



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

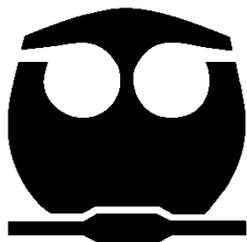
FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y PRUEBA DE MATERIALES TIPO SBA-15 EN
CORRIENTES GASEOSAS CON ALTOS CONTENIDOS DE
SO₂ Y CO₂**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA
CLAUDIA JULIETA ESPINOSA PÉREZ**



MÉXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: VÍCTOR MANUEL LUNA PABELLO

VOCAL: Profesor: MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA

SECRETARIO: Profesor: LANDY IRENE RAMÍREZ BURGOS

1er. SUPLENTE: Profesor: ROLANDO SALVADOR GARCÍA GÓMEZ

2° SUPLENTE: Profesor: ALFONSO DURÁN MORENO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO 301, EDIFICIO “E” FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM
PASEO DE LA INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA S/N
CIUDAD UNIVERSITARIA, COYOACÁN, MÉXICO D.F. CP 04510**

ASESOR DEL TEMA:

M. en I. MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA

SUSTENTANTE:

CLAUDIA JULIETA ESPINOSA PÉREZ

Dedicatorias:

A mi madre, gracias por ser uno de los pilares más fuertes en mi vida; te amo mamá.

A mi padre, porque en mí estás presente, te amaré y recordaré siempre.

A mis hermanos, Bicho porque te quiero con toda el alma aunque a veces no lo demuestre, gracias por brindarme tu confianza; Teté te quiero así con todas tus locuras, aunque a ratos me hagas rabiar pero sabemos que no importa lo que se parezca si no lo que realmente es.

A mis "hijos" Arlene, Axel, Dani, Lidia y Vaquero, gracias por todas las risas, por el aguante, las buenas fiestas, los jalones de orejas y los abrazos reconfortantes, los quiero.

A todos los que formaron parte de la "Bandita del 301" que buenos recuerdos, ojalá que hayamos dejado legado, fuera de los apodos y las risas estruendosas.

A la "tropa morita", Are, Diana y Stefa, se les quiere mucho nenas.

A los amigos, Adriana (gato), Aidee, Ayú, Beto, Fer, Manuel, Marevna, Oscar, Zavala y todos aquellos de los que no menciono su nombre pero con los cuales compartí seguro momentos inolvidables durante la carrera.

A ti, Marianita Flores que estuviste siempre en el momento exacto y que por fortuna sigues estando te quiero mucho mujer.

A mis preparatorianas que no me olvidan, Elena, Liz, Marlene y Tania, las extraño.

Y finalmente a las mejores amigas que he tenido desde hace ya más de 10 años, Cinthya, Osiris, Perla y Viri, gracias por darme siempre el consejo que necesitaba, por atender a mis frustraciones y recibirme en Tepic siempre con una sonrisa, porque a pesar de que no estamos físicamente cerca nos recordamos siempre.

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	3
Objetivo general.....	9
Objetivos particulares	9
MARCO TEÓRICO	10
1.1 Principales contaminantes del aire.....	11
1.2 Producción de SO ₂ y CO ₂ por fuentes fijas.....	13
1.3 Procesos de adsorción.....	14
1.4 Materiales mesoporosos nanoestructurados tipo Santa Barbara Amorphous (SBA-15).....	17
1.5 Método de impregnación por humedad incipiente IWI (incorporación de aminas)	19
1.6 Caracterización de materiales adsorbentes.	20
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	25
2.1 Síntesis de SBA-15 como adsorbente	26
2.2 Impregnación con trietanolamina TEA.....	29
2.3 Pruebas de caracterización de sólidos adsorbentes.....	30
2.4 Pruebas de adsorción.....	31
2.5 Análisis cromatográfico de los gases después de la adsorción.....	33
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
3.1 Síntesis de Material Adsorbente	35
3.2 Caracterización de los materiales adsorbentes.....	35
3.2.1 Difracción de Rayos X ángulo bajo	36
3.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	38
3.2.3 Fisisorción de Nitrógeno.....	39
3.2.4 Análisis Térmicos (Termogravimetría)	45
3.2 Pruebas de adsorción de SO ₂ y CO ₂	57
CONCLUSIONES.....	66
BIBLIOGRAFÍA.....	67
ANEXOS.....	71

RESUMEN

El presente trabajo consistió en la remoción de gases ácidos partiendo de una mezcla sintética de composición conocida 2% SO₂ y 10% CO₂.

Para poder realizar el presente proyecto se prepararon materiales tipo (Santa Barbara Amorphus) SBA-15 (soportes), los cuales se impregnaron posteriormente con Trietanolamina (TEA) en diferentes porcentajes, una vez sintetizado el material se procedió con las pruebas de caracterización que permitieron constatar la efectividad de la técnica de preparación y las propiedades texturales favorables a la reacción, como la mesoporosidad y área específica entre los 500 y 1000 m²/g.

Las pruebas de caracterización consistieron en verificar la estructura del soporte por medio de Difracción de Rayos X bajo ángulo y Microscopia Electrónica de Transmisión, las cuales mostraron resultados consistentes con el arreglo en aglomerados de simetría hexagonal esperada. También se realizaron pruebas de fisisorción de Nitrógeno con las que se obtuvo la isoterma de adsorción-desorción y por medio de modelos matemáticos se determinaron el área superficial por el método BET (Brunauer-Emmet-Teller), volumen y diámetro de poro por el método BJH desorción (Barriet-Joyner-Halenda); así como también la distribución de tamaño de poro (BJH), los resultados obtenidos mostraron que para el SBA-15 lavado con agua el área fue de 750.2 m²/g, un volumen de poro de 1.044 cm³/g y un diámetro de poro de 61.78Å; por su parte el soporte lavado con etanol tuvo las siguientes propiedades, área de 655 m²/g volumen de poro 1.635 cm³/g, diámetro de poro 49.7 Å. Estas características corresponden a las reportadas en la literatura para el material SBA-15.

En el caso de los soportes impregnados con la trietanolamina (TEA) se pudo observar una disminución significativa en el área, así como en el volumen y diámetro de poro sin, embargo estos materiales siguen cumpliendo las características adecuadas debido a la mesoporosidad del material y los sitios presumiblemente superbásicos que se forman al incorporar la amina.

Una prueba más que se realizó a cada uno de los materiales fue la de estabilidad térmica para lo cual se utilizó un análisis termogravimétrico y térmico diferencial; con los resultados obtenidos la temperatura de adsorción pudo llevarse desde la temperatura ambiente hasta

una temperatura máxima de 200°C, esto porque coincide que para todos los materiales funcionalizados la pérdida de la amina se encuentra alrededor de esta temperatura. En el presente trabajo sólo se realizó a temperatura ambiente la cual osciló entre los 26 y 30°C.

Una vez realizadas las pruebas de caracterización se pudieron establecer las condiciones de operación en el reactor sabiendo que la adsorción se realizaría a temperatura ambiente (26-30°C) y proponiendo una presión constante superior a la atmosférica de acuerdo con un proceso PSA (*Pressure Swing Adsorption*) de 54 psi con un flujo de alimentación de la mezcla de 80 cm³/min.

El análisis de los gases se cuantificó por cromatografía de gases acoplada a masas, cabe mencionar que se partió de un método cromatográfico existente y a partir de éste, se realizaron modificaciones como temperatura y tiempo de corrida para mejorar el análisis.

En la adsorción también se probó el SBA-15 sin impregnar, con lo que se pudo constatar que debido a su área (655-750 m²/g) la mezcla gaseosa se adsorbe casi instantáneamente y su capacidad de adsorción se mantiene constante por alrededor de 9 horas en los dos casos teniendo una eficiencia de remoción superior al 99%.

Con los materiales impregnados se encontró que la capacidad de adsorción también es importante desde un 90% hasta 99% sin embargo, el tiempo en el que estos materiales pierden su capacidad máxima de adsorción es menor que para el SBA-15, alrededor de 4 a 5 horas.

INTRODUCCIÓN

Debido a la creciente contaminación en el país y en especial en el Valle Metropolitano de la Cd. de México, principalmente en las zonas industriales, se han venido presentando efectos en la salud como enfermedades de tipo respiratorio; el propósito de este proyecto de investigación es preparar un material tipo SBA-15, capaz de ser utilizado para reducir las emisiones a la atmósfera de CO₂ y SO₂ utilizando un proceso de adsorción.

El informe de la Secretaría de Medio Ambiente del Distrito Federal (SMA) [Inventario emisiones (2004)] indicó que “La calidad del aire, además de ser afectada por factores climáticos y geográficos, tiene una relación directa con el volumen de los contaminantes emitidos a la atmósfera. De acuerdo con los inventarios a mediados de los años noventa, la zona que emitió la mayor cantidad de contaminantes fue la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), seguida del Corredor Industrial el Bajío y la Zona Metropolitana de Monterrey (Figura 1). En todas las zonas el monóxido de carbono (CO) fue el contaminante emitido en mayor proporción. De los estados de la frontera norte, Chihuahua es el que presento la mayor cantidad de emisiones, principalmente compuestos orgánicos volátiles (COV), seguido de Sonora”.

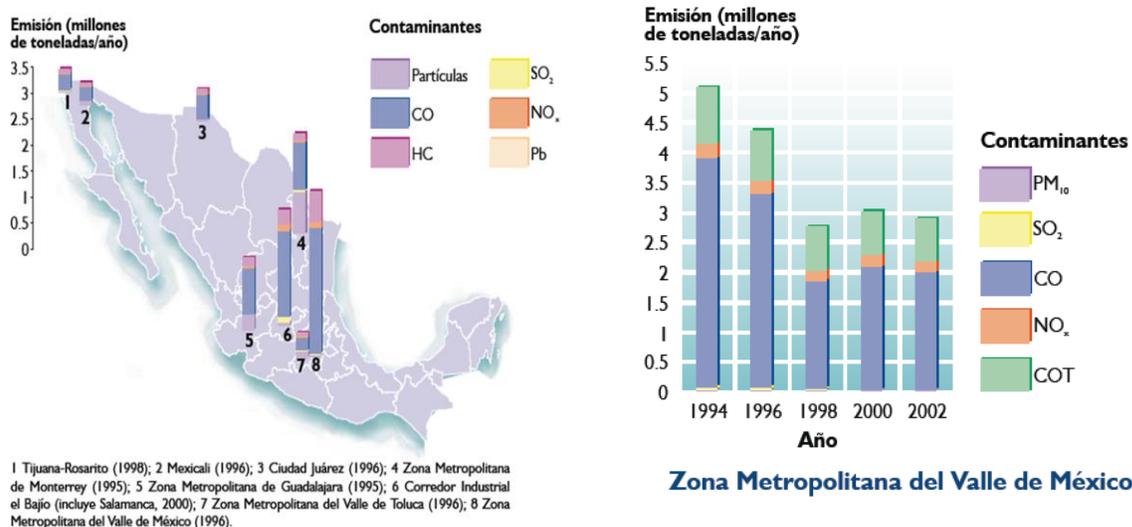


Figura 1. Emisión de contaminantes en las principales ciudades de México y Zona Metropolitana. (SEMARNAT-INE, 2004)

De acuerdo con los datos reportados en el Informe de Responsabilidad Social 2009 de Pemex; las emisiones reportadas disminuyeron en un 12% para los óxidos de azufre (SO_x) y en un 9% para los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) con respecto al año de 2008; las emisiones de CO₂ durante el 2009 totalizaron 50.3 millones de toneladas. Lo anterior se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Emisiones a la atmósfera por fuentes fijas.

EMISIONES A LA ATMÓSFERA (Ton)					
EMISIONES	2006	2007	2008	2009	VARIACIÓN % 2009/2008
SO _x	515,923	576,895	946,157	831,052	-12.20
NO _x	93,888	109,248	108,543	108,040	-0.50
COV	49,179	46,957	50,420	45,888	-9.00
PST	19,822	19,953	19,479	20,519	5.30
Total	678,811	753,054	1,124,599	1,005,498	-10.60

Los datos reportados muestran de manera general que las emisiones de compuestos sulfurados, no son tan altas como las de CO₂, sin embargo su presencia es una importante fuente de peligro ya que compuestos como el SO₂ participan en la formación de la lluvia ácida.

Un porcentaje de las emisiones de compuestos sulfurados se originan por la quema de combustibles fósiles, estas emisiones son generadas principalmente y en mayor cantidad en los complejos petroleros. Para el año de 2009 las emisiones a la atmósfera representaron el 82.7% siendo estas de 831 mil ton. En total [PEMEX 2009]. Sin embargo, la normativa mexicana en este sentido ha prestado especial interés en las fuentes móviles dejando a un lado las fuentes fijas, siendo éstas un importante foco contaminante para el medio ambiente; en este ámbito la norma: NOM-085-SEMARNAT-1994, establece los límites máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, bióxido de azufre y óxidos de nitrógeno, los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento indirecto por combustión, así como los niveles máximos permisibles de emisión de bióxido de azufre en los equipos de calentamiento directo por combustión; para fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos

o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones, los valores reportados de dicha norma se muestran en la Tabla 2 y es esta la normatividad más genérica que se puede mencionar.

Tabla 2. Límites máximos permisibles de emisiones por fuentes fijas (NOM-085-SEMARNAT-1994)

Capacidad del equipo de Combustión MJ/h	Tipo de combustible empleado	Densidad del humo /Número de mancha u opacidad	Dióxido de Azufre ppm (kg/10 ⁶ kcal) (1) (2)			Óxidos de Nitrógeno ppm (kg/10 ⁶ kcal) (1) (2)			Exceso de aire de Combustión % volumen
			ZMCM	ZC(3)	RP	ZMCM	ZC(3)	RP	
Hasta 5250	Combustóleo o gasóleo	3	550 (2.04)	1100 (4.08)	2200 (8.16)	NA	NA	NA	50
	Otros Líquidos	2	550 (2.04)	1100 (4.08)	2200 (8.16)	NA	NA	NA	
	Gaseosos	0	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
De 5250 a 43000	Líquidos	NA	550 (2.04)	1100 (4.08)	2200 (8.16)	190 (0.507)	190 (0.507)	375 (0.959)	40
	Gaseosos	NA	NA	NA	NA	190 (0.507)	190 (0.507)	375 (0.959)	
De 43000 a 110000	Líquidos	NA	550 (2.04)	1100 (4.08)	2200 (8.16)	110 (0.294)	110 (0.294)	375 (1.0)	30
	Gaseosos	NA	NA	NA	NA	110 (0.281)	111 (0.281)	375 (0.959)	
Mayor de 110000	Sólidos	NA	550 (2.04)	1100 (4.08)	2200 (8.16)	110 (0.309)	111 (0.309)	375 (1.052)	25
	Líquidos	NA	550 (2.04)	1100 (4.08)	2200 (8.16)	110 (0.294)	110 (0.294)	375 (1.0)	
	Gaseosos	NA	NA	NA	NA	110 (0.309)	111 (0.309)	375 (1.052)	

(1) Concentración a condiciones estándar; (2) promedios ponderados de fuente fija.

