

UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2009/2010

Trabajo de Fin de Carrera

**NUEVAS RUTAS DE ANCLAJE DE COMPUESTOS
POLIAMINADOS SOBRE SBA-15.
EVALUACIÓN DE SU POTENCIAL COMO
ADSORBENTES DE CO₂**

Autora: M^a Teresa Pastor García

Directores: Amaya Arencibia Villagrà

Eloy S. Sanz Pérez

El presente trabajo de investigación titulado “*Nuevas rutas de anclaje de compuestos poliaminados sobre SBA-15. Evaluación de su potencial como adsorbentes de CO₂*” constituye la Memoria que presenta Dña. M^a Teresa Pastor García 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 de la Universidad Rey Juan Carlos bajo la dirección de Dña. Amaya Arencibia Villagrà y D. Eloy S. Sanz Pérez.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 24 de junio de 2010.

Fdo: Dña. Amaya Arencibia Villagrà

Fdo: D. Eloy S. Sanz Pérez

*A mis padres y hermanos, a Fernando y a mis amigas.
Gracias por acompañarme en el camino,
sin vosotros no lo habría logrado.*

| | |
|--|-----------|
| 1. RESUMEN | 1 |
| 2. INTRODUCCIÓN | 3 |
| 2.1. PROBLEMÁTICA DEL CALENTAMIENTO GLOBAL | 3 |
| 2.2. MEDIDAS PARA LA REDUCCIÓN DEL CO ₂ | 5 |
| 2.3. TÉCNICAS PARA LA ELIMINACIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO | 6 |
| 2.3.1. ABSORCIÓN | 8 |
| 2.3.2. ADSORCIÓN | 9 |
| 2.4. MATERIALES SILÍCEOS MESOESTRUCTURADOS | 10 |
| 2.4.1. SBA-15 | 12 |
| 2.5. FUNCIONALIZACIÓN ORGÁNICA DE SBA-15 PARA ADSORCIÓN DE CO ₂ | 13 |
| 3. OBJETIVOS | 17 |
| 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | 18 |
| 4.1. REACTIVOS UTILIZADOS | 18 |
| 4.2. SÍNTESIS DEL MATERIAL SBA-15 SILÍCEO | 18 |
| 4.3. IMPREGNACIÓN DE SBA-15 CON MOLÉCULAS ORGÁNICAS | 19 |
| 4.4. FUNCIONALIZACIÓN DE SBA-15 POR ANCLAJE QUÍMICO | 19 |
| 4.4.1. VÍA ISOCIANATO | 21 |
| 4.4.2. VÍA GLUTARALDEHÍDO | 23 |
| 4.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN | 26 |
| 4.5.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) | 26 |
| 4.5.2. ANÁLISIS ELEMENTAL (CHNS) | 26 |
| 4.5.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂ | 27 |
| 4.5.4. TERMOGRAVIMETRÍA | 28 |
| 4.5.5. ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO | 29 |

| | |
|---|-----------|
| 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 30 |
| 5.1. CARACTERÍSTICAS DEL SOPORTE SILÍCEO SBA-15 | 30 |
| 5.2. IMPREGNACIÓN DE TEPY Y PEI SOBRE SBA-15 | 32 |
| 5.3. ANCLAJE DE TEPY Y PEI SOBRE SBA-15 MESOESTRUCTURADA | 35 |
| 5.3.1. VÍA ISOCIANATO | 36 |
| 5.3.2. VÍA GLUTARALDEHÍDO | 46 |
| 6. CONCLUSIONES | 61 |
| 7. BIBLIOGRAFÍA | 63 |

1. RESUMEN

Desde que comenzó la era industrial, la vida y las costumbres de los hombres han ido cambiando a un ritmo muy rápido. Los cambios en las formas de comunicación y en el medio de transporte, sobre todo, han producido cambios en el medio ambiente. En los últimos años se está empezando a actuar sobre las consecuencias que estos actos están teniendo. Uno de los efectos más relevante es la aparición de los llamado gases de efectos invernadero (GEI) de origen antropogénico. Entre ellos el predominante es el CO₂. La concentración de este gas se ha incrementado alrededor de un 23 % en los últimos 50 años lo que ha llevado a un aumento de la temperatura de la Tierra.

Para paliar estas consecuencias, los dirigentes de los países desarrollados han llevado a cabo numerosos acuerdos entre los que destaca el Protocolo de Kyoto. A nivel práctico, se están estudiando una gran multitud de técnicas para la eliminación de dióxido de carbono, entre las que destaca la captura y almacenamiento de CO₂.

La tecnología más avanzada de captura de CO₂ es la absorción con aminas. Esta técnica es de gran eficiencia pero tiene ciertos inconvenientes, como el elevado gasto energético para regenerar las aminas, que han impulsado al estudio de otras técnicas para realizar este proceso. Entre ellas destaca el empleo de adsorbentes selectivos con elevada capacidad para la captura de CO₂.

Actualmente, se está analizando ampliamente la adsorción de dióxido de carbono con materiales mesoestructurados que incorporan moléculas aminadas. Se ha comprobado que cuantos más grupos amino contenga el soporte, mayores son los puntos de anclaje que contienen dicho material y mayor será la adsorción.

El objetivo principal de este investigación ha sido evaluar la potencialidad como adsorbente del material SBA-15 en el que se han incorporado los compuestos poliaminados tetraetilenpentamina (TEPA) y polietilenimina de bajo peso molecular (PEI).

Los métodos utilizados en este trabajo han sido la **impregnación** de TEPA y PEI y el **anclaje químico** de estas moléculas aminadas.

En el anclaje han seguido dos vías bien definidas:

- Vía Isocianato: Se han sintetizado adsorbentes mediante el anclaje de 3-Isocianato-propil-trimetoxisilano al material SBA-15 y posteriormente se ha introducido las moléculas de TEPA o PEI haciéndolo reaccionar con el isocianato de forma que éstos queden fuertemente retenidos.
- Vía Glutaraldehído: En este caso se ha empleado como soporte SBA-15 funcionalizada con aminopropiltrimetoxisilano (AP). En primer lugar ha reaccionado el glutaraldehído con el grupo amino del AP y posteriormente éste ha reaccionado con las moléculas de TEPA o PEI.

Los materiales sintetizados mediante impregnación y anclaje han sido analizados para determinar sus propiedades fisicoquímicas y adsorción de una corriente pura de CO₂ a 45 °C.

Los resultados, en el caso de impregnación, muestran que tanto los materiales impregnados con tetraetilenpentamina (TEPA) como los impregnados con polietilenimina (PEI) muestran capacidades de adsorción elevadas alcanzando valores de cantidad adsorbida de 133,3 y 74,8 mg CO₂/g a 1 atm, respectivamente. Sin embargo, los adsorbentes con TEPA pierden parte de esta capacidad al someterlo a varios ciclos de adsorción-desorción y regeneración.

Para mejorar estos adsorbentes, se procedió al anclaje químico. Mediante la ruta isocianato se sintetizaron adsorbentes con diferentes concentraciones de organosilano y se anclaron cantidades estequiométricas, con respecto al isocianato, de TEPA. Las capacidades de adsorción de estos materiales resultaron inferiores a las de los materiales impregnados, la mayor cantidad adsorbida de CO₂ es para el material SBA-15-0,5ISCT-0,5TEPA es 40,9 mg CO₂/g a 4,5 atm. El anclaje de PEI al soporte mediante la vía isocianato dio como resultado adsorbentes que presentan una capacidad de adsorción prácticamente constante tras superar una concentración de PEI anclado. La mayor cantidad adsorbida fue para el material SBA-15-0,5ISCT-60%PEI alcanzando un valor de 38,4 mg CO₂/g 4,5 atm.

Los adsorbentes sintetizados mediante la ruta glutaraldehído que incorporan TEPA o PEI se comportaban de manera similar, dando capacidades de adsorción de CO₂ incluso inferiores a la de SBA-15. El material que alcanzó la mayor cantidad de CO₂ fue SBA-15-0,5GT-15%PEI (44,6 mg CO₂/g 4,5 atm).

Un último experimento se llevó a cabo para determinar la causa por la cual no se pudiera anclar un porcentaje mayor al 15% de PEI. Se concluyó que al someter a reflujo el soporte parte del PEI que se había incorporado en el soporte se lixivía quedando, únicamente, una pequeña proporción en el interior.

2.INTRODUCCIÓN

2.1. PROBLEMÁTICA DEL CALENTAMIENTO GLOBAL

En el siglo pasado se han llevado a cabo numerosos adelantos en todos los ámbitos que han mejorado de forma significativa la calidad de vida de los hombres, desde el aumento de la eficacia y aprovechamiento de los recursos energéticos hasta lograr los últimos adelantos en transporte o comunicación.

En los últimos años, se está comenzando a tener conciencia de las consecuencias que estas acciones están teniendo sobre la Tierra y toda la vida que le rodea. En 1972, en la Conferencia de las Naciones Unidas celebrada en Estocolmo, el medio ambiente se convirtió en un tema de interés. El primer paso que se dio fue la convocatoria de la Cumbre de la Tierra, celebrada en Río de Janeiro en el año 1992. Los objetivos de esta Conferencia eran alcanzar un equilibrio entre las necesidades económicas, sociales y ambientales y sentar las bases para una asociación mundial entre los países desarrollados y en desarrollo [1].

La contribución humana al calentamiento global comenzó en el siglo XIX. Desde entonces, la temperatura media de la Tierra se ha incrementado en 0,6 °C desde los últimos años del siglo XIX. Aunque parte del aumento de la temperatura de la Tierra puede ser debido al pequeño incremento, alrededor del 0,24 %, de la energía emitida por el Sol. Esta intensificación de las radiaciones podría explicar sólo hasta la tercera parte del aumento de la temperatura experimentado desde 1970 [2]. La principal causa de este cambio es debido al proceso de industrialización iniciada en el siglo XIX, en particular, a la creciente utilización de combustibles de origen fósil y, aunque en menor medida, a los cambios de uso de la tierra [3].

Las actividades humanas generan cuatro compuestos de larga permanencia denominados gases de efecto invernadero (GEI) de origen antropogénico. Estos son: dióxido de carbono, metano, óxido nitroso y halocarburos. En 2005, las concentraciones del dióxido de carbono y metano excedieron del intervalo de valores naturales de los últimos 650.000 años [3]. De estos gases el predominante es el dióxido de carbono, con una concentración actual media de 389 ppm de CO₂ atmosférico lo que supone un aumento del 23,2 % desde 1959 [4]. Se prevé que para el año 2100 la temperatura aumente entre 1,4 °C y 5,8 °C [4].

En la Figura 2.1, se pueden ver las emisiones mundiales de GEI antropogénicos referenciado a GTm de CO₂ equivalente por año. Como se muestra, la cantidad de dióxido de carbono proveniente de los combustibles de origen fósil, tales como refinerías, fabricación de combustibles sólidos, minería del carbón, del petróleo y del gas y otros de producción de energía y parte del sector de la construcción y manufactura ha aumentado, pasando, aproximadamente, de 21 a 37 GTm de CO₂/año desde 1970 a 2004 [5]. Entre los años citados, el aumento más importante de las emisiones de dióxido de carbono procede del suministro de energía, transporte e industria abarcando un 58,4 % del total en 2004. (Figura 2.1.c.)

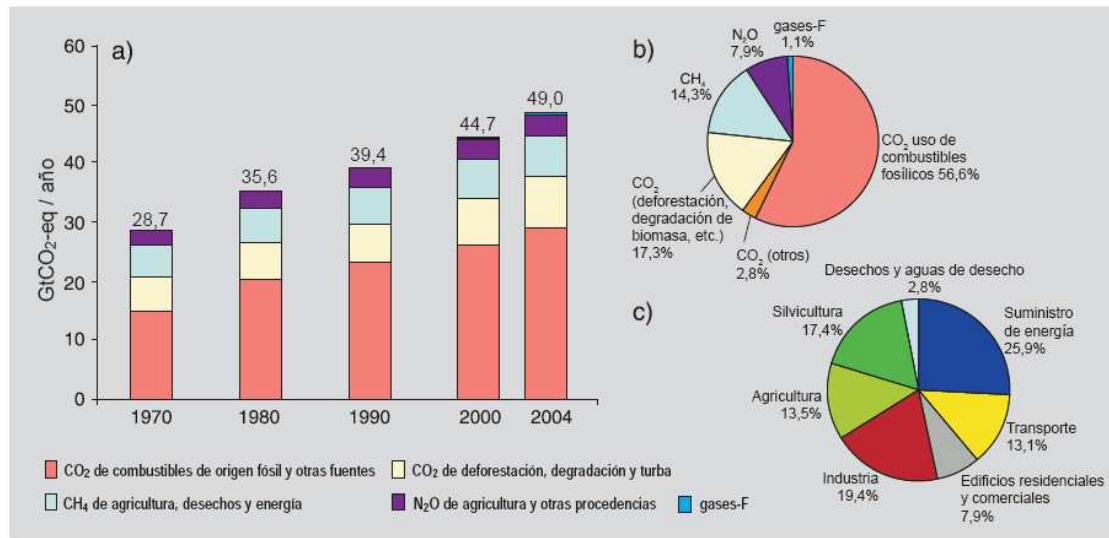


Figura 2.1. a) Emisiones mundiales de GEI antropogénicos entre 1970 y 2004. b) Distribución de GEI antropogénicos en el año 2004 expresados en CO₂ equivalente. c) Distribución de diversos sectores en las emisiones totales de GEI antropogénicos en 2004 expresados en CO₂ equivalente.

El aumento de las emisiones de CO₂ en el sector energético se debe al crecimiento mundial de los ingresos (77 %) y de la población (69 %) aunque se han visto reducidas, en menor medida, por la disminución de la intensidad energética mundial (-33 %), esto es un uso eficiente de la energía y el ahorro de la misma. En el intervalo 1994- 2004, la concentración de CO₂ atmosférico aumentó superando, incluso, la media entre 1960 y 2005 (1,4 ppm/año) y alcanzando un valor de 1,9 ppm/año [3].

En cuanto al panorama geográfico, en 2009 Estados Unidos y China fueron los dos grandes emisores de dióxido de carbono, seguidos de India, cuyo perfil augura que en el 2015 se convertirá en uno de los mayores emisores [6], Rusia y Japón [7].

España tiene un perfil de emisiones típico de los países industrializados, esto supone un 1,3 % de las emisiones totales mundiales. Los contaminantes más importantes son los procedentes del grupo llamado procesado de energía (nomenclatura según IPCC), que incluye las emisiones de combustibles fósiles de fuentes fijas y móviles, así como las procedentes de extracción, transporte y distribución de combustibles [8].

2.2. MEDIDAS PARA LA REDUCCIÓN DE CO₂

A lo largo de los últimos años, se ha intentado reducir las emisiones de CO₂. Una de las medidas tomadas fue la redacción del Protocolo de Kyoto (1997).

Este documento es un acuerdo internacional vinculado a la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. El Protocolo establece objetivos vinculantes a 190 países [9] para la reducción de GEI antropogénicos a en torno un 5 % por debajo de los niveles de emisión del año 1990. Este compromiso deberá alcanzarse antes del 2012 [10]. La Cumbre de Copenhague celebrada en el 2009 actualiza el acuerdo establecido [11].

En 1997, España, como parte integrante del Protocolo de Kyoto, se le permitió aumentar sus emisiones de dióxido de carbono un 15 % con respecto a 1990 en el período 2008-2012. En Figura 2.2 se puede observar el progreso de las emisiones de CO₂ desde 1990 para España.

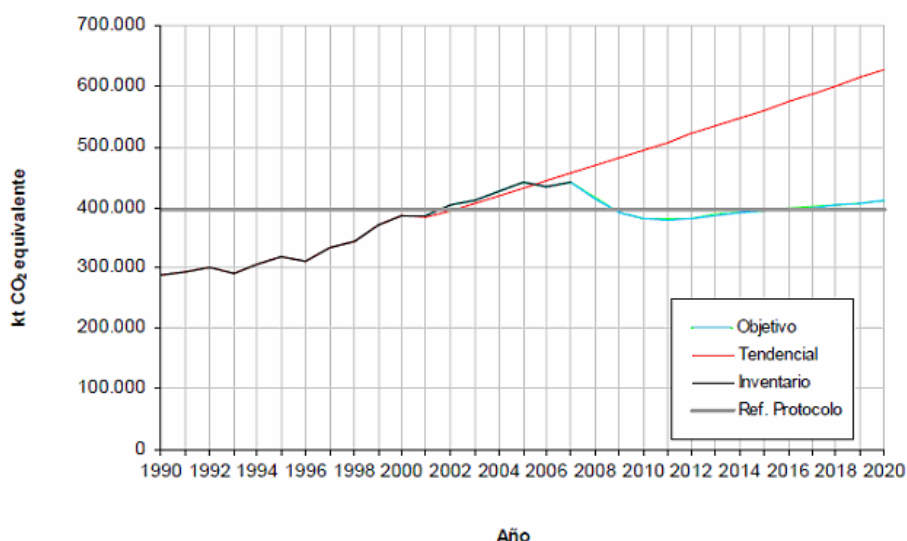


Figura 2.2. Progreso de emisiones de dióxido de carbono para España, expresado en KTm de CO₂ equivalente/año. [12]

En esta gráfica se puede ver que la tendencia desde 1990 ha sido creciente exceptuando en el año 2006 en el cual se produjo un descenso en estas emisiones. Así mismo, se observa que la tendencia futura lleva a un crecimiento de las mismas alejándose, de manera brusca, de los objetivos marcados para las emisiones de dióxido de carbono. Para cambiar estas previsiones futuras, se llevó a cabo la aprobación, en 2005, del Plan de Acción de la Estrategia de Ahorro y Eficiencia Energética en España (PAE4) que tiene como objetivo reducir el consumo energético mejorando la eficiencia de los procesos. En el año 2005 se estima que fueron evitadas 1,6 MTm emisiones de CO₂. En el año siguiente, se llevaron a cabo 19 convenios de colaboración con la

Organización del Ministerio de Sanidad y Consumo (CCAA) y se consiguió una reducción de 3,5 MTm de emisiones de CO₂. Sin embargo, sus emisiones fueron en 2007 de 366,4 MTm de CO₂ equivalente, lo que significa un incremento del 60,4 % frente a las emisiones de 1990 [8].

Actualmente, se encuentra abierto un nuevo período, éste es el mercado por el Plan Nacional de Asignación de Emisiones 2008-2012 en el que destacan las medidas de ahorro y eficiencia en el grupo de procesado de energía, que contribuye con más del 78 % de las emisiones de GEI antropogénicos [8, 13].

2.3. TÉCNICAS PARA LA ELIMINACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO

Se han propuesto diferentes medidas para la disminución de la concentración de CO₂. Una de ellas se da de forma natural mediante la aceleración de la fijación del carbono en la litosfera y biosfera: por fertilización de los bosques, fertilización oceánica, carbonatos minerales y perfeccionamiento de sumideros biológicos. Sin embargo, este método no puede llegar a controlarse, por ello se ha propuesto un método artificial, esto es mediante la fijación de CO₂, como la inyección del gas en formaciones geológicas y océanos. Estas opciones se consideran una solución a medio plazo ya que tienen bajo impacto ambiental y permiten continuar desarrollando las energías renovables [14].

Existen diferentes medios para conseguir una disminución de las emisiones, estos son: mejorar la eficiencia energética, disminuir la dependencia que existe hacia los combustibles fósiles, energía nuclear, fuentes de energías renovables, perfeccionar los sumideros biológicos y fomentar la captura y almacenamiento de CO₂ (CAC).

La tecnología CAC implica el transporte e inyección bajo tierra del flujo de gas a largo plazo. El almacenamiento se puede realizar en formaciones geológicas, almacenamiento oceánico y fijación industrial del dióxido de carbono en carbonatos inorgánicos. Según fuentes del IPCC [15] este proceso de captación y almacenamiento de dióxido de carbono se realizará en zonas grandes puntuales de concentración de dicho componente que corresponden a áreas industriales y urbanas. Para que este proceso resulte rentable el flujo deberá ser casi puro en CO₂. Este requisito y el que la tecnología en la que se basa el CAC no esté madura hacen que este método sea, de momento, inviable desde el punto de vista económico, aunque se prevé que en los próximos diez años el coste disminuya entre un 20 y un 30 % [15].

En la Figura 2.3 se muestra una comparativa entre las emisiones de una planta eléctrica (han sido estudiadas las plantas de ciclo combinado de gas natural, de carbón pulverizado y de ciclo combinado de gasificación integrada) con CAC y una planta de referencia. En ella se

puede comprobar que la cantidad capturada de dióxido de carbono puede ser muy elevada, aunque esto se hace a costa de un elevado gasto energético por kilogramo de CO₂ capturado. Esta técnica permite atrapar entre el 85 y el 95 % del CO₂ tratado en un proceso de captación.

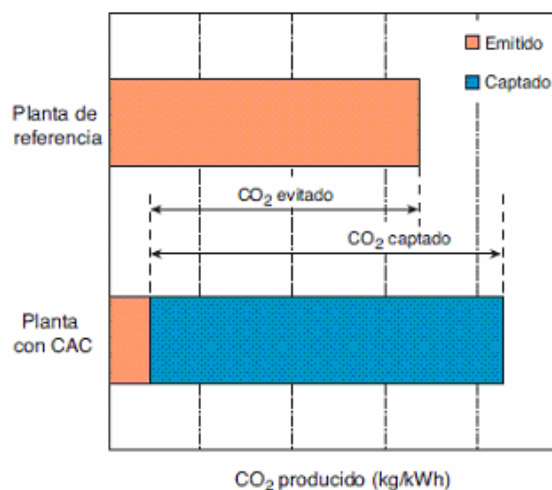


Figura 2.3. Comparativa entre una planta eléctrica de referencia y otra con CAC. [3]

Las técnicas disponibles para llevar a cabo la captura y la separación de dióxido de carbono son absorción (química y física), adsorción, criogenia, captura mediante membranas o algas/microbios. Las posibilidades de estas técnicas se muestran en la Figura 2.4.



