

UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2008/2009

Trabajo de Fin de Carrera

**MATERIALES MESOPOROSOS FUNCIONALIZADOS
CON GRUPOS AMINO ALTAMENTE SELECTIVOS
PARA LA CAPTURA DE CO₂**

Autor: Francisco Pérez Herrero

Directores: Raúl Sanz Martín

Amaya Arencibia Villagrà

Colaborador: Eloy S. Sanz Pérez

D. RAÚL SANZ MARTÍN Y DÑA. AMAYA ARENCIBIA VILLAGRÁ, PROFESORES DEL DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL DE LA UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación titulado “*Materiales funcionalizados con grupos amino altamente selectivos para la captura de CO₂*” constituye la Memoria que presenta D. Francisco Pérez Herrero correspondiente a la asignatura TRABAJO FIN DE CARRERA de la titulación INGENIERÍA QUÍMICA y ha sido realizado en los Laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo nuestra dirección, y con la colaboración de D. Eloy S. Sanz Pérez

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 8 de julio de 2009.

Fdo: Dña. Amaya Arencibia Villagrà

Fdo: D. Raúl Sanz Martín

*A todos los que de una manera u otra
me han ayudado a realizar este proyecto
y, en especial, a Raúl Sanz, Amaya Arencibia
y Eloy Sanz, a Carol, y a mi familia y amigos.*

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	3
2.1. Problemática del calentamiento global.....	3
2.2. Estrategias para la reducción del CO ₂	5
2.3. Materiales mesoestructurados silíceos.....	8
2.3.1. Material mesoestructurado SBA-15	11
2.3.2 Material mesoestructurado HMS.....	14
2.4. Incorporación de grupos orgánicos en materiales mesoestructurados.....	14
2.5. Materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos amino para la captura de CO ₂	16
3. OBJETIVOS	20
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	21
4.1. Reactivos empleados	21
4.2. Síntesis de soportes.....	22
4.2.1. Síntesis del material mesoestructurado SBA-15	22
4.2.2. Síntesis del material mesoestructurado Al-SBA-15.....	23
4.2.3. Síntesis del material mesoporoso HMS	23
4.3. Incorporación de grupos amino sobre soportes mesoporosos	24
4.3.1. Anclaje químico de grupos orgánicos aminados.....	24
4.3.2. Impregnación con grupos orgánicos aminados	26
4.3.3. Impregnación con polímeros orgánicos:PEI.....	27
4.4. Técnicas de caracterización	28
4.4.1. Difracción de rayos X (DRX).....	28
4.4.2. Análisis elemental (CHNS).....	29
4.4.3. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K.	30
4.4.4. Adsorción de CO ₂	31
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
5.1. Caracterización de los soportes silíceos mesoporosos.....	33

5.1.1. Propiedades texturales y estructurales	33
5.1.2. Adsorción de CO ₂	39
5.2. Adsorbentes basado en la funcionalización de los soportes silíceos mediante anclaje químico	41
5.2.1. Propiedades texturales y estructurales	42
5.2.2. Adsorción de CO ₂	44
5.3. Impregnación con compuestos orgánicos aminados.....	50
5.3.1. Adsorción de CO ₂	51
5.4. Impregnación con polímeros orgánicos: PEI.....	55
5.4.1. Propiedades texturales y estructurales	56
5.4.2. Adsorción de CO ₂	57
5.4.3. Reutilización	61
6. CONCLUSIONES.....	62
7. RECOMENDACIONES.....	63
8. BIBLIOGRAFÍA.....	64

1. RESUMEN

El incremento de las emisiones de gases de efecto invernadero debido a la quema de combustibles de origen fósil, se ha convertido en un grave problema medioambiental. En la actualidad existe un gran interés en reducir las emisiones de dióxido de carbono de fuentes fijas de emisión, tales como plantas termoeléctricas de carbón. Por este motivo, las investigaciones acerca de las mejoras en el proceso de captura de CO₂ se han incrementado. El método más utilizado para la separación de CO₂ de un flujo de gases es la absorción química, pero presenta algunos inconvenientes como la cantidad de energía necesaria para la regeneración del disolvente, así como los problemas de corrosión y la imposibilidad de trabajar a temperaturas elevadas. Por este motivo, se ha planteado el empleo de sólidos adsorbentes para la captura de CO₂.

Los materiales mesoestructurados silíceos pueden ser adsorbentes debido a que presentan poros uniformes y ordenados, además de una elevada superficie específica. Por otra parte, estos materiales presentan una elevada estabilidad tanto térmica como hidrotérmica. Para emplearlos como adsorbentes de CO₂ dichos materiales deben modificarse con moléculas orgánicas que contengan grupos amino en su estructura y que actúan como sitios activos de adsorción de CO₂.

Existen varios métodos para llevar a cabo la funcionalización de los soportes anteriormente mencionados, como son el anclaje, la co-condensación y la impregnación.

La principal ventaja que proporciona el método del anclaje químico es la estabilidad del adsorbente preparado debido al enlace covalente que se produce entre los grupos silanol superficiales del soporte y el compuesto aminosilano elegido. Sin embargo, debido a la reacción que se lleva a cabo el número de moléculas que pueden ser usadas en el proceso de funcionalización disminuye considerablemente. Por otra parte, el método de funcionalización mediante impregnación permite la incorporación de un gran número de compuestos orgánicos aminados en los soportes debido a que las fuerzas que median el proceso son más débiles y genéricas (fuerzas de Van der Waals).

En la presente investigación se ha llevado a cabo la preparación de materiales mesoporosos funcionalizados con compuestos orgánicos aminados para su utilización como adsorbentes selectivos de dióxido de carbono.

Los materiales seleccionados han sido los materiales silíceos del tipo SBA-15 y HMS que, al presentar elevadas superficies específicas, permiten la incorporación de un gran número de centros de adsorción en las paredes porosas. Además se ha usado un soporte comercial, como el material gel de sílice, con el objetivo de comparar los resultados obtenidos.

Así, se ha llevado a cabo la funcionalización de los soportes mesoporosos silíceos tipo SBA-15, HMS y Gel de sílice mediante anclaje químico con el compuesto orgánico N-[3-(trimetoxisilil) propil] dietilentriamino (DT), con el objetivo de estudiar el efecto de las propiedades texturales en la capacidad de adsorción de los materiales preparados, así como las variables más

importantes que intervienen en el proceso. En el caso del material HMS, se utilizaron diversos procedimientos de eliminación del surfactante.

En general, todos los materiales funcionalizados por anclaje con DT incorporan cantidades de nitrógeno cercanas al 7 % en peso y reproducen la estructura mesoscópica del soporte silíceo de partida. No obstante, en todos los casos se aprecian descensos muy significativos de las propiedades texturales. Se ha podido comprobar que el material con mayor capacidad de adsorción ha sido el HMS calcinado para eliminar el surfactante, con un valor de 72 mg CO₂ por g de adsorbente a 1 atm de presión, siendo este el material con menor tamaño de poro de los estudiados. Por otra parte se han estudiado variables como densidad de anclaje y cantidad de nitrógeno introducido, comprobando que esta última variable es la que mayor efecto presenta sobre la capacidad de adsorción.

Además, se ha llevado a cabo la impregnación en disolución del material SBA-15, con diferentes moléculas orgánicas aminadas, para estudiar las variables que pueden intervenir en el proceso de adsorción, tales como el tipo de grupo amino, o la estructura química de los compuestos usados.

El adsorbente preparado mediante este método con mayor capacidad de adsorción ha sido el material SBA-15 impregnado con piperazina, con un valor de 66,4 mg de CO₂ por g de adsorbente a 1 atm de presión. Sin embargo, al someter a dicho adsorbente a ciclos de adsorción-regeneración, la capacidad de adsorción disminuyó debido probablemente a la evaporación de la piperazina.

Por último, a partir de los soportes SBA-15, HMS y gel de sílice, se llevó a cabo la impregnación con diferentes cantidades de un polímero orgánico ramificado, denominado polietilenimina (PEI), que contiene un gran número de grupos amino, y por lo tanto, gran cantidad de centros de adsorción. En este caso, el adsorbente preparado que presentó mayor capacidad de adsorción de CO₂ fue el HMS impregnado con PEI al 70%, con un valor de 89 mg de CO₂ por g de adsorbente. Sin embargo, si se estudia la capacidad de adsorción de CO₂ por g de PEI incorporado, se observa que las mayores capacidades de adsorción se obtienen en torno a un 30% de carga de PEI. El parámetro que se ha observado como el más importante en el estudio de la capacidad de adsorción ha sido el volumen de poro. Este tipo de materiales se pueden considerar una buena alternativa a los adsorbentes preparados mediante anclaje químico debido a la buena reproducibilidad en la capacidad de adsorción obtenida tras varios ciclos adsorción-regeneración.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. PROBLEMÁTICA DEL CALENTAMIENTO GLOBAL

En el siglo pasado, importantes desarrollos en el campo de la energía, comunicación y transporte han mejorado nuestra calidad de vida. Sin embargo, toda actividad humana conlleva un impacto ambiental, y en este caso, puede ser mucho mayor de lo que la sociedad cree. El incremento en el nivel de vida ha llevado a una dependencia energética excesiva, y según el estado actual del sector energético, esto supone depender de los combustibles fósiles. La combustión de éstos da lugar a la emisión de una gran variedad de contaminantes, como pueden ser óxidos de nitrógeno, de azufre y partículas, pero también otros gases, como dióxido de carbono y metano.

En la actualidad, se ha detectado un calentamiento global en el planeta, según el cual están aumentando las temperaturas $0,6 \pm 0,2$ °C en el siglo XX según el Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC), provocando cambios en el clima del planeta, fenómenos naturales, etc. [1]. En la Figura 2.1 se puede observar un aumento significativo de la temperatura en los últimos años, lo que se traduce en un aumento en el nivel del mar y un descenso de la superficie de la cubierta de nieve del hemisferio norte. Las curvas alisadas representan los valores promediados decenalmente, mientras que los círculos denotan los valores anuales. Las áreas sombreadas representan los intervalos de incertidumbre estimados.

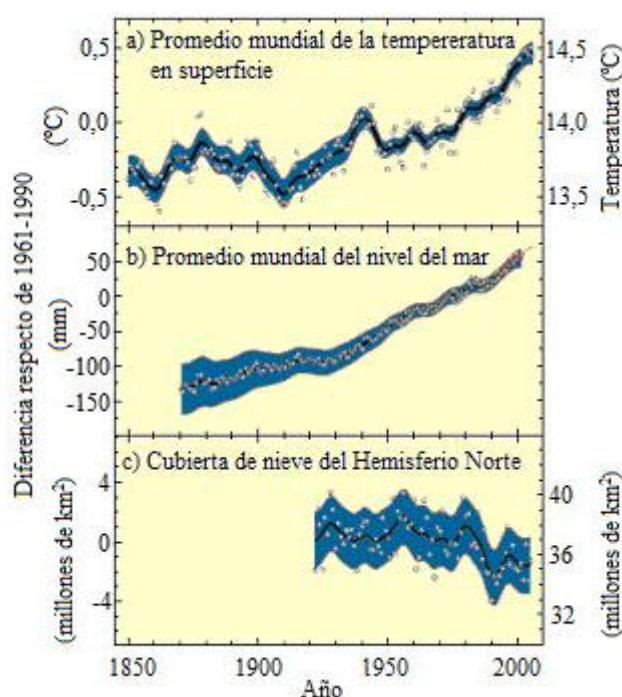


Figura 2.1. Cambios de temperatura, nivel del mar y en la cubierta de nieve del hemisferio norte [1].

Sobre las causas de este calentamiento global, existen diversas teorías, siendo actualmente la más aceptada aquella que achaca este incremento de las temperaturas a un incremento en la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) antropogénicos. De ellos, el CO₂ es el más importante, ya que representa el 77% de las emisiones totales de GEI antropogénicos. Entre 1970 y 2004, sus emisiones anuales han aumentado un 80% pasando de 21 a 38 GTn [1]. Como se muestra en la Figura 2.2 en los últimos años ha habido un incremento significativo en la cantidad de CO₂ emitido a la atmósfera, siendo la fuente más importante el uso de combustibles fósiles para la generación de energía, la industria y el transporte.

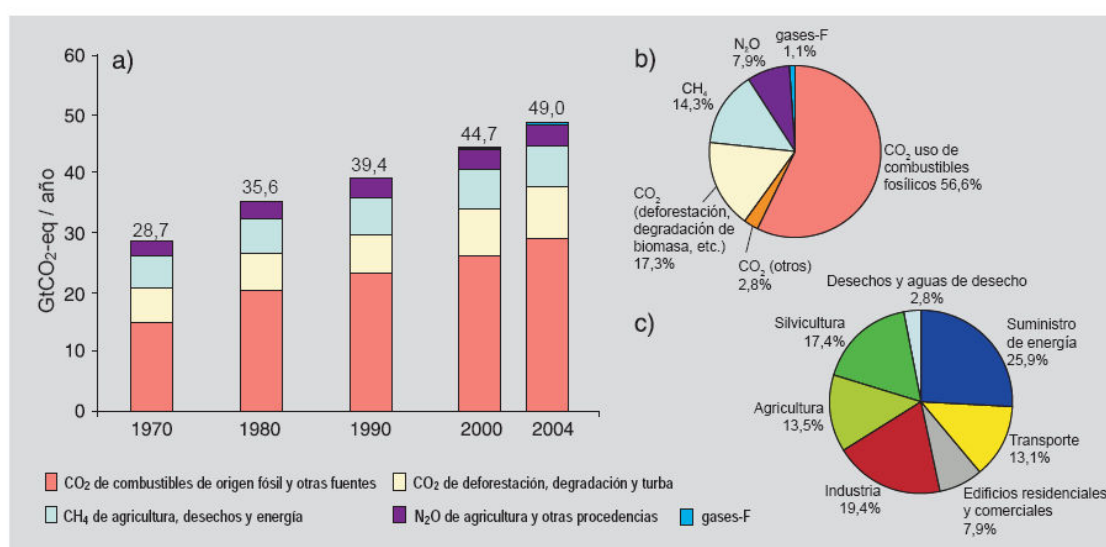


Figura 2.2. a) Emisiones anuales mundiales de GEI antropogénicos entre 1970 y 2004. b) Parte proporcional que representan diferentes GEI antropogénicos respecto de las emisiones totales en 2004, en términos de CO₂ equivalente. c) Parte proporcional que representan diferentes sectores en las emisiones totales de GEI antropogénicos en 2004, en términos de CO₂ equivalente.

Con la finalidad de combatir el calentamiento global, en el Protocolo de Kioto de 1997 se sentaron las bases para reducir las emisiones de gases invernaderos en 38 países industrializados. Dichos países se comprometían reducir las emisiones de los 6 gases invernaderos más importantes (dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, hidrofluorocarbonos, perfluorocarbonos y hexafluoruro de azufre) respecto a los valores de 1990 durante el periodo 2008-2012 [2].

En el caso de la Unión Europea la reducción marcada es del 8% [3], sin embargo dependiendo de la economía de cada país, se balancearon objetivos para llegar a esa reducción global para la UE. De hecho, España podía aumentar un 15% las emisiones con respecto a 1990 aunque en el año 2006 España había incrementado ya sus emisiones un 50% en referencia al año 1990 [4].

2.2. ESTRATEGIAS PARA LA REDUCCIÓN DEL CO₂

Existen cuatro alternativas para el control y la reducción de las emisiones de CO₂: el cambio en las fuentes de energía primaria, tanto hacia sistemas menos intensivos respecto a las emisiones de CO₂ (gas natural frente al carbón), como hacia energías renovables, mayor eficiencia energética, captura y almacenamiento de CO₂ y conversión y utilización del CO₂ [5].

La reducción que se podría conseguir aplicando las dos primeras técnicas no sería suficiente para una minimización del calentamiento global, debido a que actualmente las energías consideradas limpias solo aportan un 20% de la electricidad en España. La cifra es aún menor considerando todo el planeta.

El secuestro y la conversión/utilización del CO₂ son también técnicas consideradas efectivas para conseguir el objetivo de disminución del calentamiento global, asumiendo la hegemonía de los combustibles fósiles como las fuentes primarias para la generación de energía. En ambas prácticas un paso fundamental es la captura del CO₂ por diferentes motivos.

En primer lugar el secuestro de dióxido de carbono implica el transporte y la inyección bajo tierra de un flujo de gas. Los costes asociados serían muy elevados si fuera necesario impulsar la totalidad del flujo de gas, por lo tanto es preciso producir un flujo casi puro de CO₂ para su transporte y almacenamiento.

Por otro lado, para la conversión química del CO₂ se necesitan flujos de gas con elevadas concentraciones de dicho compuesto, para facilitar el proceso.

Según fuentes del IPCC [6], lo más probable sería que la captación del dióxido de carbono se aplicara a fuentes puntuales de grandes dimensiones, como las centrales eléctricas.

Hay tres métodos principales propuestos para captar el CO₂ generado por un combustible fósil primario, por la biomasa o por una mezcla de ambos [6]:

- a. Sistemas de captación posterior a la combustión que separan el dióxido de carbono de los gases de combustión producidos por la quema del combustible primario en aire.
- b. Sistemas de captación previa a la combustión que tratan el combustible con vapor de agua y aire u oxígeno para producir “gas de síntesis” (monóxido de carbono e hidrógeno). El monóxido de carbono se convierte en un segundo reactor en dióxido de carbono e hidrógeno. Finalmente se produce la separación de hidrógeno y el dióxido de carbono, que se puede almacenar o convertir en productos con valor añadido.
- c. Sistemas de combustión de oxígeno-gas que usan como comburente oxígeno en lugar de aire, con el objetivo de producir un gas de combustión compuesto mayoritariamente por agua y dióxido de carbono, a partir del cual, el agua se separa por enfriamiento y compresión.

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. Dentro de esta opción existen multitud de técnicas para la separación del CO₂ que se muestran en la Figura 2.3. Se resumen a continuación las más importantes.

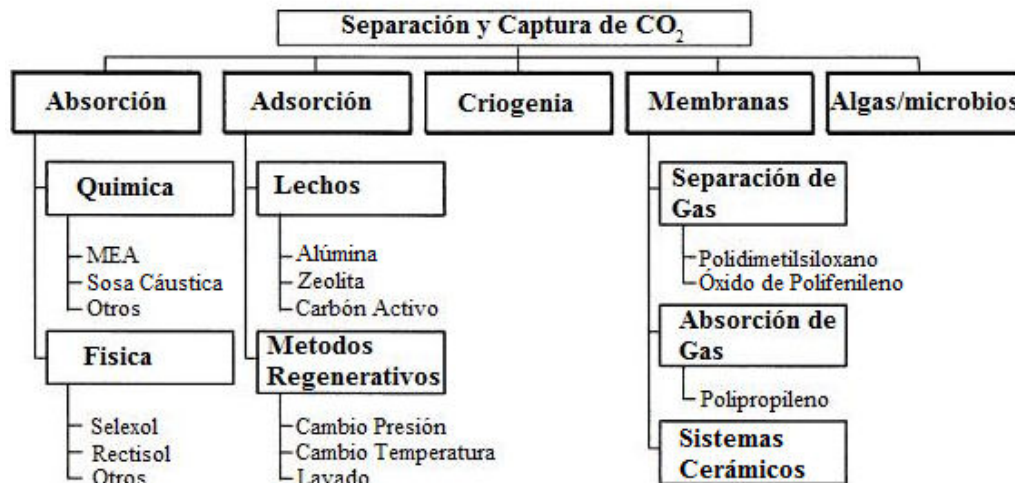


Figura 2.3. Posibles opciones técnicas usadas para la captura y separación de CO₂ [7].

- Absorción:** Proceso de separación donde se emplea un líquido en contracorriente para absorber el CO₂. El líquido absorbente es regenerado mediante incremento de temperatura o disminución de la presión. Se usan líquidos con alto punto de ebullición y altas presiones parciales para mantener al mínimo las pérdidas y prevenir la contaminación del gas a tratar con los vapores del absorbente. La absorción puede clasificarse como física y química. En la absorción física, el CO₂ es disuelto en el absorbente mientras que en la absorción química ocurre una reacción química entre el CO₂ y el absorbente. En la absorción física no hay reacción química entre los gases y la disolución, y la absorción depende únicamente de la solubilidad del gas y, por tanto, de la presión parcial del mismo y la temperatura. En este caso, la solubilidad del gas aumenta linealmente con la presión parcial del gas, siendo esta técnica empleada en procesos a alta presión. Los absorbentes usados en este caso son carbonato de propileno, metanol, dimetil-éter de polietilenglicol y sulfinol.

En la absorción química se observan dos tendencias: a bajas presiones parciales la solubilidad del gas aumenta rápidamente, para posteriormente, a presiones de vapor más

altas, comenzar a estabilizar estos valores de solubilidad [8]. Los disolventes más usados son alcanolaminas del tipo mono-, di-, o tri-etanolamina.

Este método presenta algunos problemas entre los que destacan [9,10]:

- Corrosión en absorbedores y regeneradores.
- Elevado consumo energético para la regeneración del disolvente.
- Degradación del absorbente en presencia de oxígeno y SO_x .
- Necesidad de trabajar a temperaturas inferiores a 50 °C.