Por su parte la Secretaría de Salud expide la NOM-022-SSA1-2010 "Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al bióxido de azufre (SO₂). Valor normado para la concentración de bióxido de azufre (SO₂) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población" la cual indica que los límites máximos permisibles en la concentración de bióxido de azufre como contaminante atmosférico no deben rebasar el límite máximo de 0.110 ppm lo que es equivalente a 288 µg/m³, en 24 horas una vez al año y 0.025 ppm (63 µg/m³) en una media aritmética anual.

En el caso del control de las emisiones que se producen en procesos productivos relacionados principalmente con la refinación del petróleo, existen otras normas que regulan las emisiones de SO₂ en casos muy específicos (Tabla 3) en cuanto a límites máximos permisibles, cabe mencionar que las emisiones de CO₂ no están reguladas por normas oficiales mexicanas, pero si se ha prestado interés a estas por cuestiones de reducción de gases de efecto invernadero, de esta manera empresas como PEMEX tienen programas especiales para minimizar estas emisiones tales como la reducción en la quema de gas amargo en el activo Cantarell y la realización de proyectos de eficiencia energética, incluidos los de cogeneración.

Tabla 3. Normas Oficiales Mexicanas relacionadas a emisiones de SO₂ por procesos productivos

NORMATIVIDAD	TEMA	FECHA DE PUBLICACIÓN
NOM-039-SEMARNAT-1993.	Emisión a la atmósfera de bióxido y trióxido de azufre y neblinas de ácido sulfúrico, en plantas productoras de ácido sulfúrico.	DOF 22 Octubre 1993
NOM-046-SEMARNAT-1993	Emisión a la atmósfera de bióxido de azufre, neblinas de trióxido de azufre y ácido sulfúrico, provenientes de procesos de producción de ácido dodecibencensulfónico en fuentes fijas	DOF 22 de Octubre de 1993
NOM-105-SEMARNAT-1996	Emisiones a la atmósfera de partículas sólidas totales y compuestos de azufre reducido total provenientes de los procesos de recuperación de químicos de las plantas de fabricación de celulosa.	DOF 2 de Abril de 1998
NOM-137-SEMARNAT-2003	Contaminación atmosférica - plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos – control de emisiones de compuestos de azufre.	DOF 30 de Mayo de 2003
NOM-148-SEMARNAT-2006	Contaminación atmosférica recuperación de azufre proveniente de los procesos de refinación de petróleo	DOF 28 de Noviembre de 2007

Actualmente los procesos de adsorción de gases ácidos no son una tecnología que se encuentre debidamente implementada, los procesos para evitar las emisiones de azufre están desarrollados por ejemplo en el ámbito de la petroquímica con el proceso de

endulzamiento de gas para el cual se utiliza un proceso de *absorción*, que consiste en eliminar los contaminantes H_2S (ácido sulfhídrico) y CO_2 (dióxido de carbono), del gas húmedo amargo recibido de los pozos productores de gas natural ya que estos componentes son corrosivos además de contaminantes, el proceso se lleva a cabo por medio de absorbedoras en las que se utilizan soluciones acuosas de alcanolaminas tales como la dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA) y monoetanolamina (MEA). El proceso de endulzamiento del gas amargo de refinería (Figura 2) se lleva a cabo en dos etapas, en la primera se realiza la absorción de gases en la solución de alcanolaminas a baja temperatura y presión. Posteriormente la desorción de los compuestos ácidos se realiza durante la segunda etapa incrementado la temperatura y presión para reutilizar la solución en el proceso de endulzamiento; después de varios ciclos de absorción-desorción las aminas salen del sistema debido a que pierden su capacidad de absorción, al formarse sales estables al calor [Pacheco, 2004], las cuales se conocen como aminas gastadas; estas aminas son generadas en grandes volúmenes y actualmente son un problema ambiental debido a que son consideradas como un residuo peligroso, dada su peligrosidad es necesario llevarlas a un tratamiento, por lo que este representa grandes costos.

Actualmente se ha probado la eficacia de procesos de *adsorción* utilizando materiales sólidos nanoestructurados como las zeolitas 13x que han presentado características favorables en la adsorción de gases como CO_2 , así mismo se han utilizado otro tipo de materiales como el Santa Barbara Amorphous (SBA-15) modificado con aminosilanos para realizar el mismo tipo de proceso y se ha encontrado que la capacidad de captura de CO_2 es mayor cuando se agregan los aminosilanos [Hiyoshi et al., 2004].

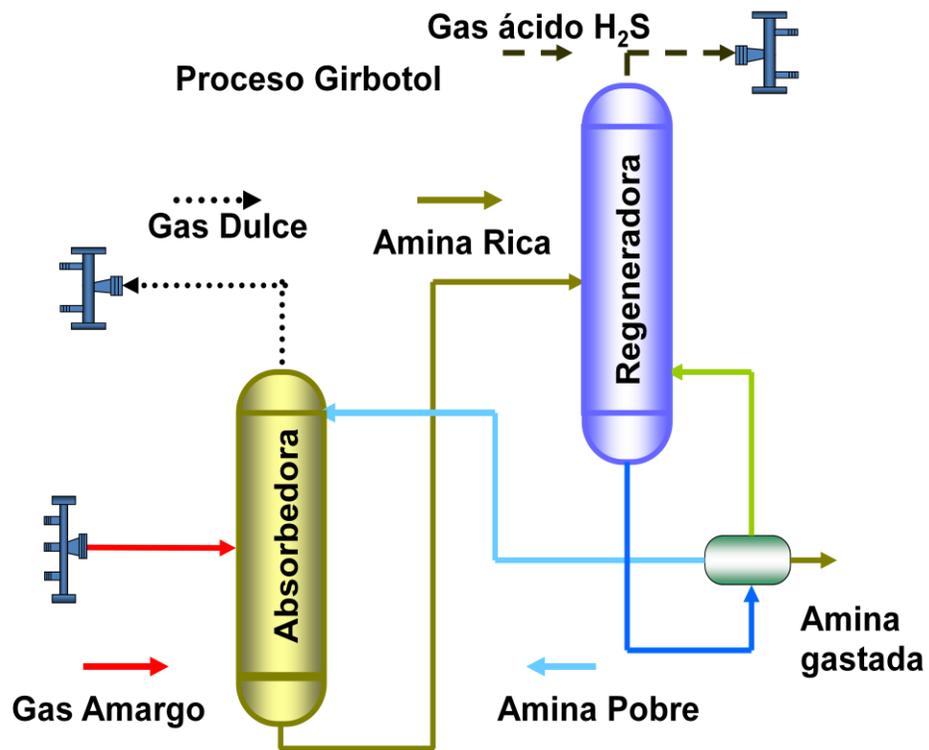


Figura 2. Esquema general de Proceso Endulzamiento Gas Amargo¹.

¹ García González Sergio Adrián, Oxidación de Soluciones de Aminas Gastadas Provenientes de un Proceso de Endulzamiento de gas en una Refinería. XXXI CONGRESO INTERAMERICANO AIDIS 2008

Objetivo general

Caracterización y pruebas de adsorción de un material mesoporoso SBA-15 sintetizado e impregnado con trietanolamina (TEA) para la remoción de CO₂ y SO₂ contenidos en una corriente gaseosa.

Objetivos particulares

Sintetizar materiales mesoporosos SBA-15 con modificaciones de preparación utilizando el método sol-gel.

Caracterizar los soportes SBA-15 y los materiales impregnados, utilizando las técnicas de Microscopia de Transmisión Electrónica, Fisisorción de nitrógeno, Difracción de Rayos X de ángulo bajo y Análisis Termogravimétrico.

Realizar pruebas de adsorción con los soportes y los materiales impregnados (funcionalizados), para determinar cuál de estos presenta el mayor porcentaje de remoción de SO₂ y CO₂.

MARCO TEÓRICO

Los problemas ambientales se presentan en un ámbito global, es decir, que un problema atmosférico no sólo afecta el aire sino también al agua y suelo, es necesario promover el desarrollo de tecnologías que mejoren los procesos productivos a fin de obtener de ellos la menor cantidad de residuos, un punto clave de la contaminación atmosférica se encuentra en las emisiones de gases ácidos los cuales contribuyen tanto al calentamiento global como a la lluvia ácida, por lo tanto si tenemos el conocimiento para evitar que este tipo de contaminantes sean emitidos al ambiente entonces es preciso aplicar el conocimiento para simular las condiciones de la corrientes gaseosas provenientes de los procesos industriales con mayor concentración de CO_2 y SO_2 y probar con materiales capaces de adsorber mayores cantidades de estos dos gases además de los que ya existen en el mercado como la zeolita 13x [Chue, 1995].

El aire limpio está compuesto principalmente por nitrógeno y oxígeno, en pequeñas proporciones se puede encontrar vapor de agua y dióxido de carbono. La contaminación del aire, proviene de la adición de sustancias emitidas a la atmósfera que causan un desequilibrio en la composición original. El aire contaminado contiene gases, polvos, olores y humos en grandes cantidades.

Existen dos tipos de contaminantes:

- Los que son emitidos directamente a la atmósfera como resultado de un proceso de combustión llamados *contaminantes primarios*, estos son el dióxido de azufre (SO_2), monóxido de carbono (CO), vapores de combustibles y solventes, plomo (Pb) y partículas suspendidas.
- Una vez en el aire, algunos contaminantes primarios reaccionan con otros compuestos y forman contaminantes de igual o mayor toxicidad, estos se denominan *contaminantes secundarios*, como el ozono (O_3), el dióxido de nitrógeno (NO_2) y algunos tipos de partículas.

El viento, las variaciones de temperatura, la cantidad de radiación solar y la lluvia son los principales factores meteorológicos que influyen y determinan la distribución, dispersión y concentración espacial de los contaminantes.

La contaminación del aire no es exclusiva de las grandes ciudades, sin embargo, la presencia de contaminantes tóxicos representa uno de los principales problemas ambientales, sobre todo en sitios con las características económicas, sociales y fisiográficas de la Ciudad de México.

La contaminación del aire puede causar trastornos tales como ardor en los ojos y en la nariz, irritación y picazón de la garganta, así como problemas respiratorios. Bajo determinadas circunstancias, algunas sustancias químicas que se hallan en el aire contaminado y pueden estar fuertemente vinculadas al desarrollo de padecimientos, como cáncer, malformaciones congénitas, daños cerebrales y trastornos del sistema nervioso, lesiones pulmonares y de las vías respiratorias. A determinado nivel de concentración y después de cierto tiempo de exposición, ciertos contaminantes del aire son sumamente peligrosos y pueden causar serios trastornos e incluso la muerte.

La contaminación del aire también provoca daños en el medio ambiente, afectando la flora, fauna y lagos. Este tipo de contaminación también ha reducido el espesor de la capa de ozono; además de producir el deterioro de edificios, monumentos, estatuas y otras estructuras.

1.1 Principales contaminantes del aire

Existen algunos contaminantes conocidos como contaminantes criterio y son aquellos que están regulados por una norma oficial que es emitida por la Secretaría de Salud, este tipo de normas de Salud Ambiental o SSA1 definen los niveles de concentración en el aire recomendables para la protección de la salud humana. En la Tabla 4 se mencionan los principales contaminantes, la fuente de donde provienen, los niveles permitidos al ambiente así como la normatividad que los rige.

Tabla 4. Principales contaminantes del aire. (Terrez-Speziale, 1996).

CONTAMINANTE	FUENTE	NIVELES	CONSECUENCIAS	NORMATIVIDAD
Partículas Suspendidas PS	Motores de Combustión Vehículos Automotores Procesos Industriales Incineración	Anual < 75 µg/m ³ Día < 260 µg/m ³	Inflamación del epitelio respiratorio Estimulación del epitelio laríngeo y nasal	NOM-025-SSA1-1993
Ozono O ₃	Reacción Fotoquímica: Óxido de Nitrógeno + Hidrocarburos	< 235 mg/m ³ < 0.12 ppm durante 1 h	Cefalea, mareo, lagrimeo, fotofobia. Efecto oxidativo sobre mucosas Tos, disnea, broncoespasmo, asma	NOM-020-SSA1-1993
Monóxido de Carbono CO	Motores de Combustión Vehículos Automotores Procesos Industriales Incineración	< 10 mg/m ³ /8 h < 9 ppm/8 h < 35 ppm/h	Carboxihemoglobina Trastorno en transporte de O ₂ Hipoxia Tisular	NOM-021-SSA1-1993
Oxido de Nitrógeno NO ₂ , NO	Motores de Combustión Vehículos Automotores Procesos Industriales Fertilizantes	Anual < 100 µg/m ³ Anual < 0.05 ppm	Inflamación de vías respiratorias Edema pulmonar y bronquiolitis Cianosis y disnea Lluvia ácida	NOM-023-SSA1-1993
Dióxido de Azufre SO ₂	Combustión de aceites y de carbón. Plantas de ácido sulfúrico	Anual < 80 µg/m ³ Anual < 0.03 ppm día < 365 µg/m ³ día < 0.14 ppm	Aumento de resistencia de vía aérea Brocoespasmo y edema Lluvia ácida	NOM-022-SSA1-2010
Plomo Pb	Motores de Combustión Vehículos Automotores Procesos Industriales Pinturas, Cerámica, Baterías	3 meses < 1.5 µg/m ³	Trastornos psicomotores Disminución del desarrollo IQ Trastornos abdominales (dolor)	NOM-026-SSA1-1993
Dióxido de Carbono CO ₂	Todo tipo de combustión	< 5,000 ppm / 5h	Efecto invernadero en la atmósfera Calentamiento del planeta	

Otro tipo de contaminantes que no son considerados criterio pero que también se han encontrado de forma considerable en el ambiente son los compuestos orgánicos volátiles.

Los **Compuestos orgánicos volátiles (COV)**: Son sustancias químicas orgánicas, muchas de éstas no se hallan en la naturaleza, sino que se obtienen sintéticamente, emiten vapores con gran facilidad incluso a temperatura ambiente. Los COV incluyen la gasolina, compuestos industriales como el benceno, solventes como el tolueno, xileno y percloroetileno (el solvente que más se utiliza para la limpieza en seco). Éstos emanan de la combustión de gasolina, leña, carbón y gas natural, y de pinturas, colas y otros productos que se utilizan en el hogar o en la industria, las emanaciones de los vehículos constituyen una importante fuente de este contaminante.