Figura 2.4. Opciones tecnológicas para la separación y captura de dióxido de carbono (CAC) [16].

La captura de CO₂ puede llevarse a cabo en tres estadios diferentes de los procesos de combustión de una central térmica:

- Captación previa a la combustión de dióxido de carbono: se aplica a la fabricación de fertilizantes y producción de hidrógeno. En este proceso, las fases iniciales de conversión del combustible son más costosas y complejas pero las elevadas concentraciones del gas en el flujo y la elevada presión facilitan la separación del resto de los componentes.
- Captación con combustión oxígeno-gas (oxi-combustión): Este proceso, aunque está en estudio, utiliza oxígeno de elevada pureza como comburente obteniendo elevadas concentraciones de CO₂ en el flujo y una separación más sencilla.
- Captación posterior a la combustión del componente: para captar el dióxido de carbono de los gases de combustión.

Debido a los costes por la construcción de reactores adicionales o a la purificación del oxígeno para la combustión previa y la combustión de oxígeno-gas, el método de captación más utilizado es el de captación post-combustión [15].

En la actualidad, la tecnología utilizada para la captura de CO₂ está basada en los fenómenos de absorción y adsorción de dicho componente sobre líquidos o sólidos, respectivamente. Estos procesos se pueden definir de la siguiente manera:

2.3.1. ABSORCIÓN

Proceso en el cual un producto gaseoso, en este caso el CO₂, se separa de una corriente mediante la utilización de un líquido absorbente que circula a contracorriente. La regeneración del líquido se lleva a cabo a elevadas temperaturas o presiones bajas. Para minimizar las pérdidas y prevenir la contaminación del CO₂, se utilizan líquidos absorbentes con altos puntos de ebullición.

La absorción puede ser de dos tipos:

- Física: en la que el dióxido de carbono se disuelve en el absorbente. El proceso depende de la solubilidad del gas en el líquido, es decir, que variará con la presión parcial y la temperatura.
- Química: se produce reacción química entre el absorbente y el CO₂.

Los líquidos absorbente utilizados de manera satisfactoria para la captura del dióxido de carbono contienen grupos aminos, estos son: la monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y la metildietanolamina (MDEA) [17,18]. Estos fluidos tienen una elevada eficiencia en la

captura del gas pero tienen desventajas que han impulsado al estudio de métodos alternativos. Algunos problemas son: el elevado consumo energético durante la regeneración del proceso, la corrosión en los equipos y el agotamiento de aminas [19].

2.3.2. ADSORCIÓN

Proceso en el cual se produce la acumulación de moléculas, pertenecientes a una fase fluida, sobre una superficie o interfase en contacto con dicha fase. La afinidad del adsorbato con respecto a la fase fluida depende de la naturaleza química de ambos, temperatura, presión, pH y fuerza iónica.

La adsorción puede ser de dos tipos:

- Fisisorción: adsorción física en la que la unión entre el sólido y el fluido sucede mediante enlaces débiles, fuerzas de van der Waals o puentes de hidrógeno. Es un proceso reversible, se produce la adsorción en multicapa y el llenado de los microporos.
- Quimisorción: adsorción de tipo química en la que la unión entre moléculas ocurre mediante enlaces químicos. En este proceso irreversible la unión de las moléculas de adsorbente y adsorbato está limitada a los sitios de adsorción. No puede haber adsorción en multicapa, sino únicamente en la monocapa.

La adsorción de CO₂ se ha estudiado con diferentes materiales tales como carbones activos, zeolitas e hidrotalcitas. Las zeolitas son aluminosilicatos que se utilizan como tamices moleculares aunque también poseen otros usos como fertilizante en agricultura, intercambio iónico o en catálisis y refinado del petróleo. Los carbones activos se utilizan en medicina, en los filtros para aire, para purificar agua y para fines ambientales y, por último, las hidrotalcitas pertenecen al grupo de arcillas aniónicas, su fórmula es Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O. Se utilizan en procesos catalíticos (hidrogenación), como catalizadores (Ziegler - Natta) o como adsorbentes en tratamientos de efluentes.

En cuanto a su comportamiento frente a la adsorción de dióxido de carbono se puede decir que las zeolitas y los carbones activados son materiales que poseen una elevada superficie específica. Estos fisisorben al dióxido de carbono en sus microporos a bajas temperaturas dando una elevada capacidad de adsorción. Al aumentar la temperatura, la capacidad de adsorción y la selectividad hacia el CO₂ disminuyen drásticamente [20] y son necesarios elevados gastos energéticos para la regeneración del adsorbente [21].

Las hidrotalcitas son buenos adsorbentes de CO₂ mediante la quimisorción, pero tienen como desventaja su degradación relativamente rápida acentuada en condiciones de elevada temperatura. En el proceso de regeneración no se recupera la capacidad inicial del

adsorbente [22]. Además, si la adsorción se da a baja temperatura estos materiales pierden mucha capacidad de adsorción [21].

Otra alternativa que está en estudio, es la utilización de adsorbentes que contienen grupos amino inmovilizados sobre materiales mesoestructurados. El presente trabajo se encuadra dentro de la alternativa en la cual se estudia la adsorción de dióxido de carbono sobre diferentes materiales funcionalizados con grupos amino.

2.4. MATERIALES SILÍCEOS MESOESTRUCTURADOS

La adsorción de CO₂ se ha estudiado con multitud de materiales debido a la importancia y novedad del problema. Se requiere que estos adsorbentes tengan una elevada superficie a partir de la cual se puedan incorporar grupos funcionales en su estructura. En este aspecto tienen un gran interés los materiales mesoestructurados ya que poseen una distribución de poro uniforme y modificable a través del tamaño de las micelas del surfactante o de las condiciones de síntesis, una elevada superficie específica que permite introducir moléculas orgánicas mediante anclaje y un volumen de poro que permite la difusión de dióxido de carbono y la impregnación de sustancias orgánicas.

Un material se puede considerar mesoposo, según la IUPAC, cuando el tamaño de sus poros se encuentra comprendido entre 20 y 500 Å.

En 1990, se describió la síntesis de los primeros materiales mesoestructurados con una distribución de poro estrecha y grandes superficies específicas. Estos materiales, sintetizados a partir de kanemita y usando como agente director de la estructura un surfactante del tipo alquiltrimetilamonio, se conocen con el nombre de FSM [23]. Posteriormente, se sintetizó la familia de materiales del grupo llamado M41S [24], que se caracterizan por tener elevada superficie específica y una distribución estrecha de poro. A este grupo pertenecen los materiales el MCM-41, que posee una estructura porosa hexagonal bidimensional; el MCM-48, con una estructura porosa cúbica tridimensional y el MCM-50, que tiene una estructura laminar inestable. En la Figura 2.5 se muestran los materiales mencionados.

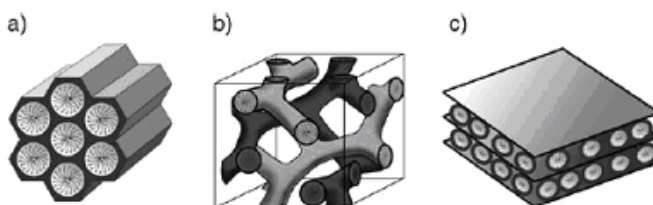


Figura 2.5. Representación del a) MCM-41, b) MCM-48 y c) MCM-50

Estos materiales se diferencian de las zeolitas en que sus paredes están formadas por sílice amorfa pero tienen ordenamiento mesoscópico, es decir, el orden de estos materiales está relacionado con los poros.

La formación de estos materiales se produce por la interacción en medio acuoso de una fase micelar, constituido por un surfactante o agente tensioactivo, y una fase inorgánica, normalmente un alcóxido de silicio, que da lugar a sílice altamente despolimerizada. Los surfactantes son agregados de moléculas anfifílicas (dualidad hidrófobo-hidrófilo). Para poder llevar a cabo esta síntesis es necesario que exista una fuerte interacción entre las moléculas del surfactante y las de precursor. Esta interacción puede ser electrostática, bipolar o por puentes de hidrógeno [25].

La Figura 2.6 representa el mecanismo de síntesis de los materiales mesoporosos. En primer lugar, la sílice polimeriza alrededor de micelas y posteriormente se produce la agrupación de las mismas. Un paso importante es la eliminación del surfactante para obtener el material mesoporoso, esta etapa se puede realizar mediante tratamiento térmico a elevada temperatura o la extracción del disolvente a baja temperatura.

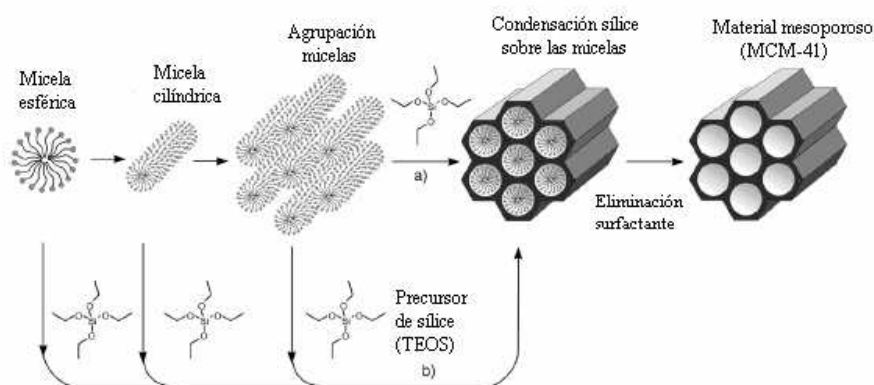


Figura 2.6. Mecanismo de síntesis de materiales mesoestructurados.

La variedad de materiales obtenidos mediante este mecanismo es amplia dependiendo de las condiciones de síntesis y surfactante. En este trabajo se ha decidido trabajar utilizando como soporte el material SBA-15.

2.4.1. SBA-15

El material SBA-15 está caracterizada por poseer un ordenamiento hexagonal definido y un tamaño de poro uniforme. Su estructura es equivalente a la de MCM-41, sin embargo se diferencian en que las paredes de la SBA-15 son más gruesas por lo que posee mayor estabilidad térmica e hidrotérmica y que, además, la SBA-15 presenta microporos que conectan los canales mesoporosos entre sí y posee diámetros de poro mayor. En la Figura 2.7 se puede observar los canales adicionales mencionados.

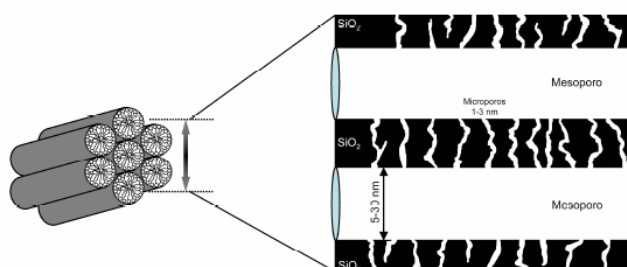


Figura 2.7. Esquema de canales meso y microporos de la SBA-15.

Para sintetizar este material, se utiliza un surfactante no iónico que es un copolímero de tres bloques como agente director de la estructura: poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) denominado P123 (Pluronic) y el medio en el que se da la reacción es ácido. El resultado de este proceso es un material de estructura hexagonal con un tamaño de poro entre 4,6 y 30 nm, superficies específicas de unos $700 \text{ m}^2/\text{g}$, aproximadamente; volúmenes de poro de hasta $2,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ y espesores de la pared entre 3,0 y 6,5 nm [26].

En la Figura 2.8 se puede observar la estructura del material en el plano (1 0 0). En esta figura se puede ver el espesor de la pared (e) y el diámetro de partícula (d_p).

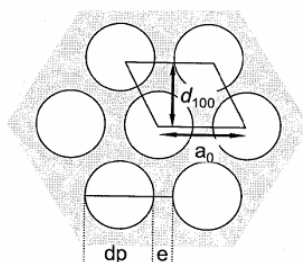


Figura 2.8. Esquema de SBA-15 en el plano (1 0 0)

2.5. FUNCIONALIZACIÓN ORGÁNICA DE SBA-15 PARA ADSORCIÓN DE CO₂

La posibilidad de funcionalización de la SBA-15 es una de las características más importantes de este material. En este caso, la matriz silícea aporta estabilidad térmica, y mecánica, mientras que los grupos orgánicos son los que participarán de manera activa en el proceso químico. En los últimos años, se está estudiando la adsorción con estos materiales que contienen moléculas con numerosos grupos amino con el fin de tener mayor número de puntos de anclaje para capturar el CO₂. La preparación de estos materiales se basa en la inmovilización de los grupos amino sobre la superficie porosa de SBA-15.

El material mesoestructurado sometido a estudio ha sido modificado mediante la introducción de grupos amino en su estructura. De ésta forma, se pueden evitar los inconvenientes derivados de la utilización de aminas en absorción reduciendo de manera considerable la toxicidad y la corrosividad y hacen más sencilla su regeneración [27], además de permitir un mejor aprovechamiento de la capacidad de captura de los grupos amino. Las moléculas que interesa anclar son aquellas que contengan una gran cantidad de grupos aminos que reaccionarán con el dióxido de carbono.

Existen dos métodos para la funcionalización del material mesoestructurado: anclaje y co-condensación.

En la **técnica de anclaje** se modifican las paredes de la SBA-15, previamente sintetizada, mediante reacciones de sililación entre los grupos silanol del material y los organosilanos de los grupos que se van a introducir consiguiendo la mayor incorporación orgánica del grupo funcional de interés. Además, todas las moléculas ancladas quedan expuestas en la superficie externa. En la Figura 2.9 se puede observar cómo los organosilanos se anclan al soporte mesoestructurado.

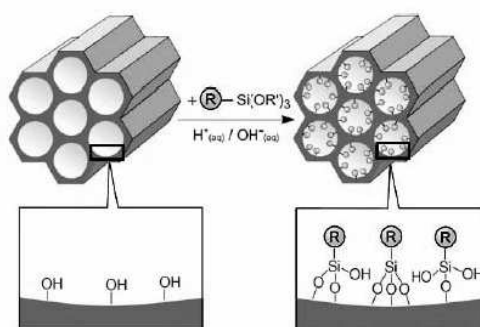


Figura 2.9. Funcionalización orgánica mediante la técnica de anclaje.

En el método de **co-condensación** se produce una condensación conjunta de las especies presentes en el medio, precursores silíceos y orgánicos. Mediante esta técnica, se produce la síntesis directa de un material que contiene el grupo orgánico. Las ventajas a destacar de este método son que no se necesitan tratamientos posteriores y la distribución de grupos orgánicos es más homogénea, aunque cierta cantidad del organosilano introducido puede quedar bloqueado en el interior de las paredes silíceas. En la Figura 2.10 se puede observar la funcionalización mediante esta técnica.

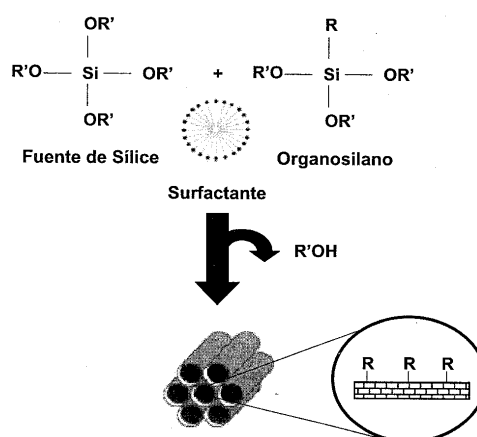


Figura 2.10. Funcionalización de SBA-15 mediante co-condensación.

Los materiales silíceos funcionalizados con grupos amino se presentan como adsorbentes de CO_2 se da una reacción química entre los grupos amino (NH_2) del soporte sintetizado y el CO_2 de la corriente de la cual se desea eliminar.

En condiciones anhidras, un mol de dióxido de carbono reacciona con dos moles de NH_2 dando lugar a la formación de carbamatos. Si, por el contrario, la reacción se da en presencia de agua ésta transcurre con una estequiometría 1:1 y en este caso se forma el bicarbonato; en este último caso, la capacidad de adsorción será mayor. En la figura 2.11, se muestra el mecanismo de reacción entre los grupos amino y el CO_2 en condiciones anhidras y en presencia de agua.

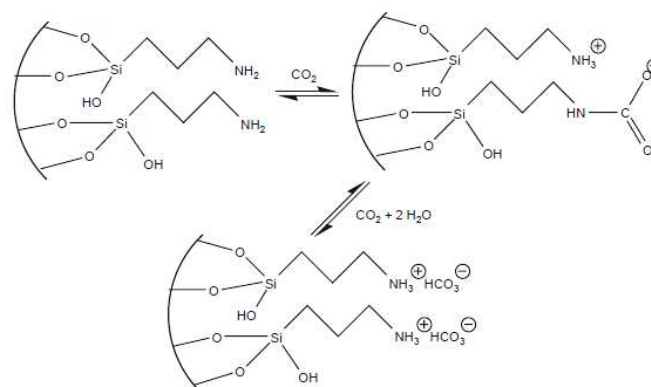


Figura 2.11. Mecanismo de reacción entre los grupos amino y el dióxido de carbono en condiciones anhidras y en presencia de agua [28].

En la industria se han utilizado las aminas primarias, secundarias y terciarias. El mecanismo de reacción se da a través de la formación del ión carbamato para la amina primaria y secundaria. La posibilidad de formar este ión permite la reacción directa de la amina con el CO_2 , la cual produce una rápida captura de esta molécula con aminas primarias y secundarias [29]. Sin embargo, la capacidad de captura se reduce debido a que por cada mol de dióxido de carbono que se desea anclar se requieren dos moles de aminas. Además, en las aminas secundarias, la adsorción es reducida ya que está más limitada la accesibilidad del CO_2 a los grupos aminos debido a la cercanía de los mismos [30].

En cuanto a las aminas terciarias, su mecanismo de reacción no ocurre a través de la formación del ión carbamato. Estos grupos reaccionan con el agua formando hidroxilos que reaccionan con el CO_2 con estequiometría 1:1 produciendo iones carbonatos. Generalmente la reacción con aminas terciarias es más lenta que para las aminas primarias y secundarias [29].

En bibliografía se ha descrito la síntesis de materiales mesoestructurados funcionalizados por anclaje y por co-condensación con grupos orgánicos que contienen uno, dos o tres grupos grupos amino. Así, por ejemplo, se han encontrado estudios sobre la adsorción de CO_2 en SBA-15 con aminopropil anclado, este material adsorbe de 9 a 18 mg/g. Sin embargo, cuando sobre el mismo soporte se ancla una molécula con un número mayor de aminos, como es la diamina, esta capacidad de adsorción aumenta hasta un valor de 44 mg/g [31].

Recientemente, se ha propuesto también el empleo de otras moléculas poliamniadas como son polietilenimina de bajo peso molecular (PEI) y tetraetilenpentamina (TEPA) incorporadas en los materiales por impregnación.

La **impregnación** es un método por el cual las especies a incorporar se introducen en el material mediante interacciones físicas. En este método existen dos variantes: impregnación a

humedad incipiente, en el cual se introduce un volumen que corresponde con el volumen de poros existente en el material e impregnación con exceso de disolución, en el cual se introduce un volumen arbitrario de especies. En este método se dan interacciones tipo Van der Waals, por ello, las moléculas introducidas, si son lo suficientemente ligeras, se pueden volatilizar perdiendo, así, puntos de reacción para el dióxido de carbono.

El PEI es un polímero altamente ramificado soluble en agua que presenta numerosos grupos amino y, por tanto, numerosos centros de captura de CO₂. Este polímero fue utilizado por primera vez para la captura de dióxido de carbono en aviones, submarinos y cohetes espaciales [32]. También, se ha utilizado con el MCM-41 para mejorar su capacidad de adsorción. El material resultante, MCM-41-PEI tiene una gran capacidad de adsorción de dióxido de carbono mayor que dichos materiales por separado [32- 34]. Sobre gel de sílice comercial se han anclado PEI y TEPA. En este estudio la adsorción de PEI es mayor que para el segundo reactivo, pero su regeneración es más complicada [35]. Se han desarrollado otros trabajos en torno a la adsorción de CO₂ y a la selectividad del CO₂ en mezclas de CO₂/O₂ y de CO₂/N₂ con este material [36 - 39].

El TEPA es una molécula orgánica que posee un elevado número de grupos amino primarios y secundarios y por tanto es interesante su estudio para la adsorción de CO₂. Este compuesto tiene diversas aplicaciones como son: aditivos de asfaltos, inhibidores de corrosión y purificación de hidrocarburos, entre otros. Este reactivo ha demostrado un excelente potencial de absorción de CO₂ cuyos resultados muestran que una disolución de 1,0 M de TEPA elimina tres veces más dióxido de carbono en un ciclo que 1,0 M de MEA (monoetanolamina) [40]. Esta molécula ha sido modificada con formaldehído y fenol, en este caso, el nuevo absorbente presenta una buena absorción de CO₂ y una rápida regeneración [41]; además, este material es estable y adecuado para su utilización a gran escala [42]. Este compuesto también ha sido objeto de estudio en cuanto a la adsorción de CO₂. Se han realizado pruebas sobre los materiales MCM-41/TEPA, MCM-48/TEPA y SBA-15/TEPA a 25 y 75 °C y a presión atmosférica; donde se comprueba que existe adsorción a las temperaturas citadas y la regeneración se lleva a cabo a temperaturas moderadas [43]. El material mesoporoso HMS ha sido impregnado con PEI y TEPA. En este caso, la capacidad de adsorción de estos dos materiales es mayor para el HMS-TEPA a 75 °C aunque para este último existen problemas en la filtración [44]. La capacidad de adsorción de este reactivo, sólo y mezclado con DEA (dietanolamina) también ha sido estudiada sobre SBA-15 sin calcinar a 75 °C [45].