Por este motivo el uso de adsorbentes sólidos fácilmente regenerables, que puedan trabajar a temperaturas cercanas a las de salida de los gases de chimenea, se han revelado como una buena alternativa para los sistemas de captura de CO_2 en postcombustión para centrales térmicas [11-13].

- **Adsorción:** Proceso de separación mediante el cual se produce la acumulación del CO_2 sobre la superficie de un sólido. Debido a que es un fenómeno interfacial entre un fluido y un sólido, se necesitan sólidos con áreas superficiales muy elevadas, lo que implica el uso de materiales porosos. La adsorción puede ser física o química. En la fisisorción, la interacción entre el adsorbente y el adsorbato (CO_2) se producen mediante fuerzas intermoleculares del tipo fuerzas de Van der Waals o puentes de hidrógeno. En cambio, en la quimisorción la interacción entre la molécula de adsorbato y la superficie del sólido se produce mediante un enlace químico.

La afinidad entre adsorbato y adsorbente dependerá de la naturaleza química de ambos compuestos, la temperatura (en general el proceso de adsorción se ve perjudicado al aumentar la temperatura) y de la presión parcial del adsorbato.

La búsqueda de adsorbentes de elevada afinidad con el CO_2 , con gran capacidad de adsorción a temperaturas relativamente altas, y fácilmente regenerables han ocupado muchas de las investigaciones sobre la captura de CO_2 .

Materiales del tipo *óxidos básicos e hidrotalcitas* han sido considerados como buenos adsorbentes para la captura de CO_2 [14], el cual es retenido mediante enlaces químicos con la superficie de los mismos (quimisorción) a elevadas temperaturas. Como consecuencia de esto tienen altas temperaturas de desorción. Además, si el proceso de adsorción se desarrolla a baja temperatura estos materiales pierden mucha capacidad de adsorción [15].

Otra alternativa estudiada son los materiales del tipo *zeolitas o carbones activados* con elevadas superficies específicas que retienen el CO₂ mediante fisisorción en los microporos a bajas temperaturas, con elevadas capacidades de adsorción. Sin embargo, la capacidad de adsorción de estos materiales disminuye drásticamente a medida que aumenta la temperatura, además de presentar bajas selectividades hacia el CO₂ en presencia de otros gases (presentan mayor afinidad por el vapor de agua) [16], y elevados gastos energéticos para llevar a cabo la regeneración del adsorbente [15].

2.3. MATERIALES MESOESTRUCTURADOS SILÍCEOS

Con el objetivo de conseguir adsorbentes con elevadas capacidades de adsorción a temperaturas relativamente elevadas, surgieron los adsorbentes funcionalizados con aminas orgánicas a base de materiales mesoestructurados silíceos. Presentan diámetros de poro elevados, de manera que desaparecen los problemas difusionales que pudieran existir con los materiales zeolíticos.

Un material mesoestructurado es aquel que presenta una estructura mesoporosa altamente ordenada que da lugar a un tamaño de poro definido y elevado volumen de poro. Los materiales silíceos son los sistemas más estudiados debido a diversas razones, como su gran variedad de estructuras posible, preciso control de las reacciones de hidrólisis-condensación (debido a su baja reactividad), mejor estabilidad térmica que la obtenida con otras redes amorfas (no colapsa la estructura del material tras el tratamiento térmico) y excelentes cualidades para introducir funciones orgánicas.

En 1990, se describió la síntesis de materiales mesoporosos con distribuciones de tamaño de poro estrechas y con grandes superficies específicas denominados FSM (Folded Sheet Mesoporous) [17]. Estos materiales se preparan mediante la intercalación de un surfactante de tipo alquiltrimetilamonio en el espacio interlaminar de un silicato hidratado en capas denominado Kanemita (NaHSi₂O₅·3H₂O), y la condensación del silicato a través de un proceso de intercalación (Figura 2.4).

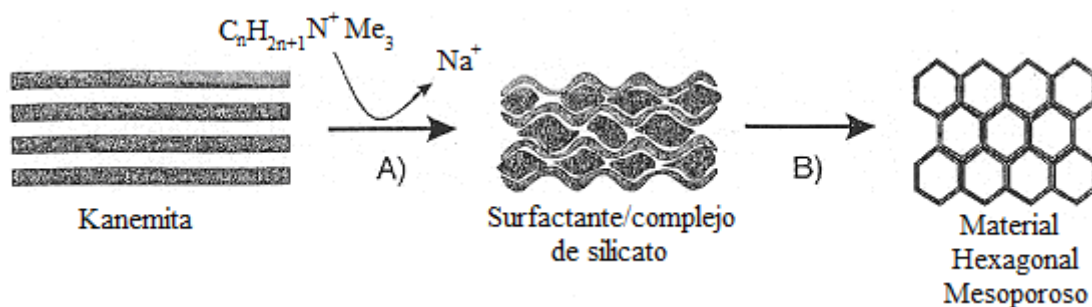


Figura 2.4. Despliegue de un silicato en capas en torno a moléculas de surfactantes. (A) intercambio iónico; (B) calcinación.

En 1992, investigadores de Mobil Oil Company publicaron la síntesis de un grupo de materiales mesoporosos sintetizados también con surfactantes de tipo alquiltrimetilamonio, designados como M41S [18]. Estos materiales se caracterizan también por tener distribuciones de tamaño de poro estrechas, entre 2 y 10 nm, grandes superficies específicas y exhiben paredes amorfas. Los principales grupos de esta familia son el MCM-41 (con estructura porosa hexagonal unidimensional), el MCM-48 (con estructura porosa cúbica tridimensional) y el MCM-50 (con estructura laminar inestable) cuyas estructuras se pueden observar en la Figura 2.5.

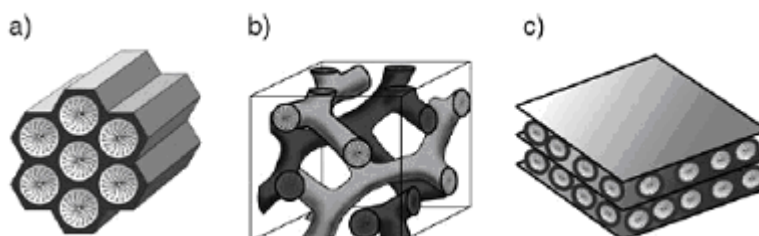


Figura 2.5. Estructuras de los materiales mesoporosos de la familia M41S: a) MCM-41, b) MCM-48 y c) MCM-50.

Los materiales de la familia M41S han atraído más la atención de los investigadores que los materiales derivados de la kanemita, a pesar de que hay estudios que han revelado que sus propiedades físico-químicas son bastante similares.

Estos materiales se diferencian de las zeolitas fundamentalmente en el hecho de que 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 (ordenamiento mesoscópico).

Las paredes de estos materiales se encuentran repletas de defectos estructurales procedentes de la hidrólisis de la fuente de sílice y su posterior condensación. Esta condensación no es completa de manera que quedan átomos de silicio unidos a grupos OH (grupos silanol) en las paredes. La formación de estos sólidos mesoporosos ordenados se produce por interacción en medio acuoso básico entre una fase micelar constituida por un agente tensioactivo o surfactante (en el caso de los materiales M41S, el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB)) y la fase inorgánica, que es esencialmente sílice altamente despolimerizada.

La síntesis de estos sólidos mesoporosos ordenados se lleva a cabo mediante interacción de diferente naturaleza en medio acuoso entre una fase inorgánica (precursor silíceo) y otra orgánica de naturaleza micelar (agente director de la estructura). Esta fase orgánica esta formada por agentes tensioactivos o surfactantes que se caracterizan por ser moléculas con carácter anfifílico, es decir, presentan un extremo polar hidrófilo y otro extremo apolar hidrófobo. En algunas ocasiones se puede dar la situación de tener más de un grupo polar en la denominada cabeza de la molécula de surfactante, o incluso de distinta naturaleza química.

Los agentes tensioactivos 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 agregados. Al finalizar la condensación y una vez estabilizado el material, se elimina el surfactante mediante tratamiento térmico o extracción, para obtener un sólido mesoestructurado, donde el tipo de ordenamiento poroso interno depende de las estructuras micelares formadas por el surfactante. En la Figura 2.6 se muestran algunas de dichas estructuras.

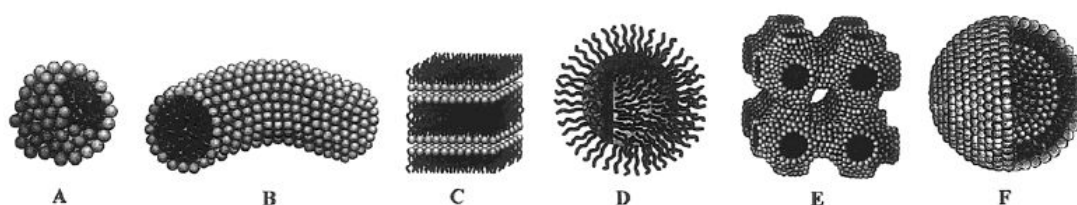


Figura 2.6. Estructuras micelares A) esfera, B) cilindro, C) bicapa plana, D) micelas reversas, E) fase bicontinua, F) liposomas [19].

Para que la síntesis de estos materiales tenga éxito, es fundamental que exista una fuerte interacción entre las moléculas de surfactante y las del precursor de sílice, pudiendo ser de tipo electrostático, bipolar o puentes de hidrógeno. El tipo de interacción dependerá del tipo de surfactante empleado, tipo de precursor, pH de la disolución, etc [19].

La síntesis de los materiales mesoestructurados se ha postulado por diferentes vías, que se esquematizan en la Figura 2.7 [20].

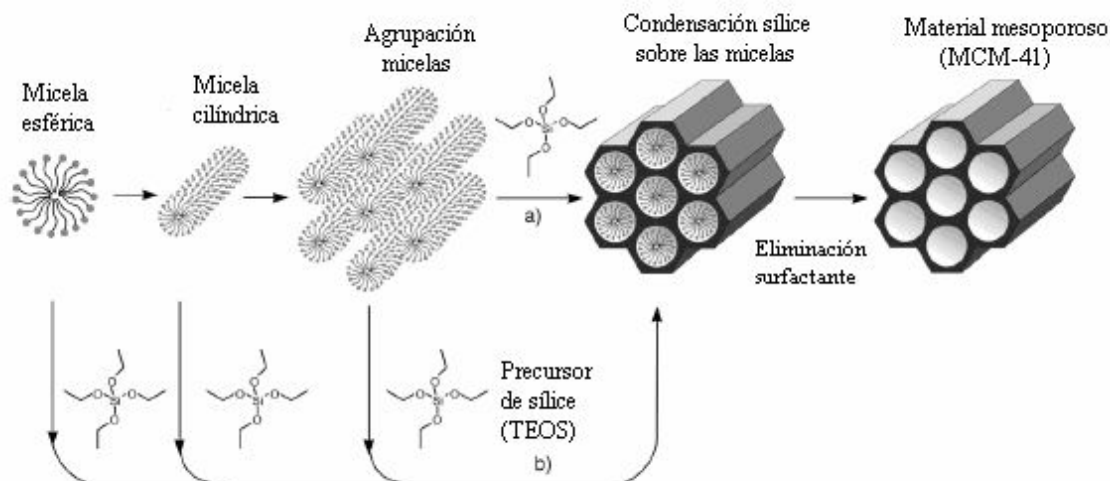


Figura 2.7. Formación de materiales mesoporosos mediante agentes directores de estructura:

a) mecanismo de cristal líquido, b) mecanismo de cristal líquido cooperativo [20].

En principio se propuso un mecanismo llamado de Cristal Líquido (LCT) [21], mediante el cual la concentración del surfactante es lo suficientemente alta para que, bajo determinadas condiciones de pH y temperatura, una fase de cristal líquido es formada sin necesidad del precursor inorgánico. Más adelante, se propuso el denominado mecanismo de Cristal Líquido Cooperativo, donde es posible que se forme esta fase de cristal líquido a menores concentraciones de surfactante, debido a las interacciones entre el surfactante y las moléculas del precursor inorgánico.

Tras la síntesis del material, es imprescindible la eliminación del surfactante. Los métodos empleados para ello son el tratamiento térmico a elevada temperatura y la extracción con disolventes a baja temperatura.

2.3.1. MATERIAL MESOESTRUCTURADO SBA-15

Seis años después del descubrimiento de los materiales tipo M41S, investigadores de la universidad de California en Santa Bárbara [22] anunciaron la síntesis de otra familia de materiales mesoestructurados con tamaños de poro mayores entre los que destaca el material SBA-15.

El material mesoestructurado SBA-15 es un material altamente ordenado, obtenido a partir de surfactantes no iónicos como directores de estructura, concretamente un copolímero tribloque poli(óxido de etileno)-bloque-poli(óxido de propileno)-bloque-poli(óxido de etileno) denominado pluronic (P123), en condiciones de reacción fuertemente ácidas. Esto hace que se produzca una doble capa de enlaces de hidrógeno entre el precursor silíceo protonado (I+), el contraanión (Cl-), los átomos de hidrógeno del catión hidronio y los átomos de oxígeno del surfactante. El mecanismo de formación se puede observar en la Figura 2.8.

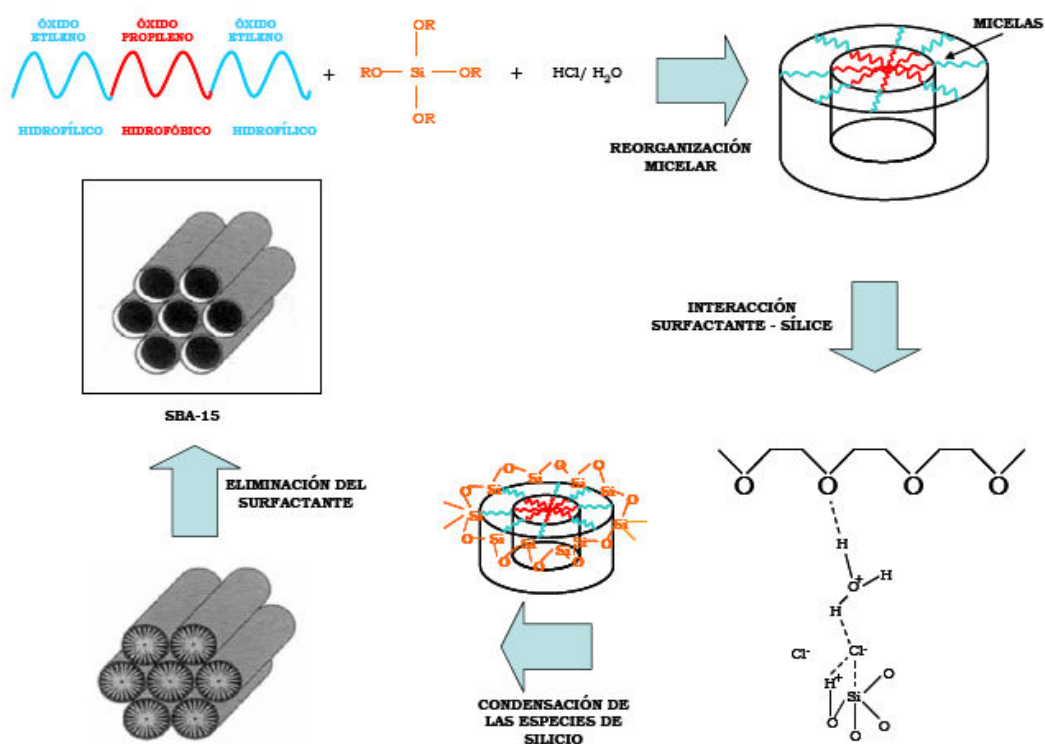


Figura 2.8. Representación del mecanismo de síntesis del material mesoestructurado SBA-15.

Tras someterse a calcinación para eliminar el surfactante, se obtiene un material con una estructura mesoporosa hexagonal, como se puede apreciar en la Figura 2.9, con grandes espaciados de 7,5 a 32 nm entre la familia de planos (1 0 0), es decir el espaciado d_{100} , tamaños de poro entre 4,6 y 30 nm, superficies específicas en torno a los $700 \text{ m}^2/\text{g}$, volúmenes de poro de hasta $2,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ y espesores de la pared de sílice de entre 3,1 y 6,4 nm.

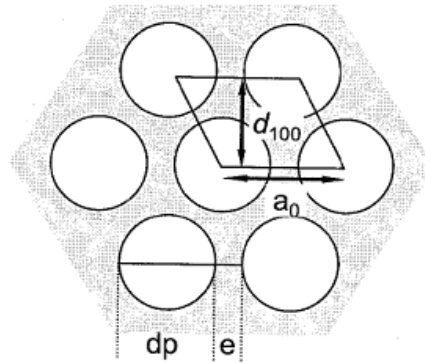


Figura 2.9. Estructura hexagonal del material SBA-15 en la orientación $[1\ 0\ 0]$, donde d_p es el diámetro de poro y e es el espesor de pared.

Como se observa, la estructura del material SBA-15 es equivalente en simetría a la de la MCM-41. Sin embargo, el material SBA-15 presenta espesores de pared mayores derivados del empleo de agentes directores de la estructura no iónicos, por lo que ofrece mayor estabilidad térmica e hidrotérmica, característica muy interesante para el uso de este material en adsorción. Además, la eliminación del surfactante para crear la estructura porosa es más fácil en el caso de la SBA-15 comparado con los materiales tipo M41S, debido a que estos últimos se sintetizan a partir de surfactantes iónicos, por lo que las interacciones entre las moléculas de surfactante y las del precursor inorgánico son mucho más fuertes, lo que hace más difícil la eliminación de dicho surfactante.

Por otro lado, la estructura del material SBA-15 presenta microporos que interconectan los mesoporos. La formación de estos microporos se debe al carácter hidrofílico de las cadenas de los grupos óxido de etileno, que quedan atrapadas entre las paredes silíceas en el proceso de condensación de las especies de sílice. En la posterior eliminación del surfactante generan una microporosidad adicional en las paredes del material, como se puede observar en la Figura 2.10 [23].

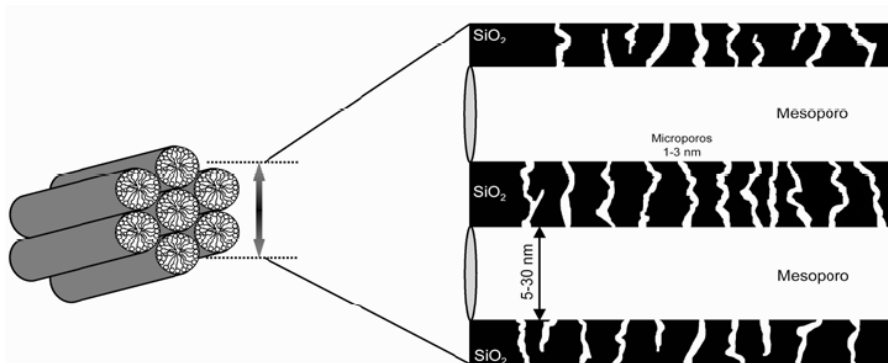


Figura 2.10. Representación de los canales micro y mesoporosos que conforman el material SBA-15.

2.3.2. MATERIAL MESOESTRUCTURADO HMS

Dentro del grupo de los materiales mesoporosos sintetizados vía surfactantes no iónicos, en 1995 aparecían las estructuras silíceas mesoporosas HMS [24]. Estos materiales se caracterizan por presentar bajos grados de ordenamiento a nivel de los mesoporos, por lo que se les atribuye una geometría hexagonal desordenada de “agujero de gusano”.

La síntesis de este tipo de materiales se lleva a cabo a partir de moléculas de surfactante neutras, como son las alquilaminas primarias, y un precursor silíceo no ionizado, que se agregan con una cierta tortuosidad. Esto es debido a que los puentes de hidrógeno que se producen entre los grupos silanol del precursor y los pares de electrones no apareados de los grupos amino del surfactante, interfieren en la disposición inicial del complejo surfactante-precursor, y facilitan la agrupación en forma de micelas tipo “gusano”. La posterior hidrólisis y condensación de los grupos silanol sobre las micelas, dan lugar a un cierto grado de empaquetamiento hexagonal [25].

Debido a la ausencia de interacciones electrostáticas en la formación de este tipo de materiales, el surfactante puede ser eliminado con gran facilidad sin dañar la estructura del material (incluso de forma más sencilla que en el caso de la SBA-15 donde las interacciones son algo más fuertes), pudiendo además recuperar y reciclar el surfactante mediante extracción con disolventes orgánicos. Incluso se ha propuesto la extracción del surfactante mediante agua acidificada [26], con las ventajas que supondría respecto a disminución de costes.

Este tipo de materiales presentan características parecidas a los materiales tipo MCM-41 como pueden ser superficies específicas similares ($1000-1200 \text{ m}^2/\text{g}$) y diámetros de poro parecidos (1,6 a 3,1 nm). Sin embargo, debido al mecanismo de síntesis de los materiales HMS, presentan mayores espesores de pared comparados con los materiales MCM-41 (1,7-3,0 nm en los materiales tipo HMS mientras que en los materiales tipo MCM-41 es de 1,2-1,5 nm). Esto hace que su comportamiento térmico e hidrotérmico se vea mejorado.