1.2 Producción de SO₂ y CO₂ por fuentes fijas.

Una fuente importante de contaminación atmosférica son las fuentes fijas, se conoce como fuente fija a la instalación o conjunto de instalaciones pertenecientes a una sola persona física o moral, ubicadas en una poligonal cerrada que tenga como finalidad desarrollar operaciones o procesos industriales, comerciales, de servicio o actividades que generen o puedan generar emisiones contaminantes a la atmósfera; en este caso se hablará de fuentes fijas haciendo referencia a aquellas que se encuentran establecidas en un sitio definido, como el caso de las industrias; donde uno de los contaminantes más preocupantes es el dióxido de azufre (SO₂), que se encuentra presente en cualquier proceso de combustión que implique la quema de combustibles fósiles, se debe mencionar además que si la combustión es incompleta entonces se tendrán dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos parcialmente oxidados que contribuyen también como contaminantes atmosféricos.

Actualmente se siguen utilizando combustibles pesados que producen durante su quema monóxido de carbono (CO), partículas suspendidas, óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x) y benceno entre otros. Los principales procesos que reportan emisiones elevadas de CO₂ y SO₂ son la recuperación de azufre (S) en la refinación del petróleo, los procesos de desulfuración de gases y condensados amargos, la fabricación de celulosa, y la

fabricación de ácido sulfúrico y ácido dodecilsulfónico; en estos procesos se da principalmente la emisión de compuestos azufrados como el SO_2 , para el caso del CO_2 y SO_2 en conjunto una fuente importante de emisión son las centrales termoeléctricas.

1.3 Procesos de adsorción

La adsorción es un fenómeno de superficie que se refiere a la concentración de sustancias en una superficie o interfase. En el proceso, el compuesto que se adsorbe se conoce como adsorbato, mientras que la fase donde ocurre la adsorción se llama adsorbente.

Las superficies que presentan irregularidades como hendiduras y protuberancias alternadas son susceptibles a los campos de fuerza residuales; en estos puntos, los átomos superficiales del sólido pueden atraer a otros átomos o moléculas de la fase gaseosa o líquida circundante lo que se conoce como adsorción y se sabe que aún en superficies cuidadosamente pulidas, si se observan microscópicamente no son totalmente lisas.

Actualmente las aplicaciones más importantes de los procesos de adsorción se han enfocado en la remoción de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en aguas potables y residuales, principalmente con carbón activado.

En el caso de la adsorción de gases como el CO_2 se han desarrollado tecnologías utilizando materiales como las zeolitas [Takamura et al. 2001], carbón activado [Yong et al., 2001], óxidos metálicos [Huang et al., 2001] y SBA/TA 1.10mmol/g [Hiyoshi et al., 2004]. De las anteriormente mencionadas se ha puesto mayor interés en la propuesta por Hiyoshi, dado que el tipo de adsorbente que utiliza es el único que presenta capacidad para regenerarse además de ser selectivo y con gran capacidad de adsorción.

Con respecto a la eliminación de SO_2 , se conocen los métodos que se utilizan y que consisten en la absorción del SO_2 en la corriente gaseosa utilizando cal o piedra caliza, ya sea en disolución o en seco, este tipo de proceso ofrece de un 70 a 90% de recuperación como sulfatos.

Actualmente se han desarrollado alternativas para la reducción del SO_2 en los procesos de combustión, en los que se pueden mencionar 3 categorías precombustión, combustión y postcombustión. En la precombustión se abarcan procesos físicos, como puede ser el lavado donde se espera eliminar los compuestos más solubles como los sulfatos, también se consideran algunos procesos químicos donde se pueden eliminar compuestos orgánicos de azufre. Durante la combustión se aplica el uso de lechos donde el SO_2 se retiene y se hace reaccionar para formar sulfatos. Finalmente, en la postcombustión se utilizan procesos de desulfuración y cuya tecnología más utilizada es la absorción utilizando reacciones ácido-base [Song et al., 2001].

Así considerando que estas tecnologías no son lo suficientemente eficientes se ha prestado mayor interés en los procesos de adsorción, pero para poder aplicarlos y obtener buenos resultados es necesario conocer más acerca de estos procesos.

Existen dos tipos de adsorción:

Adsorción física, la cual no es específica y es similar al proceso de condensación. Las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido a la superficie sólida generalmente son débiles, y el calor desprendido durante el proceso es del mismo orden que el calor de condensación, esto es, de 0.5 A 5 kcal/mol g. El equilibrio entre la superficie sólida y las moléculas del gas se alcanza con rapidez, siendo fácilmente reversible, dado que los requerimientos de energía son muy bajos. El grado de adsorción física disminuye con rapidez a medida que la temperatura aumenta, y por lo general es muy pequeño por encima de las temperaturas críticas del componente adsorbido. [Smith, 1991]

Adsorción química o quimisorción, este tipo de adsorción es específico e involucra interacciones mucho más fuertes que en la adsorción física. De acuerdo con el trabajo de Langmuir, las moléculas adsorbidas se retienen en la superficie por medio de fuerzas del mismo tipo que las que se presentan entre átomos de las moléculas.

Los altos calores de adsorción representan evidencia de que se trata de enlaces tipo covalente, los valores experimentales son de la misma magnitud que los calores de reacciones químicas, esto es, de 5 a 100 kcal/molg. En la Tabla 5 se muestran las

principales diferencias entre la adsorción física y química con respecto a algunos parámetros que intervienen en estos procesos.

Existen dos clases de quimisorción: la de tipo activada y, menos frecuentemente la no activada. La *quimisorción activada* significa que la velocidad varía con la temperatura, de acuerdo con una energía de activación finita en la ecuación de Arrhenius. Sin embargo, en algunos sistemas, la quimisorción se identifica con gran rapidez, lo que sugiere una energía de activación cercana a cero. [Smith, 1991]

Tabla 5. Adsorción Física y Química

Parámetro	Adsorción Física	Quimisorción
Adsorbente	Todos son sólidos	Algunos son sólidos
Adsorbato	Todos son gases por debajo de la temperatura crítica	Algunos son gases químicamente reactivos
Intervalo de Temperatura	Temperaturas bajas	Generalmente temperaturas altas
Calor de adsorción	Bajo (ΔH Condensación)	Alto del orden de los calores de reacción
Velocidad (energía de activación)	Muy rápida baja E	No activada, baja E. Activada alta E
Rango de acción	Es posible con capas múltiples	Capa monomolecular
Reversibilidad	Altamente reversible	Generalmente irreversible
Importancia	Para determinación del área superficial y el tamaño de poros	Para la determinación de centros activos y la evaluación de la cinética de las reacciones superficiales.

1.4 *Materiales mesoporosos nanoestructurados tipo Santa Barbara Amorphous (SBA-15)*

Los materiales mesoporosos como el Mobil Crystalline Material (MCM-41) o el SBA-15 se sintetizan mediante el proceso sol-gel, se les llama mesoporosos y/o nanoestructurados debido a que su conformación corresponde a arreglos ordenados que tienen una distribución de volumen de poro uniforme; con un diámetro en el intervalo de valores correspondiente a un mesoporo (2 a 50 nm).

El primer grupo de materiales mesoporosos ordenados de sílice sintetizados se logró en 1992 por un grupo de investigación de la compañía Mobil Oil, dichos materiales contaban con arreglos simétricos y ordenados y fueron denominados M41S, la síntesis de los mismos se basa en el uso de tensoactivos orgánicos que sirven como agentes estructurantes y del control de las condiciones de pH y de la solución que contenga el silicio. En el caso del MCM-41, éste posee un arreglo ordenado de poros con simetría hexagonal, con un diámetro entre los 2 a 10nm, su volumen de poro suele ser del orden de $1\text{ cm}^3/\text{g}$, y tiene una superficie específica generalmente mayor a $1000\text{ m}^2/\text{g}$. Estas características hacen que el material pueda tener diversas aplicaciones como en cromatografía, sensores químicos, biomarcadores, catalizadores, entre otros; sin embargo estos materiales no se han utilizado con tanta frecuencia por su baja capacidad de intercambio iónico, su acidez superficial y principalmente por su baja estabilidad térmica y mecánica; otro factor importante se encuentra en las materias primas que se requieren para su síntesis como el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) que presenta problemas de toxicidad y un alto costo [Navarro, 2009].

Al modificarse el tipo de tensoactivo, las condiciones de pH y temperatura se logra el desarrollo de otros materiales mesoporosos con características diferentes, entre estos se encuentra el SBA-15 que fue sintetizado por primera vez en 1998 por Zhao et al. Se realizó a partir del copolímero en tribloque Pluronic P123 (polietilenglicol-polipropilenglicol-polietilenglicol) como agente director de estructura y tetraetilortsilicato (TEOS) como fuente de sílice usando condiciones ácidas.

A concentraciones altas de Pluronic P123 y un pH ácido ocurre la formación de la estructura hexagonal a través de un mecanismo de autoensamblado entre las especies en solución (SiO_4) y las moléculas del tensoactivo. En este mecanismo las moléculas del copolímero forman micelas que actúan como agentes estructurantes de las cadenas de silicato ($-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\dots$) las cuales se hidrolizan, condensan y polimerizan en solución, una vez formada la estructura el residuo del tensoactivo se elimina por el efecto de la calcinación.

Este tipo de material es de gran interés ya que presenta un diámetro de poro definido que en promedio tiene un valor de 8 nm pero según las condiciones de síntesis puede estar en un intervalo de 5 a 30 nm con una simetría definida [Huo et al., 1994], los pasos en los que ocurre la formación de la estructura del SBA-15 se muestran en la Figura 3.

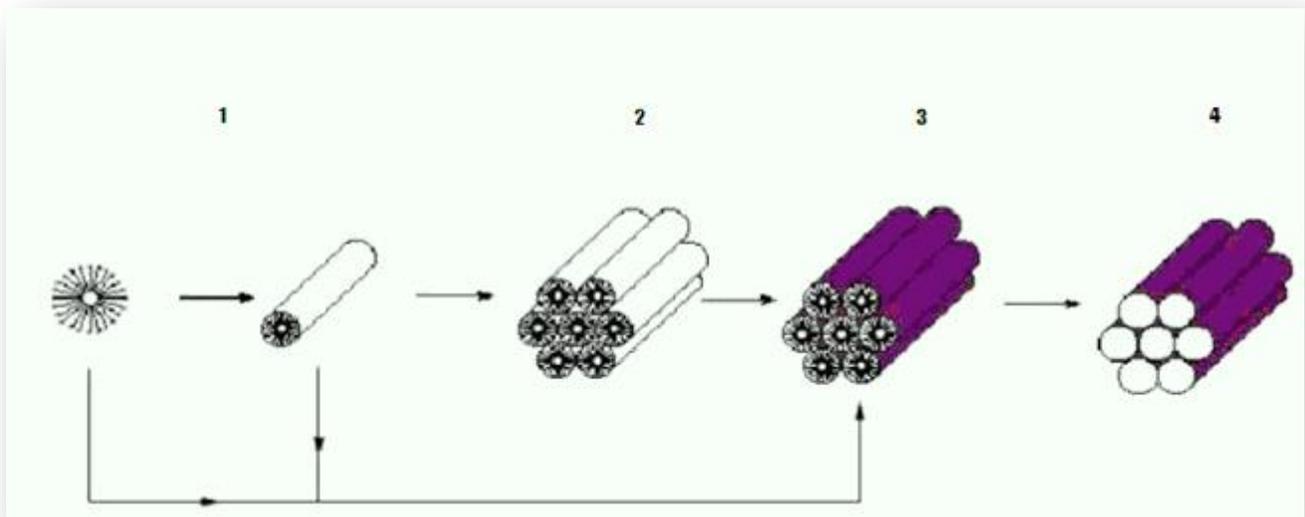


Figura 3. Esquema para la síntesis del SBA-15².

1.-formación de micelas 2.-conformación de micelas en aglomerados hexagonales, 3.-precipitación de la sílice sobre las micelas, 4.-formación del óxido de silicio por efecto de la calcinación

Estas características lo hacen un material apropiado para ser utilizado como soporte ya que debido a su uniformidad estructural el área para la dispersión es elevada además de que el volumen de poro y el grosor de la pared son mayores al del MCM-41, propiedad que confiere mayor estabilidad térmica, por lo tanto el SBA-15 tiene propiedades físicas y

² www.labnano.org.mx/esp_materiales_ordenados.htm

químicas que lo hacen adecuado para inmovilizar grupos funcionales como en este caso la trietanolamina que sirve entre otras cosas para capturar CO₂ y también SO₂ por ser una base que puede tener una interacción con estos dos gases considerados como ácidos.

Las pruebas realizadas con estos materiales demuestran que tienen una capacidad de adsorción similar o mayor a la de las zeolitas, por ejemplo SBA/TA 1.10mmol/g [Hiyoshi et al., 2004]; estos resultados confirman que este tipo de materiales son funcionales.

1.5 Método de impregnación por humedad incipiente IWI (incorporación de aminos)

El método de impregnación consiste en poner en contacto un sólido con un líquido el cual contiene los componentes que se van a depositar en la superficie del sólido. Durante la impregnación toman lugar diferentes procesos con diferente velocidad como la adsorción selectiva de especies por fuerzas Coulombicas, de Van der Waals o enlaces H; el intercambio iónico entre la superficie, el electrolito y la disolución parcial de la superficie del sólido.

El tipo de producto depende de la naturaleza de los dos reactantes y de la condiciones de reacción. Los principales parámetros que afectan el líquido son el pH, la naturaleza del solvente, así como la naturaleza y concentración de las sustancias disueltas. Las principales propiedades del sólido son la textura, la naturaleza de los grupos funcionales, la presencia de iones intercambiables y la reactividad. El método por impregnación incipiente consiste en poner los compuestos a impregnar en solución para que entre en contacto con el soporte, en el cual se llevarán procesos de capilaridad por medio de los cuales la solución se introduce dentro de los poros del soporte y es ahí donde se queda anclada generando los sitios activos, el volumen de solución para impregnar se determina de forma más empírica al momento que el catalizador comienza a verse húmedo [Haber, 1995].

Incorporación de aminos.