3. OBJETIVOS

A nivel industrial, el método utilizado para la eliminación de dióxido de carbono es la absorción con aminas. Este proceso aunque es de gran efectividad, conlleva inconvenientes como el elevado gasto energético para la regeneración de los absorbentes, la corrosión de los equipos y el agotamiento de las aminas. Esto ha impulsado el estudio del proceso de adsorción como método alternativo. La técnica que está en estudio es la adsorción de CO₂ mediante materiales mesoestructurados funcionalizados con moléculas que contengan un elevado número de grupos amino para incrementar los posibles puntos de anclaje del CO₂ al soporte.

El objetivo global de este trabajo es desarrollar materiales silíceos mesoestructurados funcionalizados con moléculas poliaminadas que sean adecuados para la aplicación práctica como adsorbentes de dióxido de carbono.

En la primera parte de este trabajo se han sintetizado materiales en los que se han introducido las moléculas poliaminadas, tetraetilenpentamina (TEPA) y polietilenimina de bajo peso molecular (PEI), mediante impregnación en el material silíceo mesoestructurado SBA-15.

En la segunda parte, se ha estudiado la posibilidad de anclar el TEPA y PEI en SBA-15 siguiendo dos vías de anclaje diferentes utilizando moléculas puente que permitan unir químicamente las moléculas TEPA o PEI a la estructura silícea.

- Estudio de la síntesis y caracterización de adsorbentes mediante el anclaje de 3-Isocianato-propil-trimetoxisilano sobre SBA-15 y posterior reacción con TEPA y el PEI, analizando sus propiedades fisicoquímicas y su capacidad de adsorción de dióxido de carbono.
- Estudio de la síntesis y caracterización de adsorbentes mediante el anclaje del aminopropiltrimetoxisilano (AP) que sirve como molécula puente para anclar el glutaraldehído y su posterior reacción con TEPA y el PEI, analizando sus propiedades fisicoquímicas y su capacidad de adsorción de dióxido de carbono.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. REACTIVOS UTILIZADOS

Reactivos sólidos:

- **Poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)** P-123 (Pluronic). PEO₂₀ PPO₇₀ PEO₂₀, M ≈ 5800.
- **Borohidruro sódico** (NaBH₄)
- **Polietilenimina de bajo peso molecular** (PEI (L)), M ≈ 800.

Reactivos líquidos:

- **Ácido clorhídrico** (HCl) Disolución acuosa 35%
- **Tetraetilortosilicato** (TEOS), (CH₃CH₂O)₄Si. 98%
- **Aminopropiltrimetoxisilano** (AP). Si(OCH₃)₃ (CH₂)₃NH₂
- **Tolueno**, ≥ 99,8 %, en base seca (11 ppm de agua)
- **Glutaraldehído** (GT) C₅H₈O₂. Disolución acuosa 25%.
- **Tetraetilenpentamina** (TEPA), C₈H₂₃N₅
- **3-Isocianato-propil-trimetoxisilano** (ISCT), Si(OCH₃)₃(CH₂)₃N≡C
- **Agua Milli-Q**

4.2. SÍNTESIS DEL MATERIAL SBA-15 SILÍCEO

En el período de investigación se ha trabajado con el material silíceo mesoestructurado SBA-15, como soporte de las distintas funcionalizaciones objeto de estudio.

Su síntesis se ha llevado a cabo a gran escala con el objetivo de preparar la cantidad necesaria para toda la experimentación. En primer lugar, se disolvió en 2,72 L la cantidad necesaria de HCl 1,9 M y se añadieron 72 g de Pluronic 123, que actúa como agente director de la estructura. La disolución resultante se agitó durante 2-3 horas. A continuación, se calentó la disolución hasta una temperatura de 40 °C y se añadió 155,8 g de tetraetilortosilicato (TEOS) que actúa como fuente de sílice. Estas condiciones de reacción se mantuvieron durante 20 horas bajo agitación alta y a una temperatura constante de 40 °C. Con este proceso se obtiene la hidrólisis del TEOS y la condensación y polimerización de éste sobre las micelas del surfactante. Tras la reacción, se llevó a cabo la etapa de envejecimiento hidrotérmico del material; para ello se sometió a la mezcla a calefacción durante 24 horas a 110 °C. Tras dicha etapa se filtró la disolución a vacío y se dejó secar el sólido resultante. En esta etapa se ha eliminado el agua y el HCl.

Una vez seco, se pulverizó el sólido y se calcinó. En este proceso se aumentó la temperatura hasta 550 °C con una rampa de calefacción de 1,8 °C/min y se mantuvo en ese valor durante 5 horas.

De esta manera, se consigue la eliminación del surfactante y se obtiene el material silíceo SBA-15, con el cual se trabajará.

4.3. IMPREGNACIÓN DE SBA-15 CON MOLÉCULAS ORGÁNICAS

La primera parte de la experimentación consistió en impregnar la polietilenimina de bajo peso molecular (PEI) en SBA-15. La estructura de este polímero se muestra en la Figura 4.1.

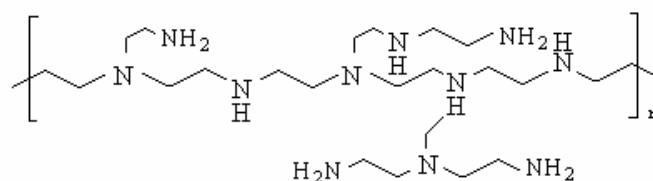


Figura 4.1. Estructura de polietilenimina de bajo peso molecular (PEI).

Para ello se puso una disolución de 8 g metanol con 1 g de PEI. Cuando la mezcla se disolvió completamente se añadieron 1 g de SBA-15 y se homogeneizó la disolución durante 30 minutos.

El sólido se secó al aire. Las muestras resultantes se denominan SBA-15-PEI 50% y SBA-15-TEPA 50%. Los sólidos obtenidos se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Adsorbentes sintetizados mediante impregnación.

| <i>Adsorbente</i> | <i>Soporte</i> | <i>Compuesto aminado</i> |
|-------------------|----------------|--------------------------|
| SBA-15-TEPA 50% | SBA-15 | TEPA |
| SBA-15-PEI 50% | | PEI |

4.4. FUNCIONALIZACIÓN DE SBA-15 POR ANCLAJE QUÍMICO

Este proceso consiste en anclar moléculas aminadas al soporte silíceo SBA-15, previamente sintetizado, para conseguir que los grupos activos de la superficie puedan reaccionar con el CO₂. En este caso se lleva a cabo el anclaje químico de moléculas mediante reacción química con la superficie.

Se seguirán dos vías bien definidas en las cuales se anclarán las moléculas aminadas tetraetilenpentamina (TEPA) y polietilenimina de bajo peso molecular (PEI):

- VÍA GLUTARALDEHÍDO (GT):

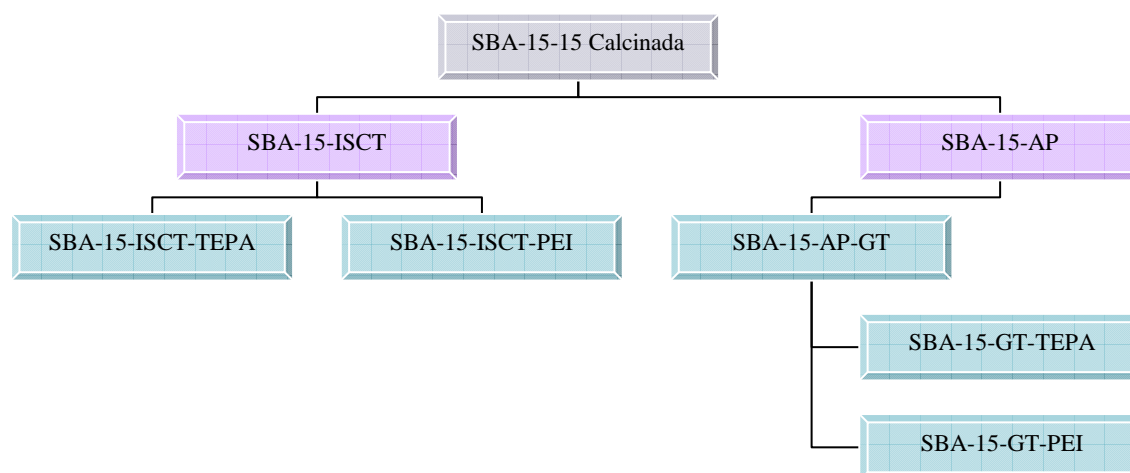
El GT es muy utilizado en la inmovilización de enzimas. En este caso hay dos posibilidades: inmovilización de enzimas en soportes previamente activados con glutaraldehído, este proceso

es sencillo; o el tratamiento con dicho reactivo de las enzimas adsorbidas sobre soportes que contiene grupos amino primarios [46]. Realizando un proceso análogo a la inmovilización de enzimas se anclará el GT a la SBA-15. Para que ocurra esta reacción, se debe introducir una molécula puente ya que el GT no posee organosilanos en su estructura, esta molécula es el aminopropiltrimetoxisilano (AP). Una vez que se tiene el GT anclado se procede a reaccionar el TEPA o el PEI.

– VÍA 3-ISOCIANATO-PROPIL-TRIMETOXI-SILANO (ISCT):

En esta ruta se procede al anclaje de cianato-propil-trimetoxi-silano sobre SBA-15 y posteriormente se procederá a introducir las moléculas TEPA o PEI.

En la Figura 4.2 se muestra el esquema de trabajo que se ha seguido para sintetizar los materiales sometidos a estudio.



SBA-15-ISCT: SBA-15 funcionalizada con vía isocianato.

SBA-15-ISCT-TEPA/PEI: Adsorbente final con la molécula aminada.

SBA-15-AP: SBA-15 con aminopropiltrimetoxisilano.

SBA-15-GT: SBA-15 funcionalizada con glutaraldehído.

SBA-15-GT-TEPA/PEI: Adsorbente final con la molécula aminada.

Figura 4.2. Esquema de síntesis de materiales obtenidos.

4.4.1. VÍA ISOCIANATO

Una de las rutas seguidas en la preparación de materiales adsorbentes fue la funcionalización del material SBA-15 con 3-Isocianato-propil-trimetoxisilano (ISCT). Este material contiene grupos organosilanos que serán los responsables de la unión química con el material mesoestructurado mediante anclaje. En la Figura 4.3 se puede ver la reacción dada.

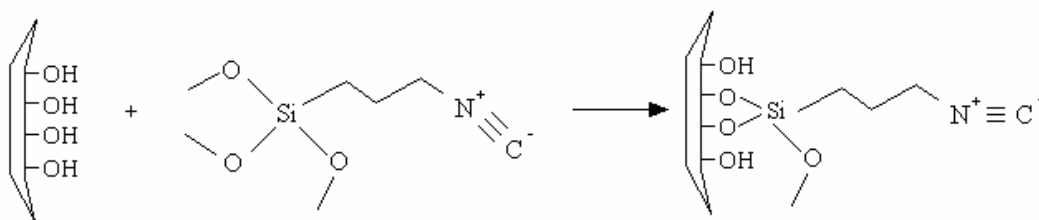


Figura 4.3. Reacción de anclaje entre SBA-15 e ISCT para dar como producto SBA-15-ISCT.

Para sintetizar este compuesto se preparó una dispersión de 250 mL de tolueno con 1 g de SBA-15 y se sometió a agitación moderada durante 10-15 minutos para homogeneizar. Para la adición de organosilanos hay que tener en cuenta que, según Van der Voort, la concentración superficial de grupos silanoles por unidad de superficie de la SBA-15 calcinada es de 1,7 SiOH/nm² [47], es decir, aproximadamente 2 SiOH/nm². Las diferentes cantidades que se añadieron de ISCT, suponiendo que la reacción es estequiométrica mol:mol, serán 0,5, 2 y 6 SiOH/nm². El cálculo se realizó teniendo en cuenta que el área media del material mesoestructurado es del 692 nm²/g.

Una vez añadida la cantidad convenida de ISCT, se agitó la disolución resultante a media potencia, con reflujo y en atmósfera inerte de N₂. Esta reacción se prolongó durante 24 horas. Finalmente, se retiró la disolución, se filtró a vacío y se lavó con 200 mL de tolueno para retirar el ISCT que no quedó anclado.

– *Anclaje de TEPA/PEI sobre SBA-15-ISCT.*

A continuación se introdujeron las moléculas activas responsables de la adsorción, esto es, se anclaron las moléculas de tetraetilenpentamina (TEPA) o polietilenamina (PEI), estos compuestos han sido estudiados ya que contienen numerosos grupos aminos que son interesantes para la adsorción de dióxido de carbono. La reacción que se da con el TEPA se puede observar en la Figura 4.4.

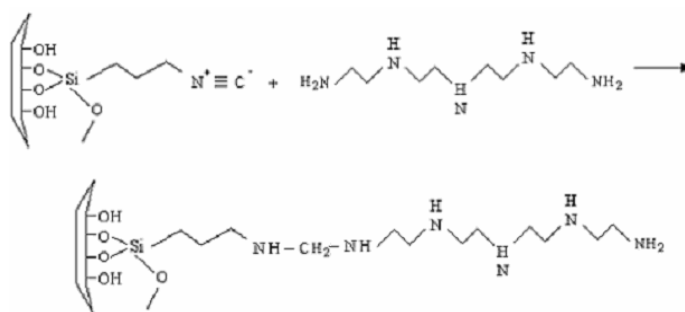


Figura 4.4. Reacción de SBA-15-ISCT con TEPA para dar SBA-15-ISCT-TEPA.

En la reacción con el segundo reactivo, PEI, el enlace formado es análogo al formado en la reacción entre SBA-15-ISCT y TEPA. La estructura de PEI se muestra en la Figura 4.1.

Para realizar este anclaje se dispersó 1 g de SBA-15-ISCT en 15 g de agua y se homogeneizó. Se añadió la cantidad estequiométrica de TEPA con respecto al ISCT. Se agitó la disolución con un baño termostático a 25 °C y atmósfera inerte de N₂ durante 48 horas. Pasado este tiempo, se aumentó la temperatura hasta 70 °C y se mantuvo la agitación durante 15 horas más. La disolución obtenida se filtró a vacío y se lavó con 200 mL de agua. El sólido resultante se denomina SBA-15-ISCT-TEPA.

El procedimiento para realizar el anclaje de PEI sobre el soporte SBA-15-ISCT es análogo al anclaje anterior. El producto obtenido se denomina SBA-15-ISCT-PEI. En la Tabla 4.2 se muestran los adsorbentes sintetizados.

Tabla 4.2. Materiales adsorbentes sintetizados mediante la ruta de ISCT.

| <i>Adsorbente</i> | <i>Soporte</i> | <i>Compuesto aminado</i> |
|--------------------------|-----------------|--------------------------|
| SBA-15-0,5 ISCT -0,5TEPA | SBA-15-0,5 ISCT | |
| SBA-15-2 ISCT -2TEPA | SBA-15-2 ISCT | TEPA |
| SBA-15-6 ISCT -6TEPA | SBA-15-6 ISCT | |
| SBA-15-0,5 ISCT -15%PEI | SBA-15-0,5 ISCT | |
| SBA-15-0,5 ISCT -30%PEI | SBA-15-0,5 ISCT | PEI |
| SBA-15-0,5 ISCT -60%PEI | SBA-15-0,5 ISCT | |

4.4.2. VÍA GLUTARALDEHÍDO

El glutaraldehído (GT) no posee grupos organosilanos que puedan servir de unión entre el soporte y la molécula activa responsable de la adsorción. Por ello se ha utilizado una molécula puente entre el soporte y el GT. La molécula utilizada en este caso es el aminopropiltrimetoxisilano (AP). La reacción de anclaje tendrá lugar entre los grupos silanol de la SBA-15 y los grupos metoxi del aminopropiltrimetoxisilano. Esta reacción se muestra en la Figura 4.5.

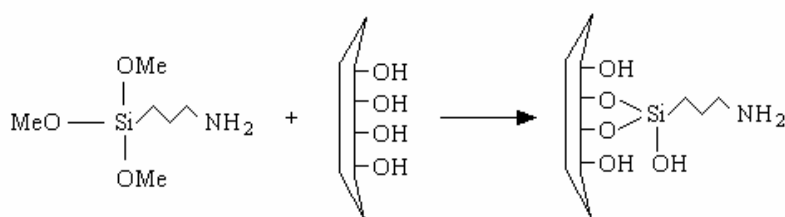


Figura 4.5. Funcionalización de SBA-15 con AP para dar SBA-15-AP.

La síntesis de este material se realizó con diferentes cantidades de AP, tal y como se hizo con el ISCT. Utilizando cantidades de AP para que reaccionen estequiométricamente con 0,5, 2 y 6 SiOH/nm².

Se preparó una dispersión de 250 mL de tolueno con 1 g de SBA-15 y se homogeneizó durante 15 minutos. Posteriormente se añadió la cantidad convenida de AP y se sometió a reflujo durante 24 horas. Una vez pasado el tiempo de reacción se llevó a cabo la filtración a vacío y el lavado del sólido con 200 mL de tolueno, para arrastrar las moléculas que no han quedado ancladas a la SBA-15. El sólido resultante se denomina SBA-15-AP.

Posteriormente se llevó a cabo el anclaje del glutaraldehído al soporte SBA-15-AP. En este caso, fueron los grupos aldehído pertenecientes al GT los deben reaccionar con los grupos amino de la SBA-15-AP para dar enlaces imina y grupos aldehído. La reacción es la representada en la Figura 4.6.

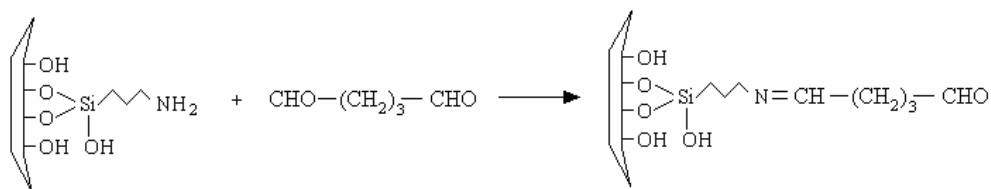


Figura 4.6. Reacción de anclaje de GT y SBA-15-AP.

A continuación, se dispersará 1 g de SBA-15-AP en 15 g de agua, y se homogeneizó la mezcla durante 10 minutos. Se añadió un 50 % en exceso de GT con respecto a la cantidad estequiométrica necesaria para que todos los grupos AP presentes reaccionaran. La dispersión resultante se colocó en un baño termostático con agitación a 25 °C durante 3 horas. Pasado este tiempo, el sólido obtenido, se filtró a vacío y se lavó la disolución resultante con 200 mL de agua.

– **Anclaje de TEPA/PEI sobre SBA-15-GT.**

Una vez preparado el soporte se llevó a cabo la introducción de las moléculas activas mediante la técnica de anclaje. Posteriormente, se llevó a cabo una etapa de reducción de los enlaces imina a amina y los grupos aldehído a alcohol.

El anclaje del TEPA se da mediante la reacción expresada en la Figura 4.7. En este caso se propone que el grupo aldehído que no ha reaccionado previamente reaccionen con los grupos amino primarios de la molécula TEPA para incorporar el compuesto poliaminado a la estructura SBA-15-GT.

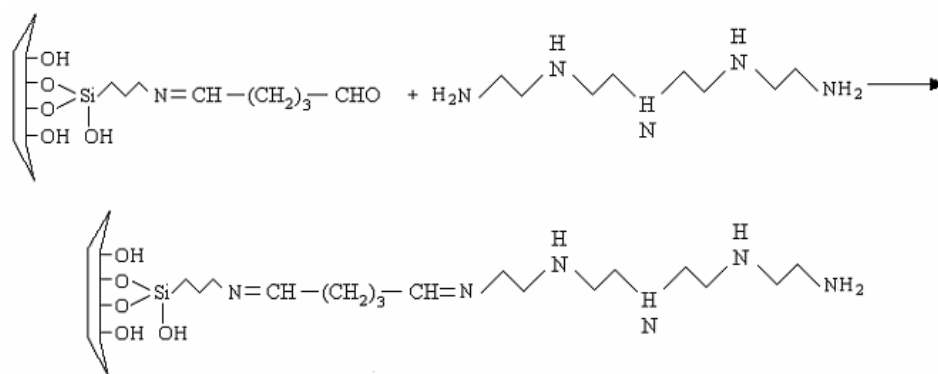


Figura 4.7. Reacción de anclaje de TEPA sobre SBA-15-GT.

Para llevar a cabo esta reacción se realizó una dispersión de 15 g de agua y 1 g de SBA-15-GT. Se añadió el 50 % de exceso de TEPA sobre la cantidad estequiométrica necesaria para hacer reaccionar todos los grupos del GT y se agitó en un baño termostático a 25 °C durante 3 horas. La disolución obtenida se filtró a vacío y se lavó con 200 mL de agua.

El sólido obtenido se somete a reducción; para ello, se realizó una dispersión con el sólido a reducir y se añaden 0,06 g de borohidruro sódico, de concentración 1 mg/mL, en 60 g de agua. Esta disolución se agita durante 1 hora. Las reacciones de reducción indicadas se expresan en la Figura 4.8. Finalmente, se filtró la disolución a vacío y se lavó con 200 mL de agua. El sólido obtenido se denomina SBA-15-GT-TEPA.