2.4. INCORPORACIÓN DE GRUPOS ORGÁNICOS EN MATERIALES MESOESTRUCTURADOS

Los materiales mesoestructurados presentan diversas características como elevada porosidad, ordenamiento mesoscópico y gran estabilidad térmica, hidrotérmica y mecánica. Sin embargo no presentan especies activas para poder ser usados en aplicaciones como catálisis o adsorción. Por este motivo es necesaria la incorporación de funciones orgánicas concretas que modifiquen las propiedades fisicoquímicas del material silíceo y les proporcionen la actividad necesaria en la aplicación final.

Existen diferentes métodos para la incorporación de las funciones orgánicas en la superficie de estos materiales, entre los que destacan el anclaje, la co-condensación y la impregnación.

El **anclaje** se basa en modificar las paredes del material con moléculas precursoras de grupos funcionales orgánicos, mediante enlaces covalentes entre estos y los grupos silanol (Si-OH) de las paredes de los canales. El método de anclaje más común es mediante silación. En la Figura 2.11 se puede apreciar el proceso de anclaje de organosilanos en un soporte mesoporoso. La estructura original del soporte mesoporoso generalmente se conserva tras el anclaje. Un factor importante es mantener una gran cantidad de grupos silanol en la superficie de los poros si se desea una buena incorporación del grupo orgánico.

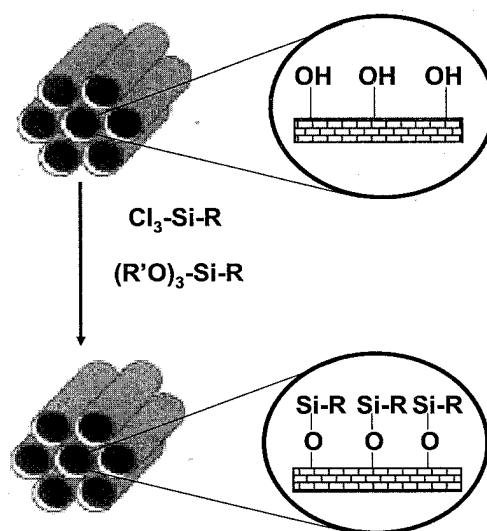


Figura 2.11. Anclaje de compuestos organosilanos sobre un material silíceo mesoporoso puro.

La **co-condensación** se basa en la condensación conjunta de las especies precursoras orgánicas y los precursores silíceos. Es decir, se produce la síntesis directa de un material mesoporoso con grupos orgánicos en la superficie de los canales mesoporosos. La principal ventaja de este método es que no se necesitan tratamientos posteriores y que la distribución de los grupos orgánicos incorporados es más homogénea a lo largo de la superficie de los poros. La Figura 2.12 mostrada a continuación, esquematiza el procedimiento de la co-condensación.

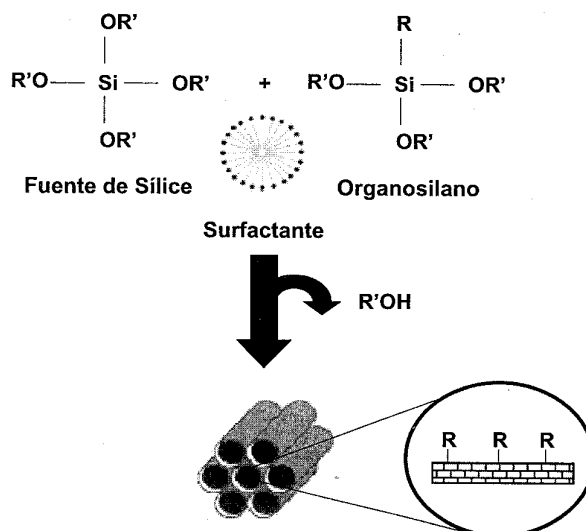


Figura 2.12. Funcionalización orgánica mediante co-condensación.

Finalmente, existe otro método denominado **impregnación**, en el cual se depositan las especies orgánicas en las paredes de los poros, mediante interacciones físicas y no mediante enlaces químicos como en los métodos anteriores. Este método se puede realizar de dos maneras diferentes: impregnación a humedad incipiente, donde se introduce un volumen de especies orgánicas igual al volumen de los poros, e impregnación con exceso de disolución, donde el volumen de la disolución de la especie orgánica es mayor al volumen de los poros.

2.5. MATERIALES MESOESTRUCTURADOS FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS AMINO PARA LA CAPTURA DE CO₂

La síntesis de adsorbentes basados en la inmovilización de grupos amino sobre materiales mesoestructurados, permite combinar las excelentes propiedades para capturar CO₂ de los grupos funcionales, la porosidad de estos materiales para dispersar los grupos amino en su interior, y la estabilidad térmica y fácil regeneración de los adsorbentes.

Como se ha comentado anteriormente, uno de los métodos más usados para la captura de CO₂ de una mezcla de gases es mediante la absorción en disoluciones acuosas de alcanolaminas, como la metanolamina (MEA) o dietanolaminas (DEA). Sin embargo, este método tiene grandes problemas asociados como la elevada corrosión de las disoluciones usadas, las pérdidas por vaporización debido a la elevada volatilidad de las alcanolaminas y la gran cantidad de energía necesaria para la regeneración de los adsorbentes.

La preparación de materiales adsorbentes mediante inmovilización de grupos amino sobre materiales mesoestructurados supone una alternativa importante al método anterior, ya que permite combinar las excelentes propiedades para capturar CO_2 de los grupos amino, y sin embargo, eliminaría los inconvenientes de la absorción, principalmente el asociado a la energía de regeneración, mucho menor en los sólidos adsorbentes.

Se han realizado muchos estudios en la funcionalización de diferentes soportes porosos con diferentes moléculas tales como el 3-aminopropiltrimetoxisilano (AP) o el N-[3-(trimetoxisilil) propil] etilendiamino (ED) [27-29] obteniendo buenas capacidades para la adsorción de CO_2 . Uno de los últimos agentes de funcionalización usados es el N-[3-(trimetoxisilil) propil] dietilentriamino (DT), que presenta muy buenas características para la captura de CO_2 debido a que contiene tres átomos de nitrógeno por molécula, y a que presenta en su estructura un grupo amino primario y dos secundarios.

El grupo de investigación de Chushan Song ha publicado una serie de trabajos en los que desarrollan un material denominado MCM-41-PEI basado en la utilización de un soporte tipo MCM-41 en el que incorporan en su estructura porosa un polímero altamente ramificado, denominado PEI (polietilenimina), que presenta numerosos grupos amino, y por tanto numerosos centros para la captura de CO_2 [30]. Este compuesto ha sido impregnado en una matriz polimérica de polimetilmetacrilato [31], y se ha usado con gran éxito en cohetes espaciales para la adsorción del CO_2 del aire.

Análogamente al proceso en fase líquida, los centros activos para la quimisorción del CO_2 son los grupos funcionales amino. El mecanismo de adsorción parece involucrar la formación de carbamatos superficiales. En condiciones anhidridas, un mol de CO_2 reacciona con dos moles de grupos amino [32]. Este enlace puede ser intermolecular, donde el CO_2 interacciona con dos grupos amino enlazados a la superficie del sólido, o puede ser intramolecular, donde el CO_2 reacciona con 2 grupos amino que se encuentran en la misma molécula, como puede ser el caso de algunas diaminas [33]. En la Figura 2.13 se puede observar la representación de dicho mecanismo.

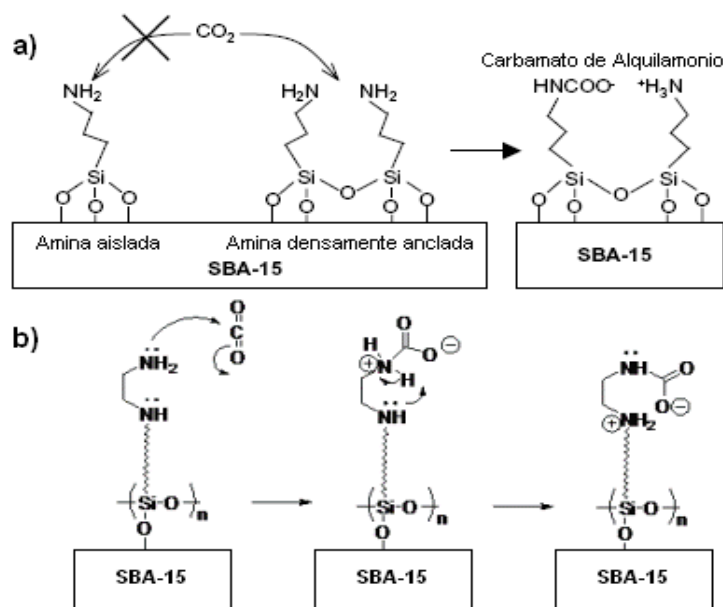


Figura 2.13. a) Formación de carbamato intermolecular entre el CO₂ y grupos propilamino, b) formación de carbamato intramolecular entre el CO₂ y grupos etilendiamina [32,28].

Cuando la adsorción de CO₂ se realiza en presencia de agua, no es necesaria la presencia de dos moles de grupos amino por cada mol de CO₂ para llevar a cabo la formación del carbamato, ya que el agua acepta los protones cedidos, transcurriendo la reacción mediante bicarbonatos en vez de carbamatos. Por consiguiente, se necesita solo un mol de grupos funcionales amino por cada mol de CO₂, por lo que la capacidad de adsorción será mayor. En la Figura 2.14 se esquematiza el mecanismo comentado.

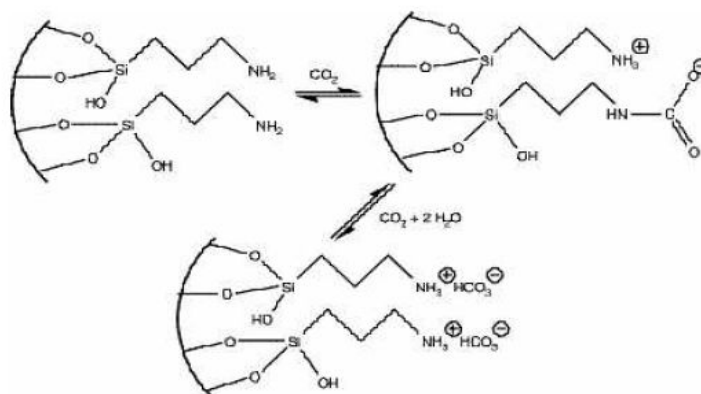


Figura 2.14. Formación del bicarbonato por interacción entre el CO₂ y los grupos propilamino anclados en el soporte en presencia de agua [32].

La capacidad de adsorción de un adsorbente está fuertemente influenciada por las características texturales del soporte. Si la corriente de gas donde se desea recuperar el CO₂ no contiene agua, una característica muy relevante es la densidad de grupos amino superficiales [34], ya que como se puede apreciar en la Figura 2.13 los grupos amino aislados parecen no ser efectivos para formar el carbamato [32]. Por lo tanto es muy importante disponer de materiales con elevada superficie específica y al mismo tiempo elevada concentración de grupos silanol superficiales. Otra característica importante es el diámetro de poro, ya que soportes con tamaños de poros elevados favorecen la difusión del CO₂ hacia los puntos de reacción.

Aunque la funcionalización de materiales mesoestructurados silíceos con grupos amino, ha sido propuesta en la bibliografía, queda mucho por saber, tanto en lo relacionado con el tipo de soporte ha emplear como en el tipo de moléculas a incorporar.

3. OBJETIVOS

Los procesos de absorción química de CO_2 constituyen el método más utilizado industrialmente para la separación de CO_2 en un flujo de gases, pero presentan una serie de inconvenientes entre los que cabe destacar la necesidad de gran cantidad de energía para regenerar la solución del líquido absorbente y la aparición de procesos de corrosión en los equipos empleados. Una de las principales alternativas a este proceso es la utilización de sólidos adsorbentes.

El objetivo global del presente trabajo es la preparación de materiales silíceos mesoporosos funcionalizados con grupos amino que sean capaces de adsorber selectivamente CO_2 .

En primer lugar sintetizarán y caracterizarán materiales mesoestructurados tipo HMS y SBA-15, para determinar los parámetros texturales y estructurales. Además, también se obtendrán las propiedades del soporte comercial gel de sílice.

Una vez preparados los soportes silíceos, se funcionalizarán mediante anclaje químico con la molécula N-[3-(trimetoxisilil) propil] dietilentriamino (DT). Posteriormente se caracterizarán para determinar la correcta incorporación de dicho compuesto aminosilano y sus propiedades físico-químicas, y finalmente se someterán a ensayos de adsorción de CO_2 , para poder evaluar sus capacidades de adsorción.

En la segunda parte de la investigación, el principal objetivo es estudiar la incorporación de diferentes tipos de moléculas orgánicas aminadas en el soporte tipo SBA-15 mediante el método de impregnación. En este caso se analizará la influencia de parámetros como el tipo de grupo amino o la estructura de la molécula en la capacidad de adsorción de CO_2 por parte de los materiales sintetizados.

En la última parte de la investigación se obtendrán diferentes soportes silíceos mesoporosos impregnados con un polímero orgánico con alto contenido en grupos amino como la polietilenimina (PEI), analizando sus propiedades físico-químicas. Se evaluará la capacidad de adsorción de CO_2 .

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. REACTIVOS EMPLEADOS

Los productos químicos comerciales que se han usado para llevar a cabo el presente trabajo son los siguientes:

LÍQUIDOS

- **Ácido clorhídrico (HCl)**. Disolución acuosa 35% (SCHARLAU).
- **Agua desionizada (Milli-Q)**.
- **N-[3-(trimetoxisilil) propil] dietilentriamino (DT)**. (ALDRICH).
- **Dodecilamina**. $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-NH}_2 > 99,5\%$ (FLUKA).
- **Etol (EtOH)**. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} \geq 96\%$ v/v (PANREAC).
- **Etilendiamina (EN)**. $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 > 99,5\%$ (FLUKA).
- **Hexametenimina (HI)**. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} > 97\%$ (ALDRICH).
- **Metanol (MeOH)**. $\text{CH}_3\text{-OH} \geq 99,9\%$ (SCHARLAU).
- **Monoetanolamina (MEA)**. $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} > 99,9\%$ (SCHARLAU).
- **Polietilenimina (bajo peso molecular) (PEI (L))**. (ALDRICH)
- **Polietilenimina (alto peso molecular) (PEI (H))**. (ALDRICH)
- **Tetraetilortosilicato (TEOS)**. $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$. 98% (ALDRICH).
- **Tolueno**. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3 \geq 99,8\%$. (SCHARLAU).

SÓLIDOS

- **2-amino-4-hidroxi-6-metilpirimidina (PD)** > 98 % (ALDRICH)
- **1,6-Diaminohexano (DH)**. $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-NH}_2 > 98\%$ (ALDRICH)
- **Isopropóxido de aluminio (IPA)**. $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$. 98%, (ALDRICH).
- **Piperazina anhídrida (PZ)**. > 99% (FLUKA)
- **Poli(etilenglicol)-block-poli(propilenglicol)-block-poli(etilenglicol)**, Pluronic P-123. $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$, $M \approx 5800$ (ALDRICH).
- **Sílice Gel 60 F₂₅₄**. (MERK).

4.2. SÍNTESIS DE SOPORTES

En primer lugar se llevó a cabo la preparación de diferentes soportes silíceos empleados en este trabajo: SBA-15, Al-SBA-15 con relaciones molares Si/Al de 10, 30 y 60 y HMS. Otro soporte empleado ha sido el gel de sílice comercial, por lo que no es necesaria la síntesis de este material.

4.2.1. SÍNTESIS DEL MATERIAL MESOESTRUCTURADO SBA-15

La síntesis del material silíceo mesoestructurado SBA-15 se ha llevado a cabo a gran escala. En primer lugar se disuelven 72 g de Pluronic 123 en 2,72 Kg de HCl 1,9 M a temperatura ambiente. Este proceso se lleva a cabo en un reactor agitado. En la Figura 4.1 se puede observar el reactor usado en el proceso de síntesis.



Figura 4.1. Reactor agitado con encamisado externo de etilenglicol para la síntesis del material SBA-15.

Tras un tiempo de 1-3 horas con agitación moderada, cuando la disolución del Pluronic 123 es completa, se aumenta la temperatura de la disolución hasta 40°C. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se aumenta la agitación notablemente, y se adicionan 155,8 g de tetraetilortosilicato (TEOS), tras lo cual se mantiene la mezcla a temperatura constante de 40°C y agitación vigorosa durante 20 horas, con objeto de que se produzca la hidrólisis del TEOS y la condensación y polimerización de éste sobre las micelas de surfactante.

Tras este tiempo, la disolución resultante se somete a un envejecimiento hidrotérmico a 110 °C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo se procede al filtrado a vacío de la mezcla, para separar el sólido de la disolución que le rodea, y se deja secar al aire durante dos noches. Finalmente, para poder obtener la estructura porosa característica de este material es necesaria la eliminación del surfactante

ocluido mediante la calcinación del sólido en una mufla con una rampa de calefacción de 1,8 °C/min hasta alcanzar 550 °C y se mantiene esta temperatura durante 5 horas.

4.2.2. SÍNTESIS DEL MATERIAL MESOESTRUCTURADO Al-SBA-15

La síntesis de este material es muy similar al procedimiento empleado para producir SBA-15, ya que la única diferencia es que en el material Al-SBA-15 existen átomos de aluminio incorporados en la estructura del sólido; por lo tanto es necesario la adicción de un compuesto precursor del aluminio, que se hidrolice en la disolución y condense sobre la superficie del surfactante junto con el precursor silíceo.

En este caso, la síntesis de este material se lleva a cabo a pequeña escala. En primer lugar se disuelven 4 g de Pluronic 123 en 150 ml de HCl 1,5 M en un vaso de precipitados y se agita la mezcla durante 1-3 horas hasta la completa disolución del surfactante. Por otro lado se añaden en otro vaso de precipitados 8,6 g de tetraetilortosilicato (TEOS), 0,28 g de isopropóxido de aluminio (IPA) y 10 ml de HCl y se agita durante el mismo tiempo que dure la disolución del surfactante, para que se produzca la prehidrólisis de los precursores de silicio y aluminio.

La cantidad de precursor silíceo y precursor de aluminio depende de la proporción relativa entre los átomos de silicio y los de aluminio. En concreto, el procedimiento experimental explicado anteriormente es para una relación molar Si/Al de 30, pero también se han preparado soportes con relaciones molares Si/Al de 10 y 60.

4.2.3. SÍNTESIS DEL MATERIAL MESOPOROSO HMS

La preparación de este tipo de material implica el uso de un surfactante no iónico en medio neutro. El tipo de surfactante usado consiste en una alquilamina, siendo la más común la dodecilamina.

En general el procedimiento a seguir es disolver 0,27 moles de alquilamina, en 9,09 moles de etanol y 29,6 moles de agua en un vaso de precipitados y agitar la disolución resultante sin refrigeración ni calefacción alguna. Transcurridos 10-15 minutos, con la mezcla perfectamente homogénea, se aumenta la agitación y se añade 1 mol de tetraetilortosilicato (TEOS) de una sola vez. La mezcla se mantiene agitando durante 18 horas, tras las cuales se procede a la filtración a vacío para poder obtener el sólido formado.

Tras dejarlo secar a temperatura ambiente durante una noche, se procede a la eliminación del surfactante, para lo cual se han seguido dos métodos diferentes. El primer procedimiento consiste en calcinar el sólido obtenido con aire en una mufla con una rampa de calefacción de 1,8 °C/min hasta

alcanzar 550 °C, manteniendo esta temperatura durante 5 horas, para completar la eliminación del surfactante. El segundo procedimiento consiste en una extracción con disolvente, que se basa en ciclos de lavado con una disolución de etanol y secado en estufa. Se disuelve 1 g de sólido en 150 ml de etanol en un matraz de fondo redondo y se mantiene una hora agitando a reflujo. Tras una hora, se procede a filtrar a vacío la mezcla, recuperando el sólido parcialmente poroso, y se seca durante una a 90 °C. Tras este primer ciclo de extracción y secado, se procede al segundo ciclo de extracción.

En Tabla 4.1 se presenta un resumen de la nomenclatura usada de acuerdo a los diferentes soportes usados y el método de eliminación del surfactante empleado.

Tabla 4.1. Soportes silíceos y la nomenclatura utilizada en el presente trabajo.