Las aminos son compuestos orgánicos derivados del amoniac (NH₃), que son producto de la sustitución de los hidrógenos que componen al amoniac por grupos alquilo o arilo, se

clasifican de acuerdo al número de sustituyentes unidos al nitrógeno en aminas primarias, secundarias y terciarias. Son compuestos incoloros que se oxidan con facilidad lo que permite que se encuentren como compuestos coloreados. Los primeros miembros de esta serie son gases con olor similar al amoníaco pero a medida que aumenta el número de átomos de carbono se cambia de fase en la molécula y el olor se hace similar al del pescado, las aminas aromáticas son muy tóxicas y se absorben a través de la piel por lo que es necesario tener las debidas precauciones durante su manipulación. Las aminas se comportan como bases; y es esta propiedad la que las hace útiles en la captura de gases ácidos.

1.6 Caracterización de materiales adsorbentes.

Una parte importante y fundamental que nos permite saber si los materiales que se sintetizan son adecuados se logra con las pruebas de caracterización; éstas se llevan a cabo por distintos métodos con los que se determinan el tamaño de poro, área específica y volumen del poro entre otras características. En general la caracterización de los materiales mesoporosos se realiza mediante 3 técnicas: Difracción de Rayos X (DRX), Isotermas de adsorción/desorción de Nitrógeno y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET); adicionalmente se pueden realizar pruebas de Termogravimetría con las que se verifica la estabilidad térmica de los materiales.

Difracción de Rayos X

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg,

la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad, lo anterior se muestra en la Figura 4.

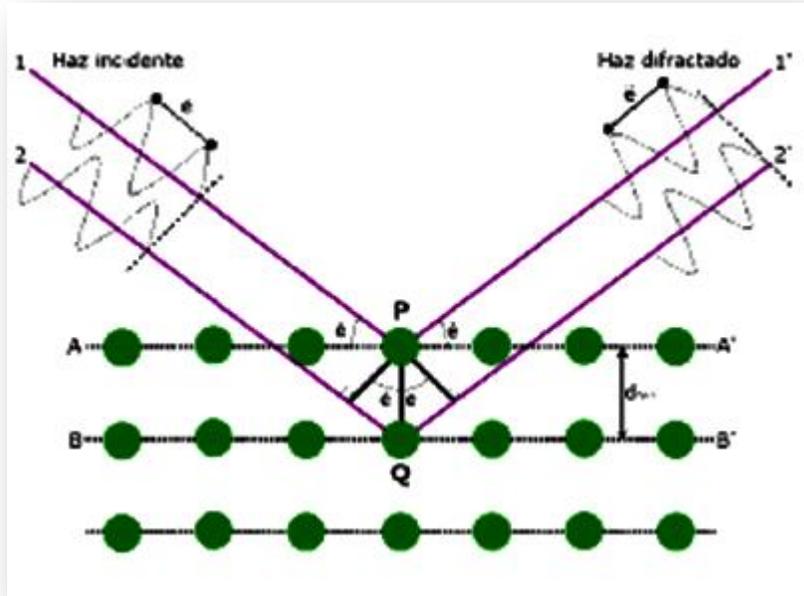


Figura 4. Esquema de difracción³.

La difracción de rayos X en el intervalo de valores de bajo ángulo en 2θ ($0.5-10^\circ$) se puede observar la distribución de periodicidades que se deriva del arreglo espacial de los poros. Así mismo las distancias interplanares entre poros, permite establecer la simetría del arreglo de los poros (cúbica, hexagonal), [Ryoo, 2000].

Los patrones de difracción para el SBA-15 que aunque no es un material cristalino, los presenta debido a la periodicidad de su estructura se encuentra como 3 o 4 reflexiones bien definidas entre $1-3.5^\circ$ en 2θ , asociada con una simetría hexagonal $p6mm$ con distancias periódicas d en la proporción (100), (110), (200) y (210), [Zhao et al., 1998].

³ www.scai.uma.es/servicios/aqcm/drx/drx.html

Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

En este método se utiliza el microscopio electrónico de transmisión el cual es un instrumento que utiliza un haz de electrones acelerados para irradiar una muestra delgada por una de sus caras, dando una imagen formada por los electrones que emergen de la cara contraria la cual es capturada en una pantalla fosforescente con propiedades de emisión de luz, ubicada en la parte inferior de la columna. Las principales partes que los constituyen son la óptica electrónica, generalmente llamada "columna" por ser habitualmente cilíndrica y vertical; el sistema de vacío que mantiene una presión muy baja en el interior de la columna; los sistemas de enfriamiento; corrientes de alimentación y sus controles; y los dispositivos de registro de la imagen.

En microscopía el tener una adecuada preparación de la muestra da lugar a una excelente definición de imagen. Son múltiples las facetas en las que interviene este tipo de microscopio. Así como en control de calidad señalamientos morfológicos, conformación de agregados, técnicas forenses, determinación de estratos en restauración, diferenciación histológica entre otros, [Ryoo, 2000].

Isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno

Las isotermas de adsorción/desorción de N_2 a temperatura de ebullición (77°K), permiten determinar las propiedades texturales de los materiales como área específica, volumen de poro y distribución del diámetro de poro, las cuales son calculadas por diversos métodos.

Por ejemplo para el área específica, se utiliza el método BET (Brunauer-Emmet-Teller); el volumen y distribución de diámetro de poro, por el método BJH (Barriet-Joyner-Halenda).

Por lo general las isotermas siguen una de las 6 formas existentes [IUPAC, 1982], según se muestra en la Figura 5, hasta la 5ª fueron asignadas por Brunauer, y la 6ª que se ha añadido más recientemente. Estos tipos de isotermas dan información del volumen adsorbido a una determinada presión con lo cual se puede calcular el área superficial y tamaño de poro.

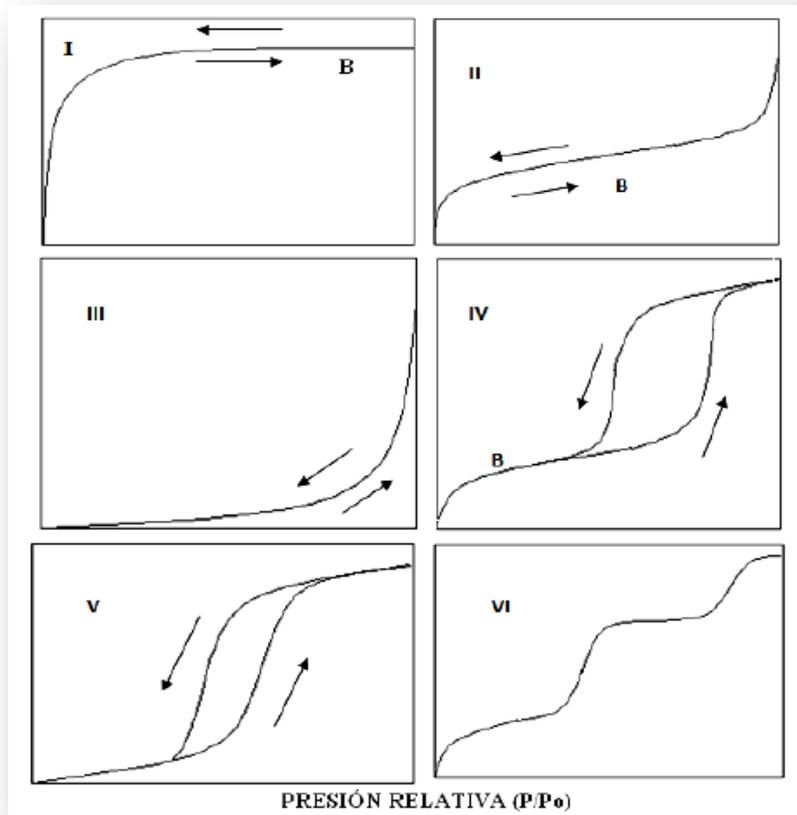


Figura 5. Tipos de isoterma de adsorción; las primeras 5 definidas por Brunauer (1940). El punto B en la isoterma, señala el momento en que la monocapa está completa y empieza la adsorción en multicapas⁴.

Los diferentes tipos de isoterma pueden también ser distintivos del tipo de material, en este caso para el SBA-15 las isotermas que se obtienen, por lo general son del tipo IV; la característica de los ciclos de histéresis H1, corresponde a la condensación capilar producida por los mesoporos, [Zhao et al 1998].

Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial.

La Termogravimetría (TGA) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos

⁴ K.S.W.Sing, 1982

cambios da información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. La Termogravimetría puede utilizarse conjuntamente con otras técnicas, como por ejemplo Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Calorimetría Diferencial de Barrido siglas en inglés (DSC), ya que permiten obtener información complementaria sobre el comportamiento térmico de una muestra.

En un ATD se somete a una variación de temperatura tanto a la muestra como a un material de referencia, que es inerte desde el punto de vista térmico, físico y químico. El ATD mide la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia, en función del tiempo (temperatura constante) o de la temperatura alcanzada en cada momento. Estas medidas se pueden realizar en condiciones ambientales o bajo una atmósfera controlada. En principio, se trata de una técnica cualitativa que permite detectar si se dan procesos endotérmicos o exotérmicos en nuestra muestra, e indica la temperatura a la cual tienen lugar estos cambios energéticos.

Con un adecuado calibrado del equipamiento es posible convertir el ATD en una técnica semicuantitativa para poder obtener información sobre la cantidad de calor involucrado en los procesos.

Una vez realizadas cada una de estas pruebas se podrá constatar que el material sintetizado es viable para llevarse a una prueba de adsorción.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Síntesis del material adsorbente

Los materiales de soporte no sólo proporcionan la superficie para la dispersión, además dan estabilidad mecánica y mejoran la actividad de los materiales que estén soportando, por lo cual en este caso se sintetizaron dos tipos de soportes para identificar cual presenta mejores características y si estas son concluyentes en las pruebas de adsorción.

La síntesis a partir del tetraetil ortosilicato (TEOS) fuente de sílice y Pluronic P123, tensoactivo no iónico que actúa como agente director de la estructura del material, se llevó a cabo siguiendo la metodología propuesta por Zhao y col. haciendo determinadas modificaciones planteadas por Navarro en 2009, en un trabajo previo y finalmente proponiendo las condiciones reales de síntesis.

Las variables modificadas fueron:

- Temperatura de síntesis y de añejamiento
- Tiempo de reacción
- Uso de etanol durante el lavado post-síntesis

Después de obtener los soportes se prosiguió a impregnar con trietanolamina TEA, para generar los sitios activos; se optó por esta amina terciaria ya que las referencias bibliográficas hablan de su mayor capacidad para adsorber simultáneamente el CO₂ y SO₂.

La caracterización de los materiales se realizó con técnicas de Difracción de Rayos X de polvos a bajo ángulo (DRX), Fisisorción de nitrógeno, Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Térmico Diferencial (ATD).

Finalmente se realizaron las pruebas correspondientes para evaluar la capacidad de adsorción, de los materiales impregnados en la remoción del SO₂ y CO₂, utilizando un sistema CG-MS para cuantificar la disminución en la corriente gaseosa de dichos compuestos. En el diagrama de la figura 6 se muestra la metodología antes mencionada.

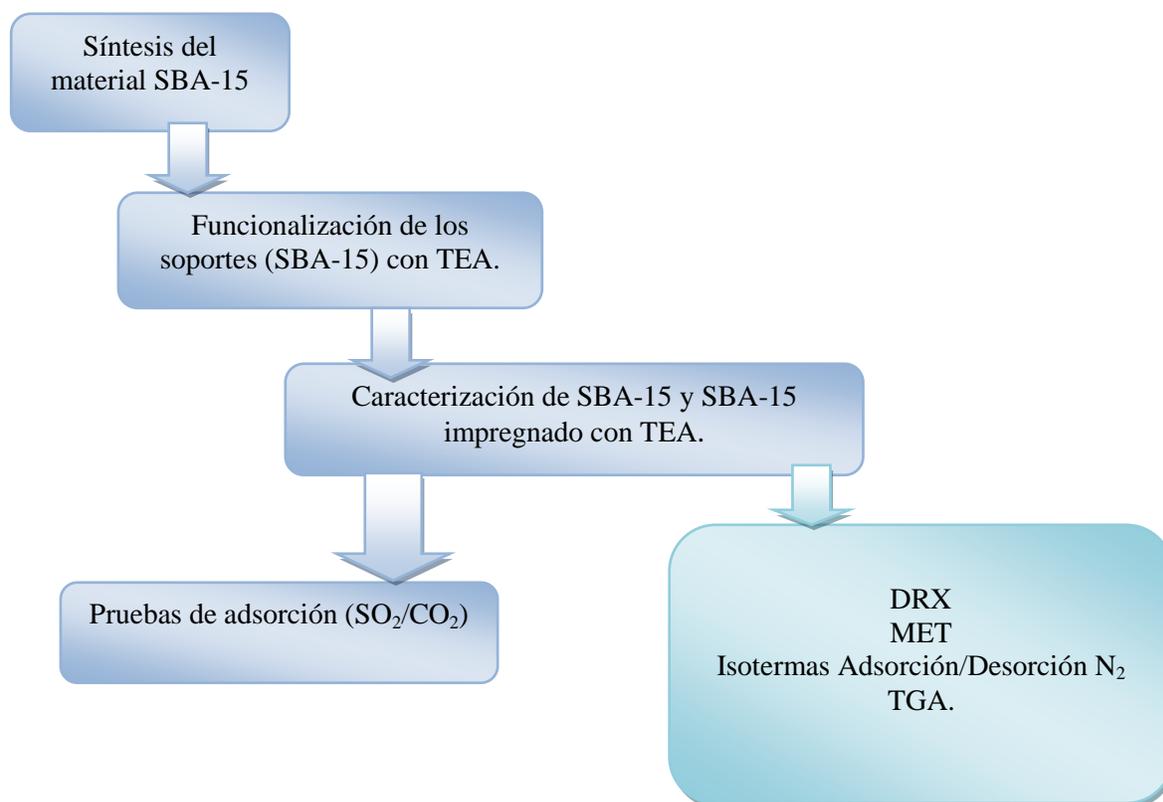


Figura 6. Metodología de experimentación realizada.

2.1 Síntesis de SBA-15 como adsorbente

Se partió de la síntesis reportada por Navarro (2009) y de acuerdo a esta se modificó la temperatura de añejamiento, con esto se logró obtener mejores características para el material mesoporoso.