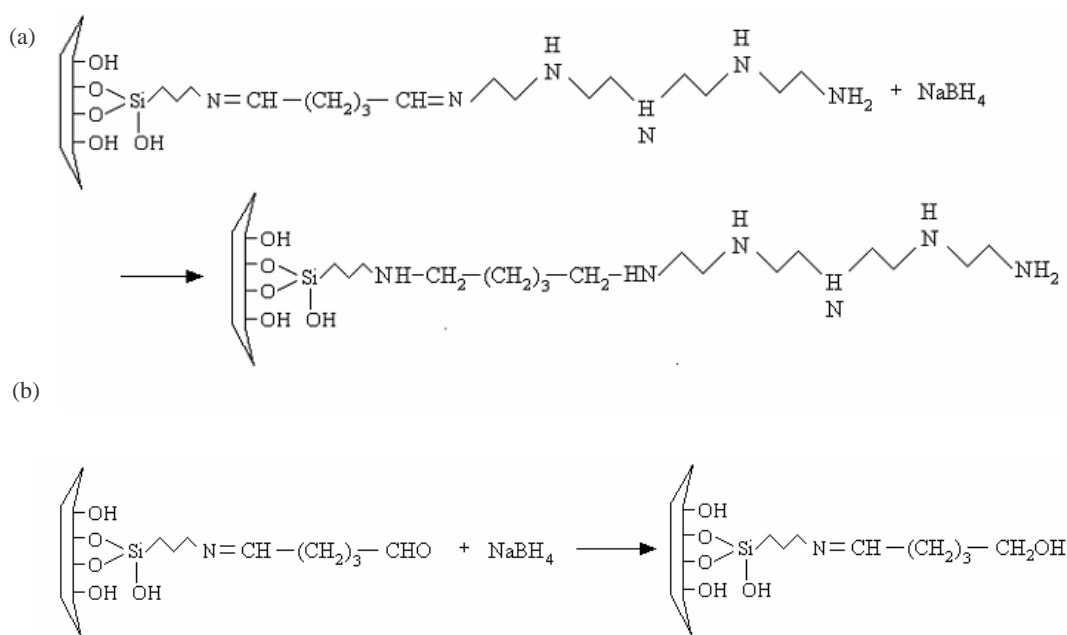


Figura 4.8. (a) Reducción de los grupos imina a amina. (b) Reducción de los grupos aldehído no reaccionados a grupos alcohol.

El anclaje de esta molécula se realizó de manera similar a la explicada anteriormente. En este caso, el producto obtenido es SBA-15-GT-PEI. En la Tabla 4.3 se muestran los materiales sintetizados mediante esta ruta.

Tabla 4.3. Adsorbentes sintetizados mediante la ruta de GT.

| <i>Adsorbente</i> | <i>Soporte</i> | <i>Compuesto aminado</i> |
|-----------------------|----------------|--------------------------|
| SBA-15-0,5GT-0,5TEPA | SBA-15-0,5 GT | |
| SBA-15-2GT-2TEPA | SBA-15-2 GT | TEPA |
| SBA-15-6 GT -6TEPA | SBA-15-6 GT | |
| SBA-15-0,5 GT -15%PEI | SBA-15-0,5 GT | |
| SBA-15-0,5 GT -30%PEI | SBA-15-0,5 GT | PEI |
| SBA-15-0,5 GT -60%PEI | SBA-15-0,5 GT | |

4.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para obtener información de la estructura, composición y textura de los materiales sintetizados durante el trabajo experimental se utilizaron diversas técnicas de caracterización.

4.5.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de cualquier radiación es debida a una interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Esta técnica consiste en la dispersión coherente de un 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.

Para que haya difracción, los centros de dispersión deben estar distribuidos de manera regular, es decir, la distancia entre los planos responsables de la difracción, que pertenecen a una misma familia, debe ser similar. Cada familia de planos, da lugar a una señal de difracción que cumple 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.

Estos materiales son amorfos a escala atómica pero tienen cierto ordenamiento poroso, por ello, sólo se podrá apreciar ordenamiento a escala mesoscópica. En este caso se encuentra el material mesoestructurado SBA-15.

Para este análisis se ha utilizado el equipo *Philips X'PERT MPD* utilizando como radiación la línea $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056$ nm).

4.5.2. ANALISIS ELEMENTAL (CHNS)

Esta técnica permite determinar el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en una muestra sólida o líquida. Este método se ha utilizado para comprobar la incorporación de moléculas orgánicas deseadas.

El equipo que se ha utilizado es un *Analizador Elemental CHNS modelo Vario EL III*. En él se realiza una oxidación completa e instantánea de la muestra teniendo como resultado los productos de la combustión completa. Los gases resultantes son separados en columnas específicas para ser

desorbidos térmicamente. Por último, los gases, por separado, van a parar a un detector de conductividad térmica cuya señal será proporcional a la concentración de cada uno de los elementos de la muestra.

4.5.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO

Esta técnica se utiliza para determinar las características texturales de los sólidos porosos. Los parámetros que se determinan son: área superficial y porosidad, dentro de este último concepto se determinará el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro.

Para determinar las isotermas de adsorción se deben seguir varios pasos:

- Desgasificación de la muestra: donde se eliminan el agua y el dióxido de carbono fisisorbidas.
- Elegir el gas de análisis: en este caso, la muestra se analizará utilizando N₂ a una temperatura de 77 K.
- Tiempo de equilibrado: cuando se alcanza este momento el flujo de moléculas adsorbidas es igual al número de moléculas desorbidas.
- Intervalos de presiones relativas. Según estos intervalos habrá varias zonas: área de presión baja (hasta una presión parcial de 0,15) en esta zona se produce el llenado de los microporos y la adsorción en la monocapa. Zona de presión intermedia (0,15-0,95) en la cual se produce la condensación capilar en los mesoporos. Zona de presión elevada (0,95-1) en la que se puede observar la condensación interparticular del adsorbato.

El equipo utilizado en el laboratorio es *Micromeritics TRISTAR 3000*. Antes de llevar a cabo el análisis es necesario, como se ha comentado anteriormente, someter a las muestras a una desgasificación en flujo de N₂ 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, si el material está funcionalizado y 200 °C si el material no lo está. Calefacción durante 480 minutos.

Una vez desgasificadas las muestras se lleva a cabo la adsorción-desorción hasta presiones relativas cercanas a la saturación ($P/P_0 = 0,995$). El resultado se mostrará en forma de isoterma de adsorción a partir de la cual se podrá calcular la superficie específica y el volumen de poro del material sometido a estudio.

Según la I.U.P.A.C. hay seis tipos de isothermas. Éstas se muestran en la Figura 4.9.

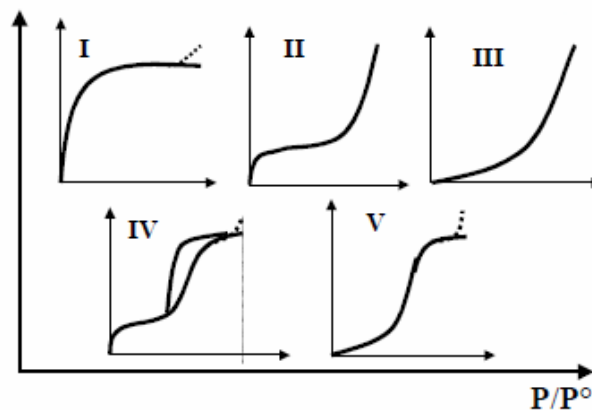


Figura 4.9. Clasificación de las isothermas de adsorción según IUPAC.

En el caso del material SBA-15, la isoterma típica es la IV. En esta isoterma se puede apreciar que en la parte inicial se forma la monocapa. A medida que se llena el mesoporo se da una adsorción brusca llamada condensación capilar. A mayores presiones los mesoporos están completamente llenos. Esta isoterma se caracteriza por un ciclo de histéresis, esto es, la adsorción y desorción siguen caminos diferentes.

Para el cálculo de la superficie específica se ha seguido el método BET (Brunauer, Emmett y Teller). La utilización de diferentes modelos matemáticos, como el método t-plot y el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda), permiten determinar la distribución del tamaño de poro, así como el valor medio de los mismos.

4.5.4. TERMOGRAVIMETRÍA

Esta técnica proporciona información acerca de los procesos de degradación térmica de las muestras. La cantidad de masa perdida, la temperatura a la que se produce dicha degradación, así como la entalpía de reacción producida dependen de las moléculas orgánicas introducidas en el soporte.

El equipo que se ha utilizado es *TGA/DSC, STARe System, METTLER TOLEDO* con una rampa de calefacción de 10 °C/min.

4.5.5. ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO

El objetivo principal de este trabajo es sintetizar materiales que adsorban una gran cantidad de CO₂, por lo que una de las técnicas más importantes será la cuantificación de adsorción de dicho gas por parte de cada muestra.

Se ha utilizado un equipo de adsorción volumétrica de alta presión *VTI Scientific Instruments HPVA-100*. En la Figura 4.10 se muestra el equipo con el que se ha trabajado.



Figura 4.10. Equipo de adsorción volumétrica de CO₂.

El dióxido de carbono se introduce en un compartimento de volumen conocido y temperatura controlada y la muestra en otro cuya temperatura también puede ser regulada; ambos pueden ser unidos mediante una válvula.

Cuando la presión se estabiliza en el múltiple se permite el equilibrio de presión entre éste y la muestra. El gas comienza a ser adsorbido por la muestra, disminuyendo, así, la presión del sistema. Por medio de un doble criterio arbitrario se considera que ha alcanzado el equilibrio (tiempo máximo o disminución de gradiente $\Delta P/\Delta t$). En este momento, se mide de nuevo la presión en la zona de la muestra y mediante ecuaciones de estado, en este caso la ecuación de NIST, se calcula el volumen de CO₂ adsorbido. Este proceso se repite para varios valores de presión.

Finalmente, se representan los valores de volumen adsorbido de CO₂ por gramo de muestra frente a la presión en el equilibrio para obtener una isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción de CO₂ se han realizado a una temperatura de 45 °C y para unas presiones comprendidas entre 1 y 4,5 atm. La muestra se desgasifica a 110 °C a vacío ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar) durante 2 horas.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como ya se ha comentado, en este trabajo se ha evaluado la potencialidad como adsorbentes de CO_2 de materiales mesoestructurados que contiene compuestos poliaminados. Los materiales adsorbentes se han preparado por impregnación y por anclaje químico mediante dos vías mediante las cuales se han introducido moléculas intermedias diferentes que se ha hecho reaccionar con tetraetilenpentamina (TEPA) y polietilenimina (PEI).

A lo largo de esta investigación han sido sometidos a diferentes análisis mediante los cuales se han estudiado sus propiedades físico-químicas y su capacidad de adsorción de CO_2 . A continuación se presentan los resultados y la discusión de los mismos.

5.1. CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE SILÍCEO SBA-15.

El material de partida, como se ha comentado anteriormente es, en todos los experimentos, SBA-15 sílicea mesoestructurada. En la Figura 5.1 se presenta el difractograma de Rayos X de SBA-15. Se pueden distinguir tres picos correspondientes a las reflexiones asociadas a las familias de planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0). La presencia de estos picos y su intensidad relativa indican la existencia de una estructura hexagonal plana, y un alto grado de ordenamiento mesoscópico, característico del material SBA-15.

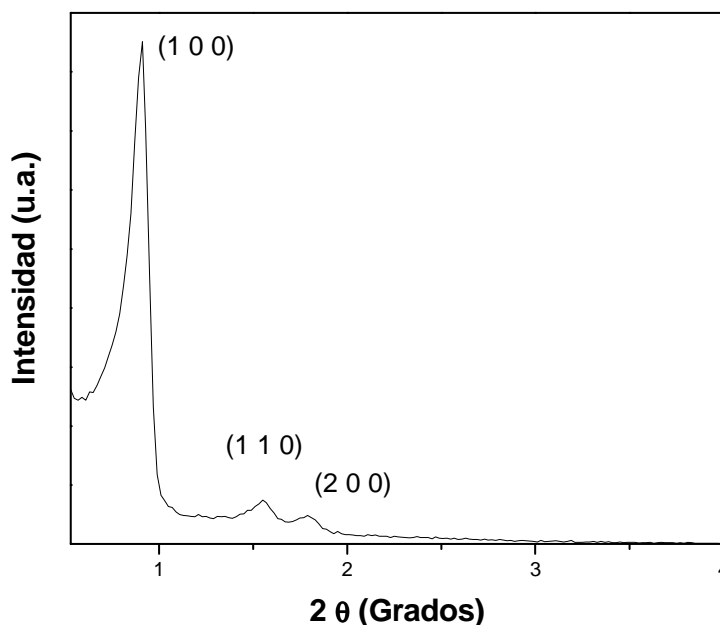


Figura 5.1. Difractograma de Rayos X del material síliceo SBA-15.

En la Figura 5.2 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K y la distribución de tamaño de poro del soporte síliceo SBA-15. La isoterma observada para el material síliceo SBA-15 se corresponde con una isoterma tipo IV, según la clasificación de la

IUPAC. En ella, se puede observar una primera etapa (aproximadamente hasta 0,15 bar) en la que se produce la adsorción de nitrógeno en la monocapa. En este tramo se observa un aumento de pendiente que corresponde con el llenado de la monocapa e indica la presencia de microporosidad. La adsorción en multicapa se produce entre 0,15 y 0,95 de presión parcial. La condensación capilar, observada en torno a 0,7 de presión relativa se presenta como aumento brusco de la pendiente y es indicativa de la existencia de mesoporos. Destaca también el ciclo de histéresis, típico de los materiales mesoporosos, en el cual, la adsorción y desorción siguen caminos diferentes debido a la diferente presión necesaria para el llenado y vaciado de estos poros. En la Figura 5.2b se observa que la distribución de tamaño de poros es homogénea y centrada en torno a un valor 82 Å de diámetro de poro.

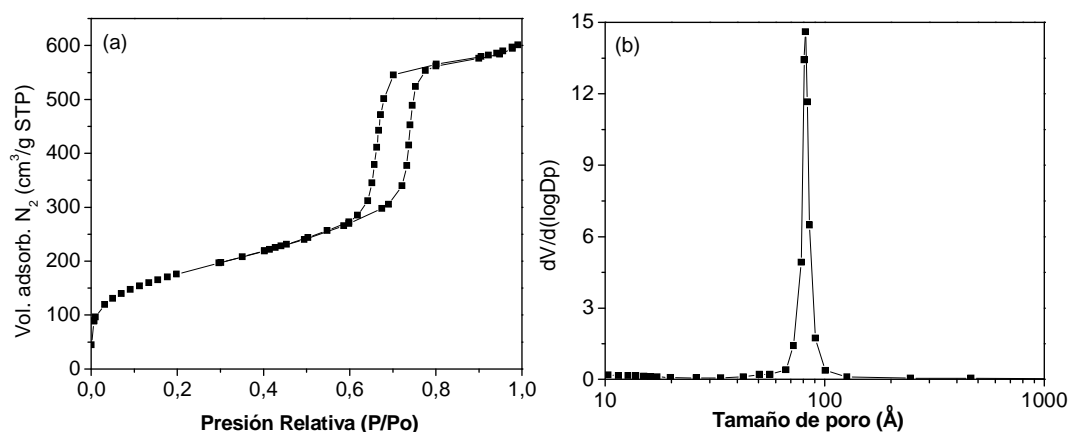


Figura 5.2. Isotherma de adsorción- desorción de N_2 a 77 K (a) y distribución de tamaño de poro, método B.J.H. (b) para SBA-15.

En la Tabla 5.1 se presentan las propiedades texturales del material de partida SBA-15. La posibilidad de impregnar este material silíceo viene dado por el elevado volumen de poro ($0,92 \text{ cm}^3/\text{g}$), que permite la introducción de moléculas de gran tamaño en el interior de la SBA-15. El elevado valor de área específica ($638 \text{ m}^2/\text{g}$) facilita el anclaje de moléculas en las paredes internas del soporte mesoestructurado mediante interacción física o química de los diferentes grupos funcionales.

Tabla 5.1. Propiedades texturales del soporte silíceo SBA-15.

| Muestra | Área BET (m^2/g) | D_p (Å) | V_p (cm^3/g) |
|---------|------------------------------------|-----------|----------------------------------|
| SBA-15 | 638 | 81,9 | 0,92 |

5.2. IMPREGNACIÓN DE TEPA Y PEI SOBRE SBA-15

Como se ha comentado anteriormente, los compuestos tetraetilenpentamina (TEPA) y polietilenimina (PEI) se presentan como interesantes especies debido a su elevado número de grupos funcionales amino susceptibles de captar dióxido de carbono. En primer lugar se ha comprobado la eficacia de estos compuestos en cuanto a la capacidad de adsorción de dióxido de carbono de estos compuestos cuando se encuentran en los poros del material SBA-15 sin interacción química con el mismo. Para ello, se procedió a la impregnación de ambos compuestos al 50 % en peso respecto a la masa total del sólido (SBA 15 y poliamina). Los materiales impregnados obtenidos durante la experimentación se presentan en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Materiales adsorbentes obtenidos por impregnación de TEPA y PEI sobre SBA-15.

| <i>Adsorbente</i> | <i>SopORTE</i> | <i>Compuesto aminado</i> |
|-------------------|----------------|--------------------------|
| SBA- 15-TEPA 50% | SBA-15 | TEPA |
| SBA- 15-PEI 50% | | PEI |

En la Figura 5.3 se muestran los resultados obtenidos para la adsorción de CO₂. Además, en la Tabla 5.3 se presentan las cantidades adsorbidas para estos materiales para diferentes presiones 0,15 atm, es análoga a la existente en los gases de chimenea de una central térmica, en la que la concentración de CO₂ a presión atmosférica suele ser del 13-15 %; los valores 1 y 4,5 atm están relacionados con otros tipos de procesos como por ejemplo la Gasificación Integrada en Ciclo Combinado.

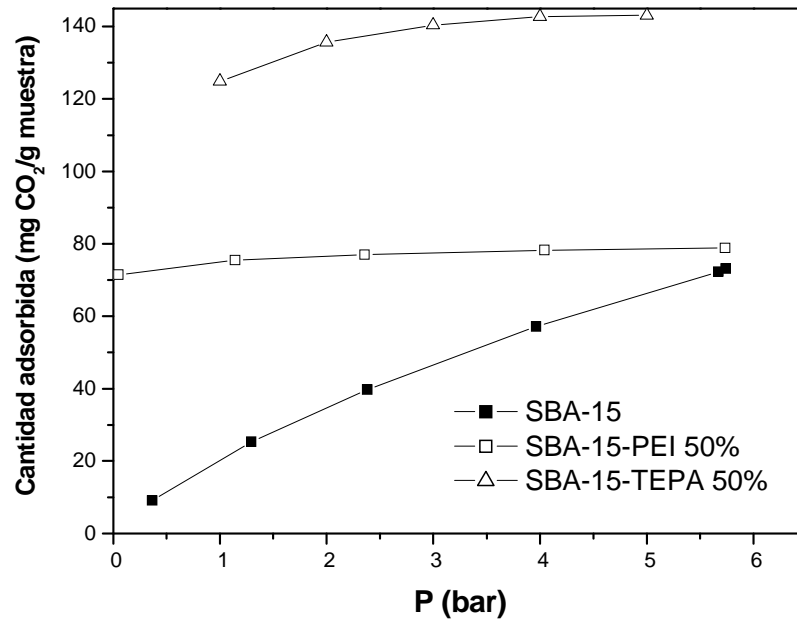


Figura 5.3. Isotermas de adsorción de CO₂ puro a 45 °C correspondientes al material silíceo SBA-15 y a SBA-15-PEI 50% y SBA-15-TEPA 50%.

En la Figura 5.3 se aprecia la dependencia de la isoterma correspondiente al material SBA-15 con respecto de la presión. Esta curva es característica del proceso de fisisorción, en el cual la capacidad de adsorción aumenta a medida que lo hace la presión presentando valores muy bajos de cantidad de CO₂ adsorbida a bajas presiones y un aumento significativo conforme aumenta la presión.

Por otro lado, se observa que la capacidad de adsorción del material SBA-15 impregnado con PEI al 50 % es elevada desde presiones bajas (74,8 mg CO₂/ g a 1 atm) mucho mayor que la del material SBA-15 y que apenas varía al aumentar la presión. Esto se debe a que el mecanismo que predomina es la quimisorción debida a los grupos amino que contiene el PEI. En la Figura 5.4 se presenta la reacción química que se da entre los grupos amino y el dióxido de carbono, en las que se forman especies de tipo carbamato.

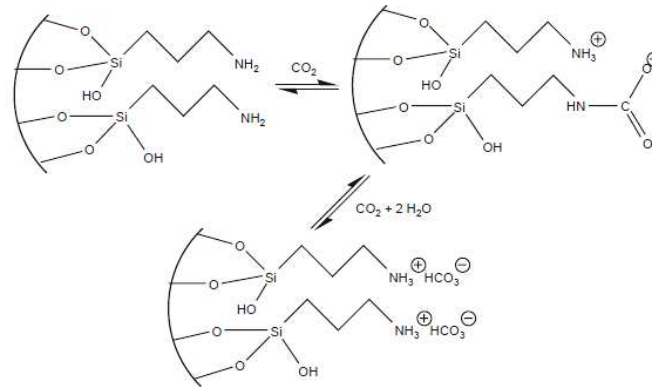


Figura 5.4. Mecanismo de reacción entre los grupos aminos y el dióxido de carbono en condiciones anhidras y en presencia de agua [23].

En cuanto a la adsorción del material con TEPA impregnado se aprecia que la cantidad de CO₂ adsorbida apenas varía conforme aumenta la presión, por lo que el mecanismo que se da para la captura de CO₂ es el de quimisorción a través de los grupos amino presentes en la molécula de TEPA. Cabe destacar que la capacidad es significativamente mayor (78,2 % más a presión atmosférica) comparada con el material impregnado con PEI. Por último se observa que este material posee una extraordinaria capacidad de adsorción con respecto del material con PEI (133,3 mg CO₂/ g a 1 atm). Esto puede ser debido a que el TEPA tiene los grupos amino más localizados y accesibles a la captura de CO₂.

Tabla 5.3. Adsorción de de CO₂ de los materiales impregnados con TEPA y PEI a 45 °C.

| Muestra | mg CO ₂ / g soporte | | |
|-----------------|--------------------------------|-------|---------|
| | VTI (presión en atm) | | |
| | 0,15 atm ¹ | 1 atm | 4,5 atm |
| SBA-15-TEPA 50% | 113,4 | 133,3 | 142,2 |
| SBA-15-PEI 50% | 72,2 | 74,8 | 78,2 |

¹Dato extrapolado.

Para evaluar si la capacidad de adsorción se mantiene con la utilización del adsorbente, se ha estudiado la capacidad de adsorción de CO₂ puro de estos materiales tras varios ciclos de adsorción-desorción y regeneración.