<i>Nomenclatura</i>	<i>Soporte empleado</i>	<i>Eliminación Surfactante</i>
SBA-C	SBA-15	Calcinación
AlSBA-C (10)	AlSBA-15 (Si/Al = 10)	Calcinación
AlSBA-C (30)	AlSBA-15 (Si/Al = 30)	Calcinación
AlSBA-C (60)	AlSBA-15 (Si/Al = 60)	Calcinación
HMS-C	HMS	Calcinación
HMS-E	HMS	Extracción
GS	Gel de sílice	-

4.3. INCORPORACIÓN DE GRUPOS AMINO SOBRE SOPORTES MESOPOROSOS

Una vez preparados los soportes necesarios para el desarrollo de este trabajo, se procede a la incorporación de moléculas con grupos funcionales activos para la captura de CO₂, en concreto, moléculas con grupos amino. La incorporación de estos grupos orgánicos se ha realizado mediante diferentes técnicas como son la impregnación y el anclaje químico.

4.3.1. ANCLAJE QUÍMICO DE GRUPOS ORGÁNICOS AMINADOS

La funcionalización de materiales silíceos mediante anclaje consiste en una reacción química entre grupos silanol superficiales del sólido y un compuesto precursor del grupo orgánico a incorporar.

En este trabajo se ha usado como agente de anclaje el compuesto orgánico N-[3-(trimetoxisilil) propil] dietilentriamino (DT), donde los grupos metoxi de éste compuesto reaccionan con los grupos silanol de la superficie de los diferentes soportes silíceos. En la Figura 4.2 se puede observar un esquema de reacción.

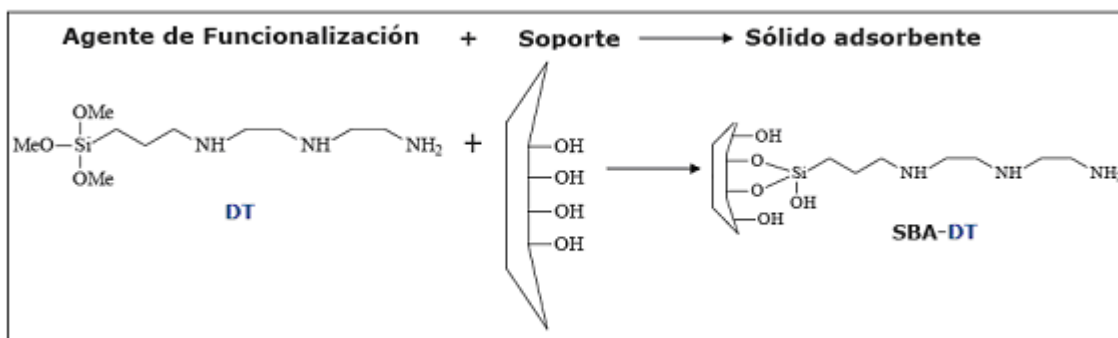


Figura 4.2. Esquema de la funcionalización de soportes silíceos con grupos amino.

Para llevar a cabo el anclaje del compuesto DT sobre los diferentes soportes estudiados es necesario dispersar 1 g del soporte elegido en 250 mL de tolueno, en un matraz de fondo redondo. Se añade el agente de funcionalización, que en nuestro caso será siempre el mencionado N-[3-(trimetoxisilil) propil] dietilentriamino (DT).

Con objeto de realizar un anclaje lo más eficaz posible, la cantidad de agente de funcionalización adicionada se calcula suponiendo un valor de seis grupos hidroxilo por nm^2 de superficie del soporte ($6 \text{ OH}/\text{nm}^2$). En este caso, se necesitaron 1,830 g de DT por gramo de soporte adicionado. Tras adicionar el agente de funcionalización se mantiene 24 horas la disolución con calefacción constante y reflujo para evitar la evaporación del disolvente. Transcurrido el tiempo indicado, se procede a la filtración a vacío, realizando varios lavados del sólido con tolueno, y se deja secar el material a temperatura ambiente. En la Tabla 4.2 se resumen los adsorbentes sintetizados y su nomenclatura correspondiente.

Tabla 4.2. Nomenclatura usada para en la funcionalizados mediante anclaje.

<i>Nomenclatura</i>
SBA-C/DT
AI SBA-C (10)/DT
AI SBA-C (30)/DT
AI SBA-C (60)/DT
HMS-C/DT
HMS-E/DT
GS/DT

4.3.2. IMPREGNACIÓN CON GRUPOS ORGÁNICOS AMINADOS

La impregnación se basa en la incorporación de grupos orgánicos aminados sobre la superficie de un soporte sin que exista reacción química entre el compuesto orgánico y el soporte.

En el presente proyecto se llevó a cabo la impregnación en exceso de disolvente. El procedimiento a seguir se basó en añadir en un vaso de precipitados el disolvente elegido, que en nuestro caso será metanol y añadir el compuesto orgánico activo en la adsorción de CO₂, manteniendo la mezcla en agitación durante 10-15 minutos para conseguir una disolución homogénea. A continuación se añade progresivamente la cantidad necesaria del soporte seleccionado.

Dependiendo del grado de saturación del soporte que se quiera obtener, la proporción entre el sólido mesoporoso elegido y el compuesto a incorporar varía. A su vez la cantidad añadida de disolvente depende de lo que se añada de soporte, ya que se ha empleado una relación de 8 g de disolvente por 1 g de soporte silíceo. En este estudio la impregnación se llevará a cabo teniendo en cuenta que se quiere incorporar un 30 % de los compuestos con grupos funcionales amino sobre SBA-15 para un peso final de 1,5 g. Por tanto se deben añadir 0,45 g de componente orgánico, 1,05 g de SBA-15 y 8,4 g de metanol.

Los compuestos orgánicos aminados elegidos han sido: hexametilénimina (HI), Piperazina (PZ), 2-amino-4-hidroxi-6-metilpirimidina (PD), 1,6-diaminohexano (DH) y etilendiamina (EN). Las estructuras químicas de estas moléculas se muestran en la Figura 4.3.

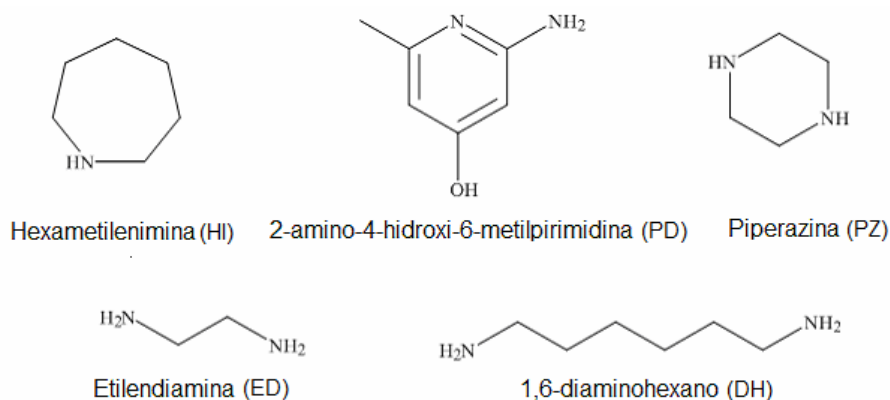


Figura 4.3. Estructura molecular de las moléculas usadas en impregnación (en disolución).

A continuación se adjunta la Tabla 4.3 donde se resumen los materiales preparados por este método.

Tabla 4.3. Muestras preparadas por impregnación.

<i>Nomenclatura</i>	<i>Agente funcionalización</i>
SBA-C/EN	EN
SBA-C/HI	HI
SBA-C/DH	DH
SBA-C/PD	PD
SBA-C/PZ	PZ

4.3.3. IMPREGNACIÓN CON POLIMEROS ORGÁNICOS: PEI

Se ha llevado a cabo la impregnación en disolución de polietilenimina (PEI), un polímero ramificado que contiene una gran cantidad de grupos amino en su estructura. En la Figura 4.4 puede observarse la estructura molecular simplificada de este polímero.

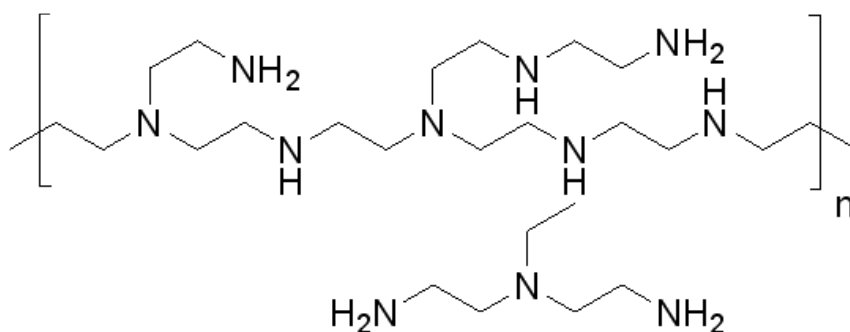


Figura 4.4. Estructura molecular de la Polietilenimina

Debido a la naturaleza polimérica del PEI existen diferentes tipos de polímero que se diferencian en el peso molecular promedio, comercializándose polietilenimina de bajo peso molecular (PEI (L)) y de alto peso molecular (PEI (H)).

Se llevará a cabo la incorporación de la polietilenimina en diferentes porcentajes, para observar el efecto de la cantidad introducida sobre la capacidad adsorción de CO₂, y sobre diferentes soportes para analizar la influencia de éstos. Concretamente se llevará a cabo la incorporación de un 10, 30, 50 y 70 % de PEI (L) sobre los soportes síliceos SBA-15, HMS y gel de sílice. Además se llevará a cabo la incorporación de PEI (H) al 50%. En la Tabla 4.4 se muestran las cantidades añadidas de cada componente para la síntesis de este tipo de adsorbentes.

Tabla 4.4. Cantidades añadidas para llevar a cabo la impregnación en disolución de PEI.

<i>Porcentajes</i>	<i>Soporte (g)</i>	<i>PEI (g)</i>	<i>MeOH (g)</i>
10% PEI (L)	1,8	0,2	14,4
30% PEI (L)	1,4	0,6	11,2
50% PEI (L)	1,0	1,0	8,0
50% PEI (H)	1,0	1,0	8,0
70% PEI (L)	0,6	1,4	4,8

En la Tabla 4.5, se resumen los materiales preparados por esta técnica.

Tabla 4.5. Soportes empleados y cantidades de PEI añadidas.

<i>Nomenclatura</i>	<i>Agente funcionalización</i>
SBA-C/PEI(10)	PEI (L) (10%)
SBA-C/PEI(30)	PEI (L) (30%)
SBA-C/PEI(50)	PEI (L) (50%)
SBA-C/PEI(70)	PEI (L) (70%)
SBA-C/PEI(50)(H)	PEI (H) (50%)
GS/PEI(10)	PEI (L) (10%)
GS/PEI(30)	PEI (L) (30%)
GS/PEI(50)	PEI (L) (50%)
GS/PEI(70)	PEI (L) (70%)
HMS-C/PEI(10)	PEI (L) (10%)
HMS-C/PEI(30)	PEI (L) (30%)
HMS-C/PEI(50)	PEI (L) (50%)
HMS-C/PEI(70)	PEI (L) (70%)

4.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Los materiales usados en la realización del presente trabajo han sido analizados mediante las siguientes técnicas de caracterización.

4.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X se basa en el fenómeno físico producido al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina o al menos con un cierto ordenamiento. Este fenómeno físico consiste en la dispersión coherente del haz de rayos X

por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

Los análisis de difracción de rayos X se han llevado a cabo en un equipo Philips X'PERT MPD utilizando como radiación la línea $K\alpha$ del cobre ($\lambda = 1,54056$ nm)

Para observar la difracción se requiere que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de manera regular, formando planos con orientaciones específicas. Además, es necesaria una distancia similar entre los planos responsables de la difracción que constituyen una familia de planos. Así cada familia de planos con la misma orientación espacial da lugar a una señal de difracción según la Ley de Bragg:

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta$$

donde :

λ = longitud de onda de los rayos X

d = distancia interplanar en la dirección cristalográfica.

θ = ángulo de incidencia del haz

Debido a que todos los materiales usados en este proyecto son amorfos, la única característica que se puede observar es el ordenamiento a escala mesoscópica del material. El ángulo de incidencia del haz debe ser bajo, para poder observar distancias interplanares grandes. En el caso de observar algún ordenamiento mesoscópico se obtendría una cierta señal y por tanto un difractograma característico, que depende del ordenamiento y de la composición del material.

4.4.2. ANALISIS ELEMENTAL (CHNS)

La técnica del análisis químico elemental permite determinar el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre (C, H, N y S) presente en diferentes muestras de naturaleza orgánica e inorgánica, tanto sólidas como líquidas. En los materiales sintetizados en la presente investigación se ha empleado esta técnica para determinar la efectividad de la incorporación de los grupos amino.

Los análisis se realizaron en un analizador elemental CHNS modelo Vario EL III. Esta técnica se basa en la oxidación completa e instantánea de la muestra, que transforma todos los compuestos presentes en productos de combustión. Los gases resultantes de la combustión son transportados mediante un gas portador y después selectivamente separados en columnas específicas para luego ser desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

4.4.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO A 77 K.

Para determinar las propiedades texturales de los materiales, tales como la superficie específica del material, volumen y diámetro de poro se ha empleado la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno a temperatura constante de 77 K.

La adsorción de nitrógeno se llevó a cabo en un equipo *Micromeritics TRISTAR 3000*. Antes de llevar a cabo el análisis es necesario someter a las muestras a una desgasificación en dos etapas:

- 1ª Etapa: Rampa de calefacción de 20°C/min desde temperatura ambiente hasta 90°C. Calefacción a 90°C durante 30 minutos.
- 2ª Etapa: Rampa de calefacción de 20°C/min. desde 90°C hasta 150 °C. Calefacción durante 480 minutos.

Una vez desgasificadas las muestras se procedió a ponerlas en contacto con las cantidades necesarias de nitrógeno para cubrir todo el intervalo de presiones relativas hasta aproximarse a la saturación ($P/P_0 = 0,995$). Así se obtiene las denominadas isothermas de adsorción, a partir de las cuales se calcula directamente el volumen de poro. Según la I.U.P.A.C. existen 6 tipos de isothermas de adsorción según el tipo de material. Los materiales mesoporosos tipo SBA-15 presentan isothermas de tipo IV. En la Figura 4.5 aparecen los tipos de isothermas.

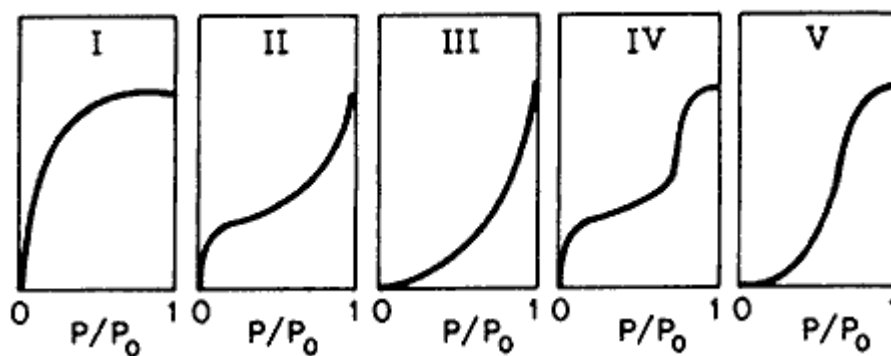


Figura 4.5. Tipos de isothermas de adsorción física.

El valor de la superficie específica se calculó siguiendo el método BET (Brunauer, Emmett y Teller). La ecuación BET se aplica en el intervalo de presiones parciales entre 0,05-0,150 [35].

El análisis matemático de las isothermas de adsorción/desorción permite determinar la distribución de tamaños de poro y el valor del tamaño de poro medio. Para ello se parte del concepto de condensación capilar y se aplican diferentes modelos matemáticos.

El cálculo del tamaño de poro se ha realizado empleando el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda) con la ecuación de Harkins y Jura para determinar el espesor de la capa de nitrógeno adsorbida.

4.4.4. ADSORCIÓN DE CO₂

Una de las características más importantes a determinar en la presente investigación es la cantidad adsorbida de CO₂ por las muestras sintetizadas, que se determina mediante un análisis de adsorción volumétrico. Se usará un equipo de adsorción volumétrica de alta presión modelo VTI Scientific Instruments HPVA-100 como el mostrado en la Figura 4.6.



Figura 4.6. Equipo de adsorción volumétrica modelo VTI Scientific Instruments HPVA-100.

El procedimiento para llevar a cabo el análisis consiste en introducir el CO₂ en un compartimento de volumen conocido a temperatura constante, y la muestra a analizar en otro compartimento, estando unidos ambos por una válvula cerrada. Cuando la presión en el compartimento del CO₂ se estabiliza, se abre la válvula, permitiendo que el gas se expanda a la cámara donde se encuentra la muestra. Parte del CO₂ comienza a ser adsorbido sobre la muestra y disminuye la presión del sistema. Cuando la presión entre ambos compartimentos alcanza un equilibrio, se calcula la diferencia entre ésta y la presión inicial en el compartimento del CO₂, siendo esta diferencia de presiones una medida de la cantidad de CO₂ adsorbida sobre la muestra. Mediante la ecuación de NIST se calcula el volumen de CO₂ adsorbido. Este proceso se repite para diferentes valores de presión.

Una vez finalizado el análisis, se representan los valores de volumen adsorbido de CO₂ por gramo de muestra y presión en el equilibrio para obtener una isoterma de adsorción. En el presente proyecto se hará referencia a valores de capacidad de adsorción cuyas unidades son masa CO₂ adsorbido por gramo de muestra, por lo que es necesario realizar la conversión mediante la ecuación de los gases ideales.

Las isotermas de adsorción de CO₂ se han realizado a una temperatura de 45 °C, desgasificando la muestra a 110 °C a vacío, durante 2 horas.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES SILÍCEOS MESOPOROSOS

En primer lugar se ha llevado a cabo la caracterización de los soportes silíceos usados en el presente trabajo, para obtener las propiedades texturales de los mismos, el ordenamiento mesoscópico en el caso de que exista y la capacidad de adsorción de CO₂ que presentan.

5.1.1. PROPIEDADES TEXTURALES Y ESTRUCTURALES

En la Figura 5.1 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y las distribuciones de tamaño de poro de los materiales tipo **SBA-15** y el material SBA-15 modificado con aluminio (**Al-SBA-15**) con proporciones molares Si/Al de 10, 30 y 60. En la Tabla 5.1 se resumen las propiedades texturales determinadas para los mismos.

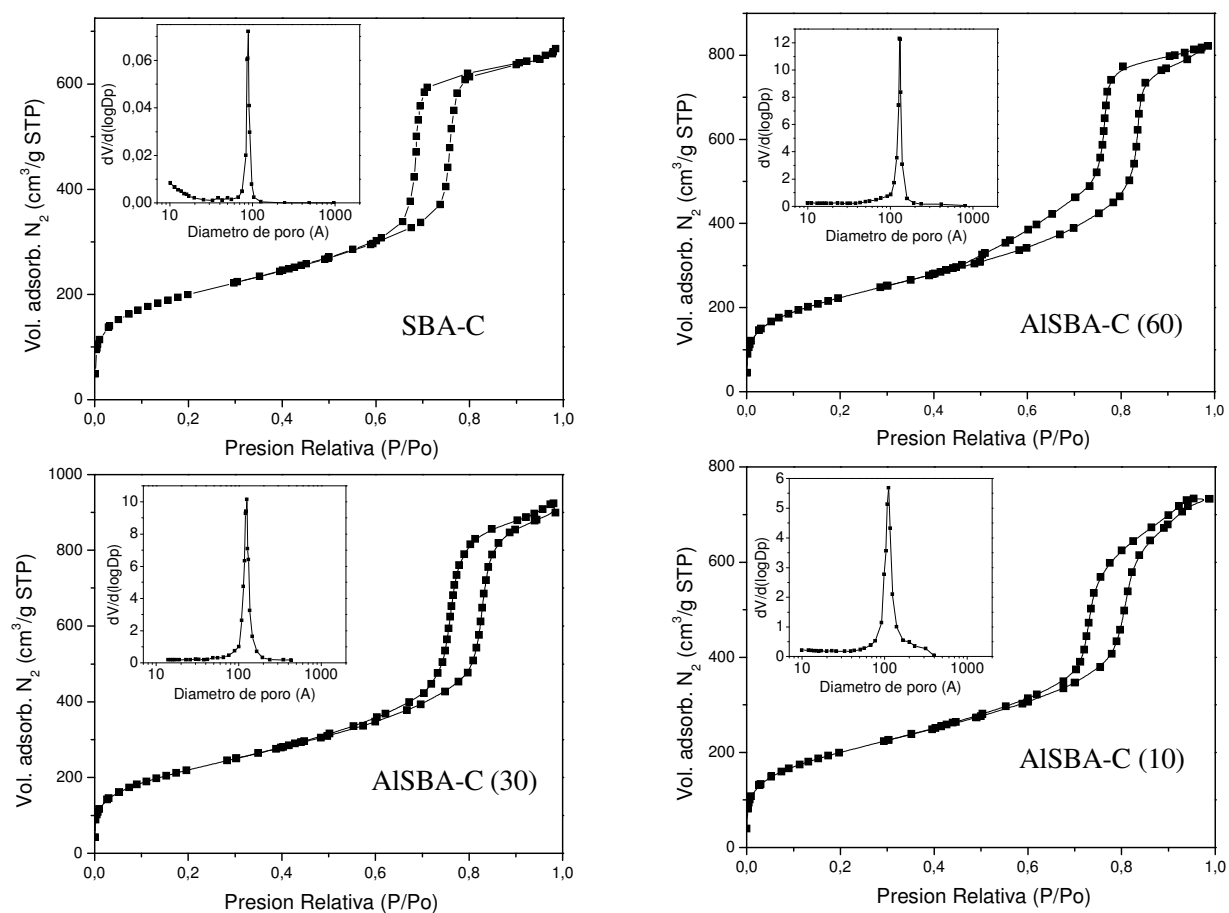


Figura 5.1. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y distribución de tamaño de poro de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 con diferentes contenidos en aluminio.