El SBA-15 fue sintetizado utilizando 1 g de Pluronic P123 (Aldrich, PM 5800) el cual se disuelve en 7.5 g de agua desionizada (a temperatura ambiente) para posteriormente adicionarle 14 mL de HCl (Baker, 37.3%) 4 M; estos reactivos se mezclan y se agitan manualmente transfiriéndose a una celda de vidrio a temperatura constante de 60°C (mediante un baño de control térmico) bajo agitación moderada durante 1 h, hasta lograr su homogenización. Finalmente a esta solución se le adicionan gota a gota 2.12 g de tetraetil

ortosilicato (TEOS) (Merck, 98%), con agitación constante por 24 h. Transcurridas las 24 h se incrementa la temperatura hasta 100°C (temperatura de añejamiento) por 48 h.

El sólido sintetizado se lava 3 veces con agua desionizada, se filtra y se seca en una estufa a 50°C por 2h, el sólido seco es pulverizado y finalmente calcinado a 550°C, empleando una rampa de calentamiento de 5°C/min, durante 6 h [Navarro, 2009].

Condiciones de la síntesis del material mesoporoso tipo SBA-15 realizadas.

En un vaso de precipitados de 600 mL se colocaron 10 g de Pluronic con 75 g de agua destilada, la mezcla se disolvió con 140 mL de ácido clorhídrico (HCl) 4 M; verificando constantemente que el pH de la solución fuese menor a 2 mediante un potenciómetro; la mezcla fue trasvasada a una celda a 60°C con agitación por 1 h, para después agregar 23.2 mL de tetraetil ortosilicato (TEOS) manteniendo la temperatura y agitación por 24 h, una vez transcurrido el tiempo de reacción la temperatura se incrementó hasta 85°C manteniéndose a estas condiciones por 48 h (tiempo de añejamiento).

El sólido formado fue filtrado y lavado con agua destilada, hasta que desaparece el residuo jabonoso; enseguida se secó en una estufa a 105°C por 4 horas y luego pulverizado y calcinado a 550°C durante 6 h, con una rampa de calentamiento 1°C/min.

El procedimiento anteriormente citado se realizó en un segundo experimento pero en este el sólido se lavó con etanol (CH₃CH₂OH).

El diagrama de síntesis para el material SBA-15 se muestra en la figura 7.

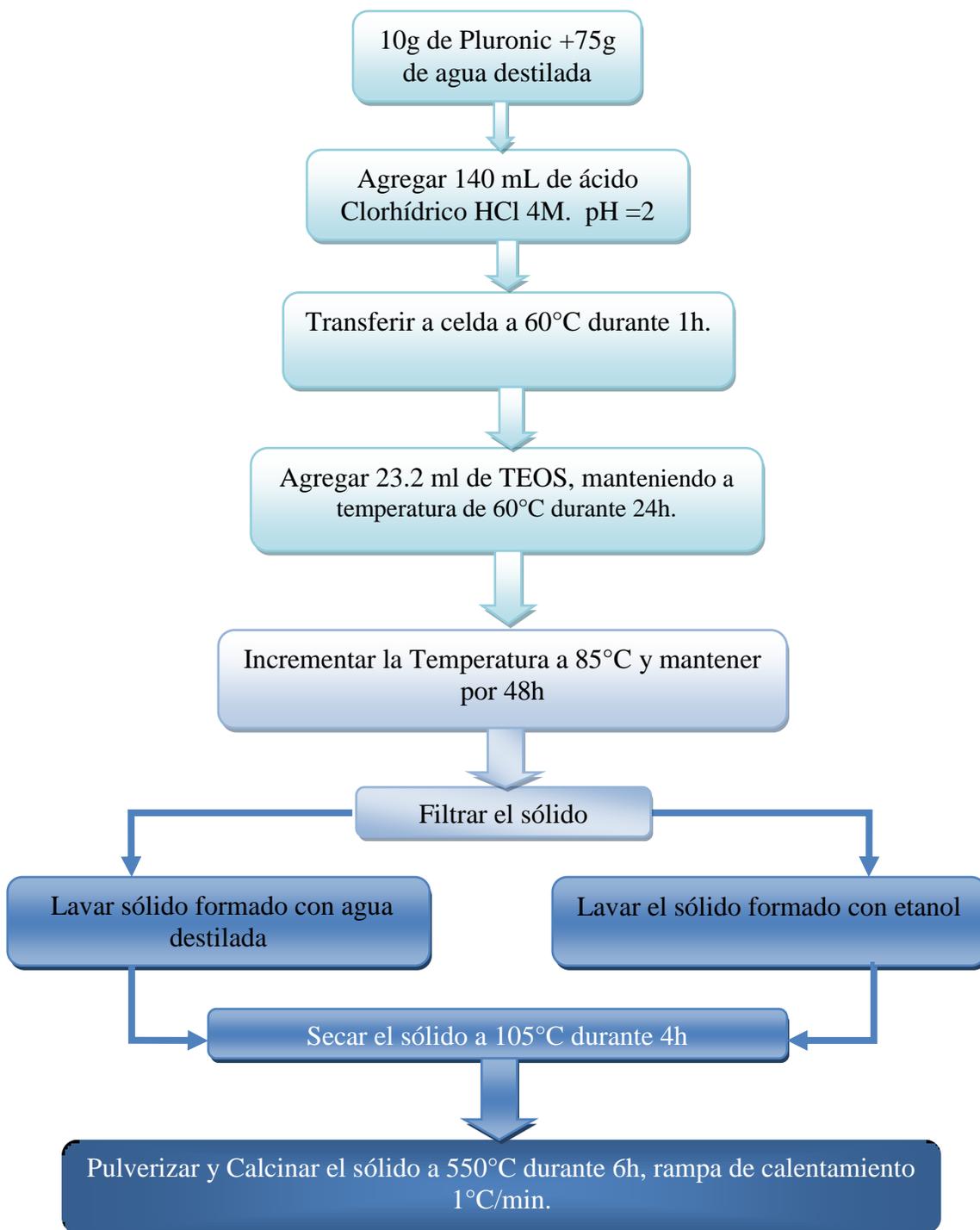


Figura 7. Metodología experimental para la síntesis de los soportes SBA-15W y SBA-15ET.

2.2 Impregnación con trietanolamina TEA

Para la impregnación con TEA se realizó lo siguiente: Se colocaron 6 muestras de 0.5 g con el material obtenido de SBA-15 en matraces erlenmeyer de 50 mL, 3 de ellas lavadas con etanol (SBA-15ET) y las restantes con agua destilada (SBA-15W), las concentraciones de TEA utilizadas fueron de $0.1\text{cm}^3/\text{gSiO}_2$, $0.5\text{cm}^3/\text{gSiO}_2$ y $1.0\text{cm}^3/\text{gSiO}_2$, para esto se disolvió el soporte en aproximadamente 7 mL de acetona, este volumen no está exactamente cuantificado ya que se utiliza la técnica de humedad incipiente, donde es preciso mojar el soporte solo hasta el punto de ver la superficie húmeda. Una vez logrado esto, se adicionaron las cantidades correspondientes de TEA 0.05 mL, 0.25 mL y 0.5 mL, para obtener las relaciones antes mencionadas, la mezcla obtenida se dejó madurar por 3 h y después se incrementó la temperatura a 60°C para evaporar el disolvente, finalmente cuando el sólido quedó aparentemente seco se trasvasó a una cápsula de porcelana y se colocó en un horno a una temperatura de 120°C por 5 h para fijar la amina al soporte. La metodología realizada para la impregnación de los soportes se muestra en el diagrama de la Figura 8.

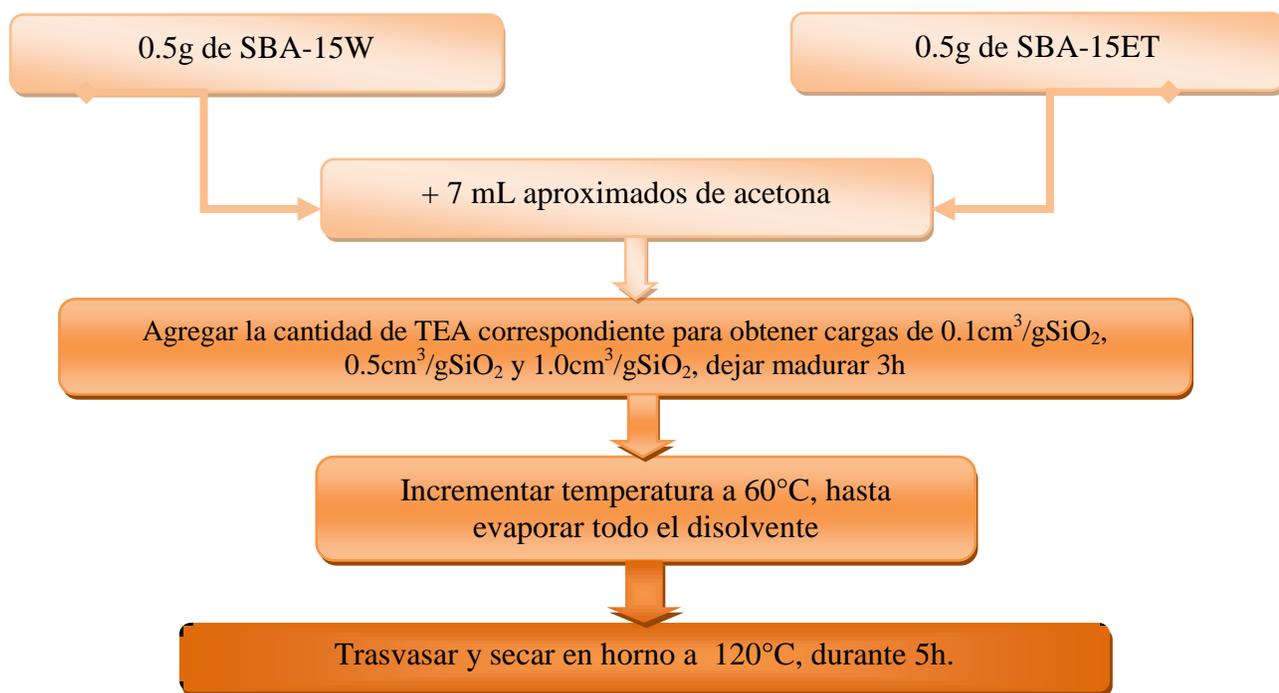


Figura 8. Metodología experimental impregnación de TEA sobre los soportes SBA-15W y SBA-15ET.

Nota: debe de tenerse precaución cuando se esté en el proceso de calentamiento ya que por la presencia de acetona, la solución puede proyectarse, es recomendable hacerlo en un baño.

Los materiales finalmente obtenidos se guardaron en recipientes de vidrio y se identificaron con las siglas citadas en la Tabla 6.

Tabla 6. Materiales funcionalizados con TEA (Trietanolamina).

Material	Composición	Clave
1	SBA-15 (lavado con etanol) + 0.1g de TEA	STEA-0.1ET
2	SBA-15 (lavado con etanol) + 0.5g de TEA	STEA-0.5ET
3	SBA-15 (lavado con etanol) + 1.0g de TEA	STEA-1.0ET
4	SBA-15 (lavado con agua) + 0.1g de TEA	STEA-0.1W
5	SBA-15 (lavado con agua) + 0.5g de TEA	STEA-0.5W
6	SBA-15 (lavado con agua) + 1.0g de TEA	STEA-1.0W

2.3 Pruebas de caracterización de sólidos adsorbentes.

La caracterización de los materiales de soporte SBA-15W y SBA-15ET, además de los materiales impregnados cuyas siglas aparecen en la tabla 6 se realizaron en diversos laboratorios de la Facultad de Química: Laboratorio de Difracción de Rayos X de polvos, Laboratorio de Análisis Térmicos, Laboratorio de Microscopía Electrónica, USAI (Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación); Laboratorio 224 conj.E y Laboratorio Edificio 5 del Instituto de Ingeniería para prueba de fisisorción de N₂.

En el caso de la caracterización morfológica se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X de polvos de ángulo bajo (DRX) y la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

Las propiedades texturales se determinaron por fisisorción de N₂, mediante un equipo analizador "Quantachrome Autosorb". Previo al análisis de las muestras estas fueron degasificadas a vacío y a temperatura de 100°C.

El área específica fue calculada por el método de BET, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro por método BJH.

La difracción de rayos X a ángulo bajo se llevo a cabo utilizando un equipo Siemens D5000 con una αk de cobre y una longitud de onda $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, la determinación se realizó en un intervalo de 0 a 10° en 2θ .

Las micrografías de transmisión de alta resolución fueron tomadas mediante un Microscopio Electrónico JEOL 2010 a 200 KV con 40000 aumentos. La muestra sólida se dispersó en etanol y después se dejó en un ultrasonido por 15 minutos, una vez que el sólido precipitó, se colocó en el microscopio para ser analizado.

Y finalmente las termogravimetrías se realizaron en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851° en el que las muestras se ingresaron con un peso entre 1.5 y 3.4 mg con una rampa de calentamiento de 5°C/min en una atmósfera de aire.

2.4 Pruebas de adsorción.

Las pruebas de adsorción se realizaron en un microreactor marca ISRI modelo HP-150.

El microreactor, está diseñado para operar a presiones que van desde la presión atmosférica hasta las 600 psi. El equipo cuenta con un sistema de control de presión y de temperatura.

El reactor en sí mismo es un tubo de acero inoxidable con un diámetro interno de 1.1 cm, longitud de 29.0 cm y un soporte en la parte inferior separado 3.0 cm de la base, que sirve para depositar el sólido adsorbente. El reactor se encuentra acoplado a un sistema de recolección de datos desde el cual se programan las condiciones de reacción como flujo, temperatura y tiempo.

Para la estabilización en el reactor se utilizó una corriente de N₂, con la cual se alcanzaron condiciones de temperatura y presión constantes; para el caso de la adsorción se utilizó un sistema PSA, (*Pressure Swing Adsorption*), el cual consiste en llevar a cabo el proceso de adsorción a presión elevada y temperatura constante, esto para que la regeneración de sólido (desorción de los gases) se lleve a cabo de manera espontánea al disminuir la presión en el sistema.

La adsorción se llevo a cabo en una sola fase física, el diagrama de proceso para el sistema de reacción se observa en la Figura 9. Las condiciones de operación utilizadas de presión, temperatura y flujo se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7 condiciones de operación para la adsorción en el reactor.

Presión	Temperatura	Flujo
54 psi	26-30°C	80 cm ³ /min.