En la Tabla 5.4 se muestran las capacidades de adsorción de CO₂ puro a 45 °C tras la realización de cuatro ciclos de adsorción con los materiales SBA-15-PEI50% y SBA-15-TEPA50% para diferentes ciclos de adsorción-desorción y regeneración. La regeneración de los adsorbentes se lleva a cabo a 110 °C y a presión de vacío (10⁻³ mbar).

Tabla 5.4. Capacidad de adsorción de CO₂ puro a 45 °C de los materiales SBA-15-PEI 50% y SBA-15-TEPA 50% obtenidos tras varios ciclos de adsorción.

| <i>Muestra</i> | | <i>mg CO₂/ g soporte</i> | |
|----------------|---------|-------------------------------------|----------------|
| | | <i>VTI (presión en atm)</i> | |
| | | <i>1 atm</i> | <i>4,5 atm</i> |
| SBA-15-PEI50% | Ciclo 1 | 74,8 | 78,2 |
| | Ciclo 2 | 71,1 | 71,1 |
| | Ciclo 3 | 71,1 | 70,2 |
| | Ciclo 4 | 71,1 | 74,5 |
| SBA-15-TEPA50% | Ciclo 1 | 133,3 | 142,2 |
| | Ciclo 2 | 129,8 | 142,2 |
| | Ciclo 3 | 122,4 | 135,0 |
| | Ciclo 4 | 113,7 | 128,5 |

Se aprecia que las muestras impregnadas con PEI sometidas a cuatro ciclos de adsorción-desorción y regeneración, mantienen la capacidad de adsorción inicial tras un pequeño descenso entre los ciclos 1 y 2, adsorbiendo una cantidad de 71 mg CO₂/g, aproximadamente.

Por el contrario, la muestra impregnada con TEPA exhibe una pérdida en su capacidad de adsorción tras cuatro ciclos de adsorción llegando a un valor cercano a 113,7 mg CO₂/g, es decir sufre una pérdida de, alrededor, un 15 % respecto a su capacidad inicial. Esto podría ser debido a que en la regeneración no se recupere toda la capacidad del adsorbente, por desactivación de los grupos funcionales o porque el TEPA se elimine del soporte durante el tratamiento térmico de desgasificación.

Por ello se plantean nuevos caminos experimentales que permitan, en el caso de TEPA, el mantenimiento de la excelente cantidad adsorbida de dióxido de carbono y, en el caso del PEI, la estabilización del material.

5.3. ANCLAJE DE TEPA Y PEI SOBRE SBA-15 MESOESTRUCTURADA

En la segunda parte de esta investigación se ha trabajado con nuevas rutas de funcionalización que involucren la formación de un enlace químico entre el grupo orgánico y la superficie del material síliceo. Para ello se han planteado dos vías de anclaje utilizando moléculas puente para facilitar la unión química entre el TEPA o el PEI y el material SBA-15.

5.3.1. VÍA ISOCIANATO

En esta ruta se introduce, en un primer momento, el compuesto 3-Isocianato-propil-trimetoxisilano (ISCT). En esta molécula, los grupos metoxi servirán de puntos de anclaje con los grupos silanol presentes en las paredes de la SBA-15. El grupo isocianato, a su vez, reaccionará posteriormente con los grupos amino presentes en las moléculas TEPA y PEI. En la Figura 5.5 se muestra el esquema de reacción que se da mediante esta ruta.

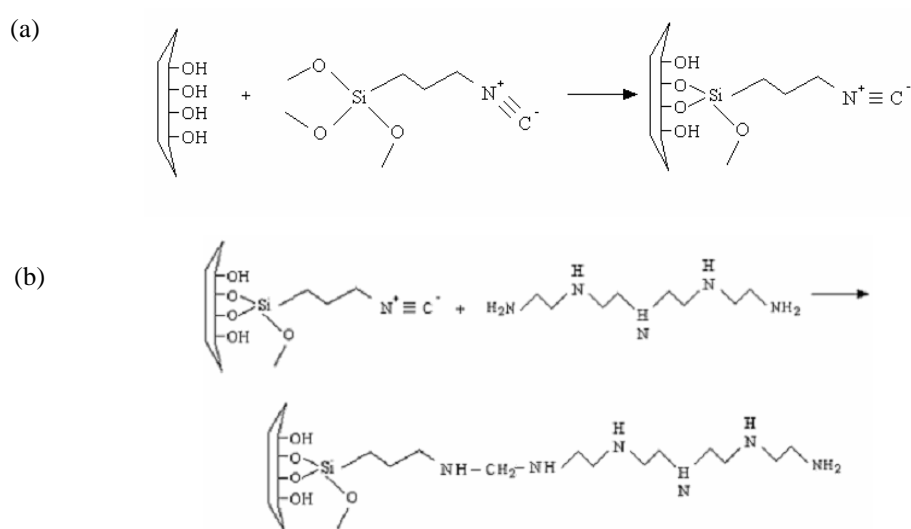


Figura 5.5. Esquema de reacción, (a) Reacción química entre SBA-15 e ISCT, (b) reacción química entre SBA-15-ISCT y TEPA.

- **Anclaje de tetraetilenpentamina (TEPA)**

Para el anclaje de la molécula aminada TEPA, se ha partido de SBA-15 funcionalizada con diferentes concentraciones de isocianato elegidas suponiendo que el material síliceo contiene 0,5, 2 ó 6 SiOH/nm², tal y como se explicó en el Procedimiento Experimental. Sobre estos materiales se ha anclado la cantidad estequiométrica de TEPA suponiendo que la reacción entre el isocianato y el TEPA es 1:1 y dando lugar a los adsorbentes mostrados en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Materiales adsorbentes funcionalizados con TEPA preparados por la ruta isocianato.

| <i>Adsorbente</i> | <i>Soporte</i> | <i>Compuesto aminado</i> |
|--------------------------|-------------------|--------------------------|
| SBA-15- 0,5ISCT- 0,5TEPA | SBA- 15- 0,5 ISCT | |
| SBA- 15- 2ISCT- 2TEPA | SBA- 15- 2ISCT | TEPA |
| SBA- 15- 6ISCT- 6TEPA | SBA- 15- 6ISCT | |

Para comprobar el ordenamiento mesoscópico de los materiales se han analizado los adsorbentes finales obtenidos tras el anclaje de TEPA mediante difracción de Rayos X. Los resultados se muestran a continuación en la Figura 5.6. En esta gráfica se aprecia la pérdida de intensidad de los picos característicos del material de partida tras la funcionalización con ISCT y el posterior anclaje de TEPA. Esta pérdida de intensidad se relaciona con el llenado de los poros tras los procesos descritos. No obstante, incluso en los materiales preparados con mayor contenido orgánico es posible distinguir la difracción correspondiente a la familia de planos (1 0 0) a $0,8^\circ$ lo que indica que la estructura mesoscópica se preserva.

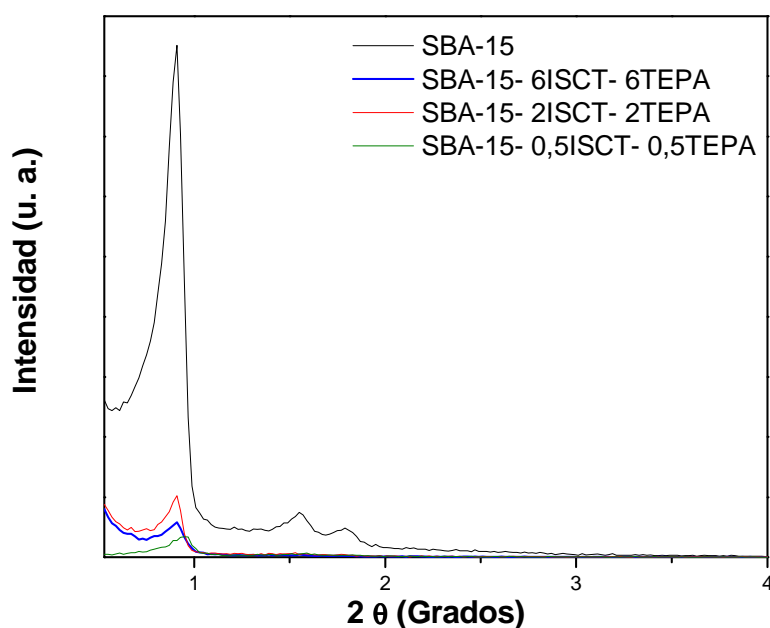


Figura 5.6. Difracción de Rayos X de bajo ángulo (DRX) para SBA-15 y para los adsorbentes funcionalizados con TEPA mediante la ruta isocianato.

La termogravimetría en presencia de aire se ha utilizado para evaluar la extensión de la reacción entre el ISCT y el TEPA. En la Figura 5.7 se muestran tanto la pérdida de peso como la derivada de esta magnitud respecto a la temperatura, ambas correspondientes a la muestra SBA- 15- 0,5ISCT.

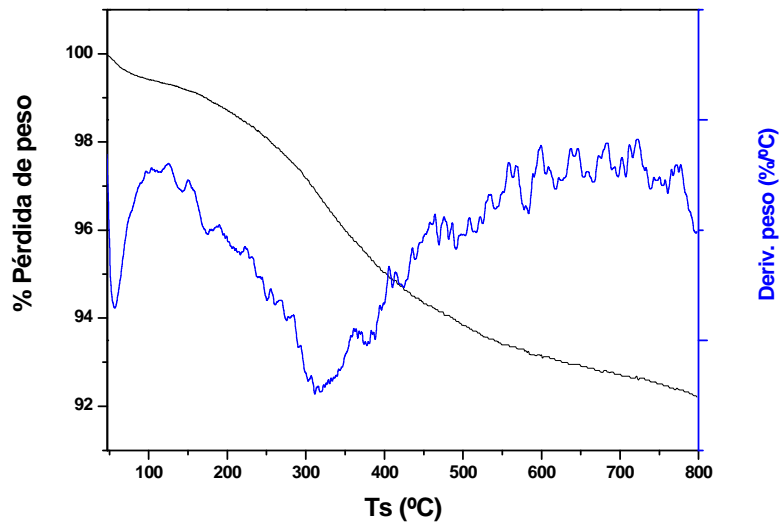


Figura 5.7. Termogravimetría en aire del material intermedio SBA-15-0,5ISCT.

En el análisis de la pérdida de peso respecto de la temperatura se distingue varias etapas. La primera se observa a una temperatura inferior a 100 °C, esta pérdida de masa se corresponde con la evaporación del agua, disolvente ocluido en los poros y gases fisisorbidos. A temperaturas mayores se observa una pérdida continua centrada alrededor de 300 °C que corresponde a la degradación progresiva de las moléculas ancladas de 3-isocianato-propil-trimetoxisilano (ISCT) con la temperatura [38]. En esta gráfica también se representa la derivada del peso, cuyos mínimos representan máximos de pérdida de masa. En adelante, sólo se tendrán en cuenta las curvas de la pérdida de masa.

En la Figura 5.8 se muestran los análisis termogravimétricos a los cuales han sido sometidos los materiales anclados con diferentes cantidades de ISCT, junto con los materiales finales, tras la reacción de ISCT y TEPA. En la pérdida de masa de los materiales que contienen TEPA se puede ver que la degradación de la molécula aminada comienza a temperaturas similares a las de organosilano, en torno a los 200°C. En los tres casos, se aprecia una diferencia significativa en la pendiente de la pérdida de peso a 200 °C y 400 °C. Esto se debe a la pérdida del isocianato que no ha reaccionado con el tetraetilenpentamina y a la degradación de TEPA. Sin embargo, presenta alrededor de 450 °C una significativa pérdida de masa adicional.

Observando esta figura se puede afirmar que el TEPA ha sido introducido en el soporte ya que existe una mayor pérdida de masa. Esta pérdida de masa observada se atribuye a la descomposición de la masa orgánica obtenida tras la modificación de isocianato con TEPA.

Con cada pareja de curvas se puede obtener la masa de isocianato y de TEPA introducida tras la correspondiente reacción. La cantidad de TEPA se ha calculado por diferencia entre las pérdidas de masa de SBA-15-ISCT y SBA-15-ISCT-TEPA. Si se comparan las tres figuras (5.8 a, b y c) se observa que se han incorporados diferentes cantidades de ISCT y TEPA. En la Tabla 5.6 se comparan los porcentajes de pérdida de masa de cada material.

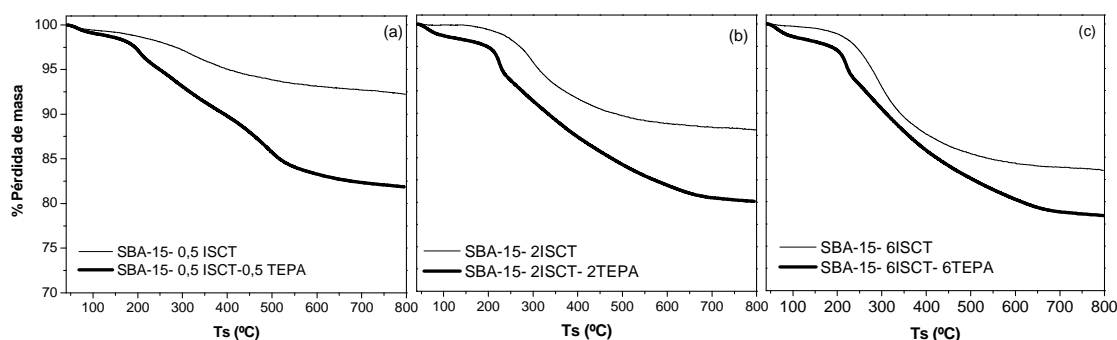


Figura 5.8. Pérdida de masa de adsorbentes funcionalizados mediante la ruta ISCT.

Tabla 5.6. Pérdida de masa de adsorbentes que contienen TEPA. Ruta ISCT.

| Muestra | Pérdida de masa (%) ² | Masa de TEPA introducida (%) |
|---------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| SBA- 15- 0,5ISCT | 7,2 | 10,1 |
| SBA- 15- 0,5ISCT- 0,5TEPA | 17,3 | |
| SBA-15- 2ISCT | 11,8 | 7,0 |
| SBA-15- 2ISCT- 2TEPA | 18,8 | |
| SBA-15- 6ISCT | 16,2 | 4,1 |
| SBA-15- 6ISCT- 6TEPA | 20,3 | |

²Pérdida de masa calculada entre 110 °C y 800 °C.

Como se observa en la Tabla 5.6, el aumento de las cantidades de partida utilizadas en la funcionalización de SBA-15 con ISCT conduce a la incorporación de cantidades crecientes llegando a conseguir un 16,2 % de contenido orgánico para la muestra SBA-15-6ISCT.

Sin embargo, si se comparan los tres materiales finales, se observa que la cantidad de TEPA anclada en los tres casos disminuye conforme aumenta la concentración de ISCT incorporada sobre las paredes de SBA-15 de partida pasando del 10 % de TEPA introducido

para la muestra SBA-15- 0,5ISCT- 0,5TEPA al 4 % correspondiente a SBA-15- 6ISCT- 6TEPA. Esto puede deberse a que al haber bajas concentraciones de ISCT, cada uno de los puntos de anclaje que ofrecen estos grupos funcionales es capaz de incorporar una molécula de TEPA al material final. Sin embargo, la alta concentración de ISCT existente en los materiales preparados con mayor cantidad de grupos orgánicos puede haber conducido a un anclaje de las moléculas de TEPA a través de varios grupos isocianato y a un posible bloqueo de los poros, esto es porque el ISCT que está en la entrada del poro reacciona con el TEPA y se bloquea la entrada al mismo.

En la Figura 5.9 se muestran las isothermas de adsorción de CO₂ a 45 °C de los materiales SBA-15 y en SBA-15 funcionalizada con TEPA mediante reacción con isocianato como intermedio.

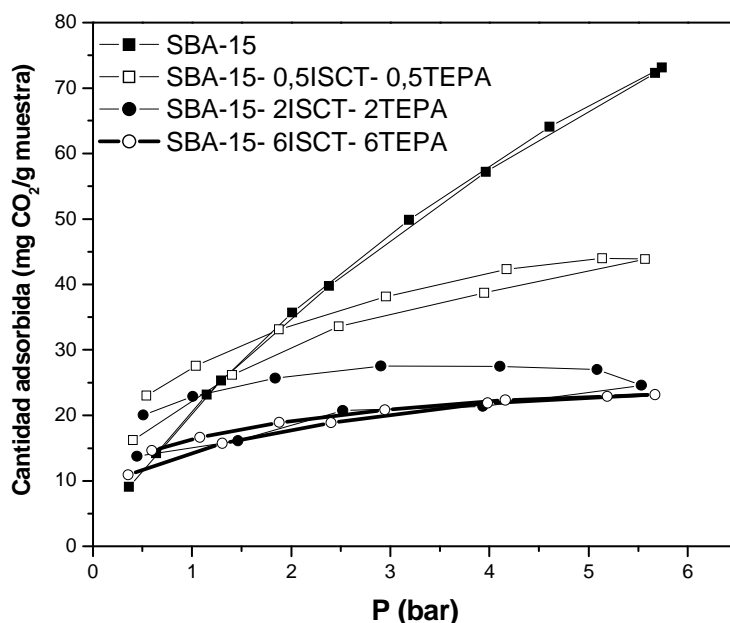


Figura 5.9. Isothermas de adsorción de CO₂ puro a 45 °C, de SBA-15 y de los materiales finales funcionalizados con TEPA. Ruta ISCT.

En la Tabla 5.7 se muestran las capacidades de adsorción de CO₂ puro obtenidas para esta serie de experimentos. En ella se muestran las capacidades de adsorción referidas a la masa del soporte así como a los moles de CO₂ capturados por cada mol de nitrógeno contenido en el adsorbente.

En la Figura 5.9 se puede apreciar cómo la adsorción de CO₂ en estos materiales, sobre todo en la SBA-15, está favorecida por el aumento de la presión. Este efecto es, como ya se ha comentado, característico de la fisorción aunque en los materiales funcionalizados se da también el mecanismo de la quimisorción.

Se observa que, a bajas presiones, el material SBA-15-0,5ISCT-0,5TEPA adsorbe mayores cantidades de dióxido de carbono que la SBA-15 (8,9 y 5,6 mg CO₂/g a 0,15 atm, respectivamente). No obstante, a medida que aumenta la presión la capacidad de adsorción de CO₂ apenas aumenta, llegando a una cantidad máxima adsorbida de 40,9 mg CO₂/g.

Si analizamos lo que ocurre para los materiales SBA-15-2ISCT-2TEPA y SBA-15-6ISCT-6TEPA se comprueba que la cantidad adsorbida es menor que para los materiales mencionados, SBA-15 y SBA-15-0,5ISCT-0,5TEPA.

Como se ha expuesto en los resultados de termogravimetría, los materiales finales SBA-15-0,5ISCT-0,5TEPA; SBA-15-2ISCT-2TEPA y SBA-15-6ISCT-6TEPA incorporan cantidades progresivamente mayores de ISCT pero cantidades decrecientes de TEPA, la molécula activa para la captura de CO₂, por ello la cantidad adsorbida disminuye llegando a 14 mg CO₂/g para el material SBA-15-6ISCT-6TEPA a 1 atm.

Debe destacarse además que los materiales en los que se ha anclado TEPA no alcanzan las elevadas capacidades de adsorción observadas cuando la molécula se introdujo por impregnación (Fig 5.3), esto podría deberse a que se incorpora menos nitrógeno que en el material impregnado.

En la Tabla 5.7 se recogen los porcentajes de nitrógeno de estas muestras. Como puede verse la cantidad de nitrógeno disminuye desde 3,7 para la muestra SBA-15-0,5ISCT- 0,5TEPA hasta 1,5 para SBA-15- 6 ISCT- 6TEPA. En todos los casos la cantidad de nitrógeno es claramente inferior que la muestra obtenida por impregnación de TEPA que contiene un 14 % de nitrógeno.

Tabla 5.7. Adsorción de materiales con TEPA, con CO₂ puro a 45 °C. Ruta ISCT.

| <i>Muestra</i> | <i>mg CO₂/ g soporte</i> | | | <i>%N</i> | <i>mol CO₂/ mol N</i> | | |
|---------------------------|-------------------------------------|--------------|----------------|-----------|----------------------------------|--------------|----------------|
| | <i>VTI (presión en atm)</i> | | | | <i>VTI (presión en atm)</i> | | |
| | <i>0,15 atm</i> | <i>1 atm</i> | <i>4,5 atm</i> | | <i>0,15 atm</i> | <i>1 atm</i> | <i>4,5 atm</i> |
| SBA-15 | 5,6 | 19,7 | 61,3 | -- | -- | -- | -- |
| SBA-15- 0,5 ISCT- 0,5TEPA | 8,9 | 22,2 | 40,9 | 3,7 | 0,1 | 0,2 | 0,3 |
| SBA-15- 2 ISCT- 2TEPA | 7,1 | 15,2 | 22,6 | 2,6 | 0,1 | 0,2 | 0,3 |
| SBA-15- 6 ISCT- 6TEPA | 8,9 | 14,1 | 22,2 | 1,5 | 0,2 | 0,3 | 0,5 |

Como se ha explicado en el apartado de Introducción, en condiciones anhidras un mol de dióxido de carbono reacciona con dos grupos amino, por ello la relación molar máxima teórica por mol es de 0,5. En la Tabla 5.7 se observa que en, únicamente, un material se llega a este valor, SBA-15- 6 ISCT- 6TEPA para 4,5 atm.

