han aumentado vertiginosamente desde el comienzo de la revolución industrial hasta la actualidad, aunque este incremento ha sido mucho más pronunciado en los últimos 40 años, debido a diversas actividades humanas como el alto consumo de combustibles

fósiles o la deforestación, estimulado por el crecimiento económico y demográfico. El dióxido de carbono representa más de las tres cuartas partes de estas emisiones a la atmósfera, siendo los sectores de la energía, la industria (cemento, acero y amoníaco) y el transporte los que más emiten [1].

El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) ha previsto un aumento entre 1,4 y 5,8°C en las temperaturas superficiales medias de nuestro planeta durante los próximos 100 años. Los registros del Observatorio Mauna Loa,