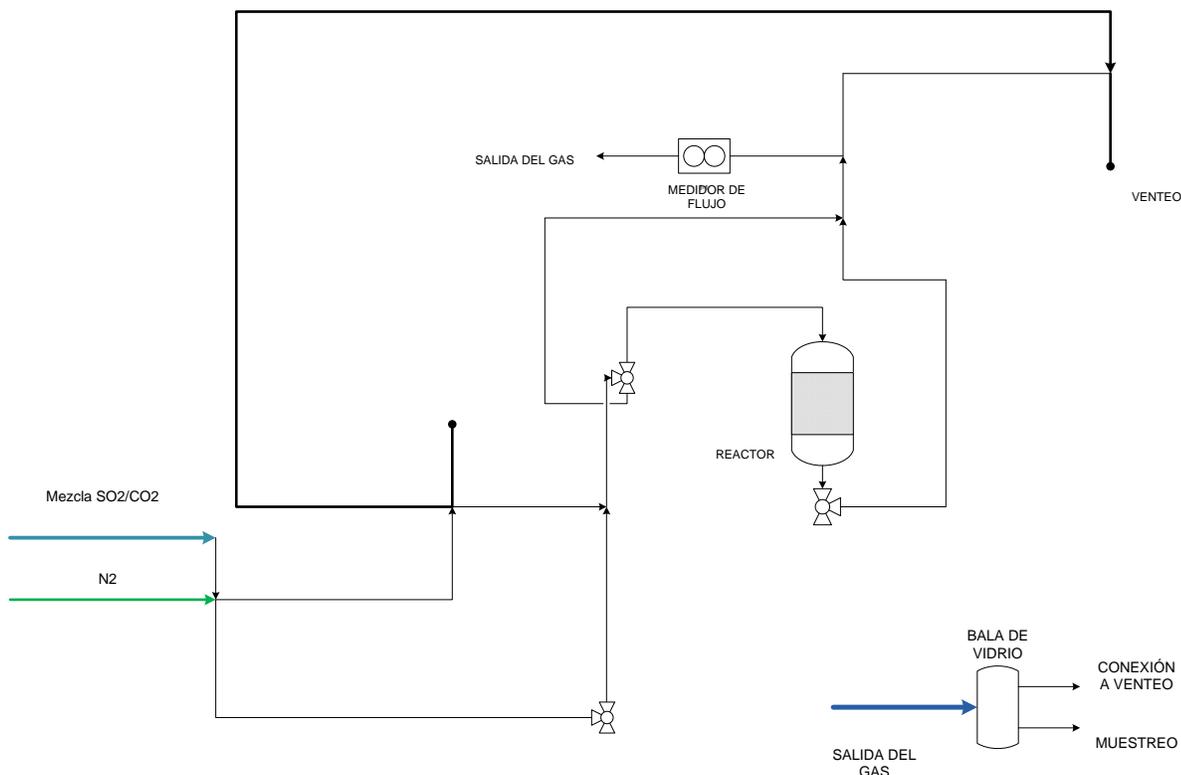


Figura 9. Diagrama de sistema de reacción utilizado

Material mesoporoso utilizado en las pruebas de adsorción

En la post-síntesis del adsorbente se realizaron 2 lavados para obtener dos tipos de soporte. El SBA-15W y SBA-15ET, mismos que se impregnaron con 3 cargas diferentes de TEA cada uno y cuyas siglas a parecen en la Tabla 6. El conjunto de éstos sumó 8 materiales adsorbentes para realizar las pruebas de adsorción, sin embargo cuando se inició con dichas pruebas se pudo observar que la capacidad de adsorción de los materiales con cargas más bajas de amina tenían un porcentaje de remoción superior al 95%, por lo que, los materiales con la mayor carga de TEA ($1.0\text{cm}^3/\text{gSiO}_2$) se eliminaron de las pruebas de adsorción.

El material adsorbente obtenido fue pesado y empastillado para su posterior prueba en el reactor. Para la formación de la pastilla se utilizaron aproximadamente 0.5 g para lo cual se utilizó una prensa con una fuerza de 5 toneladas obteniéndose pastillas de 1.5 cm de diámetro.

La pastilla del sólido se secó a 120°C por 4 h, para enseguida ser colocada en el tubo del reactor y se prosiguió al encendido del mismo.

Además se realizó la prueba de fugas para la cual se utilizó una corriente de nitrógeno. Como se mencionó anteriormente, el reactor está conectado a un sistema de control y recolección de datos, este software permite fijar las condiciones de reacción así como monitorear las variables del mismo.

2.5 Análisis cromatográfico de los gases después de la adsorción.

Para el análisis de los gases resultantes de la adsorción se utilizó la técnica de cromatografía de gases acoplada a masas, utilizando un sistema CG-MS de Agilent Technologies 7890A- MSD5975C, con una columna capilar GS-GasPro (30 m x 0.32 mm di) de J&W Scientific Products.

Se trabajó en un intervalo de identificación de 40 a 400 umas a 70 eV; utilizando la opción de integración manual, debido a que el tiempo de retención tenía cierta variación durante el análisis. Para tener los fragmentogramas del compuesto correspondiente, se utilizó la librería NIST MS Chemstation del mismo equipo.

El tiempo total de análisis fue de 5.75 min por muestra. Se generó un método a partir de un método de análisis ya existente; en el cual las condiciones de separación y detección son las que se muestra en las tablas 8 y 9.

Tabla 8 Condiciones del método cromatográfico para la determinación de CO₂/SO₂.

PARÁMETRO	VALOR
Temperatura del inyector	80°C
Temperatura de la fuente MS	230 °C
Temperatura del analizador MS	150
Temperatura del detector MS	280
Modo de inyección	split 20:1
Volumen de Inyectado	100µL

Se utilizó una rampa de calentamiento, la cual sirvió para que los picos aparecieran con mayor resolución durante el análisis. Se decidió, sobre el método de referencia, incrementar 30 segundos la corrida para obtener mayor estabilidad en la línea base.

Tabla 9 Condiciones de temperatura en el método cromatográfico para la determinación de CO₂/SO₂.

Temperatura inicial [°C]	Tiempo [min]	Rampa de calentamiento [°C/min]	Temperatura final [°C]
40	2	---	40
40	2.75	40	150
150	1	---	150

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis de Material Adsorbente

Se obtuvieron 4.45 g de material adsorbente previo lavado, se dividió en 2 partes equivalentes para lo cual se utilizó en 2.225 g un lavado de etanol que gastó 580 mL y un lavado con agua destilada que requirió 500 mL para el resto del material. Después del secado el peso total final del material fue de 4.21 g.

3.2 Caracterización de los materiales adsorbentes

Con la finalidad de analizar el soporte (SBA-15) y comprobar que la estructura fue la deseada se realizaron los análisis de Difracción de Rayos X de ángulo bajo DRX y Microscopía de Transmisión Electrónica MET.

Los resultados obtenidos para el patrón de Difracción de Rayos X se muestran en la Figura 10 y 11 para los soportes lavados con agua y etanol respectivamente.

3.2.1 Difracción de Rayos X ángulo bajo

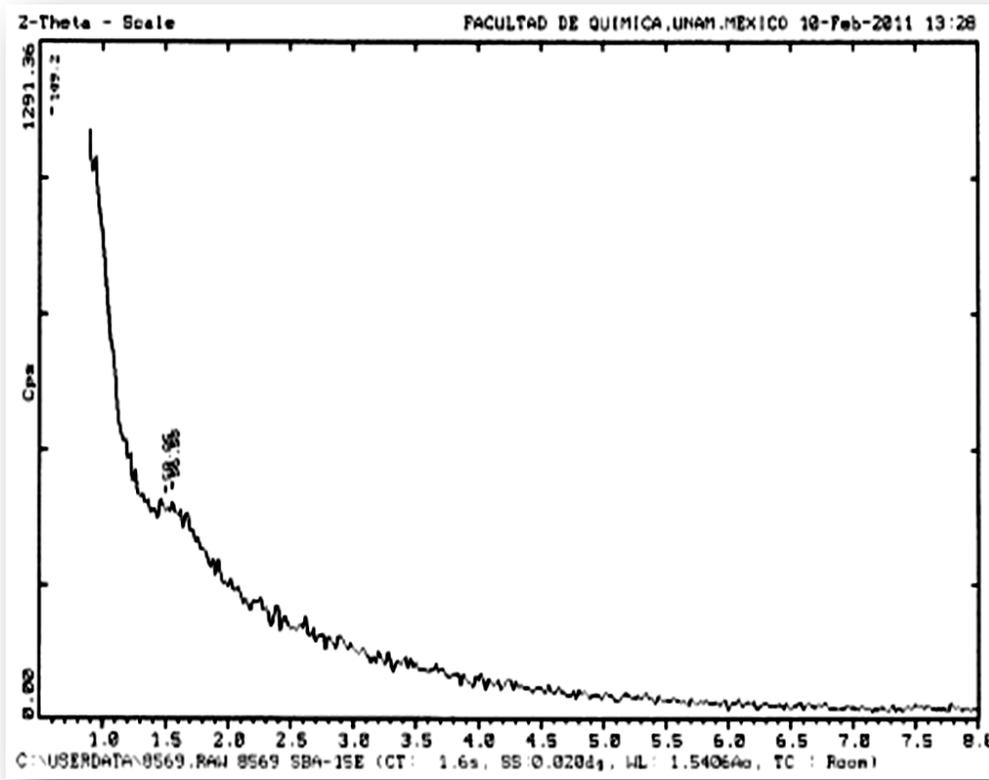


Figura 10. Difractograma de rayos X para SBA-15ET

En la Figura 10 correspondiente al difractograma del SBA-15ET, se puede observar que se tienen 3 reflexiones no completamente bien definidas entre 1-3.5° en 2θ , estas reflexiones se asocian con una simetría hexagonal $p6mm$ con distancias periódicas d en la proporción (100), (110) y (200), [Zhao et al., 1998].

La debilidad de las reflexiones nos indica que la conformación estructural no es predominante en el material sintetizado por lo que se espera encontrar sitios en los que la estructura se haya colapsado, y observar solo una pequeña distribución de arreglos hexagonales, esto se pudo corroborar con las micrografías del análisis de microscopía mostradas en la Figura 12.

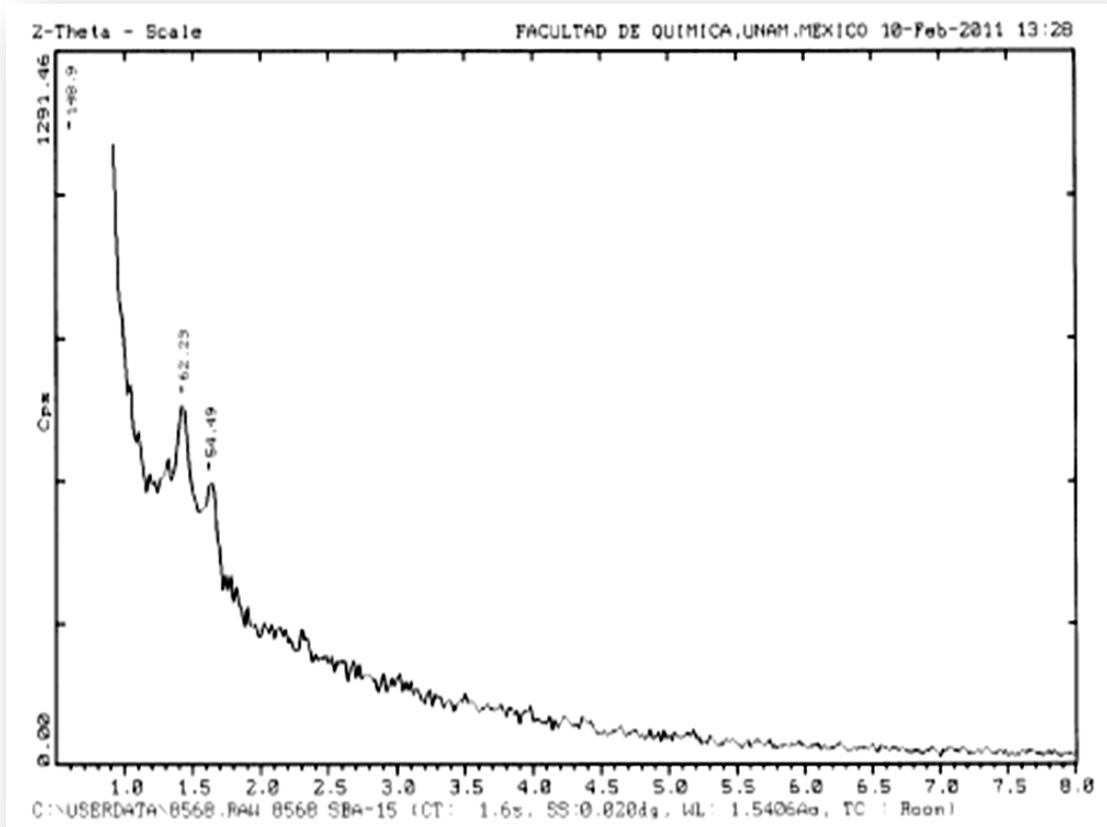


Figura 11. Difractograma de rayos X para SBA-15W

En la Figura 11 del difractograma asociado al SBA-15W, se puede observar que de forma similar a la Figura 8 se presentan 3 reflexiones entre $1-3.5^\circ$ en 2θ , estas reflexiones según se puede visualizar tienen mejor definición que las que se obtuvieron al analizar el SBA-15ET, se relacionan también con una simetría hexagonal $p6mm$ con distancias periódicas d en la proporción (100), (110) y (200), [Zhao et al., 1998].

Como las reflexiones están bien definidas esto indica que la conformación estructural en conglomerados hexagonales debe ser predominante en el material sintetizado, por lo que se espera que estos conglomerados tengan mayor tamaño a los que se encontraron en el SBA-15ET. Esto se corroboró con las micrografías del análisis de microscopía mostradas en la Figura 12.