- **Anclaje de Polietilenimina (PEI)**

Estos materiales han sido sintetizados a partir del soporte SBA-15-0,5 ISCT, ya que éste material fue el que condujo a los mejores resultados en el anclaje de TEPA mediante esta ruta. Así, se han anclado los siguientes porcentajes de PEI 15, 30 ó 60 % para que se produzca la reacción análoga en la Figura 5.5. Los materiales resultantes se presentan en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8. Materiales adsorbentes. Ruta ISCT.

| <i>Soporte</i> | <i>Adsorbente</i> | <i>Compuesto aminado</i> |
|-------------------------|-------------------|--------------------------|
| SBA-15-0,5 ISCT -15%PEI | SBA-15-0,5 ISCT | |
| SBA-15-0,5 ISCT -30%PEI | SBA-15-0,5 ISCT | PEI |
| SBA-15-0,5 ISCT -60%PEI | SBA-15-0,5 ISCT | |

En la Figura 5.10 se presentan los difractogramas de Rayos X para los materiales SBA-15-0,5ISCT-%PEI analizados para determinar el ordenamiento mesoscópico de los materiales sintetizados comparados con el material SBA-15.

En esta Figura se observa cómo la intensidad de los picos de difracción disminuye significativamente al introducir el isocianato y el PEI en la estructura del soporte. Este hecho se relaciona con el llenado de poros llevado a cabo con ambos compuestos orgánicos. Además, en todos los casos se observa la reflexión del pico (1 0 0) por lo que se demuestra que la estructura no se ha modificado.

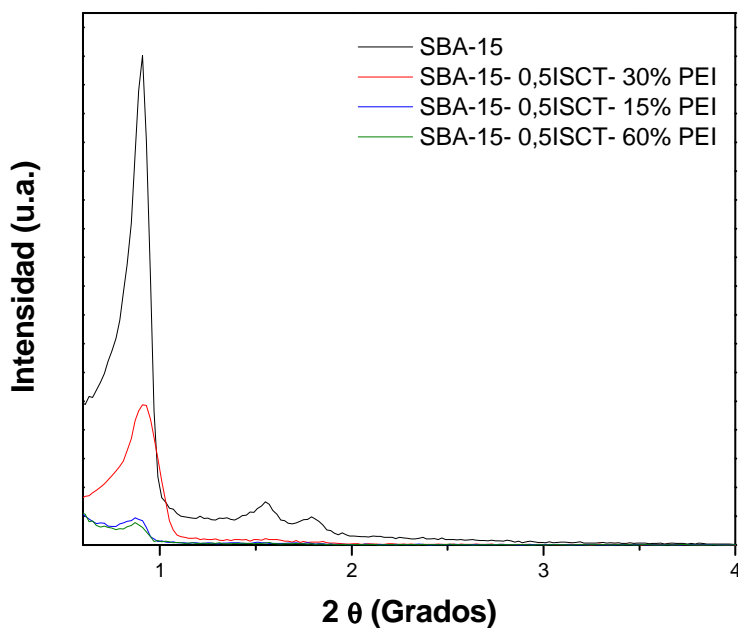


Figura 5.10. Difracción de Rayos X para adsorbentes funcionalizados con PEI mediante la ruta isocianato y para SBA-15.

En la Figura 5.11 se muestran las termogravimetrías correspondientes a los adsorbentes sintetizados con diferentes porcentajes de PEI empleando 3-Isocianato-propil-trimetoxisilano (ISCT) como intermedio para su anclaje sobre SBA-15. En las tres figuras presentadas, la cantidad de ISCT incorporada ($0,5 \text{ SiOH/nm}^2$) es la misma.

Se observa que a temperaturas inferiores a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ocurre la evaporación del agua, disolvente y gases fisiorbidos en el material. Se puede distinguir que a temperaturas cercanas a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ comienza la degradación de ISCT y posteriormente, de 400 a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ se da la pérdida de peso del polímero PEI que está probablemente anclado al ISCT ya que esta pérdida de peso ocurre a temperaturas iguales o mayores a las de ISCT.

La masa de polietilenimina se ha calculado por diferencia entre la pérdida obtenida para el material funcionalizado con PEI y el de ISCT. La cantidad de PEI anclada al material por reacción con el grupo isocianato es significativa incluso con la menor carga, como puede apreciarse a simple vista la cantidad de PEI aumenta ligeramente a medida que lo hace la cantidad introducida en el medio de reacción. En la Tabla 5.9 se presentan las cantidades de ISCT y PEI incorporadas, calculadas a partir de la pérdida de masa observada entre 110 y $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

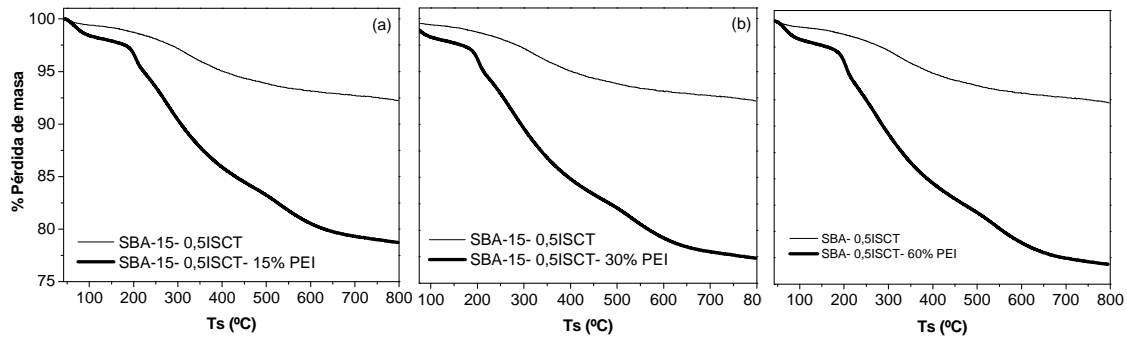


Figura 5.11. Pérdida de masa de adsorbentes que contienen PEI. Ruta ISCT.

Tabla 5.9. Pérdida de masa de adsorbentes que contienen PEI. Ruta ISCT.

| Muestra | Pérdida de masa (%) | Masa de PEI anclada (%) |
|---------------------------|---------------------|-------------------------|
| SBA-15- 0,5 ISCT | 7,2 | -- |
| SBA-15- 0,5 ISCT- 15% PEI | 19,9 | 12,7 |
| SBA-15- 0,5 ISCT- 30% PEI | 21,2 | 14,0 |
| SBA-15- 0,5 ISCT- 60% PEI | 21,7 | 14,5 |

De los datos observados en Tabla 5.9, se comprueba que la cantidad de PEI incorporada por la muestra SBA 15-0,5 ISCT - 15 % PEI es del 12,7 %, mientras que la muestra SBA 15-0,5 ISCT- 60% PEI alcanza tan sólo una cantidad de PEI del 14 % de PEI. Es decir que la cantidad de PEI incorporada es prácticamente independiente de la cantidad utilizada en la síntesis ya que la máxima cantidad incorporada ha sido de un 14 %. Esto puede deberse a que el ISCT colocado en la entrada del poro reacciona con PEI y llega un momento en que bloquea esta entrada y por ello el PEI no puede introducirse en el interior del poro para continuar anclándose.

En la Figura 5.12 se muestran las isotermas de adsorción de CO₂ puro de los materiales sintetizados con las cantidades mayor y menor de PEI (SBA-15-0,5ISCT-15%PEI y SBA-15-0,5ISCT-60%PEI) comparadas con la adsorción de la SBA-15 de partida, en la Tabla 5.10 se muestran las cantidades adsorbidas a las diferentes presiones ya mencionadas.

En primer lugar, se observa que las isotermas de ambos materiales son equivalentes. En ambos casos la capacidad de adsorción de las muestras en las que se ha incorporado PEI son superiores a los obtenidos por el material silicio SBA-15, tomando valores de 8,9 y 10,7 mg CO₂/g a 0,15 atm, respectivamente. Estas muestras funcionalizadas por anclaje de PEI también presentan un pequeño aumento en sus capacidades de adsorción al aumentar la presión lo que refleja que al aumentar la presión el dióxido de carbono puede acceder a mayor porcentaje de grupos amino correspondientes al PEI.

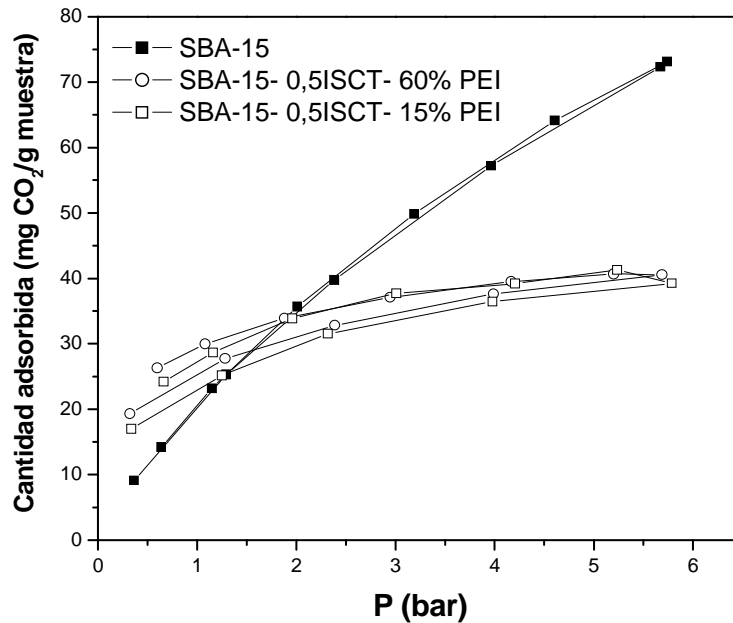


Figura 5.12. Isothermas de adsorción de CO₂ a 45 °C de los materiales funcionalizados con PEI mediante la ruta ISCT.

Comparando la capacidad de adsorción máxima de los materiales con polietilenimina anclada se comprueba que ésta es similar para los materiales SBA-15-0,5ISCT-15%PEI y SBA-15-0,5ISCT-60%PEI (38 mg CO₂/g a 4,5 atm). Este hecho es lógico ya que ambas muestras tienen un contenido en nitrógeno muy similar.

Por otra parte, las isothermas presentadas correspondientes a los materiales que contienen 12,7 y 14,5 % de PEI respectivamente, coinciden con las publicadas en un estudio previo en el que se impregnaba SBA-15 con PEI [34].

Tabla 5.10. Adsorción de materiales finales funcionalizados con PEI mediante la ruta ISCT.

| Muestra | mg CO ₂ / g soporte | | | %N | mol CO ₂ / mol N | | |
|--------------------------|--------------------------------|-------|---------|-----|-----------------------------|-------|---------|
| | VTI (presión en atm) | | | | VTI (presión en atm) | | |
| | 0,15 atm | 1 atm | 4,5 atm | | 0,15 atm | 1 atm | 4,5 atm |
| SBA-15-0,5 ISCT- 15% PEI | 8,9 | 22,9 | 37,2 | 4,7 | 0,1 | 0,2 | 0,2 |
| SBA-15-0,5 ISCT- 60% PEI | 10,7 | 25,2 | 38,4 | 5,3 | 0,1 | 0,1 | 0,2 |

De los datos de la Tabla 5.10 se comprueba que tanto la capacidad de adsorción de CO₂ como el contenido en nitrógeno de la muestra SBA-0,5ISCT -60% PEI son ligeramente mayores ya que la cantidad incorporada de PEI es superior. No obstante, el incremento es mínimo, de lo que se deduce que es suficiente con utilizar el 15 % de PEI para funcionalizar el material SBA-15 mediante esta vía.

En esta tabla se aprecia que la efectividad de los grupos amino no es demasiado elevada, se espera una relación cercana a 0,5 ya que como se ha comentado anteriormente el máximo teórico está en 0,5 molCO₂/mol N.

Por comparación con los resultados de impregnación, 74,8 mg CO₂/g para 1 atm para SBA-15-PEI 50%, con el material SBA-15- 0,5 ISCT- 60% PEI (25,2 mg CO₂/g para 1 atm) se observa que la cantidad adsorbida ha disminuido drásticamente. De nuevo, esta disminución se debe al hecho de que el PEI se incorpora en un porcentaje pequeño respecto a la cantidad que se utiliza en el medio de reacción. Es interesante destacar que de estos resultados se extrae que la reacción química PEI-ISCT está limitada y que además la impregnación de PEI no está favorecida. Otra conclusión es el posible bloqueo de poros que se puede estar produciendo al producirse la reacción del PEI con el ISCT que está a la entrada del poro y que impide la entrada de polímero al interior del mismo.

5.3.2. VÍA GLUTARALDEHÍDO

Para sintetizar adsorbentes mediante esta ruta será necesario anclar una molécula puente entre la SBA-15 y el glutaraldehído, ya que este último no posee grupos funcionales organosilano que reaccione con el soporte. Esta molécula será el aminopropiltrimetoxisilano (AP). Una vez introducido el AP, se anclará el glutaraldehído y finalmente se anclarán las moléculas aminadas, TEPA y PEI. En la Figura 5.13 se muestra el esquema de reacción propuesto mediante esta ruta.

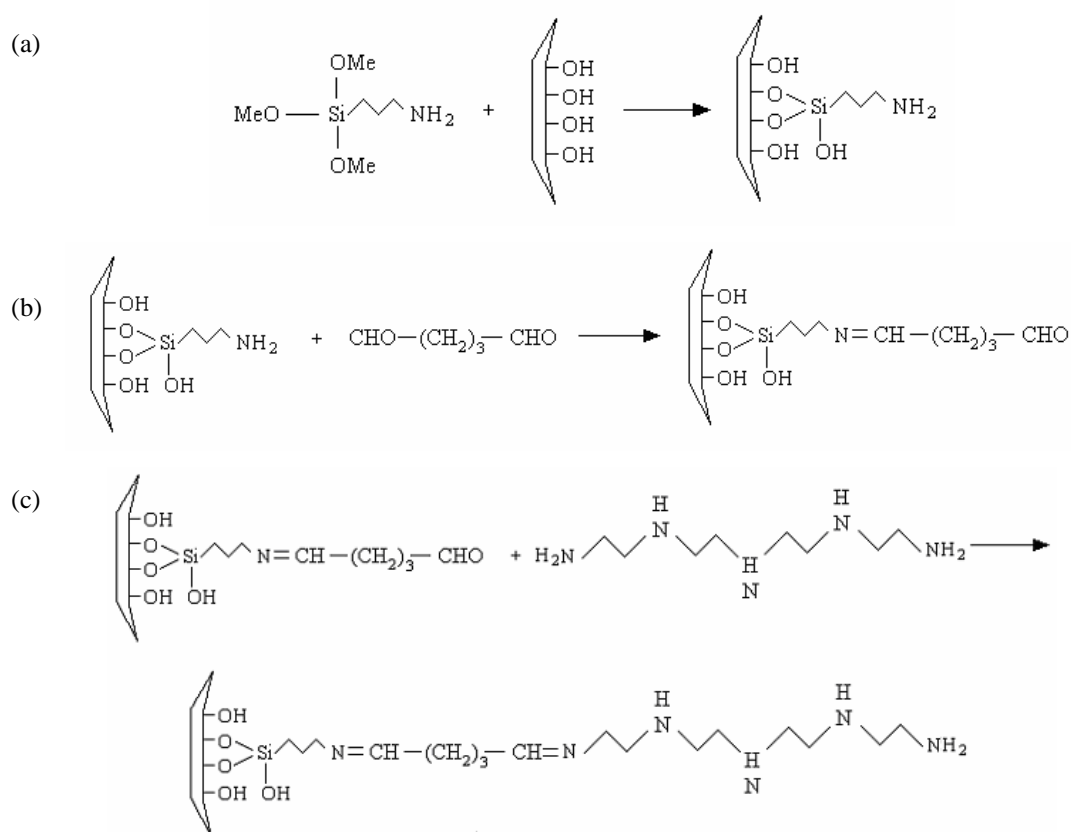


Figura 5.13. Esquema de reacción mediante la ruta glutaraldehído, (a) reacción de SBA-15 con AP, (b) reacción de SBA-15-AP con GT y (c) reacción de SBA-15-GT con TEPA.

- **Anclaje de Aminopropiltrimetoxisilano.**

Se sintetizaron los materiales SBA-15-AP introduciendo el organosilano aminado suponiendo diferentes concentraciones de grupos silanol en la SBA-15 de partida, como se ha explicado en el Procedimiento Experimental. Las cantidades incorporadas de AP por anclaje han sido las correspondientes a 0,5, 2 y 6 SiOH/nm². En la Tabla 5.11 se muestran los materiales sintetizados.

Tabla 5.11. Materiales intermedios SBA-15-AP

| <i>Material sintetizado</i> | <i>Material inicial</i> | <i>Molécula puente</i> |
|-----------------------------|-------------------------|------------------------|
| SBA-15-0,5AP | | |
| SBA-15-2AP | SBA-15 | AP |
| SBA-15-6 AP | | |

En la Figura 5.14 se muestran los difractogramas de Rayos X obtenidos para las muestras con cantidades crecientes de AP. En ella se observa la disminución de la intensidad asociados a los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) característicos de la SBA-15 relacionada con el llenado de poros. Sin embargo, como se puede comprobar, la estructura mesoporosa se mantiene tras la funcionalización con AP en todos los casos.

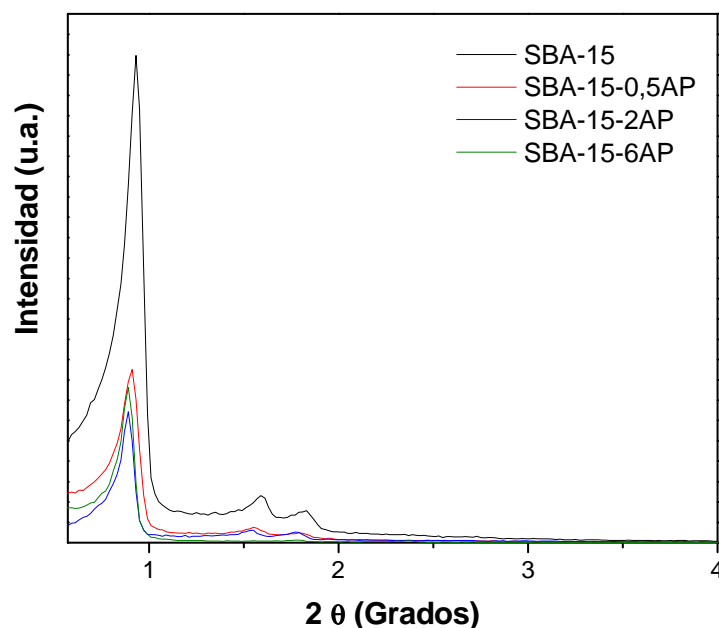


Figura 5.14. Difracción de Rayos X para los materiales intermedios SBA-AP. Ruta GT.

Con el fin de evaluar las propiedades texturales de los materiales tras la incorporación del AP, se han realizado isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K, que se presentan en la Figura 5.15. En ella se aprecia cómo la isoterma característica de estos materiales sigue correspondiendo con la isoterma IV (según la clasificación de la IUPAC). Comparando las isothermas entre sí, se observa que cuanto mayor es la cantidad de AP introducido en la estructura de SBA-15, menor es el volumen adsorbido por el material y menor es el tamaño de poro del mismo. Esto demuestra que se está introduciendo aminopropiltrimetoxisilano en la SBA-15 de partida. Los datos correspondientes a las propiedades texturales de estos materiales se muestran en la Tabla 5.12. En ella se aprecia cómo el área y el volumen y diámetro de poro han disminuido con respecto al material SBA-15 de partida (Tabla 5.1).

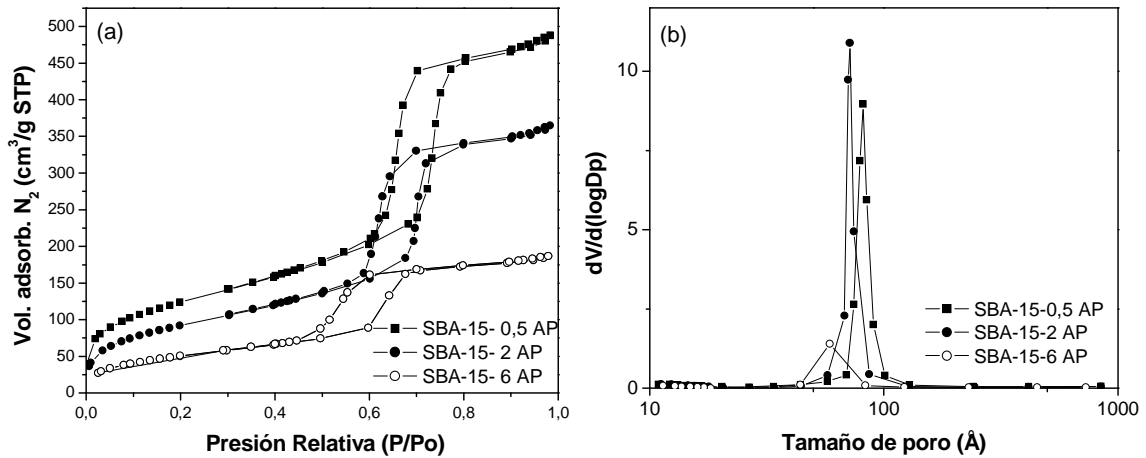


Figura 5.15. Isothermas de adsorción- desorción de N_2 a 77 K (a) y distribuciones de tamaño de poro B.J.H. (b) para SBA-15-0,5AP, SBA-15-2AP y SBA-15-6AP. Ruta GT.

Tabla 5.12. Propiedades texturales de los materiales SBA-AP.

| Muestra | Área BET (m^2/g) | D_p (Å) | V_p (cm^3/g) | Análisis elemental | | |
|--------------|-------------------------|-----------|--------------------|--------------------|-----|------|
| | | | | % H | % N | % C |
| SBA-15-0,5AP | 452 | 81,6 | 0,74 | 1,8 | 1,1 | 2,8 |
| SBA-15-2AP | 343 | 71,6 | 0,55 | 2,3 | 2,6 | 7,3 |
| SBA-15-6 AP | 189 | 58,9 | 0,28 | 3,1 | 4,2 | 12,4 |

La Tabla 5.12 también muestra los datos relativos al análisis elemental. Se comprueba que se ha introducido AP ya que las cantidades de hidrógeno, nitrógeno y carbono aumentan conforme lo hace la concentración de aminopropiltrimetoxisilano y por ello el área y el diámetro y volumen de poro disminuyen. Por último, al haber introducido cantidades crecientes de AP el volumen de poro disponible para el resto de las moléculas que se deben introducir será menor a concentraciones mayores de AP, tal y como se muestra en la Tabla 5.12.