Se puede observar que las isothermas de los materiales presentados se corresponden con las isothermas tipo IV, típicas de los materiales mesoporosos (según la clasificación de la I.U.P.A.C) [36].

Este tipo de isothermas presentan una primera etapa donde se produce la adsorción en monocapa, seguido de la adsorción en multicapa y finalmente el colapso de las multicapas mediante condensación capilar, produciéndose el llenado súbito de los mesoporos. Esta última parte se corresponde con la mayor pendiente observada en la isoterma. Además en la mayoría de los materiales mesoporosos se produce un ciclo de histéresis asociado a las diferencias entre los mecanismos de llenado de los poros que se produce por condensación capilar, y el mecanismo de vaciado de los poros.

En el caso de los materiales tipo SBA-15 se observa además una pequeña pendiente a bajas presiones relativas que se corresponde con el llenado de la monocapa e indica la presencia de microporosidades en estos soportes.

La forma de la isoterma además proporciona gran cantidad de información relacionada con las propiedades texturales del material. La presión relativa a la que se produce el fenómeno de condensación capilar nos proporciona una idea del diámetro de poro de cada soporte, ya que a mayores diámetros de poro este proceso sucede a presiones relativas mayores. Por lo tanto, el material mesoestructurado SBA-15 que presenta el proceso de condensación capilar a una presión relativa de 0,7, tiene tamaños de poro menores que los materiales Al-SBA-15, los cuales presentan el fenómeno de condensación capilar a presiones parciales en torno a 0,8.

Por otra parte, la inclinación o pendiente de la zona de condensación capilar nos proporciona una idea de la homogeneidad en el tamaño de los poros del material. Valores elevados de dicha pendiente muestran que en los poros se produce el fenómeno de condensación capilar a la misma presión relativa, por lo que dichas porosidades tendrán tamaños muy similares. En cambio, menores inclinaciones se relacionan con que el proceso comentado se produce a presiones relativas diferentes, por lo que existe mayor heterogeneidad en el tamaño de poro. Por lo tanto, el material SBA-15 que presenta una elevada pendiente en dicha zona, tiene una distribución de tamaños de poro muy estrecha, y en cambio el material Al-SBA-15 (10) que presenta menor pendiente tiene una distribución de tamaño de poro más ancha.

Los soportes tipo Al-SBA-15 se diferencian de los SBA-15 por la introducción de átomos de aluminio en la red del material, y por lo tanto la formación de enlaces Si-O-Al. Estos enlaces son de mayor longitud que los enlaces Si-O-Si, lo que conlleva a la obtención diámetros y volúmenes de poro mayores [37].

En la Tabla 5.1 se muestra el área BET, el diámetro de poro medio y el volumen de poro obtenido en el análisis de las isothermas presentadas con anterioridad.

Tabla 5.1. Propiedades texturales de los soportes SBA-C y Al-SBA-C.

<i>Muestra</i>	<i>Área BET (m²/g)</i>	<i>Dp (Å)</i>	<i>Vp (cm³/g)</i>
SBA-C	720	88,9	1,02
Al-SBA-C (60)	813	129,0	1,25
Al-SBA-C (30)	803	126,0	1,39
Al-SBA-C (10)	727	112,0	1,13

Otra de las técnicas usadas para la caracterización de los materiales sintetizados es la difracción de rayos X a bajo ángulo, con la que se puede apreciar el grado de ordenamiento de las estructuras porosas del material. En la Figura 5.2 se presenta el difractograma del material SBA-15 y de los materiales SBA-15 modificados con aluminio.

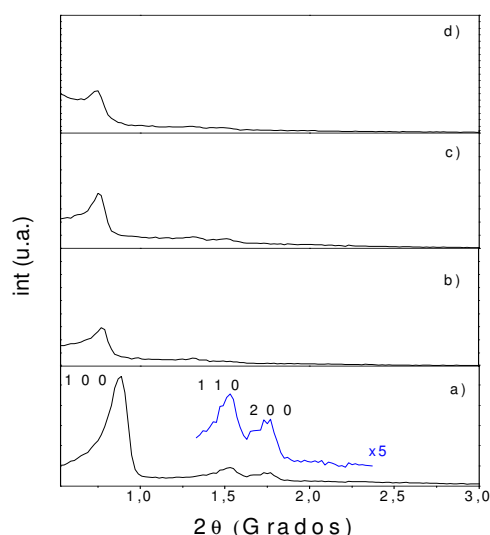


Figura 5.2. Análisis de DRX para los soportes: a) SBA-15 b) Al-SBA-15 (60); c) Al-SBA-C (30); d) Al-SBA-C (10).

En este difractograma se puede apreciar la existencia de un pico de mayor intensidad y otros dos picos menos intensos. El pico más intenso aparece a un ángulo de $0,8^\circ$, mientras que los otros dos picos aparecen a $1,4$ y $1,7^\circ$. Estas reflexiones están asociadas a las familias de planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) respectivamente. La presencia de estos picos y su intensidad relativa indica la existencia de una estructura hexagonal plana, y un alto grado de ordenamiento mesoscópico, característico del material SBA-15 [22].

Como se puede apreciar en la Figura 5.2, los materiales Al-SBA-15 presentan los mismos picos de difracción que el material SBA-15, aunque el ángulo donde aparecen dichos picos es ligeramente diferente, debido a la diferencia en la longitud del enlace Si-O-Al.

Seguidamente se presentan en la Figura 5.3 las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas para el material tipo **HMS** sin ser sometido a ningún tipo de tratamiento para la eliminación del surfactante (HMS), tratado mediante calcinación (HMS-C) y mediante extracción con etanol caliente (HMS-E). Los parámetros texturales obtenidos a partir de dichas isotermas se muestran en la Tabla 5.2.

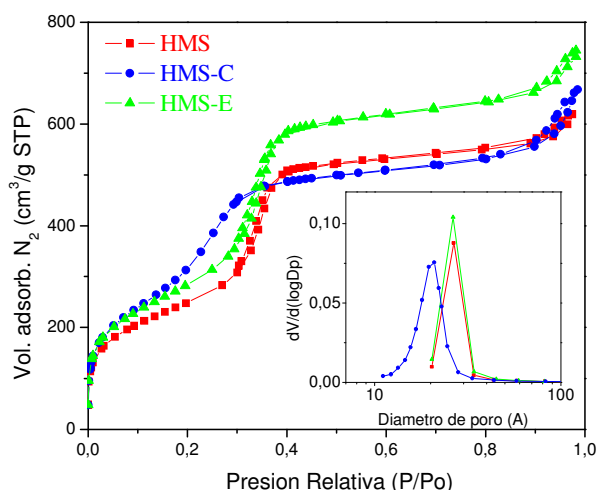


Figura 5.3. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y distribución de tamaño de poro de los soportes tipo HMS.

Las isotermas presentadas se corresponden con las isotermas típicas para materiales mesoporosos, pero sin embargo se pueden observar diferencias muy significativas si se comparan con las isotermas de los materiales tipo SBA-15.

La diferencia más notoria es que el llenado de los mesoporos se produce a presiones relativas mucho menores, por lo que el tamaño de los poros es inferior que en el caso de la SBA-15. Por este motivo, en estos materiales no se observa una diferencia significativa entre el camino de adsorción y desorción, ya que el diámetro de poro no es lo suficientemente grande para poder apreciar el fenómeno de histéresis.

Por otra parte, a partir de las isotermas de adsorción presentadas se puede realizar una comparación entre los métodos de extracción del surfactante.

El material HMS-C, en el que el surfactante se ha eliminado mediante tratamiento térmico, presenta una isoterma de adsorción ligeramente diferente al resto de las muestras. Además, también se

aprecia un volumen de poro y diámetro de poro ligeramente menor. Este hecho se debe a que cuando se realiza la calcinación, a partir de una determinada temperatura se produce la contracción de la estructura porosa [38], disminuyendo ambas propiedades. Sin embargo, se suele calcinar a 550 °C para asegurarse de la completa eliminación de los residuos carbonosos que pueden taponar grupos hidroxilos superficiales.

Por otra parte, si se observan las isoterma de adsorción mostradas en la Figura 5.3 existe una gran similitud entre la isoterma del material HMS extraído con etanol caliente (HMS-E) y el material HMS con el surfactante ocluido (HMS), siendo la única diferencia entre ambos la mayor porosidad del material HMS-E debido a la casi completa extracción del surfactante. Sin embargo, en la distribución de tamaños de poro puede verse que ambos materiales presentan diámetros de poro similares. En la Tabla 5.2 se resumen los valores texturales de éstos materiales

Tabla 5.2. Propiedades texturales de los soporte HMS, HMS-C y HMS-E.

<i>Muestra</i>	<i>Área BET (m²/g)</i>	<i>Dp (Å)</i>	<i>Vp (cm³/g)</i>
HMS	912	26,6	0,93
HMS-C	1181	20,9	0,96
HMS-E	1045	26,4	1,10

En la Figura 5.4 aparecen los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras del material HMS sin ser sometido a ningún tipo de tratamiento para la eliminación del surfactante (HMS), tratado mediante calcinación (HMS-C) y mediante extracción con etanol caliente (HMS-E).

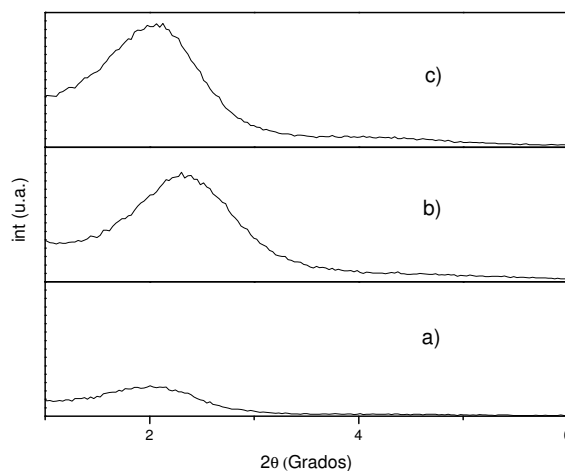


Figura 5.4. Análisis de DRX para los materiales: a) HMS; b) HMS-C; c) HMS-E

En los tres difractogramas se observa una única reflexión correspondiente al plano (1 0 0) que indica un bajo ordenamiento de los mesoporos del material. Por este motivo estos materiales son descritos como materiales con geometría hexagonal desordenada de “agujero de gusano”. La mejora de la superficie específica de éstos materiales con respecto a otros tales como el SBA-15 o el MCM-41, es debido a este mayor desorden en el empaquetamiento de los canales mesoporosos [25].

Si se comparan cada uno de los difractogramas presentados, se observa que en la muestra HMS, debido a la no extracción del surfactante de los canales porosos, la señal obtenida es muy débil. En cambio, en la muestra HMS-E, el ángulo al que se produce la reflexión de las familias de planos (1 0 0) es el mismo que en la muestra HMS, lo que implica que la estructura interna del material no ha cambiado. Sin embargo la intensidad de la reflexión es mucho mayor como consecuencia de la mayor porosidad de este soporte.

En cambio el material HMS-C, presenta una intensidad en la reflexión de las familias de planos (1 0 0) elevada, que se corresponde con la elevada porosidad del material y el ligero ordenamiento mesoscópico, pero sin embargo el ángulo al que se produce la reflexión es mayor para la HMS-C que en los casos anteriores, lo que implica un cambio en la estructura del material debido al tratamiento térmico al que ha sido sometido.

Por lo tanto, tras la exposición de los resultados de la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno y de la difracción de rayos X para el material HMS, se puede concluir que el tratamiento de extracción con etanol caliente para la eliminación del surfactante es menos agresivo que la calcinación térmica, ya que con la primera técnica la estructura porosa del material se mantiene intacta, mientras que con la calcinación se produce una contracción de la red, y por lo tanto un cierto deterioro del empaquetamiento mesoporoso. Sin embargo, en la extracción con etanol caliente existe una cierta proporción de surfactante no extraído dentro de la estructura porosa del material, el cual podría impedir el posterior anclaje del agente de funcionalización.

Por último se presenta el material comercial Gel de sílice (GS), mostrando en la Figura 5.5 la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de éste material, y en la Tabla 5.3 las propiedades obtenidas a partir de dicha isoterma.

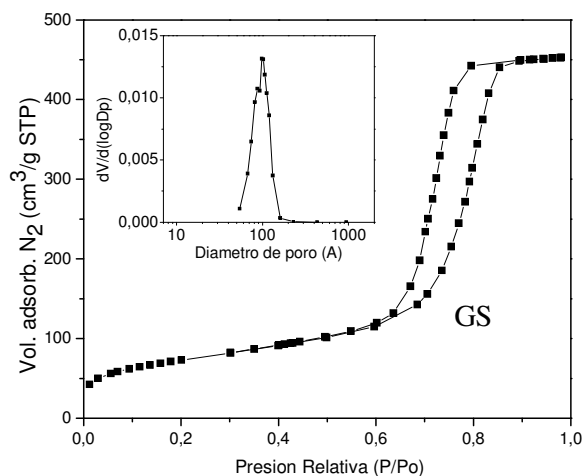


Figura 5.5. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y distribución de tamaño de poro del soporte Gel de sílice (GS).

Al igual que todos los materiales presentados con anterioridad, la isoterma mostrada se corresponde con una isoterma tipo IV, típica de los materiales mesoporosos. Esta isoterma es ciertamente muy parecida a la obtenida con el material SBA-15, ya que se puede observar cómo el llenado de los mesoporos por condensación capilar se produce a una presión cercana a 0,7, al igual que la SBA-15, por lo que ambos materiales presentan un diámetro de poro similar. Debido a este elevado diámetro se puede apreciar la diferencia entre las ramas de la adsorción y desorción de nitrógeno (ciclo de histéresis). La diferencia es que la distribución del tamaño de poro en este material es más ancha que en los anteriores. Las propiedades texturales del soporte GS aparecen en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Propiedades texturales del soporte GS.

<i>Muestra</i>	<i>Área BET (m²/g)</i>	<i>Dp (Å)</i>	<i>Vp (cm³/g)</i>
GS	263	98,4	0,70

5.1.2. ADSORCIÓN DE CO₂

Se han obtenido las isotermas de adsorción de CO₂ a una temperatura de 45°C y en un intervalo de presiones entre 0,5 y 6 atmósferas. A modo de ejemplo se muestran las isotermas obtenidas para las muestras SBA-C, HMS-C y GS en la Figura 5.6.

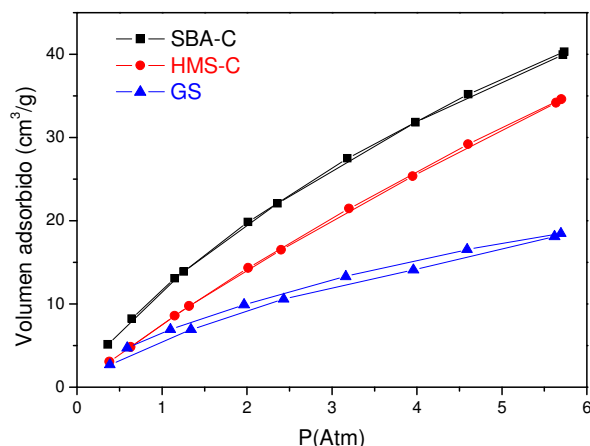


Figura 5.6. Isoterma de adsorción de CO₂ realizada a 45°C de los materiales SBA-C y HMS-C.

Se puede apreciar cómo la adsorción de CO₂ para ambos materiales se ve favorecida al aumentar la presión. Esto se debe a que la adsorción del dióxido de carbono sobre los diferentes soportes empleados es de tipo física, debido a que la interacción producida entre las moléculas de adsorbato y de adsorbente está mediada por fuerzas de Van der Waals. Este tipo de fuerzas son relativamente más débiles que los enlaces químicos, por lo que la estructura electrónica de las moléculas implicadas no se ve afectada. La fisisorción se ve fuertemente promovida por el incremento en la presión, ya que el mayor empaquetamiento del adsorbato permite una mayor adsorción.

La fisisorción es un fenómeno general que ocurre en cualquier sistema sólido/fluido, y por lo tanto todos los soportes estudiados presentaran una cierta capacidad de fisisorción de CO₂, dependiendo, dicho valor en gran parte de las propiedades texturales y en concreto de la porosidad del material.

A continuación se muestra en la Tabla 5.4 los resultados obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de CO₂ para todos los soportes estudiados, tomando como valores de referencia para poder realizar una comparación de los resultados obtenidos para cada soporte, las capacidades de adsorción a una presión de 1 y 4,5 atmósferas.

Tabla 5.4. Capacidades de adsorción de los soportes empleados.

<i>Muestra</i>	<i>mg CO₂/ g ads</i>	
	<i>1 atm</i>	<i>4,5 atm</i>
SBA-C	20,3	61,1
AlSBA-C (10)	21,3	57,4
AlSBA-C (30)	19,4	56,3
AlSBA-C (60)	19,4	57,9
HMS-C	13,4	50,6
HMS-E	15,7	53,7
GS	9,6	27,2

Las capacidades de adsorción de los soportes SBA-C y Al-SBA-C a bajas presiones son muy similares entre ellos, y a la vez superiores a las capacidades de adsorción del resto de materiales. Esto podría ser debido a que estos materiales presentan una cierta cantidad de canales microporosos que unen los mesoporos, en los cuales se produce la adsorción del adsorbato a muy bajas presiones. En cambio, los materiales HMS-C y HMS-E tienen capacidades de adsorción menores a bajas presiones debido a que su contribución en la región microporosa es menor.

El material GS es el que presenta menor capacidad de adsorción de CO₂ debido probablemente a la menor proporción de microporos del material y al bajo volumen de poro y superficie específica.

La pequeña diferencia entre la capacidad de adsorción del HMS-C y HMS-E puede ser debida al surfactante remanente que permanece en el material HMS-E, y que puede promover la adsorción de CO₂ mediante quimisorción, debido al carácter aminado del surfactante.

5.2. ADSORBENTES BASADOS EN LA FUNCIONALIZACIÓN DE LOS SOPORTES SILÍCEOS MEDIANTE ANCLAJE QUÍMICO

Se ha llevado a cabo la caracterización de los materiales funcionalizados mediante anclaje químico con el agente de funcionalización N-[3-(trimetoxisilil) propil] dietilentríamino (DT), empleando en todos los casos la misma cantidad, para después comprobar la eficacia en la captura de CO₂ de los materiales preparados.

5.2.1. PROPIEDADES TEXTURALES Y ESTRUCTURALES

En primer lugar, se muestra en la Figura 5.7 las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de los materiales preparados comparados con los soportes silíceos de partida y en la Tabla 5.5 las características texturales obtenidas

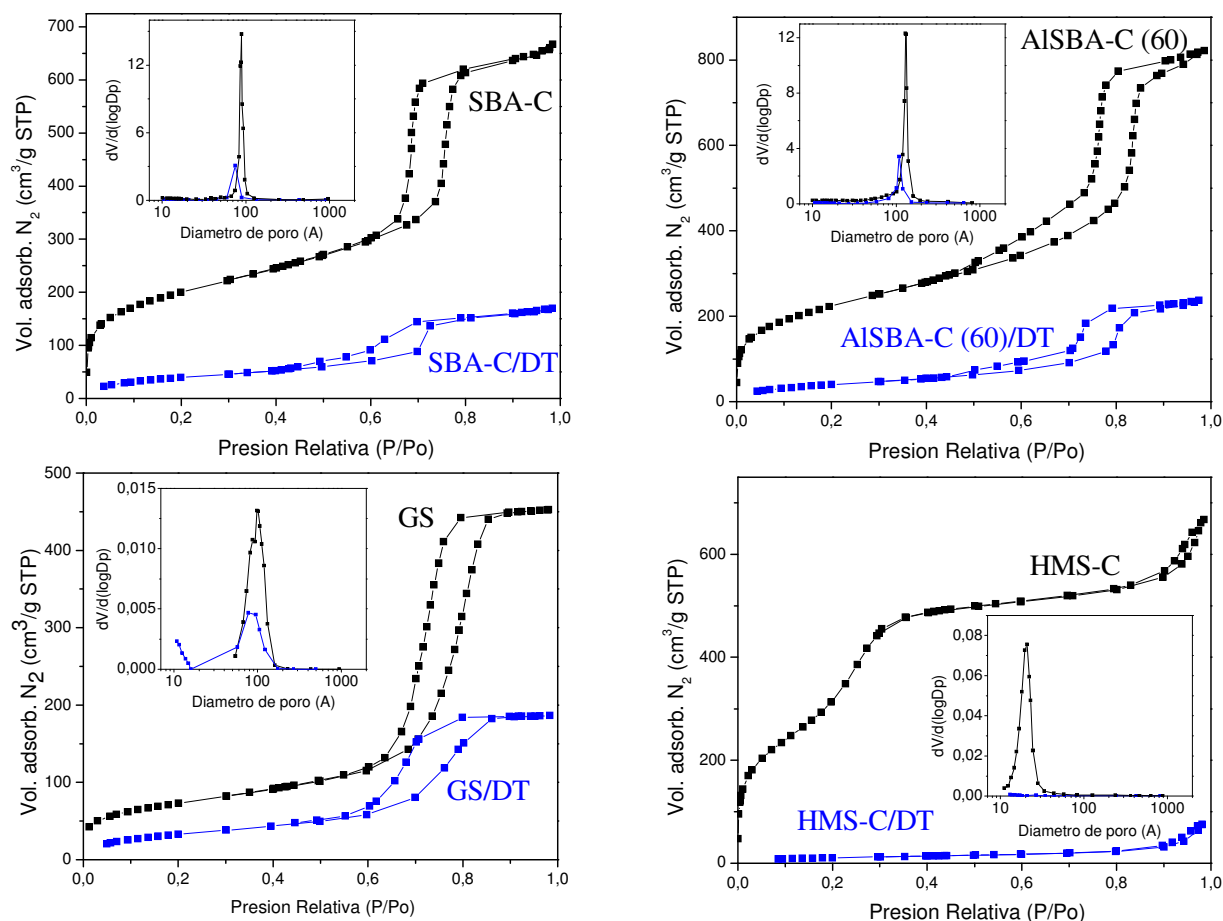


Figura 5.7. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y distribución de tamaños de poro de los soportes SBA-C, AISBA-C (60), GS y HMS-C sin funcionalizar y tras la el anclaje del DT.