3.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

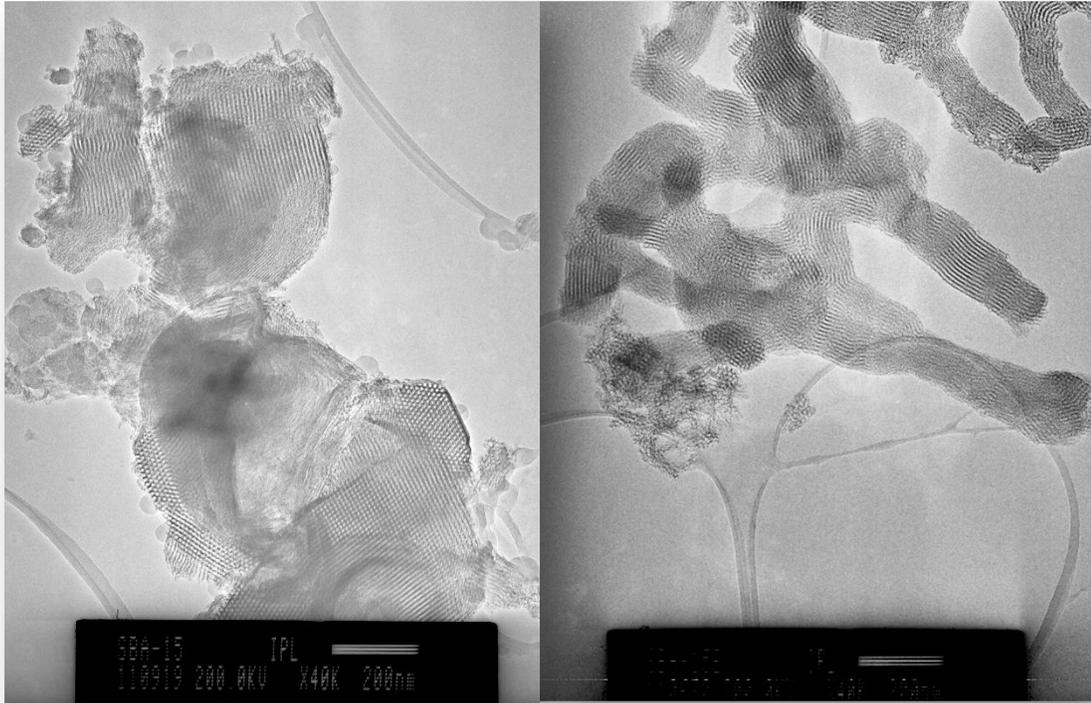


Figura 12. SBA-15 W, SBA15-ET, vista de los poros simetría hexagonal y de los canales unidireccionales.

Como se mencionó anteriormente los resultados obtenidos de los patrones de difracción, indicaron que la estructura del material SBA-15ET está menos definida que la del SBA-15W; en las fotomicrografías obtenidas se observa a detalle la conformación de las estructuras; para el SBA-15W (imagen de la derecha) la estructura es de mayor tamaño y los poros y canales están mejor definidos que en el material SBA15-ET (imagen de la izquierda). Esto coincide con los resultados de la Difracción de Rayos X donde los picos del SBA-15W que aparecen entre 1-3.5° tienen mayor definición. Con estos resultados se puede decir que la síntesis del SBA-15 tradicional en este caso experimental ofrece mejores resultados que modificar la técnica utilizando el lavado con etanol para eliminar el tensoactivo (Pluronic P-123).

3.2.3 Fisisorción de Nitrógeno

Para determinar las propiedades texturales, diámetro y volumen de poro, así como área específica se realizaron pruebas de Fisisorción de N₂, con las que se obtuvo la Isotherma de Adsorción/Desorción característica de cada uno de los materiales. Una vez obtenida la Isotherma se procede con la determinación de las propiedades texturales antes mencionadas, utilizando métodos de cálculo incluidos en el aparato analizador. Los resultados para el material SBA-15ET se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10 Material mesoporoso SBA-15ET.

Parámetro	Método	Resultado
Área específica	BET multipuntos	654.6 m ² /g
Volumen de poro	BJH Desorción (Vol. poro)	1.6348 cm ³ /g
Diámetro de poro	BJH Desorción (diámetro poro)	49.7 Å

Como se mencionó anteriormente para poder calcular estos resultados fue necesario determinar inicialmente la Isotherma de Adsorción/Desorción de N₂, misma que se muestra en el Gráfico 1.

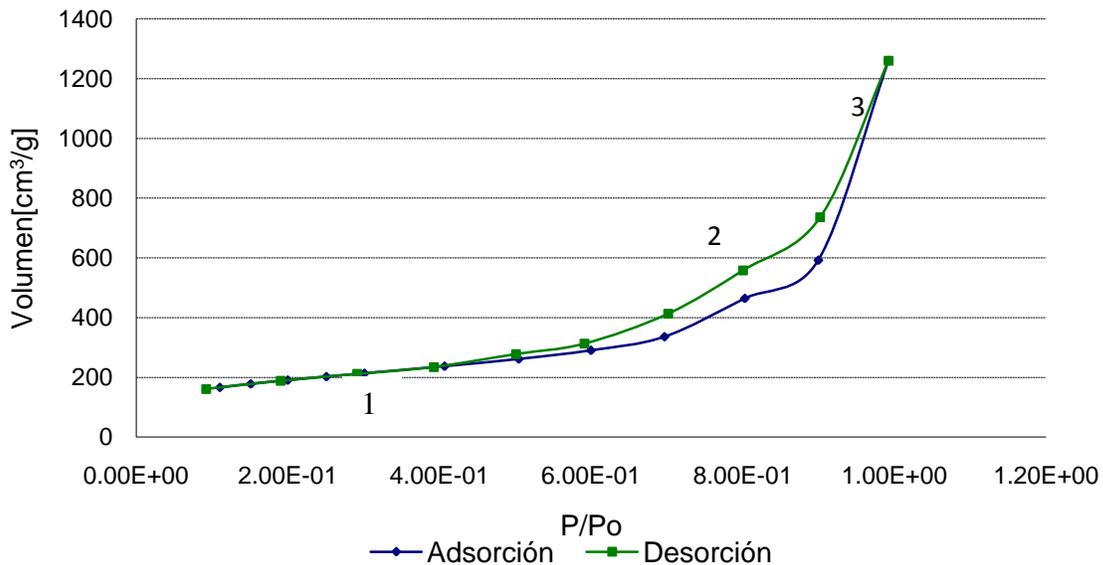


Gráfico 1. Isotherma Adsorción/Desorción de Nitrógeno para SBA-15ET

Al analizar las isoterma obtenida se puede constatar que presentan una forma correspondiente al tipo IV asociada a materiales mesoporosos según la clasificación de Brunauer et al. (1940) para este tipo de isothermas se tienen 3 regiones bien definidas la región indicada con el número 1 corresponde a la adsorción monocapa-multicapa, la número 2 que se relaciona con la región de condensación reversible asociada a la presencia de poros con diámetro definido, y la región 3 que se conoce de adsorción en multicapa sobre la superficie externa.

En el caso de esta isoterma se puede observar que la zona de condensación reversible la cual muestra una histéresis tipo H1 ésta no se observa bien definida, lo que indica que el diámetro de poro no está distribuido uniformemente, este resultado coincide con los obtenidos por difracción de Rayos X y Microscopia Electrónica de Transmisión.

Una vez determinada la isoterma, se calculó el área específica utilizando el método BET mostrando el resultado en el Gráfico 2, también se calculó el diámetro y volumen de poro por el método BJH y la distribución que se logra entre estos dos parámetros se muestra en el Grafico 3.

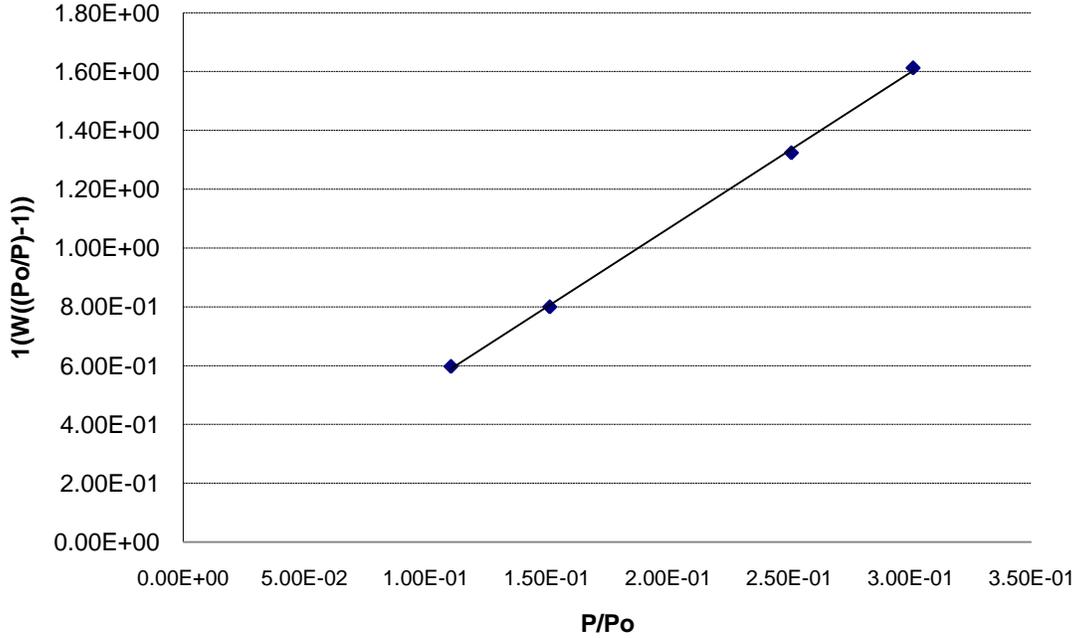
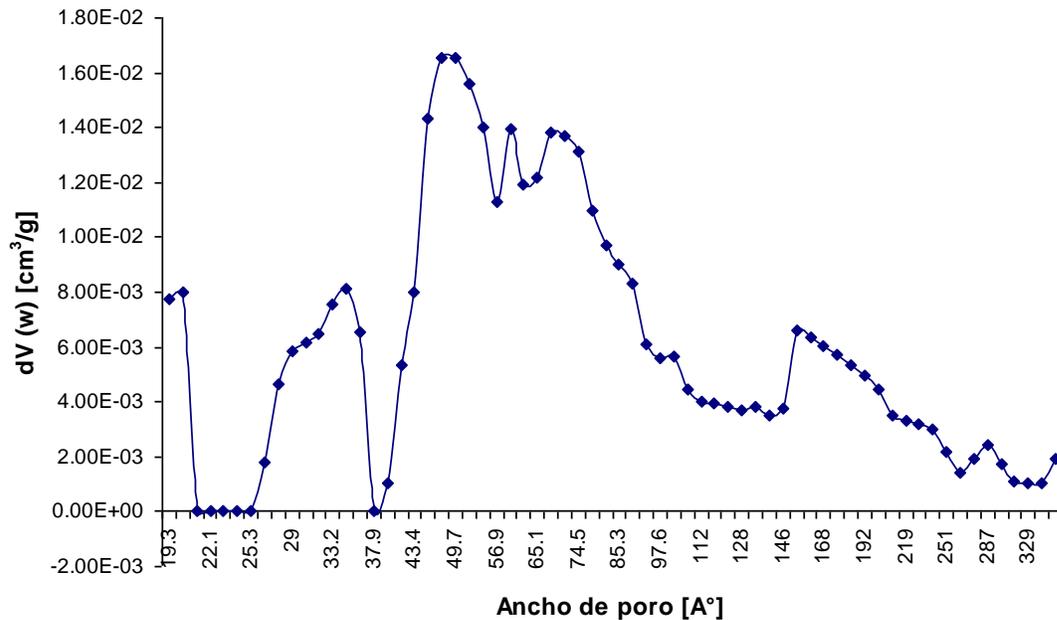


Gráfico 2. Área BET del material SBA-15 ET

El método BET para el cual es necesario aplicar una regresión lineal y cuyo coeficiente en este caso es de 0.9997 dio como resultado el que se mostró en la Tabla 10, calculando un área específica de 654.6m²/g, los cálculos se realizaron de manera inmediata utilizando las opciones del equipo analizador Quantacrhome Autosorb.

DFT Monte-Carlo Volumen de Poro



Gráfica 3. Distribución de tamaño de poro de SBA-15 ET.

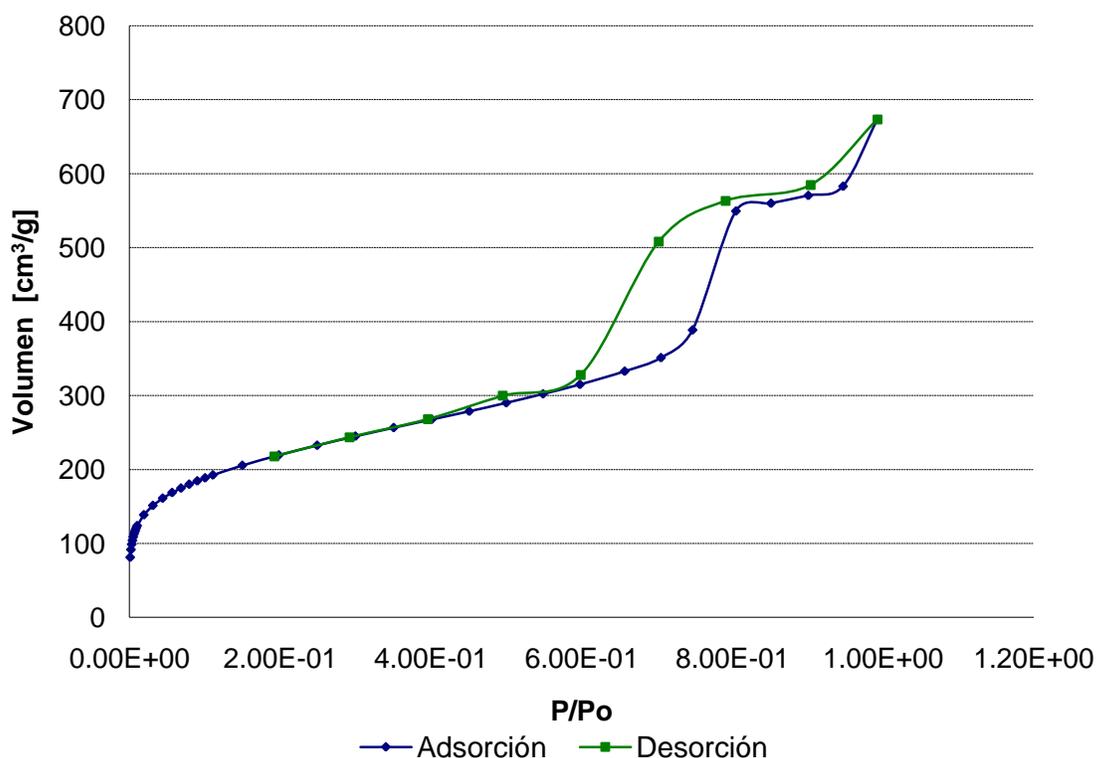
En este caso se utilizó para mostrar gráficamente la relación entre el diámetro y volumen de poro el método computacional DFT Monte-Carlo, dado su gran recopilación de pares de datos es posible tener una idea clara de la distribución de tamaño de poro, según nos indica este gráfico la mayor parte de los poros se localiza en el intervalo de 40 a 65 Å, siendo mayor la distribución cercana a los 50Å lo que coincide con el valor obtenido por el método BJH que se encuentra reportado en la Tabla 10.