El análisis termogravimétrico al que han sido sometidos estos materiales se muestra en la Figura 5.16. En él se observa una primera pérdida a temperaturas inferiores a 100 °C que se atribuye a la evaporación el agua, el disolvente y los gases fisisorbidos y a partir de 250 °C se da la degradación del AP que tiene su máximo de pérdida de masa a unos 330 °C debida a la descomposición y desorción de AP.

Como puede verse, la cantidad introducida de aminopropiltrimetoxisilano aumenta progresivamente. La pérdida de masa para el material SBA-15-0,5AP es un 5,25 %, para SBA-15-2AP un 12,91 % y para SBA-15-6AP un 19,22 %, lo cual está de acuerdo con los datos del análisis elemental.

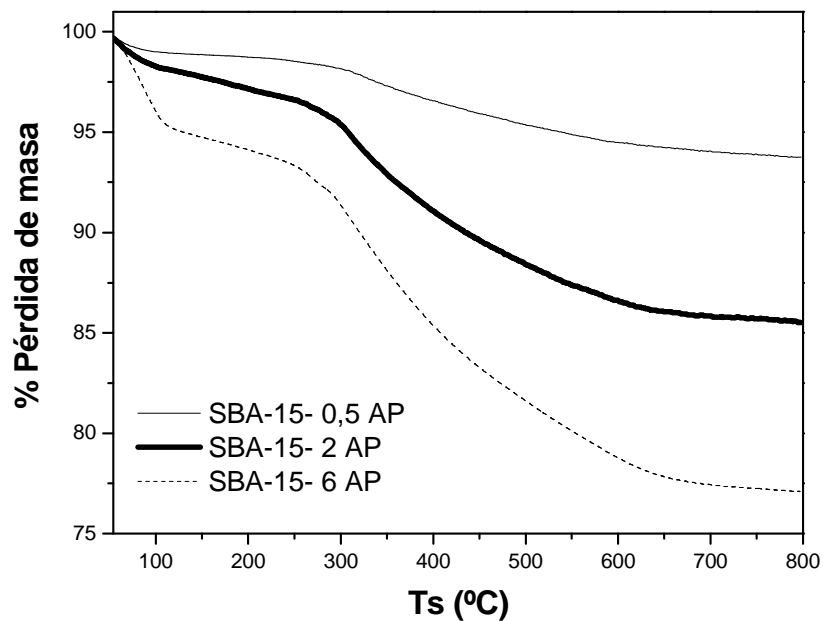


Figura 5.16. Termogravimetrías de los materiales intermedios SBA- AP sintetizados mediante la ruta GT.

- **Anclaje de glutaraldehído**

Una vez anclada la molécula puente aminopropiltrimetoxisilano, se procedió a la reacción del grupo amino del AP con un grupo aldehído del glutaraldehído. La reacción se ha llevado a cabo con cantidades estequiométricas de AP y GT. Los materiales sintetizados se denominan SBA-15-GT.

Los intermedios de reacción SBA-15-GT han sido sometidos a análisis termogravimétricos para calcular la cantidad real introducida de glutaraldehído. En la Figura 5.17 se observa que la degradación de este compuesto se lleva a cabo en dos etapas, la primera comienza en 250 °C debido a la degradación de AP anteriormente comentada y la segunda ocurre en torno a unos 400 °C y se atribuye a la pérdida del GT. Además, se verifica un incremento en la pérdida de masa conforme aumenta la cantidad de glutaraldehído introducida que ha sido calculada por diferencia entre la pérdida de masa de SBA-15-AP y SBA-15-GT.

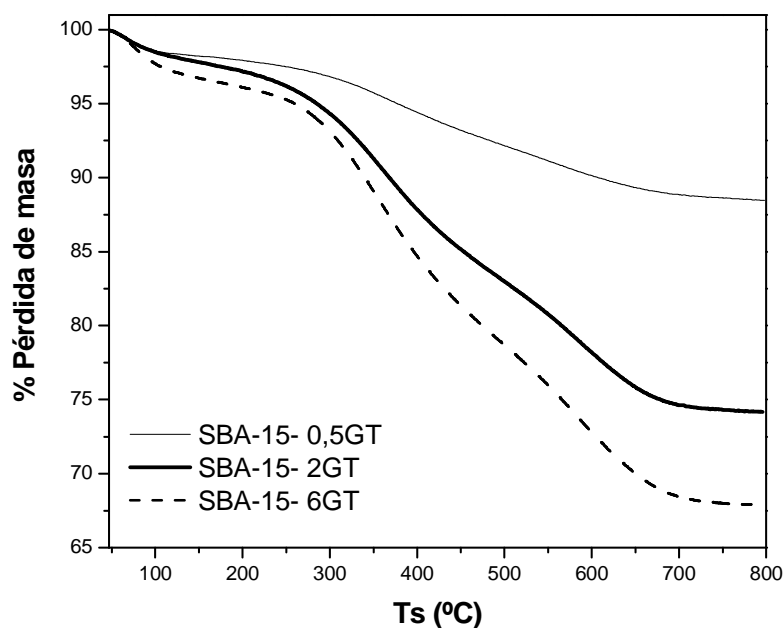


Figura 5.17. Pérdida de masa de los materiales SBA-15-GT sintetizados mediante la ruta GT.

Tabla 5.13. Pérdida de masa de los materiales intermedios sintetizados mediante la ruta GT.

| <i>Muestra</i> | <i>Pérdida de masa (%)</i> | <i>Masa de GT anclada (%)</i> |
|----------------|----------------------------|-------------------------------|
| SBA-15-0,5GT | 10,1 | 4,9 |
| SBA-15-2GT | 24,6 | 11,7 |
| SBA-15 -6GT | 30,3 | 11,1 |

En la Tabla 5.13 se muestra que la cantidad incorporada de GT en el material SBA-15-0,5GT es la menor (4,9 %) mientras que apenas existe diferencia de masa de glutaraldehído incorporada en SBA-15-2GT y SBA-15-6GT (11,7 y 11,1 %, respectivamente). La estabilización en la cantidad de GT incorporado parece indicar que no es posible anclar mayores cantidades aunque la cantidad de grupos amino sea mayor debido a la introducción de aminopropil. Lo que conduce a la conclusión de que podría darse de nuevo el bloqueo de poros a partir de cierta cantidad.

- **Anclaje de Tetraetilenpentamina (TEPA)**

Estos materiales han sido sintetizados a partir del soporte SBA-15-GT, en el que el glutaraldehído se encuentra en diferentes concentraciones 0,5, 2 ó 6 SiOH/nm². Los materiales resultantes se muestran en la Tabla 5.14.

Tabla 5.14. Adsorbentes sintetizados mediante la funcionalización de SBA-15 con TEPA mediante la ruta GT.

| <i>Adsorbente</i> | <i>Soporte</i> | <i>Compuesto aminado</i> |
|----------------------|----------------|--------------------------|
| SBA-15-0,5GT-0,5TEPA | SBA-15-0,5 GT | |
| SBA-15-2GT-2TEPA | SBA-15-2 GT | TEPA |
| SBA-15-6 GT -6TEPA | SBA-15-6 GT | |

El difractograma de Rayos X de estos materiales se presenta en la Figura 5.18, en ella se observa que la intensidad de los picos disminuye, esto significa que se está incorporando a la estructura la molécula aminada TEPA. Además se observa la reflexión del plano (1 0 0) indicativo de que no se ha perdido el ordenamiento mesoscópico del material.

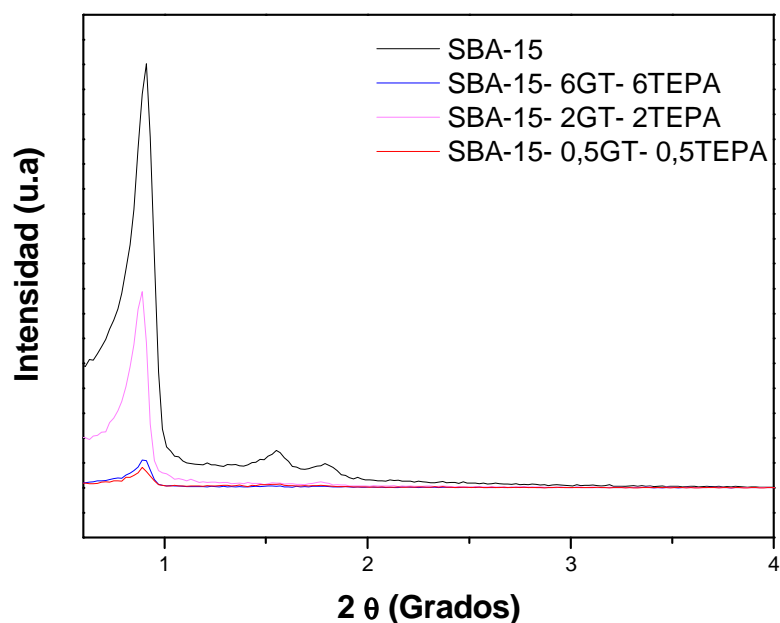


Figura 5.18. Difracción de Rayos X de las muestras SBA-15 y SBA-15-GT-TEPA.

En la Figura 5.19 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de los materiales SBA-15-0,5GT-0,5TEPA y SBA-15-2GT-2TEPA. En ella se comprueba que la forma de la isoterma sigue siendo del Tipo IV, por lo que se puede afirmar que el material no ha sufrido grandes cambios en sus propiedades texturales. Se comprueba, además, que las distribuciones de poro son relativamente estrechas, lo implica una distribución de poro homogénea. Las propiedades texturales se muestran en la Tabla 5.15, en ella se aprecia que la superficie específica y el volumen y diámetro de poro han disminuido con respecto a sus materiales de partida SBA-15-2AP y SBA-15-6AP, cuyas propiedades texturales se adjuntan en la misma tabla. En ella se aprecian ligeras variaciones en el área específica, sobre todo. Esto se debe a que la incorporación de moléculas a las que se ha sometido el material silíceo durante toda la ruta del glutaraldehído han ido llenando los poros del material SBA-15.

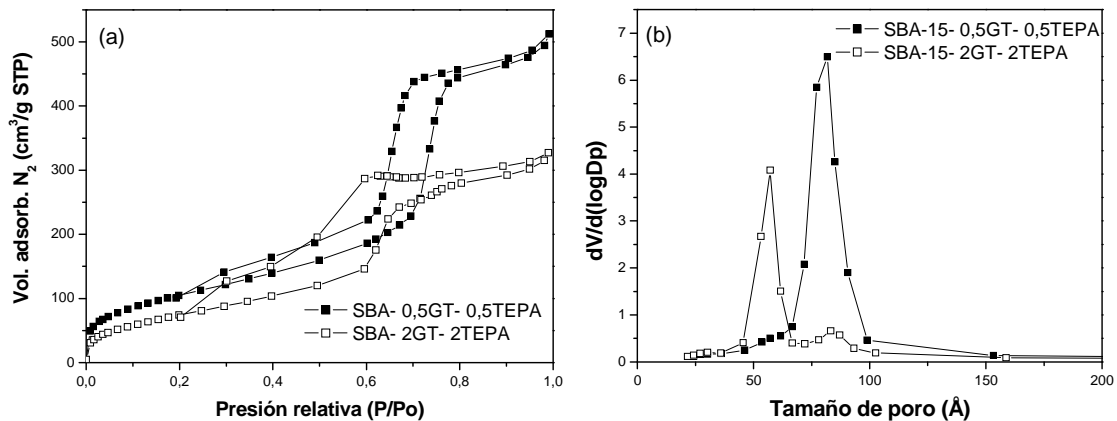


Figura 5.19. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K (a) y distribuciones de poro de materiales finales con TEPA (b) sintetizados mediante la ruta GT.

Tabla 5.15. Propiedades texturales de los materiales SBA-15-AP y SBA-15-GT-TEPA obtenidas mediante la ruta GT.

| Muestra | Área BET (m^2/g) | D_p (Å) | V_p (cm^3/g) |
|-------------------------|----------------------|-----------|--------------------|
| SBA- 15- 0,5AP | 452 | 81,6 | 0,74 |
| SBA- 15- 0,5GT- 0,5TEPA | 387 | 81,5 | 0,79 |
| SBA-15 -2AP | 343 | 71,6 | 0,55 |
| SBA-15 -2GT- 2TEPA | 288 | 57,1 | 0,50 |

La pérdida de masa que sufren estos materiales en función de la temperatura se muestra en la Figura 5.20. En ella se aprecia que a temperaturas menores de 100 °C se produce la evaporación de agua, gases fisiorbidos y disolvente ocluido en los poros del material. A partir de 200 °C hasta 600 °C se da la pérdida de masa de la carga orgánica, es decir, aminopropil, glutaraldehído y tetraetilenpentamina.

Como en otras ocasiones, la cantidad de TEPA se ha calculado por diferencia entre el material SBA-15-GT y SBA-15-GT-TEPA. Estos datos se muestran en la tabla 5.16.

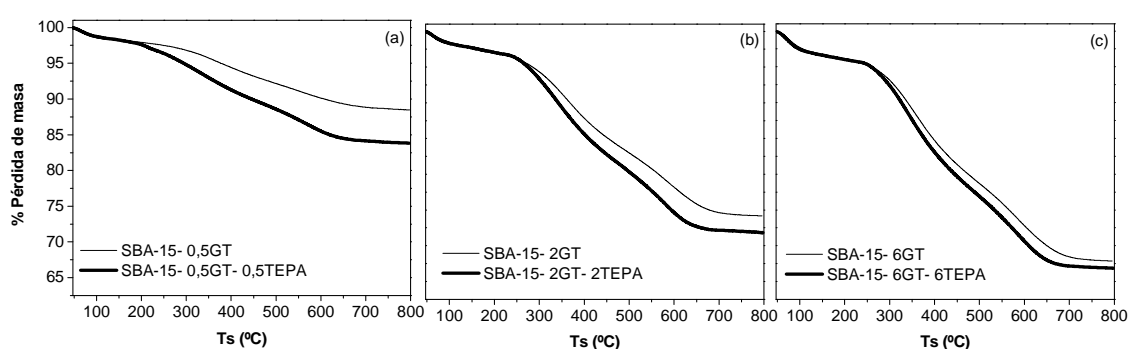


Figura 5.20. Termogravimetrías de materiales finales con TEPA. Ruta GT.

Si comparamos cada pareja (SBA-15-GT y su modificación posterior con TEPA) se aprecia que la diferencia de pérdida de masa antes y después del anclaje del TEPA es progresivamente menor a medida que aumenta la concentración de AP y GT en el soporte. Esto podría deberse a que, tras la incorporación de un 11 % de glutaraldehído (Tabla 5.13) en los soportes SBA-15-2GT y SBA-15-6GT, sus poros están considerablemente llenos de materia orgánica (24,6 y 30,3 % respectivamente) y que el espacio remanente para la incorporación de TEPA es muy reducido, incorporándose en el mejor de los casos un 4,9 %. Esto puede deberse a un bloqueo de poros o a que la reacción química entre el TEPA y el GT no esté favorecida.

Tabla 5.16. Pérdida de masa de materiales con TEPA. Ruta GT.

| <i>Muestra</i> | <i>Pérdida de masa (%)</i> | <i>Masa anclada de TEPA (%)</i> |
|-------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| SBA- 15- 0,5GT | 10,1 | 4,9 |
| SBA- 15- 0,5GT- 0,5TEPA | 15,0 | |
| SBA- 15- 2GT | 24,6 | 2,2 |
| SBA- 15- 2GT- 2TEPA | 26,8 | |
| SBA- 15- 6GT | 30,3 | 0,9 |
| SBA- 15- 6GT- 6TEPA | 31,2 | |

En la Figura 5.21 se muestran las isotermas de adsorción de CO₂ realizados a 45 °C de los materiales con mayores cantidades de TEPA utilizadas (SBA-15-2GT-2TEPA y SBA-15-6GT-6TEPA) y de la SBA-15 de partida. En esta Figura se puede ver que la adsorción de CO₂ de los materiales sintetizados con TEPA se rige por el mecanismo de quimisorción ya que la presión apenas influye en ella. Se aprecia que la adsorción de SBA-15 a presiones de 4,5 atm es mayor que la de los materiales funcionalizados. Sin embargo, a baja presión, que es la realmente interesante en la práctica, la cantidad de dióxido de carbono es significativa debido a la presencia de grupos amino (28,3 mg CO₂/g para SBA-15-6GT-6TEPA a presión atmosférica).

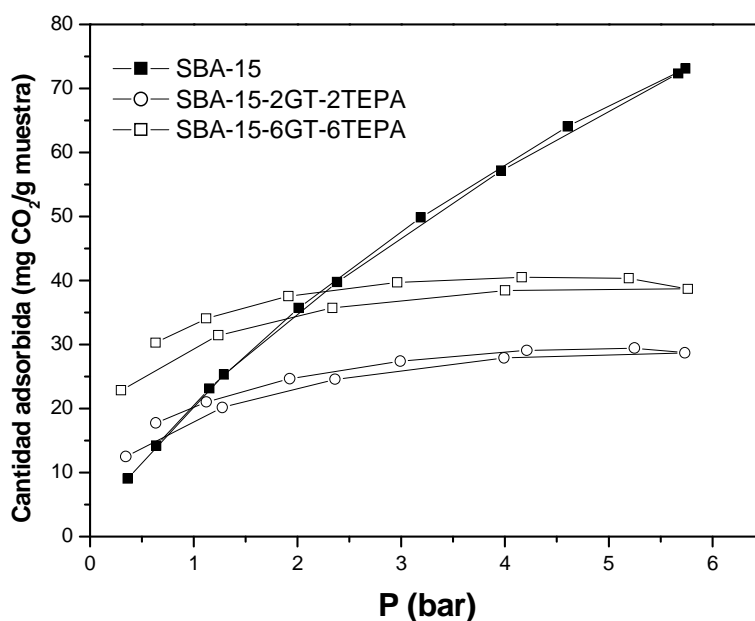


Figura 5.21. Adsorción de los materiales funcionalizados con TEPA mediante la ruta GT y SBA-15.

En la Tabla 5.17 se muestran los datos de las capacidades de adsorción de estos materiales presentados como mg de CO₂/g de muestra y mol CO₂/mol N, junto con la cantidad de nitrógeno.

Tabla 5.17. Datos de adsorción de CO₂ a 45 °C para los materiales funcionalizados con TEPA mediante la ruta GT.

| <i>Muestra</i> | <i>mg CO₂/ g soporte</i> | | | <i>%N</i> | <i>mol CO₂/ mol N</i> | | |
|------------------|-------------------------------------|--------------|----------------|-----------|----------------------------------|--------------|----------------|
| | <i>VTI (presión en atm)</i> | | | | <i>VTI (presión en atm)</i> | | |
| | <i>0,15 atm</i> | <i>1 atm</i> | <i>4,5 atm</i> | | <i>0,15 atm</i> | <i>1 atm</i> | <i>4,5 atm</i> |
| SBA-15-2GT-2TEPA | 8,9 | 17,8 | 29,3 | 8,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| SBA-15-6GT-6TEPA | 14,2 | 28,3 | 38,4 | 3,3 | 0,1 | 0,3 | 0,4 |

Las cantidades introducidas de nitrógeno mediante el anclaje de TEPA son 18,3; 8,2 y 3,3 % para los materiales SBA-15-0,5GT-0,5TEPA, SBA-15-2GT-2TEPA y SBA-15-6GT-6TEPA, lo que está de acuerdo con las termogravimetrías.

En esta Tabla se comprueba que material con mayor capacidad de adsorción de dióxido de carbono es el SBA-15-6GT-6TEPA aunque es el que menor porcentaje de nitrógeno ha incorporado mediante el anclaje de TEPA. Esto es debido a que los grupos amino del AP también están contribuyendo a la captura de dióxido de carbono y por ello el material SBA-15-6GT-6TEPA es que mayor cantidad de CO₂ adsorbe.

- **Anclaje de Polietilenimina (PEI)**

El soporte que se utilizará para anclar el PEI mediante la ruta de glutaraldehído es SBA-0,5GT. Con ello se pretende evitar la saturación de los poros de la SBA-15 y poder así anclar la mayor cantidad de molécula aminada, en este caso PEI. Los adsorbentes resultantes mediante la ruta del glutaraldehído que contienen PEI se muestran en la Tabla 5.18.

Tabla 5.18. Materiales adsorbentes preparados con SBA-15-GT-%PEI.

| <i>Adsorbente</i> | <i>Soporte</i> | <i>Compuesto aminado</i> |
|-----------------------|----------------|--------------------------|
| SBA-15-0,5 GT -15%PEI | SBA-15-0,5 GT | |
| SBA-15-0,5 GT -30%PEI | SBA-15-0,5 GT | PEI |
| SBA-15-0,5 GT -60%PEI | SBA-15-0,5 GT | |

Los difractogramas correspondientes a estos materiales se muestran en la Figura 5.22. En ella se comprueba que la intensidad de los picos ha disminuido significativamente aunque en todos los casos se aprecia la reflexión en el plano (1 0 0) indicativo de que no se ha perdido la estructura mesoscópica del material.