En las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K se puede observar cómo tras la incorporación del aminosilano, el volumen de nitrógeno adsorbido es notablemente inferior, lo que indica una reducción en el volumen total de los poros. Además, en general, las isotermas de los materiales funcionalizados mantiene la forma de la isoterma de los soportes, pero la presión relativa a la que se produce el llenado de los mesoporos es menor, lo que indica una disminución en el tamaño de los poros, como consecuencia de la incorporación del DT, como se puede apreciar en la Tabla 5.5

La isoterma del material HMS-C/DT no parece guardar ningún parecido con la isoterma del soporte, y además los volúmenes de nitrógeno adsorbido son muy pequeños. Esta parece indicar la ausencia de porosidad alguna tras la funcionalización debido a la incorporación de una gran cantidad de aminosilano. Es importante tener en cuenta que el soporte HMS-C presenta un diámetro de poro pequeño, lo que podría facilitar el bloqueo de poros o problemas difusionales.

En la Tabla 5.5 aparecen las características texturales obtenidas a partir de las isotermas presentadas con anterioridad.

Tabla 5.5. Propiedades texturales de los materiales funcionalizados mediante anclaje con DT.

<i>Muestra</i>	<i>Área BET (m²/g)</i>	<i>Dp (Å)</i>	<i>Vp (cm³/g)</i>
SBA-C/DT	150	74,7	0,26
Al-SBA-C (60)/DT	154	108,2	0,36
HMS-C/DT	39	13	0,1
GS/DT	125	77,9	0,29

En la Figura 5.8 aparecen a modo de ejemplo los difractogramas de los materiales HMS-C y SBA-C antes y después de ser funcionalizados.

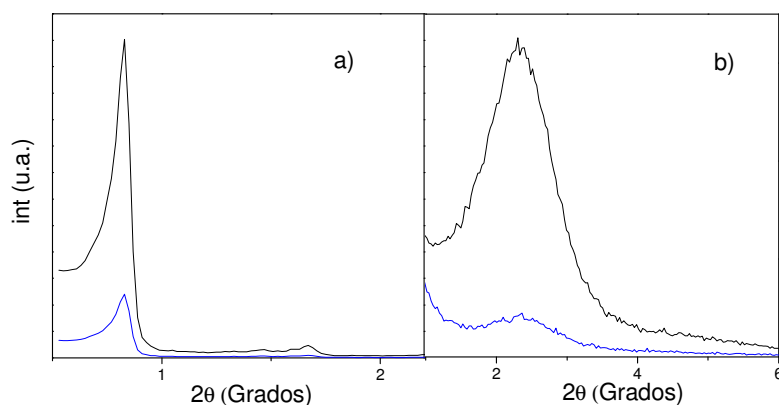


Figura 5.8. Análisis de DRX para los materiales: a) SBA-C (negro) y SBA-C/DT (azul); b) HMS-C (negro) y HMS-C/DT (azul).

Se observa cómo disminuye la intensidad de reflexión de la familia de planos (1 0 0) en los materiales funcionalizados y las señales están menos definidas, lo que indica que el ordenamiento mesoscópico se ha visto disminuido debido a la incorporación del compuesto orgánico aminado.

Para obtener la cantidad exacta de compuesto orgánico introducido en los diversos soportes, se usa la técnica de análisis elemental. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Porcentajes en peso de nitrógeno en los adsorbentes preparados, así como la cantidad molar de nitrógeno y de DT por gramo de sólido.

<i>Muestra</i>	<i>% N_{masica}</i>	<i>mmol N/g</i>	<i>mmol DT/g</i>
SBA-C/DT	6,7	4,8	1,6
AlSBA-C (10)/DT	7,5	5,4	1,8
AlSBA-C (30)/DT	6,3	4,5	1,5
AlSBA-C (60)/DT	6,8	4,8	1,6
HMS-C/DT	7,6	5,4	1,8
HMS-E/DT	5,9	4,2	1,4
GS/DT	5,2	3,7	1,2

La cantidad de nitrógeno introducida en los diferentes soportes es similar, y cercana al 7% a excepción del material GS/DT, donde el bajo volumen de poro y superficie específica hace que la incorporación del agente de funcionalización sea menor, y el material HMS-E/DT, donde se verá más adelante, el surfactante remanente podría bloquear el acceso de las moléculas de DT a los grupos silanol superficiales, y por lo tanto hacer que la cantidad de agente de funcionalización anclado sea menor.

5.2.2. ADSORCIÓN DE CO₂

Una vez presentada la caracterización de los materiales preparados, se procede a la discusión de la capacidad para la adsorción de CO₂ de los mismos. Para ello, se obtienen las isotermas de adsorción de CO₂ a una temperatura constante de 45°C. En la Figura 5.9 se muestran las isotermas de adsorción del material tipo HMS puramente silíceo (HMS-C), y en el que se ha incorporado DT (HMS-C/DT).

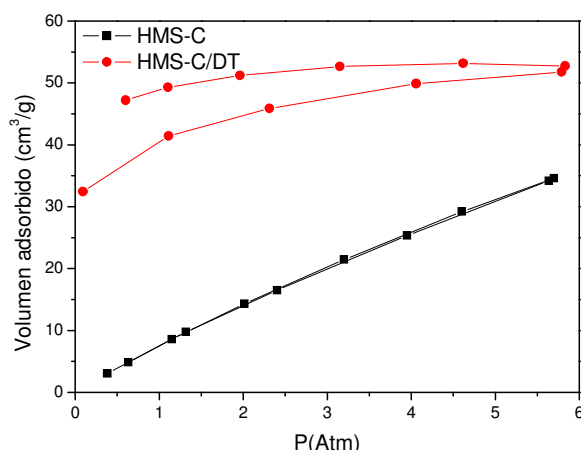


Figura 5.9. Isoterma de adsorción de CO₂ realizada a 45°C de los materiales HMS-C y HMS-C/DT.

Se observa cómo la tendencia de las isotermas de los materiales HMS-C y HMS-C/DT es bastante diferente, ya que en el material funcionalizado con DT, el volumen de CO₂ adsorbido a bajas presiones es muy elevado en comparación con el material sin funcionalizar (HMS-C). En cambio, al aumentar la presión, el volumen adsorbido de la muestra HMS-C aumenta prácticamente de manera lineal, mientras que en el caso del HMS-C/DT dicho incremento es mucho menor, tendiendo a un valor fijo a elevadas presiones. Esto se debe a la diferencia entre los mecanismos en que se produce la adsorción, que en el caso del material HMS-C es mediante adsorción física o fisisorción, y en el caso del HMS-C/DT es mediante adsorción química o quimisorción.

La quimisorción es un fenómeno muy específico, mediado por enlaces químicos, lo que conlleva que sólo es posible la adsorción en monocapa y que ocurre incluso a bajas presiones. En cambio la fisisorción es un fenómeno general, mediado por interacciones débiles de tipo Van der Waals, pudiendo producirse el llenado en multicapas y que se ve muy favorecida al aumentar la presión del adsorbato.

Por consiguiente, a bajas presiones la diferencia de capacidad de adsorción entre soportes y materiales funcionalizados es mucho mayor, debido a que la fisisorción de dióxido de carbono en los soportes es muy baja, y sin embargo la quimisorción de CO₂ en los grupos funcionales amino es muy elevada. A medida que se aumenta la presión parcial de CO₂, la fisisorción en los soportes aumenta considerablemente, y sin embargo el aumento en la quimisorción en los materiales funcionalizados se hace cada vez más pequeño, debido a que a elevadas presiones la mayoría de los grupos amino ya han sido cubiertos por moléculas de CO₂, impidiendo la adsorción de nuevas moléculas.

A partir de las isotermas de adsorción de CO₂ de los materiales preparados se obtienen las capacidades de adsorción máscicas para dos presiones de referencia (1 y 4,5 atm), y la relación molar CO₂/N. Estos datos aparecen en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7. Capacidad de adsorción de los materiales preparados y relación molar CO₂/N.

<i>Muestra</i>	<i>mg CO₂/ g ads</i>		<i>mol CO₂/ mol N</i>	
	<i>1 atm</i>	<i>4,5 atm</i>	<i>1 atm</i>	<i>4,5 atm</i>
SBA-C/DT	67,3	86,9	0,31	0,40
AISBA-C (60)/DT	62,8	77,6	0,30	0,37
AISBA-C (30)/DT	60,0	76,0	0,30	0,39
AISBA-C (10)/DT	65,2	80,9	0,28	0,34
HMS-C/DT	71,9	89,9	0,30	0,38
HMS-E/DT	60,6	84,5	0,33	0,45
GS/DT	50,5	63,0	0,31	0,39

En la Figura 5.10 se representan las capacidades de adsorción de los soportes funcionalizados y sin funcionalizar a una presión de CO₂ de 1 y 4,5 atmósferas para una mejor comparación.

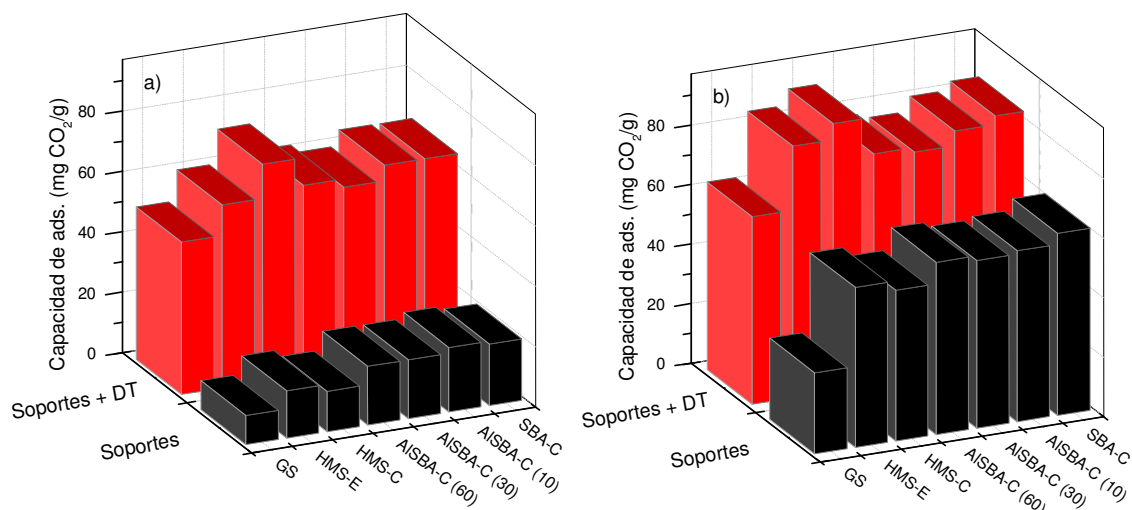


Figura 5.10. Representación de la capacidad másica de adsorción de los soportes silíceos y de los materiales funcionalizados a una presión de CO₂ de: a) 1 atmósfera; b) 4,5 atmósferas.

El comportamiento comentado en la discusión de los resultados realizada para discutir las diferencias entre fisisorción y quimisorción y la presión de adsorción se ha observado en todos los materiales preparados como se puede ver en la Figura 5.10, ya que se observa que las capacidades de adsorción de los materiales preparados aumentan de manera muy significativa con respecto a las capacidades de adsorción de los soportes en todos los materiales preparados.

Analizando la Tabla 5.7 y la Figura 5.10, se puede ver que el material HMS-C/DT es el que presenta mayor capacidad de adsorción, concretamente 72 mg CO₂/g para una presión de 1 atm. El material con menor capacidad de adsorción es el gel de sílice con una capacidad de adsorción de 50 mg CO₂/g.

Si se comparan los resultados de adsorción obtenidos con el material HMS-E/DT con los obtenidos con el material HMS-C/DT, estos son sensiblemente menores, siendo los soportes de partida bastante semejantes. Esto puede ser debido al hecho de que en el HMS-E, el surfactante fue eliminado mediante extracción con etanol caliente, por lo que existe una cierta cantidad de surfactante remanente, que puede taponar parte de los grupos silanol superficiales, lo que conlleva una disminución en la cantidad de DT introducida (Tabla 5.6), y en consecuencia una disminución en la capacidad de adsorción (Tabla 5.7 y Figura 5.10).

Por otro lado, si se lleva a cabo un estudio comparativo entre los materiales tipo SBA-15 y AISBA-15, se puede observar (Tabla 5.7 y en la Figura 5.10) cómo no existen grandes diferencias entre las capacidades de adsorción de estos materiales preparados con distintas relaciones molares Si/Al.

Si se analiza la relación molar CO₂/N, en todos los adsorbentes preparados, ésta presenta un valor entre 0,28 y 0,33 para una presión de 1 atm y aumenta hasta llegar a valores alrededor de 0,40 y 0,45 para una presión de 4,5 atm.

Por otra parte, las relaciones molares CO₂/N para bajas presiones son muy parecidas para todos los materiales presentados, lo que parece indicar que no existe una gran influencia de los parámetros texturales en la capacidad de adsorción y que el parámetro más importante es la cantidad de nitrógeno introducido.

Sin embargo, en investigaciones anteriores [34] para evaluar las diferencias encontradas en las capacidades de adsorción de CO₂ de diferentes materiales funcionalizados mediante anclaje químico, un parámetro clave es la densidad de anclaje o densidad superficial de aminosilano.

La importancia de este parámetro deriva del mecanismo mediante el cual se lleva a cabo la adsorción de CO₂ mediante grupos amino. El mecanismo propuesto por Dankwerts [39] y confirmado en muchos otros estudios [40-42] predice que, en condiciones anhídridas, cada molécula de CO₂ reacciona con dos grupos amino, tanto primarios como secundarios, para formar un carbamato amónico. En la Figura 5.11 se representa el supuesto carbamato formado.

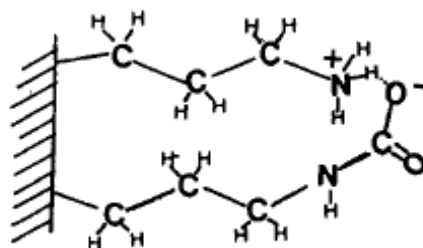


Figura 5.11. Formación del carbamato amónico en la reacción entre el CO_2 y grupos amino.

Por consiguiente, del mecanismo mediante el cual se lleva a cabo la reacción entre el CO_2 y los grupos amino, se deriva que estos grupos deben estar lo suficientemente próximos como para poder formar el carbamato amónico. Por lo tanto, grupos amino aislados son menos efectivos en quimisorción de dióxido de carbono, y en cambio los aminosilanos densamente anclados deben ser mucho más efectivos [34,43]

A partir de la superficie específica de los soportes usados (Tabla 5.1), los porcentajes de nitrógeno introducidos en cada soporte (Tabla 5.6) y sabiendo que cada molécula de DT presenta 3 átomos de nitrógeno, se calcula la cantidad de compuesto orgánico (DT) introducido en el soporte, así como la cantidad de CO_2 adsorbido por unidad de área. En la Tabla 5.8 se resumen los resultados obtenidos.

Tabla 5.8. Contenido de DT y capacidad de adsorción de CO_2 por unidad de área.

<i>Muestra</i>	Γ_{DT} (moléculas DT/nm ²)	Γ_{CO_2} (moléculas CO_2 /nm ²)
SBA-C/DT	1,33	1,24
AlSBA-C (10)/DT	1,48	1,23
AlSBA-C (30)/DT	1,12	1,02
AlSBA-C (60)/DT	1,19	1,06
HMS-C/DT	0,92	0,83
HMS-E/DT	0,80	0,79
GS/DT	2,82	2,63

Se puede observar que la adsorción de CO_2 por unidad de área es proporcional a la densidad de grupos amino superficiales. Para obtener una idea de la densidad superficial de grupos amino sobre la superficie de los soportes, se representa en la Figura 5.12 el número de moléculas de DT depositadas por nm².

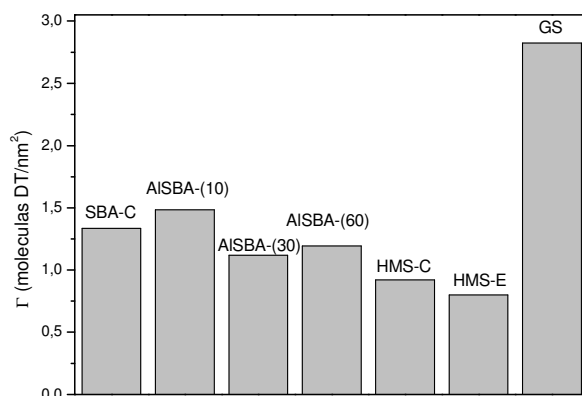


Figura 5.12. Densidad superficial de aminosilano para los materiales preparados.

En el presente estudio, el material gel de sílice es el que tiene una mayor densidad superficial con 2,8 moléculas de DT/nm², mientras que los materiales HMS presentan las densidades superficiales más bajas, con 0,8-0,9 moléculas de DT/nm².

En estudios anteriores [27,44], se afirma que en adsorbentes con valores de densidad superficial menores a una molécula de aminosilano por nm² no existe un aumento considerable en la cantidad de CO₂ adsorbido con respecto a los soportes sin modificar. Sin embargo, en el presente estudio, uno de los adsorbentes con menor densidad superficial de aminosilano, como el HMS-C/DT, presenta la mayor capacidad de adsorción. Por lo tanto, incluso para bajas densidades superficiales, se produce la quimisorción del CO₂ sobre las moléculas de DT.

Una de las posibles razones de que se produzca la quimisorción, podría ser la formación del carbamato amónico *intermolecular*, que se podría producir debido a la gran longitud de cadena de las moléculas de DT. Sin embargo, otra de las razones podría ser la formación de carbamatos *intramoleculares* debido a los dos grupos amino secundarios y uno primario presentes en la molécula del agente de funcionalización (DT).

Por lo tanto, si todos los grupos amino contribuyen a la adsorción de CO₂, ya estén densamente anclados o no, el parámetro fundamental para comparar las capacidades de adsorción obtenidas será la cantidad de nitrógeno introducida en cada soporte. En la Figura 5.13 se representa la capacidad de adsorción de CO₂ por gramo de adsorbente, en función de la cantidad de nitrógeno introducido en cada uno de los materiales preparados, pudiéndose observar que a medida que aumenta la cantidad de nitrógeno, la cantidad de CO₂ aumenta proporcionalmente.

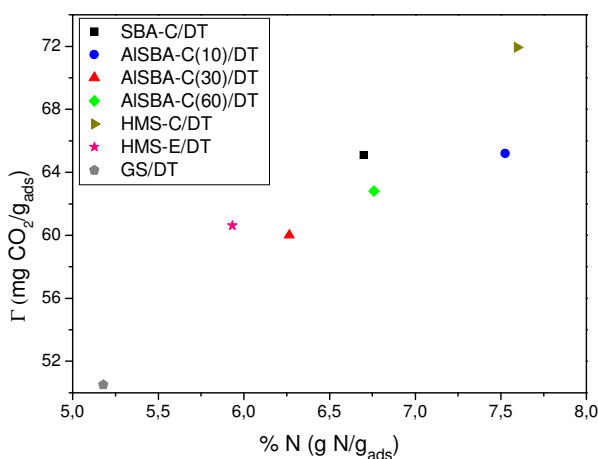


Figura 5.13. Capacidad de adsorción específica másica en función de los moles de nitrógeno depositados por gramo.

En consecuencia, debido a que el HMS-C/DT presenta una mayor cantidad de nitrógeno, es el que tiene una mayor capacidad de adsorción.

En conclusión, en el caso que nos ocupa las capacidades másicas no se ven modificadas por efectos superficiales siendo los materiales HMS-C y SBA-C los que presentan mayores capacidades de adsorción, aun presentando bajas densidades superficiales.

5.3. IMPREGNACIÓN CON COMPUESTOS ORGÁNICOS AMINADOS

Una de las principales desventajas del anclaje químico es la necesidad de disponer de una molécula concreta para que pueda reaccionar con los grupos silanol superficiales. La incorporación de grupos amino sobre soportes silíceos mediante impregnación no implica un enlace químico entre estos grupos y la superficie del soporte, sino que se basa en interacciones físicas.

De esta manera, se pueden incorporar multitud de compuestos químicos sobre un soporte, pudiendo estudiar y comparar las capacidades de adsorción entre dichos compuestos.

En este estudio, se ha llevado a cabo la impregnación con exceso de disolución de una serie de compuestos químicos sobre SBA-15 calcinada, con el objetivo de estudiar la influencia de la basicidad de los compuestos (tipo de grupos amino), así como la influencia de la estructura química.

Los compuestos elegidos han sido la etilendiamina (EN), hexametilenoimina (HI) piperazina (PZ), 2-amino-4-hidroxi-6-metilpirimidina (PD) y 1,6-diaminohexano (DH) cuyas estructuras se presenta en la Figura 5.14.

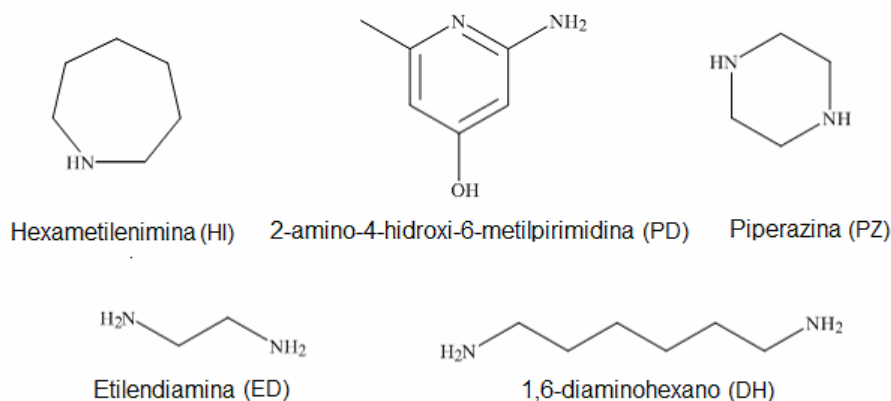


Figura 5.14. Estructura molecular de las moléculas usadas en impregnación (en disolución).

5.3.1. ADSORCIÓN DE CO₂

En la Figura 5.15 se muestran las isotermas de adsorción a una temperatura de 45 °C, realizadas para todas las muestras preparadas mediante impregnación.

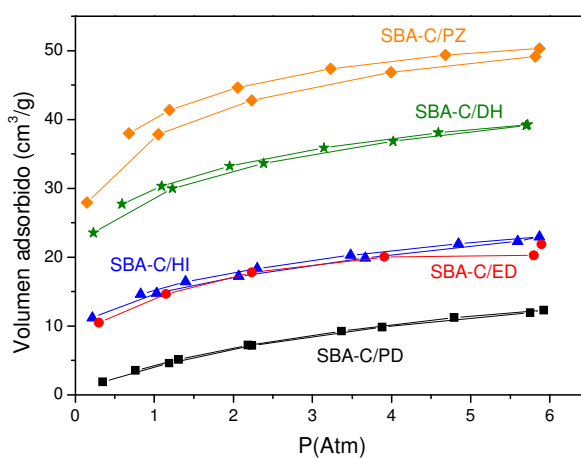


Figura 5.15. Isoterma de adsorción de CO₂ realizada a 45°C de las muestras preparadas por impregnación.

En la Tabla 5.9 se presentan las capacidades de adsorción a 1 y 4,5 atm de presión, obtenidas a partir de las isotermas anteriores.

Tabla 5.9. Contenido en nitrógeno, capacidad de adsorción y relación molar CO₂/N de los materiales preparados.

Muestra	%N _{másico}	mg CO ₂ / g ads		mol CO ₂ / mol N	
		1 atm	4,5 atm	1 atm	4,5 atm
SBA-C/EN	10,0	24,9	36,2	0,08	0,11
SBA-C/HI	3,0	26,1	37,5	0,27	0,39
SBA-C/PZ	8,7	66,4	85,0	0,24	0,31
SBA-C/PD	9,8	7,2	19,0	0,02	0,06
SBA-C/DH	8,2	50,7	66,9	0,20	0,26

Como se puede apreciar en la Tabla 5.9, el orden de los compuestos estudiados según su capacidad de adsorción experimental sería:

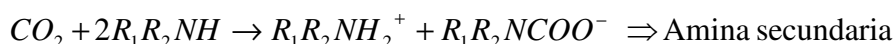


En este caso, la cantidad de nitrógeno introducido no es proporcional a la capacidad de adsorción, debido a que cada adsorbente se ha preparado a partir de un compuesto orgánico aminado diferente. Por lo tanto, en este caso, otros parámetros como el tipo de grupo amino y su estructura pueden ser clave a la hora de evaluar las capacidades de adsorción.

Las relaciones molares CO₂/N de las muestras SBA-C/DH, SBA-C/PZ y SBA-C/HI se sitúan entre 0,2-0,3 y aumentan hasta cerca de 0,4 al aumentar la presión. En el caso de las muestras SBA-C/EN y SBA-C/PD, presentan valores muy bajos en torno a 0,01-0,08. Esto indica que los grupos amino introducidos en estos soportes no son eficaces en la captura del CO₂.

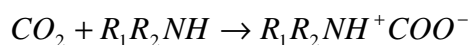
Para poder intentar explicar las diferencias encontradas en la capacidad de adsorción de cada uno de los materiales preparados, es necesario entender correctamente el mecanismo de reacción con CO₂, así como las etapas intermedias que se producen.

Como se ha explicado anteriormente, la adsorción de dióxido de carbono por parte de grupos amino viene mediado por la formación de un carbamato, que se produce por la interacción de dos moléculas de grupos amino primarios o secundarios con una molécula de CO₂.

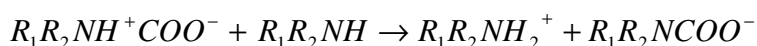


Sin embargo, para que se produzca esta reacción es necesario que se den las siguientes etapas intermedias:

- a) Formación del Zwitterion intermedio [39], a partir del ataque nucleófilo del grupo amino al carbono electrófilo del CO_2 .



- b) Eliminación del protón mediante una base (grupo amino primario o secundario adyacente).



En la primera etapa del mecanismo de reacción, la capacidad teórica de adsorción de un determinado compuesto amino, vendrá influenciada por la capacidad de formar el Zwitterion intermedio. La formación de este producto intermedio dependerá de la accesibilidad de los electrones desapareados del nitrógeno, que son los que llevan a cabo el ataque al carbono electrófilo del CO_2 , así como de la estabilidad del nitrógeno del grupo amino para soportar la carga positiva [45].

La estabilidad del Zwitterion formado depende de los sustituyentes a los que se encuentre unido el nitrógeno. El nitrógeno al ser un átomo con cierto carácter electronegativo, atrae hacia sí la nube electrónica de los enlaces adyacentes, lo que se denomina efecto inductivo. A medida que el número de efectos inductivos es mayor, la estabilidad del catión aumenta debido a que se compensa la deficiencia electrónica del nitrógeno. Por lo tanto la estabilidad del Zwitterion formado a partir de un amino primario será menor que el formado a partir de un amino secundario.

En la segunda etapa del mecanismo de reacción, la formación del carbanión final depende también de la estabilidad del nitrógeno del grupo amino para soportar la carga positiva, pero sobretodo, la proximidad de grupos amino primarios o secundarios para aceptar el protón.

Además de estas características, habrá que tener en cuenta también otro aspecto importante como es el impedimento estérico debido a la estructura de gran tamaño de algunas moléculas y la cantidad de grupos amino que hay en cada molécula.

Haciendo uso de los parámetros mencionados se justifican las capacidades de adsorción obtenidas.

En el caso de la etilendiamina (ED), al ser una amina primaria, la formación del Zwitterion intermedio podría no verse muy favorecido, pero sin embargo presenta diversos grupos amino en su estructura, por lo que la probabilidad de interactuar para formar el carbamato intermolecular o incluso intramolecular [11] sería elevada. Sin embargo, este material presenta bajas capacidades de adsorción. Se debe recordar que en los ensayos de adsorción con CO_2 , se realiza una desgasificación a vacío a una temperatura de 110°C durante dos horas. En el caso de la muestra SBA-C/ED, la elevada volatilidad de la etilendiamina (presenta una temperatura de ebullición de 118°C) hace que gran parte

de dicha molécula se evapore, y por lo tanto no contribuye al proceso de adsorción, dando lugar a capacidades de adsorción bajas.

La molécula 2-amino-4-hidroxy-6-metilpirimidina (PD) presenta una capacidad de adsorción extremadamente baja. Esto es debido a que el grupo amino primario de la molécula se encuentra adjunto a un anillo aromático, por lo que la carga del nitrógeno se encuentra deslocalizada, lo que dificulta la formación del Zwitteron intermedio. Además, el grupo amino terciario que presenta en su estructura no contribuye a la adsorción CO_2 si no existe en el medio moléculas de agua.

En el caso de la molécula 1,6-diaminohexano (DH) la situación es la misma que para el caso de la etilendiamina (ED), pero debido a la mayor longitud de cadena carbonada de éste compuesto, el punto de ebullición es más alto, y por lo tanto, no se produce la pérdida del compuesto en la desgasificación previa al análisis de adsorción de CO_2 , por lo que la capacidad de adsorción obtenida es buena.

La hexametilenoimina (HI), al ser una amina secundaria, daría lugar a un Zwitterion con mayor estabilidad, pero al tener solo un grupo amino en su estructura, la probabilidad de que el Zwitteron ceda el protón para formar el carbamato es baja. Sin embargo, se obtiene experimentalmente una relación molar CO_2/N elevada. Por lo tanto, puede que la cantidad de HI sea lo suficientemente elevada como para que la cantidad de grupos amino por molécula no sea determinante para la formación del carbamión. Sin embargo, a pesar de que presentan una relación CO_2/N elevada, la capacidad de adsorción másica no es excesivamente alta, debido posiblemente a la poca cantidad de nitrógeno introducido. Esta baja cantidad de nitrógeno introducido es debido a que ésta molécula solo presenta un átomo de nitrógeno por cada 6 átomos de carbono.

En el caso de la piperazina, al ser una amina secundaria, la estabilidad del Zwitterion formado debería ser muy elevada, y además la presencia de dos grupos amino en su estructura hace que la probabilidad de formar carbamatos intermoleculares o incluso intramoleculares sea muy alta. Por este motivo, es la molécula que mayor capacidad de adsorción presenta.

Para evaluar la **reutilización** del material SBA-C/PZ, se prepararon muestras de SBA-C/PZ, con diferentes cantidades de PZ. Se obtuvo que el material con mayor capacidad de adsorción másica de CO_2 fue el SBA-C/PZ con una proporción del 70 % de PZ, con un valor de 97 mg de CO_2 por g de adsorbente a una atmósfera de presión. Se sometió a éste material, a diversos ciclos de adsorción-desorción de CO_2 para evaluar su comportamiento en un proceso de adsorción continuo. En el primer ciclo de adsorción, la capacidad de adsorción del material disminuyó hasta un valor de 34,7 mg de CO_2 por g de adsorbente a una atmósfera de presión. Este descenso tan pronunciado se debe a la progresiva evaporación de la piperazina en el proceso de desgasificación previo a la prueba de adsorción con CO_2 que se realiza a 110°C y a una presión por debajo de la atmosférica.

Por lo tanto, el material SBA-C/PZ no podría ser usado como un adsorbente de garantías en un proceso continuo de adsorción-desorción de CO₂.

5.4. IMPREGNACIÓN CON POLÍMEROS ORGÁNICOS: PEI

Por último se ha llevado a cabo la impregnación de los soportes SBA-15, HMS y Gel de sílice, con polietilenimina (PEI). El PEI es un polímero altamente ramificado, con gran cantidad de grupos amino en su estructura y por lo tanto gran cantidad de centros de adsorción de CO₂.

En este estudio se analizó la incorporación de PEI en diferentes proporciones evaluando la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes preparados y comprobando la influencia de las propiedades texturales.

Comercialmente existen dos tipos de Polietilenimina, denominados PEI de alto (PEI (H)) y de bajo peso molecular (PEI (L)). En primer lugar, se lleva a cabo un estudio para observar las diferencias en la capacidad de adsorción de los adsorbentes obtenidos a partir de cada uno de estos compuestos. Para ello se realiza la impregnación del soporte SBA-15 con una carga de PEI (L) y PEI (H) del 50 %, esto es, se añade un gramo de PEI por cada gramo de soporte añadido.

En la Tabla 5.10 se muestran la cantidad de nitrógeno que incorpora cada material, así como la capacidad de adsorción másica de CO₂.

Tabla 5.10. Contenido en nitrógeno y capacidad de adsorción de los materiales preparados.

<i>Muestra</i>	<i>% N</i>	<i>mg CO₂/ g ads</i>	
		<i>1 atm</i>	<i>4,5 atm</i>
SBA-C/PEI (L) (50)	13,5	78,9	81,8
SBA-C/PEI (H) (50)	12,9	42,4	50,1

Como se puede observar la cantidad de PEI introducida en ambos casos es similar, por lo que ambos tipos de PEI difunden de la misma manera al interior de los poros. Se puede comprobar, la capacidad de adsorción del SBA-C/PEI (L) (50) (78,9 mg CO₂/g) es muy superior a la que presenta el SBA-C/PEI (H) (50) (42,4 mg de CO₂/g). Dado que el contenido en PEI es muy similar, se concluye que el tipo de PEI usado influye significativamente en la capacidad de adsorción.

Por lo tanto, debido a la mayor capacidad de adsorción del PEI (L) se ha usado este compuesto para llevar a cabo el resto de impregnaciones.

5.4.1. PROPIEDADES TEXTURALES Y ESTRUCTURALES

Se ha llevado a cabo la impregnación de diferentes cantidades de PEI de bajo peso molecular (diversas proporciones PEI/soporte), y sobre varios soportes como los materiales SBA-C, HMS-C y GS, para poder obtener la relación óptima PEI/soporte y observar la influencia de los parámetros texturales de los mismos. En la Figura 5.16 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los diferentes adsorbentes preparados a partir de SBA-15.

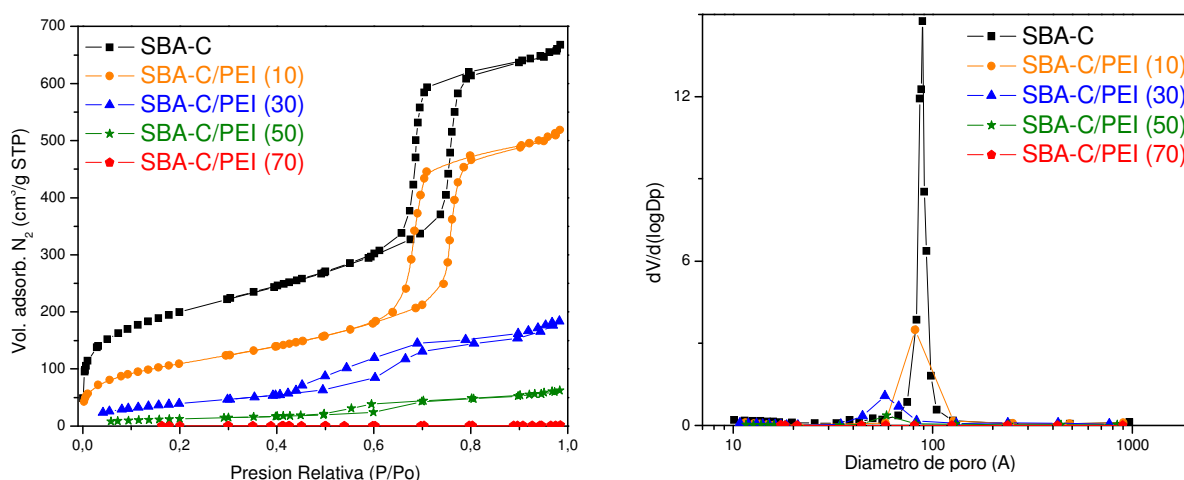


Figura 5.16. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y distribución de tamaños de poro del soporte SBA-C sin impregnar e impregnado con diferentes cantidades de PEI (10-70%).

A medida que aumenta la cantidad de PEI incorporado, el volumen de nitrógeno adsorbido disminuye, así como la presión parcial a la que se produce el llenado de los mesoporos. Esto es debido a que se está produciendo la incorporación del PEI dentro de los poros del material, por lo que el volumen total de poros disminuye así como el tamaño de los poros y la superficie específica. Para elevadas cargas de PEI, las isotermas de adsorción cada vez se parecen menos a la del soporte, debido al llenado (o incluso saturación) de los poros con moléculas de PEI. La reducción de volumen de poro se sitúa en torno al 20% para la muestra SBA-C/PEI(10), el 70% para la muestra SBA-C/PEI(30) y en el 90% para la muestra SBA-C/PEI (50), careciendo prácticamente de volumen de poro el material SBA-C/PEI(70). Este mismo comportamiento se ha observado para el caso de todos los materiales preparados. En la Tabla 5.11 se muestran las propiedades texturales de las muestras SBA-C/PEI.

Tabla 5.11. Propiedades texturales del soporte SBA-C impregnado con PEI.

<i>Muestra</i>	<i>Área BET (m²/g)</i>	<i>Dp (Å)</i>	<i>Vp (cm³/g)</i>
SBA-C/PEI (10)	399	81,6	0,787
SBA-C/PEI (30)	153	57,5	0,272
SBA-C/PEI (50)	49	58,7	0,092
SBA-C/PEI (70)	2	-	0,002

En la Figura 5.17 se muestran los patrones de difracción de los soportes antes y después de ser impregnados con PEI.

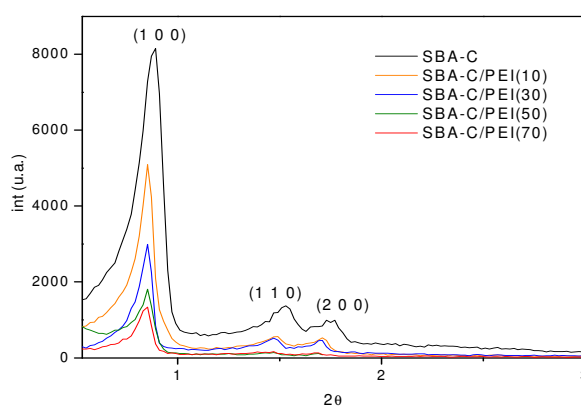


Figura 5.17. Análisis de DRX para los materiales SBA-C, SBA-C/PEI (10), SBA-C/PEI (30), SBA-C/PEI (50) y SBA-C/PEI (70).

La localización de los picos de difracción característicos de cada material permanecen constantes, indicando que la estructura de los materiales silíceos se conserva tras la incorporación del PEI. Sin embargo, debido al llenado de los poros por el PEI, la intensidad del pico de difracción más importante (1 0 0) decrece a medida que una mayor cantidad de PEI se incorpora. Además a elevadas carga de PEI, en el caso de la SBA-15, los picos correspondientes a la familia de planos (1 1 0) y (2 0 0), desaparecen prácticamente.

5.4.2. ADSORCIÓN DE CO₂

En la Tabla 5.12 aparecen los valores de las cantidades de nitrógeno obtenidos mediante análisis elemental para todas las muestras obtenidas por impregnación así como las capacidades de adsorción de los materiales estudiados obtenidas a partir de las isotermas de adsorción de CO₂. Con los datos aportados se comprueba la eficacia de la inserción del PEI en los soportes estudiados.

Tabla 5.12. Contenido en nitrógeno y carbono de las muestras preparadas.