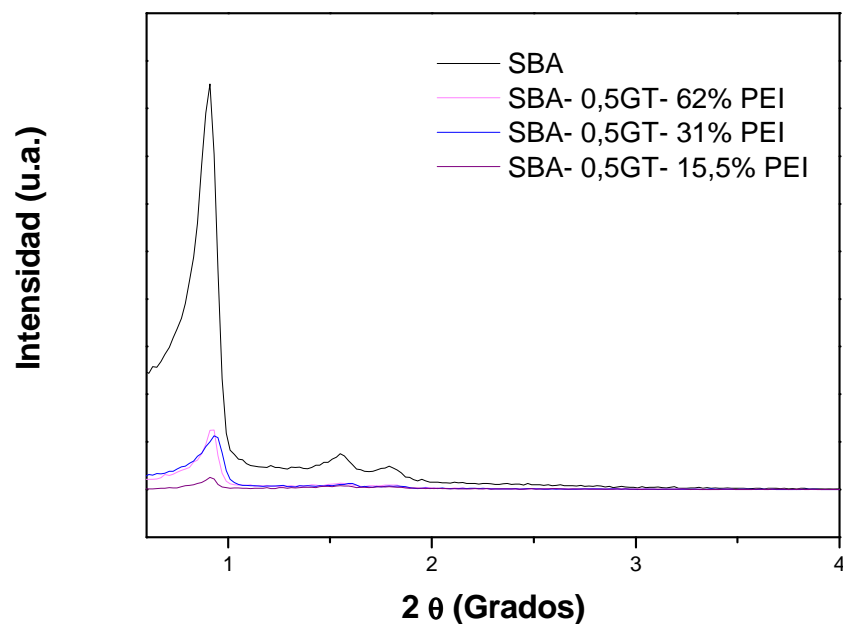


Figura 5.22. Difracción de Rayos X para los materiales funcionalizados con PEI mediante la ruta GT y SBA-15.

En la Figura 5.23 se muestra la pérdida de masa que sufren estos materiales funcionalizados con PEI. Se observa que a temperaturas inferiores a 100 °C se produce la evaporación de agua, gases fisisorbidos y disolvente ocluido en el soporte. Posteriormente, desde 200 °C hasta 630 °C se da la pérdida de masa de la carga orgánica, es decir, aminopropil, glutaraldehído y polietilenimina.

Si se compara cada pareja de curvas se observa que se ancla polietilenimina, ya que existe diferencia de pendiente en la pérdida de masa que tiene lugar a temperaturas superiores a 200 °C, entre la pérdida de peso del soporte y la del material final.

De nuevo, las cantidades de PEI han sido calculadas y se muestran en la Tabla 5.19. Se aprecia que la cantidad de masa perdida en los materiales finales es prácticamente la misma, por lo que se deduce que no es posible incorporar una mayor cantidad de PEI. Esto es debido a que el material está saturado de AP y GT y por tanto no se pueden introducir cantidades crecientes de PEI alcanzando una cantidad máxima de 9 % o a que el AP-GT que está en la entrada del poro reacciona con PEI y no deja entrar más cantidad de polímero al interior del poro. Este mismo comportamiento se observó en el anclaje de PEI a través de la vía isocianato.

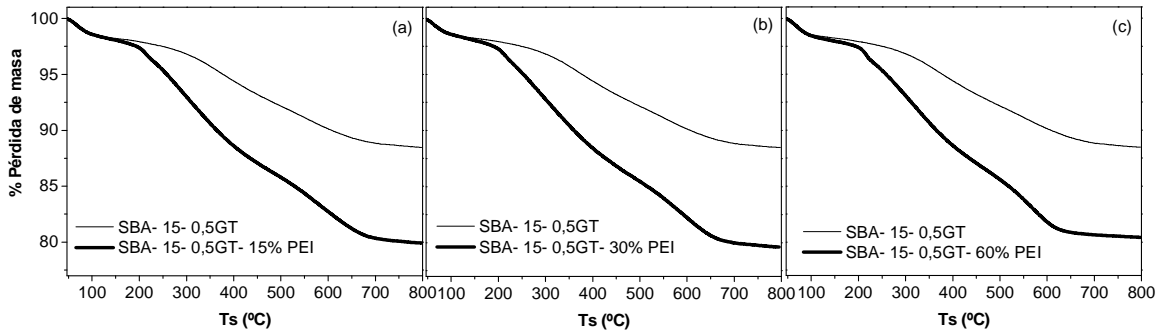


Figura 5.23. Termogravimetrías de materiales SBA-15-0,5GT-%PEI.

Tabla 5.19. Pérdida de masa de materiales sintetizados con PEI como molécula aminada. Ruta GT.

| <i>Muestra</i> | <i>Pérdida de masa (%)</i> | <i>Masa anclada de PEI</i> |
|-------------------------|----------------------------|----------------------------|
| SBA-15- 0,5 GT | 10,1 | -- |
| SBA-15- 0,5 GT- 15% PEI | 18,2 | 8,1 |
| SBA-15- 0,5 GT- 30% PEI | 19,1 | 9,0 |
| SBA-15- 0,5 GT- 60% PEI | 18,8 | 8,7 |

La adsorción de CO₂ puro a 45°C del soporte SBA-15 y de los materiales SBA-15-0,5GT-15% PEI y SBA-15-0,5GT-60% PEI se muestra en la Figura 5.24 y en la Tabla 5.20. Al igual que en todas las muestras en las que se han anclado moléculas aminadas, se observa que en la adsorción de CO₂ de los materiales funcionalizados predomina la quimisorción. Comparando el comportamiento del material SBA-15 con los materiales funcionalizados se aprecia que estos últimos adsorben menos dióxido de carbono a elevadas presiones pero más a bajas presiones (24 y 44,6 mg CO₂/g para 1 y 4,5 atm respectivamente para el material SBA- 0,5 GT- 15% PEI).

Las capacidades de adsorción de los dos materiales con PEI anclado son similares. Esto se debe a que la cantidad introducida de molécula aminada es prácticamente la misma en ambos casos.

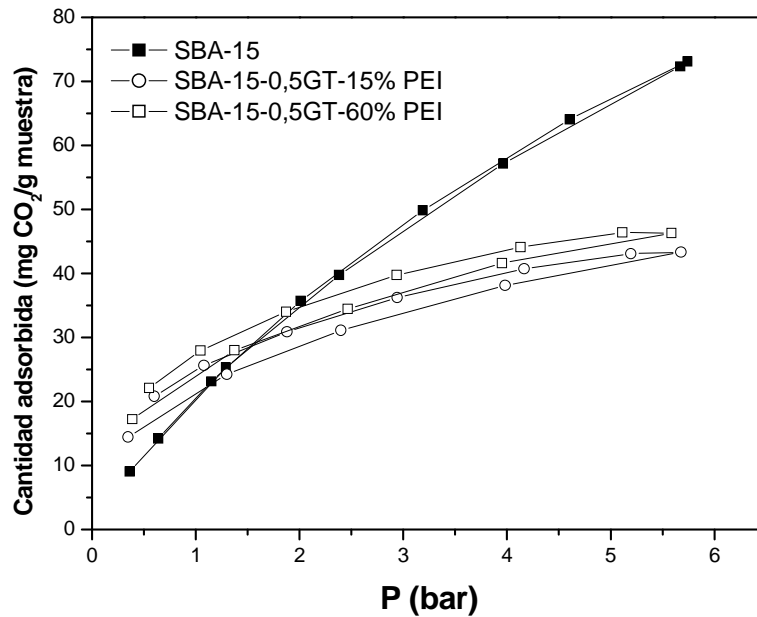


Figura 5.24. Adsorción de los materiales con PEI y SBA-15. Ruta GT.

En la Tabla 5.20 se muestran las capacidades de adsorción de estos materiales. En ella se aprecia que el material que adsorbe más es el que tiene menor concentración de PEI. Lo que puede deberse a que los grupos amino de la polietilenoimina son más accesibles cuando el soporte con AP y GT tiene menor concentración.

Tabla 5.20. Adsorción de CO₂ puro a 45 °C de los materiales funcionalizados con PEI mediante la ruta GT.

| Muestra | mg CO ₂ / g soporte | | |
|-----------------------|--------------------------------|-------|---------|
| | VTI (presión en atm) | | |
| | 0,15 atm | 1 atm | 4,5 atm |
| SBA-15-0,5GT-15% PEI | 8,9 | 21,1 | 39,7 |
| SBA-15-0,5 GT-60% PEI | 8,9 | 24,0 | 44,6 |

En esta Tabla se aprecia que las capacidades de adsorción son similares a las que se conseguían cuando se impregnaba en 10 % de PEI (25,2 mg CO₂/g para 1atm) [34]. Sin embargo, si comparamos la capacidad de adsorción del material impregnado con el 50 % de PEI (74,8 mg CO₂/g para 1atm) con SBA-15-0,5GT-60%PEI se aprecia una gran diferencia. Esto puede deberse la bloqueo de poros comentado anteriormente.

Para analizar el comportamiento del PEI en el propio método de síntesis se realizaron dos experimentos de incorporación de PEI: impregnación de PEI sobre el soporte silíceo SBA-15 al 20 % tal como se realizó con la muestra del 50 % e impregnación de PEI en condiciones de reflujo. Se han estudiado sus isotermas de adsorción de CO₂, éstas se presentan en la Figura 5.25.

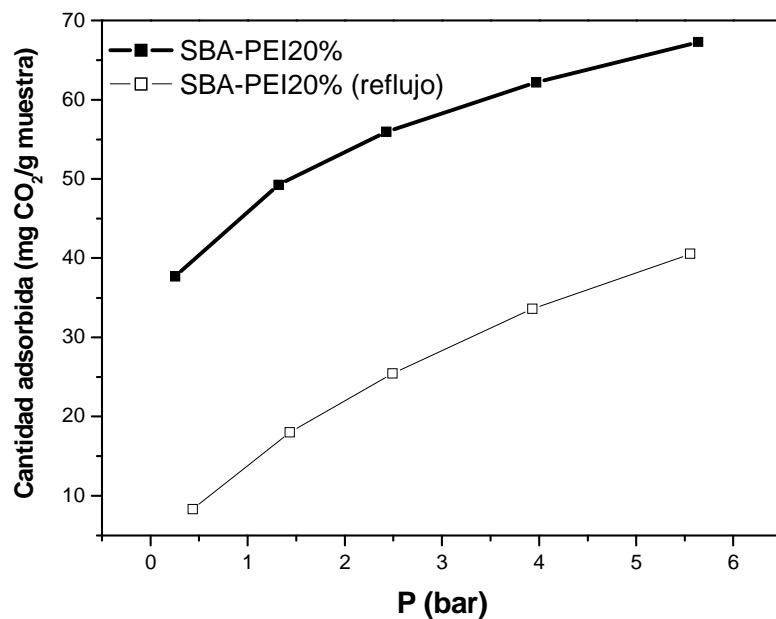


Figura 5.25. Isotermas de adsorción de CO₂ a 45 °C para materiales impregnados con PEI.

En esta Figura se observa que al someter a reflujo el material impregnado la capacidad de adsorción de CO₂ es significativamente menor, lo que indica que el polímero PEI se está lixiviando parte del PEI introducido. Esto puede ser lo que está ocurriendo en el anclaje, es decir, al sintetizar el adsorbente bajo condiciones de reflujo el PEI no entra en el material porque se está continuamente lixiviando, por ello no se consiguen concentraciones mayores.

6. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos para la investigación de adsorbentes mesoporosos con las moléculas poliaminadas, tetraetilenpentamina (TEPA) y polietilenimina (PEI) de bajo peso molecular, para la adsorción de dióxido de carbono, se puede concluir que:

En la impregnación del material mesoestructurado SBA-15 con TEPA y PEI se consiguen elevadas cantidades adsorbidas (133,3 y 74,8 mg CO₂/g para 1 atm, respectivamente). Sin embargo, el material impregnado con TEPA, que es el que mayor adsorción presenta, pierde gran parte de esa capacidad tras cuatro ciclos de adsorción-desorción y regeneración (cantidad adsorbida de CO₂ tras 4 ciclos: 113,7 mg CO₂/g para 1 atm). Mientras que en los materiales con PEI no ocurre este fenómeno y su cantidad adsorbida se estabiliza en torno a un valor de 71 mg CO₂/g para 1 atm tras los cuatro ciclos de adsorción-desorción y regeneración.

Se puede afirmar, que el anclaje químico se ha realizado satisfactoriamente sobre el material silíceo mesoestructurado SBA-15, aunque no se ha podido introducir cantidades elevadas de estas moléculas aminadas.

Mediante la vía isocianato se consiguen anclar cantidades crecientes de isocianato. Sin embargo, las cantidades introducidas de TEPA decrecen a medida que aumenta la cantidad incorporada de ISCT y el PEI introducido se mantiene en torno a un valor constante del 14 %. Esto puede ser debido a un bloqueo de poros que impide que se introduzcan mayores cantidades de los compuestos poliaminados sometidos a estudio o en el caso del TEPA que éste se ancle al soporte por varios isocianatos.

Mediante la vía glutaraldehído se comprueba que al aumentar la cantidad de aminopropiltrimetoxisilano se aumenta la cantidad de GT introducido, hasta el compuesto SBA-15-2GT, a partir de este material, la cantidad introducida de glutaraldehído se mantiene constante. Esto podría deberse a un bloqueo de poros que impide la entrada de mayor cantidad de poliaminas. Además, la creciente adsorción de CO₂ a menores concentraciones de TEPA ancladas puede ser debido a que los grupos amino del aminopropil se encuentran activos para la adsorción de CO₂. En el caso del PEI, la máxima cantidad introducida ha sido un 9 %. Sin embargo se ha observado que a menor concentración de PEI la adsorción de CO₂ los grupos amino son más accesibles.

Se ha comprobado que una posible causa de que el PEI no pueda anclarse en cantidades mayores puede ser a que se está lixiviando del soporte SBA-15 al someterlo a reflujos.

RECOMENDACIONES FUTURAS:

- Someter a material impregnado con TEPA a más ciclos de adsorción-desorción y regeneración para comprobar el valor en torno al cual se estabiliza, si lo hiciera.
- Sintetizar compuestos con menores cantidades de ISCT anclados sobre el material SBA-15.
- Sintetizar compuestos con menores cantidades de GT anclados sobre el material SBA-15.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] “Cumbre para la Tierra +5, Documento de Antecedentes”, Nueva York, División de Desarrollo sostenible, Dep. Coord. de Políticas y de Desarrollo Sostenible de Naciones Unidas. (1997).
- [2] C. Baird, “Química Ambiental”, Ed. Reverté Cap.40 (2001) 179.
- [3] Panel Intergubernamental de Cambio Climático (IPCC), “Cambio Climático 2007. Informe de síntesis”, (2007).
- [4] Mauna Loa Observatory (MLO). “Atmospheric CO₂. Monthly & Annual Mean CO₂ Concentrations (ppm). March 1958 – Present”.
- [5] IPCC, “IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage”, (2005).
- [6] BP “Statistical Review of World Energy” (2009).
- [7] Instituto Nacional de Ecología (INE). “Registro histórico de los principales países emisores” (2007).
- [8] Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. “Quinta Comunicación Nacional de España” (2008).
- [9] United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC). “Parties to the Kyoto Protocol” (2009).
- [10] UNFCCC, “Kyoto Protocol”.
- [11] UNFCCC, “La Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático termina en Copenhague con un acuerdo político para limitar la subida de la temperatura, reducir las emisiones y obtener financiación” Comunicado de Prensa (2009).
- [12] IPCC, “Cambio Climático y Biodiversidad”, Documento Técnico V del IPCC (2002).

- [13] Ministerio de Medio Ambiente, “Estrategia Española de Cambio Climático y Energía Limpia. Horizonte 2007- 2012- 2020” (2007).
- [14] H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R.B. Slimane, A. E. Bland, I. Wright, “Progress in Carbon Dioxide Separation and Capture: A review”, *J. Environ. Sci.* 20 (2008) 14-27.
- [15] IPCC, “La Captación y el Almacenamiento de Dióxido de Carbono. Resumen para Responsables de Políticas” (2005).
- [16] B. A. Rao, S. E. Rubin, “A Technical, Economic and Environment Assessment of Amine-Based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control”, *J. Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 4467-4475.
- [17] G. Astarita, “Carbon dioxide absorption in aqueous monoethanolamine solutions”, *Chem. Eng. Sci.* 16 (1961) 202-207.
- [18] R. N. Maddox, G. J. Mains, M. A. Rahman, “Reactions of carbon dioxide and hydrogen sulfide with some alkanolamines”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 27-31.
- [20] N. Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashim, “Adsorption of carbon dioxide on aminosilane-modified mesoporous silica”, *J. Jpn. Pet. Inst* 48 (1) (2005) 29-36.
- [21] J. W. Son, J.S. Choi, W. S. Ahn, “Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethylenimine-loaded mesoporous silica materials”, *Microporous and Mesoporous Mater.* 113 (2008) 31-40.
- [22] Y. Ding, E. Alpay, “Equilibria and kinetics of CO₂ adsorption on hydrotalcite adsorbent”, *Chem. Eng. Sci.* 55 (17) (2000) 3461–3474.
- [23] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, “The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 988.

- [24] C. T. Kresge, M.E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J.S. Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism". *Nature* 359 (1992) 710-712.
- [25] A.J. Galo, A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, "Chemical strategies to design textured materials : from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures". *Chem. Rev.* 11 (2002) 102.
- [26] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, "Characterization of the porous structure of SBA-15". *Chem. Mater.* 12 (2000) 1961-1968.
- [27] G. Oye, J. Sjoblom, M. Stocker, "Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range", *Adv. colloid interface. Sci.* 89-90 (2001) 439-466.
- [28] S. W. Delaney, G. P. Knowles, A. L. Chaffee, "Hybrid mesoporous materials for carbon dioxide separation", *Fuel Chemol Division Preprints* 47 (1) 2002 65.
- [29] T. Filburn, J.J. Helbe, R.A. Weiss, "Development of Supported Ethanolamines and Modified Ethanolamines for CO₂ Capture", *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 1542-1546.
- [30] G. P. Knowles, S. W. Delaney, A. L. Chaffee, "Diethylenetriamine [propyl (silyl)]-Functionalized (DT) Mesoporous Silicas as CO₂ Adsorbents", *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 2626- 2633.
- [31] M. B. Yue, L. B. Sun, Y. Cao, Z. J. Wang, Y. Wang, Q. Yu, J. H. Zhu, "Promoting the CO₂ adsorption in the amine-containing SBA-15 by hydroxyl group", *Microporous and Mesoporous Mater.* 114 (2008) 74-81.
- [32] S. Satyapal, T. Filburn, J. Trela., J. Strange, "Performance and Properties of a Solid Amine Sorbent for Carbon Dioxide Removal in Space Life Support Applications". *Energy Fuels.* 15 (2001) 250-255.
- [33] X. Xu, C. Song, J.M. Andrésen, B.G. Miller, A.W. Scaroni, "Novel polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO₂ capture". *Energy and Fuels.* 16(6) (2002) 1463-1469.

- [34] R. Sanz, G. Calleja, A. Arencibia, E.S. Sanz-Pérez, “CO₂ adsorption on branched polyethyleneimine-impregnated mesoporous silica SBA-15”, *Appl. Surf. Sci.*, 256 (17) (2010) 5323-5328.
- [35] G.D. Pirngruber, S. Cassiano-Gaspara, S. Loureta, A. Chaumonnot, B. Delforta, “Amines immobilized on a solid support for postcombustion CO₂ capture- A preliminary analysis of the performance in a VSA or TSA process based on the adsorption isotherms and kinetics data”, *Energy procedia* 1 (2009) 1335-1342.
- [36] X. Xu, C. Song, J.M. Andrésen, B.G. Miller, A.W. Scaroni, “Adsorption separation of CO₂ from simulated flue gas mixtures by novel CO₂ "molecular basket" adsorbents”, *Int. J. Environ. Technol. Manage.* 4 (2004) 32–52.
- [37] X. Xu, C. Song, R. Wincek, J. M. Andresen, B. G. Miller, A. W. Scaroni. “Separation of CO₂ from Real Flue Gas of Power Plant Using a Novel CO₂ “Molecular Basket” Adsorbent.” *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.* 48 (1) 2003 162-163.
- [38] X. Xu, C. Song, B. G. Miller, A. W. Scaroni. “Influence of Moisture on CO₂ Separation from Gas Mixture by a Nanoporous Adsorbent Based on Polyethylenimine-Modified Molecular Sieve MCM-41.” *Ind. and Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8113-8119.
- [39] X. Xu, B. Graeffe, C. S. Song, “Effect of Type of Polymers Loaded in Mesoporous CO₂ “Molecular Basket” Adsorbent on Carbon Dioxide Separation from Gas Mixtures.” *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.*, 49 (1) (2004) 259-260.
- [40] U. E Aronu, H. F. Svendsen, K.A. Hoff, O. Juliussen, “Solvent selection for carbon dioxide absorption”, *Energy Procedia*, 1 (2009) 1051 – 1057.
- [41] G. Rinaldi, “Acid Gas Absorption by Jeans os Aqueous Solutions of Regenerable Phenol-Modified Polyalkylepolyamine”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3778-3782.
- [42] P. D. Filippis, C. Giavarini, C. Maggi, G. Rinaldi, R. Silla, “Modified Polyamines for CO₂ Absorption. Product Preparation and Characterization”, *Ind. Eng. Chem.* 39 (2000) 1364-1368.

- [43] M. Bhagiyalakshmi, L. J. Yun, R. Anuradha, H. T. Jang, “Utilization of rice husk ash as silica source for the síntesis of mesoporous silicas their application to CO₂ adsorption through TREN/TEPA grafting”, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 928 – 938.
- [44] W. S. Ahn, W. J. Son, C. Chen, “CO₂ Capture Using Amine-impregnated Mesoporous Silica”, *Dep. Chem.Eng. Incheon*.
- [45] J.C. Hicks, J. H. Drese, D. J. Fauth, M. L. Gray, G. Qi, C. W. Jones, “Designing Adsorbent for CO₂ Capture from Flue Gas- Hyperbranched Aminosilicas Capable of Capturing CO₂ Reversibly”, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 2902-2903.
- [46] Immobilization of enzymes and cells. J.M. Guisan. “Glutaraldehyde in protein immobilization” *L. Betancor et al.* Pag: 57-64.
- [47] P. Van der Voort, I. Gills-D’Hamers, K. C. Vrancken, E. F. Vansant, “Effect of porosity on the distribution and reactivity of hydroxyl groups on the surface of silica gel.” *Far. Trans.*, 87 (24) (1991) 3899-3905.
- [48] D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, “Direct Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups”, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 2448-2459.