Muestra	% N	mmol N/g	mg CO ₂ / g adsorb	
			1 atm	4,5 atm
SBA-C/PEI (10)	3,1	2,2	25,2	49,4
SBA-C/PEI (30)	8,2	5,8	60,8	77,5
SBA-C/PEI (50)	13,5	9,6	78,9	81,8
SBA-C/PEI (70)	16,6	11,9	88,2	91,7
GS/PEI (10)	5,9	4,2	21,2	31,7
GS/PEI (30)	9,8	7,0	79,1	91,4
GS/PEI (50)	14,6	10,4	22,0	25,7
HMS-C/PEI (10)	3,8	2,7	29,4	66,5
HMS-C/PEI (30)	9,5	6,8	72,2	88,6
HMS-C/PEI (50)	14,0	10,0	77,5	88,1
HMS-C/PEI (70)	19,0	13,6	89,0	95,1

En primer lugar se puede comprobar cómo, a una presión de 1 atmósfera, las diferencias entre las capacidades de adsorción de los soportes y los adsorbentes preparados mediante la incorporación de un 10% de PEI son muy pequeñas. Por lo tanto, el porcentaje de PEI introducido aún no es suficiente como para que se produzca un incremento notable en la capacidad de adsorción debido a la quimisorción del CO₂ sobre los grupos amino del PEI. Este efecto se puede observar para todos los materiales.

A medida que se aumenta el porcentaje de PEI incorporado, en los casos del SBA-C y el HMS-C, aumenta la cantidad de CO₂, muy por encima de los valores de capacidad de adsorción observados para los soportes. En consecuencia, la quimisorción juega un papel muy significativo, y a medida que aumenta la cantidad de moléculas de PEI, el número de puntos de quimisorción aumenta, y por lo tanto la cantidad de CO₂ retenida. Para ambos casos, la mayor capacidad de adsorción de CO₂ se consigue para un porcentaje de PEI impregnado del 70%, y su valor se sitúa en torno a los 89 mg CO₂/g adsorbente.

En cambio, en el caso del gel de sílice (GS), se produce un máximo en la capacidad de adsorción cuando se incorpora un 30% de PEI, pero al aumentar la cantidad de PEI introducida al 50% la capacidad de adsorción disminuye drásticamente. Además no se presentan resultados para la muestra GS/PEI (70) ya que debido a la elevada cantidad de PEI que incorpora este material, éste presentaba un aspecto gelatinoso, que imposibilitó llevar a cabo el ensayo para la determinación de la capacidad de adsorción.

En el caso del gel de sílice cuando se incorpora un 30% de PEI, se está introduciendo dentro de los poros del material 0,6 g por 1,4 g de soporte, que se corresponde con el 62% del volumen de poros del gel de sílice (aproximadamente $0,7 \text{ g/cm}^3$).

Si se aumenta la cantidad introducida al 50% de PEI, se está introduciendo 1 g de PEI por gramo de gel de sílice, por lo que los poros están completamente llenos, y las moléculas de polietilenimina recubren la superficie externa del gel de sílice. Sin embargo, al ser la superficie específica de la sílice, y por lo tanto la superficie externa, muy baja, el PEI se debe acumular alrededor de las partículas de sílice. Por ello, cuando el CO_2 trata de acceder al interior de los poros, donde la quimisorción se ve más favorecida [30], los problemas difusionales impiden un buen transporte.

Este fenómeno no se observa para la impregnación al 70% de los soportes HMS y SBA-15, en los cuales se incorpora una cantidad de PEI mucho mayor que su volumen de poro (aproximadamente $1 \text{ cm}^3/\text{g}$). Esto puede ser debido a la elevada área específica de estos materiales que hace que se distribuya mejor el PEI, y por lo tanto no se produzcan grandes acumulaciones que conlleven problemas difusionales y un gran descenso en la capacidad de adsorción.

Para evaluar la eficacia de la adsorción, se calcula la capacidad de adsorción de CO_2 por gramo de PEI, a partir de la capacidad de adsorción másica y los porcentajes de PEI usados en cada adsorbente. Además se ha restado la capacidad de adsorción de los adsorbentes debido a la fisorción para evaluar únicamente el efecto de la incorporación del PEI. El siguiente estudio se ha realizado con los resultados obtenidos para una presión de CO_2 de 1 atmósfera. En la Figura 5.18 se puede ver la variación en la capacidad de adsorción de CO_2 ($\text{mg CO}_2/\text{g PEI}$) en función de la cantidad de PEI incorporado y el tipo de soporte silíceo empleado.

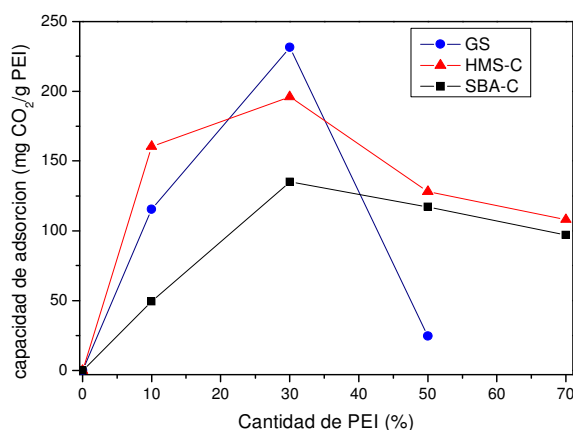


Figura 5.18. Representación de la capacidad másica de adsorción por gramo de PEI incorporado en función de la cantidad de PEI añadida, y el tipo de soporte empleado.

Se puede apreciar cómo la cantidad de CO₂ va aumentando a medida que la cantidad de PEI se incrementa, pero alcanza un máximo, que para los tres soportes estudiados se encuentra en torno al 30% de PEI, a partir del cual la capacidad de adsorción por gramo de PEI disminuye.

Esta tendencia ha sido explicada por Xu y colaboradores [30] en materiales tipo MCM-41 por similitud como “cesta molecular”. En su estudio, consideran que para una cierta carga de PEI en el soporte elegido (MCM-41), existe un efecto sinérgico, es decir, la capacidad de adsorción obtenida con el soporte impregnado con PEI es mayor que la obtenida sumando la contribución proporcional del PEI y del soporte. Este efecto sinérgico se produce en mayor medida cuando el MCM-41 se carga con un PEI en un 50%, y disminuye al aumentar la cantidad de PEI añadido, debido a que gran parte del PEI se sitúa cubriendo la superficie externa, y dicho efecto sinérgico solo aparece al situarse el PEI dentro de las cavidades porosas.

En el presente estudio se pueden observar algunas diferencias importantes con respecto al material MCM-41, y de hecho, para los materiales SBA-15, HMS y gel de sílice la carga óptima de PEI se aprecia en torno a un 30%.

Primeramente, es importante recalcar que el material HMS-C/PEI (10) presenta una capacidad de adsorción por gramo de PEI mucho más elevada que los otros materiales. Esto puede ser debido a las propiedades texturales del HMS, que a pesar de presentar un elevado volumen de poro (cercano a 1 cm³/g), el tamaño de los poros es bastante pequeño (20 Å). Esto podría implicar, una mayor interacción entre el PEI y las paredes del material, y por lo tanto cierto efecto sinérgico, que en los materiales SBA-C/PEI(10) y GS/PEI(10) no aparece debido al elevado tamaño de poro.

Al aumentar la cantidad de PEI introducido al 30% (0,6 g de PEI por 1,4 gramos de soporte), se produce el mayor aumento en la capacidad de adsorción. Esto se podría asociar a la aparición de un efecto sinérgico debido al confinamiento del PEI en el interior de los poros hace que aumente la cantidad de CO₂ adsorbido, ya que por proximidad se favorece la interacción entre las moléculas de CO₂ y los centros amino.

En el caso del gel de sílice, el PEI ocuparía un 62% del volumen total, por lo que el poro comenzaría a estar bastante lleno, aumentando la capacidad de adsorción debido al efecto sinérgico comentado. Sin embargo, en el caso del HMS-C y de la SBA-C el PEI incorporado representaría un 43% (más el disolvente ocluido) del volumen de poros del material, por lo que se podría esperar que al seguir incrementando la cantidad de PEI incorporada, la capacidad de adsorción por gramo de PEI también aumentara. Sin embargo, dicha capacidad también disminuye para el caso del SBA-C/PEI(50) y del HMS-C/PEI(50).

Los materiales tipo SBA-15 presentan microporos que son alrededor del 20% del volumen total de poro. Si se asume, que las moléculas de polietilimina son demasiado grandes para poder

acceder a los microporos, solo un 80% de la porosidad del material estaría disponible para incorporar el PEI, que en el caso de la SBA de este estudio será $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$. Como en el material SBA-C/PEI(50) se introduce un gramo de PEI por cada gramo de SBA-C, parte del PEI se sitúa fuera de los mesoporos, y por lo tanto disminuye la eficacia de adsorción.

En el caso del HMS-C/PEI(50), debido al pequeño tamaño de los poros del material, al aumentar la cantidad de PEI introducido, la probabilidad de que alguna parte de los poros se tapone, e impida el acceso al resto de poro aumenta. Es decir, debido al posible bloqueo de poros por el PEI, la eficacia en la utilización de los mismos disminuye, por lo que la porosidad efectiva baja. Si se sigue aumentando la cantidad de PEI, no es posible que se introduzca dentro de los canales mesoporosos y la capacidad por gramo de PEI disminuye.

5.4.3. REUTILIZACIÓN

Se ha realizado un último ensayo para evaluar la estabilidad de los adsorbentes preparados utilizando PEI impregnado en SBA-15. Para ello se somete a varios ciclos de adsorción-desorción de CO_2 a una de las muestras con elevada carga de PEI, como es el caso del SBA-C/PEI(50). En la Tabla 5.13 aparecen los resultados obtenidos.

Tabla 5.13. Capacidad de adsorción del SBA-15 calcinado impregnado con PEI (50%) durante varios ciclos de adsorción.

<i>Muestra</i>	<i>mg CO₂/ g adsorb</i>	
	<i>1 atm</i>	<i>4,5 atm</i>
SBA-C/PEI (50) 1º ciclo	78,9	81,8
SBA-C/PEI (50) 2º ciclo	70,9	71,6
SBA-C/PEI (50) 3º ciclo	70,9	74,8
SBA-C/PEI (50) 4º ciclo	71,0	74,9

Como se puede ver, existe una ligera disminución en la capacidad de adsorción en el primer ciclo, lo que puede estar asociado a la evaporación de algunas moléculas de PEI. En los ciclos subsiguientes, no se aprecia apenas variación en la capacidad de adsorción, por lo que este adsorbente podría ser usado con elevada eficacia y con una gran reproducibilidad para la adsorción de CO_2 .

6. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la presente investigación sobre la síntesis y caracterización de materiales silíceos mesoporosos tipo SBA-15, HMS y gel de sílice funcionalizados con moléculas que contienen grupos amino para la adsorción de dióxido de carbono, se deducen las siguientes conclusiones:

- *Síntesis, caracterización y ensayos de adsorción de los soportes funcionalizados mediante anclaje químico:* El método de anclaje químico usando el compuesto orgánico aminado N-[3-(trimetoxisilil) propil] dietilentriamino (DT), como agente de funcionalización permite obtener materiales con mayores capacidades de adsorción de CO₂ que los soportes silíceos puros debido a la formación de la especie carbamato por la interacción entre los grupos amino del agente de funcionalización y el CO₂, siendo el material HMS-C/DT el que presenta la mayor capacidad de adsorción (71,9 mg de CO₂ por g de adsorbente a una atmósfera de presión). Se ha visto cómo la densidad superficial de grupos amino no afecta considerablemente a la capacidad de adsorción de los materiales preparados. Sin embargo, la cantidad de nitrógeno incorporada juega un papel clave en la cantidad de CO₂ captado por el material. Además, no se ha observado influencia significativa de las propiedades texturales de los soportes en la capacidad de adsorción.
- *Ensayos de adsorción del soportes tipo SBA-15 impregnado con compuestos orgánicos que contienen grupos amino:* Se ha visto como el tipo de grupo amino y la estructura electrónica de la molécula influye de manera significativa en la capacidad de adsorción. El material SBA-15 impregnado con piperazina ha presentado la mayor capacidad de adsorción de los adsorbentes preparados por este procedimiento (66,4 mg de CO₂ por g de adsorbente a una atmósfera de presión). Sin embargo, al realizar varios ciclos de adsorción-regeneración con este material, la capacidad de adsorción disminuyó notablemente.
- *Caracterización y ensayos de adsorción de los soportes impregnados con polímeros orgánicos (PEI):* La impregnación de soportes silíceos mesoporosos con un polímero orgánico con alto contenido en grupos amino como es la polietilenimina (PEI), ha resultado una buena alternativa a la funcionalización mediante anclaje, debido a que mediante esta técnica se logran preparar materiales adsorbentes con elevadas capacidades de adsorción y resistentes a varios ciclos de adsorción-regeneración, permitiendo capturar hasta 90 mg de CO₂ por g de adsorbente. Se ha visto que la cantidad óptima de PEI ha introducir en los soportes está alrededor de un 30%.

7. RECOMENDACIONES

Como consecuencia de la presente investigación, se recomienda:

- Preparar materiales mesoporosos funcionalizados mediante anclaje químico con moléculas orgánicas con un único grupo amino, incorporando poca cantidad de compuesto orgánico, para obtener materiales con baja densidad superficial de grupos amino, y poder estudiar la formación de carbamatos intramoleculares.
- Analizar la variación en la capacidad de adsorción de los materiales preparados mediante anclaje químico con compuestos aminosilano en cantidades superiores a las utilizadas en el presente trabajo.
- Estudiar el proceso de impregnación con otros tipos de moléculas orgánicas con grupos aminos, para profundizar en los factores más importantes que afectan a la adsorción de CO₂.
- Estudiar la impregnación con polietilenimina de los materiales mesoporosos HMS, SBA-15 y gel de sílice, con porcentajes de PEI entre 30 y 50%, para hallar la cantidad máxima que pueden adsorber los materiales preparados por éste método.
- Formación de estructuras poliméricas, del tipo dendrímeros, en el interior de los mesoporos de la SBA-15, a partir de moléculas orgánicas con gran cantidad de grupos amino como la melamina.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC), 2007. “Climate Change 2007 Synthesis Report”.
- [2] Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (UNFCCC), 1998. “Protocolo de Kyoto de la convención marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático”
- [3] Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (UNFCCC), 2008 “Kyoto Protocol Reference Manual on Accounting of Emissions and Assigned Amounts”
- [4] Ministerio de Medio Ambiente, 2008. “Inventario de Gases de Efecto Invernadero de España 1990-2006: Sumario Edición 2008”
- [5] Song, C. “Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing”. *Catalysis Today*, 2006, 115, 2-32
- [6] Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC), 2005. “La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono”
- [7] Rao, B. A., Rubin, S. E. “A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control”. *Environment Science Technology*, 2002, 36, 4467-4475.
- [8] Tzimas, E., Peteves, S. “Controlling carbon emissions: The option of carbon sequestration”. 2003. Institute for Energy (The Netherlands).
- [9] Butwell, K., Kubek, D., Sigmund, P. “Alkanolamine treating”. *Hydrocarbon processing*, March 1982.
- [10] Riutort, M^aR., Ling, F., Pérez, S.O. “Eliminación del CO₂ de un gas de combustión”. 2000. *Ingeniería Química*
- [11] Zheng, F., Tran, D., Busche, B. “Ethylendiamine-Modified SBA-15 as Regenerable CO₂ Sorbent” *Ind. Eng. Chem Res.* 2005, 44, 2099-3105.

- [12] Lee, S., Filbrn, T., Gray, Mac., Park, J.W., Song, H.J., "Screening test of solid amine sorbent for CO₂ capture" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47 (19), 7419-7423.
- [13] Filburn, T., Helble, J.J., Weiss, R.A., "Development of supported Ethanolamines and modified Ethanolamines for CO₂ capture". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44 (5), 1542-1546.
- [14] Ding, Y.; Alpay, E. "Equilibria and kinetics of CO₂ adsorption on hydrotalcite adsorbent." *Chem. Eng. Sci.* 2000, 55 (17), 3461-3474.
- [15] Son, J.W., Choi, J.S., Ahn, W.S., "Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethylenimine-loaded mesoporous silica materials". *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008, 113, 31-40.
- [16] Hiyoshi, N., Yogo, Katsunori., Yashim, Tatsuaki., "Adsorption of carbon dioxide on aminosilane-modified mesoporous silica". *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2005, 48, (1), 29-36.
- [17] Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato C. "The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, 63, 988.
- [18] Kresge C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S. "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism". *Nature*, 1992, 359, 710-712.
- [19] Galo, A. J., Soler-Illia. A., Sanchez, C., Lebeau, B., Patarin, J. "Chemical strategies to design textured materials : from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures". *Chem. Rev.*, 2002, 102 (11).
- [20] Fröba, M., Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J. "Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials". *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 3216-3251.
- [21] Wan. Ying., Shi, Y., Zhao, D. "Design synthesis of mesoporous solids via non-ionic-surfactant-templatin approach" *Chem. Commun.*, 2007, 897-926.
- [22] Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrikson, G. H., Chmelka, B. F., Stucky, G. D. "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores". *Science*, 1998, 279, 548-552.

- [23] Kruk, M., Jaroniec M., Ko, C. H., Ryoo, R. "Characterization of the porous structure of SBA-15". Chem. Mater., 2000, 12, 1961-1968.
- [24] Tanev P. T., Pinnavaia T. J., "A neutral templating route to mesoporous molecular sieves", Science, 1995, 267, 865-867.
- [25] Tanev, P.T., Pinnavaia, J.T., "Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: A comparison of physical properties". Chem. Mater., 1996, 8 (8), 2068-2079.
- [26] K. Cassiers, P. Van Der Voort and E. F. Vansant. "Synthesis of stable and directly usable hexagonal mesoporous silica by efficient amine extraction in acidified water" Chem. Commun., 2000, 2489-2490.
- [27] Knowles. P. G., Graham. V. J., Dekaney. W. S., Chafee. L. A., "Aminopropyl-functionalized mesoporous silicas as CO₂ adsorbents" Fuel processing Technology, 2005, 86, 1435-1448.
- [28] Leal, O., Bolivar. C., Ovalles, C., García. J. J., Espidel. Y., "Reversible adsorption of carbon dioxide on amine surface-bonded silica gel". Inorg. Chim. Acta 1995, 240, 183.
- [29] Kim, S., Ida. J., Gulians. V. V., Lin. J. Y. S. "Tailoring pore properties of MCM-48 silica for selective adsorption of CO₂" J. Phys. Chem. B 2005, 109,6287.
- [30] Xu. X., Song. C., Andresen. M.J., Miller. G.B., Scaroni. W. A., "Novel polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO₂ capture" Energy & Fuels. 2002, 16, 1463-1469.
- [31] Satyapal. S., Filburn. T., Trela. J., Strange. J., "Performance and Properties of a Solid Amine Sorbent for Carbon Dioxide Removal in Space Life Support Applications". Energy Fuels 15 (2001) 250-255.
- [32] Delaney, S. W., Knowles, P.G., Chaffe, L.A., "Hybrid mesoporous material for carbon dioxide separation" Am. Chem. Soc., DiV. Fuel Chem. Prepr. 2002, 47, 65.

- [33] Zheng, F., Tran, N.D., Busche, J.B., Fryxell, E.G., Addleman, S.R., Zemanian, S.T., Aardahl, L.C., “Ethylendiamine-Modified SBA-15 as regenerable CO₂ sorbent” *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 3099-3105.
- [34] Zelenak, V., Badanicová, M., Halamová, D., Cejka, J., Zukal, A., Murafa, N., Goerigk, G., “Amine-modified ordered mesoporous silica: Effect of pore size on carbon dioxide capture”. *Chemical Engineering Journal*. 2008, 144, 336-342.
- [35] Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309-319.
- [36] Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscow L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniewska T., “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)”, *Pure Appl. Chem.*, 1985, 57, 603-619.
- [37] Moreno., J. “Desarrollo de catalizadores de cromo soportados sobre materiales mesoestructurados para la polimerización de etileno”. Tesis doctoral. Universidad Rey Juan Carlos, Madrid (2005).
- [38] Berube. F., Kaliaguine. S., “Calcination and thermal degradation mechanism of triblock copolymer template in SBA-15 materials”. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008, 115, 469-479.
- [39] Danckwerts. P. V., “The reaction of CO₂ with ethanolamines”. *Chem. Eng. Sci.* 1979, 34, 443-445.
- [40] Hiyoshi, N., Yogo, K., Yashima, T., “Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15”. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005, 84, 357-365.
- [41] Wang., X., Schwartz, V., Clark, C. J., Ma, X., Overbury, H. S., Xu, X., Song., C. ., Infrared study of CO₂ sorption over “molecular basket” sorbent consisting of Polyethylenimine-Modified Mesoporous Molecular Sieve”. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 7260-7268.
- [42] Chang, C. C. A., Chuang, S., Gray. M., Soong. Y., “In-situ Infrared study of CO₂ adsorption on SBA-15 grafted with γ - (Aminopropyl)triethoxysilane”. *Energy & Fuels* 2003, 17, 468-473.

[43] Hiyoshi, N., Yogo, K., Yashima, T., “Adsorption of carbon dioxide on amine modified SBA-15 in the presence of water vapour”. Chem.Lett. 2004, 33, 510-511.

[44] Knowles, P. G., Delaney, W. S., Chafee, L. A., “Diethylenetriamine[propyl(silyl)]-Functionalized (DT) mesoporous silicas as CO₂ adsorbents”. Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 2626-2633.

[45] Morrison, R. T., Boyd, R. N., “Química orgánica” Pearson- Addison Wesley, 1997.