En cuanto al material SBA-15W los resultados obtenidos a partir de la Isoterma de Adsorción/Desorción se muestran en la siguiente Tabla 11.

Tabla 11 Material mesoporoso SBA-15W.

Parámetro	Método	Resultado
Área específica	BET multipuntos	750.2 m ² /g
Volumen de poro	BJH Desorción (Vol. poro)	1.044 cm ³ /g
Diámetro de poro	BJH Desorción (diámetro poro)	61.78 Å

Como se mencionó anteriormente se requiere de la Isoterma para poder realizar los cálculos y determinar el área específica, diámetro y volumen de poro. A continuación se muestra el Gráfico 4 correspondiente a la Isoterma del SBA-15W.



Gráfica 4. Isoterma Adsorción/Desorción de Nitrógeno para SBA-15W

Al analizar la isoterma al igual que en el caso de la obtenida para el SBA-15ET esta presentan una forma correspondiente al tipo IV asociada a materiales mesoporosos según

la clasificación de Brunauer et al. (1940) como ya se mencionó este tipo de isothermas se tienen 3 regiones bien definidas.

En esta isoterma se puede observar que la zona de condensación reversible muestra una histéresis tipo H1 bien definida, lo que indica que el diámetro de poro está distribuido uniformemente, este resultado coincide con los obtenidos por difracción de Rayos X y Microscopia Electrónica de Transmisión.

Para el SBA-15W se realizó el mismo procedimiento para adquirir información una vez determinada la Isoterma, es decir también se calculó el área específica (método BET) y el diámetro y volumen de poro (método BJH). Los resultados obtenidos se muestran en los Gráficos 5 y 6.

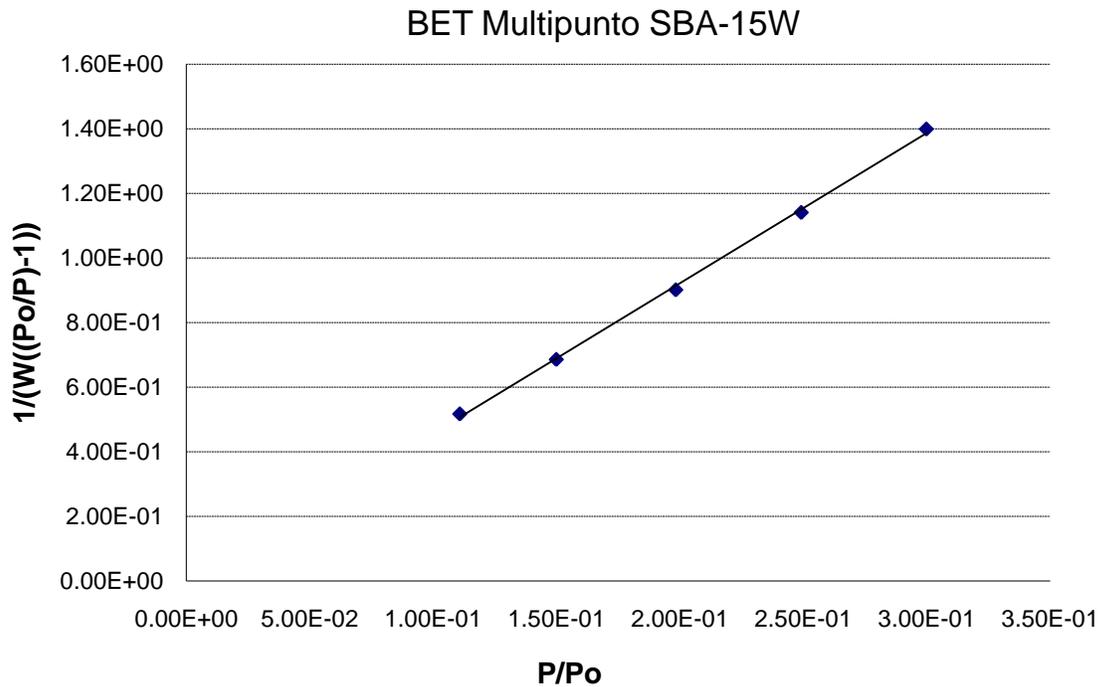
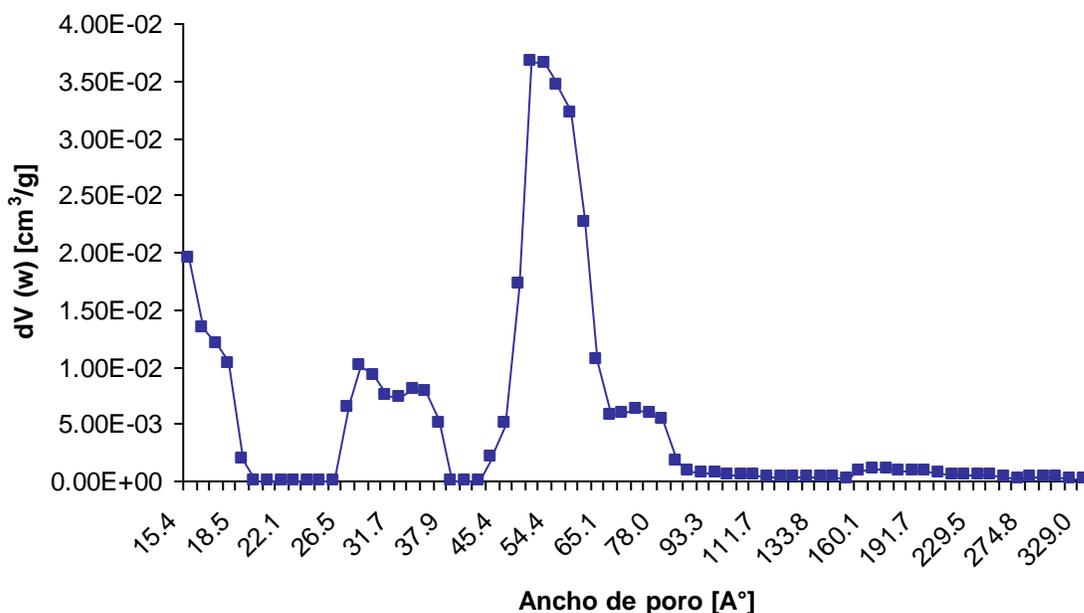


Gráfico 5. Área BET del material SBA-15W

En el caso de la gráfica obtenida por el método BET, se observa que el modelo se ajusta con coeficientes de correlación mayores a 0.999 y da como valor de área específica el mencionado en la Tabla 11 (750.2 m²/g).

DFT/ Monte-Carlo Volumen de Poro



Gráfica 6. Distribución de tamaño de poro de SBA-15W.

En cuanto a la distribución del tamaño de poro que se visualizó con un DFT Monte-Carlo se observa que en el caso del SBA-15W el valor central se encuentra cercano a los 62\AA , además de que se puede ver que la distribución es más uniforme que en el caso del SBA-15ET, lo cual es consistente con los resultados obtenidos de los patrones de Difracción y Microscopía de Transmisión.

3.2.4 Análisis Térmicos (Termogravimetría)

Los resultados que se muestran a continuación en las Figuras 8 y 9 fueron los obtenidos para los materiales SBA-15W y SBA-15ET, después de ser sometidos a un análisis de Termogravimetría TGA.

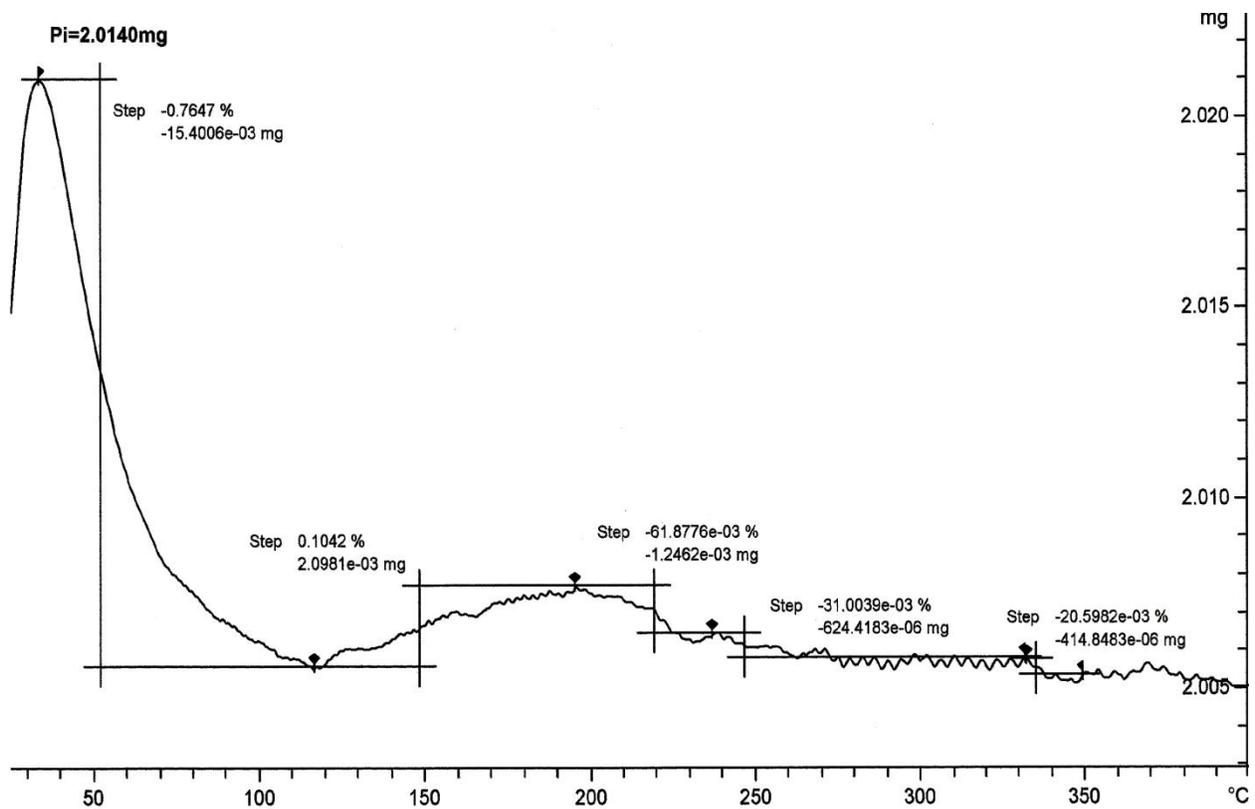


Figura 13. Termograma para SBA-15W.

En esta Figura se observa que el utilizar agua para el lavado post-síntesis da como resultado una pérdida de masa antes de los 100°C que corresponde al agua superficial, por otra parte las pérdidas localizadas entre 150 a 250°C se asocian a pérdidas de agua estructural el resto de las variaciones másicas se puede atribuir a la pérdida del tensoactivo, que aunque es un compuesto orgánico es de elevado peso molecular.

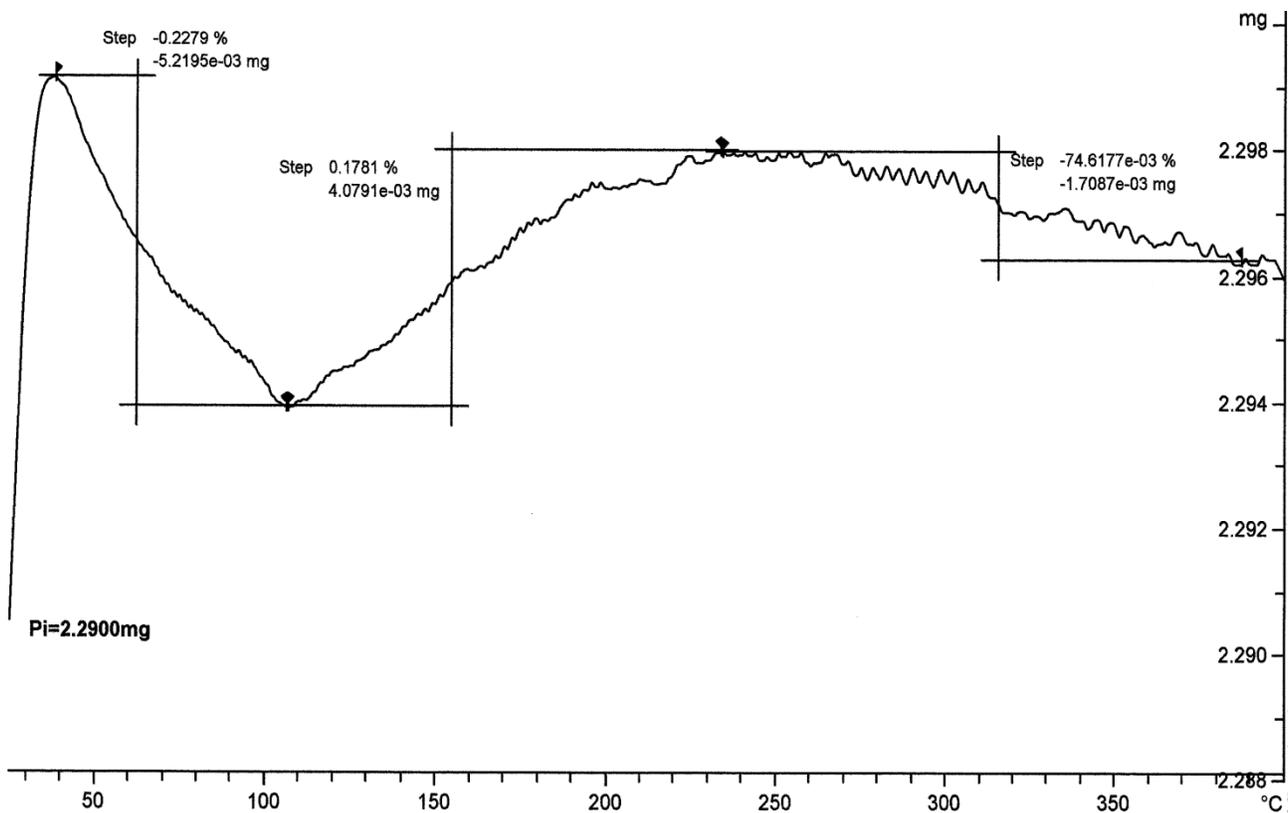


Figura 14. Termograma para SBA-15ET.

Esta Figura muestra que al lavar con etanol después de la síntesis da como resultado una pérdida de masa antes de los 100°C que corresponde al etanol y agua en la superficie, por otra parte las pérdidas localizadas entre 150 a 300°C se asocian a pérdidas del tensoactivo, que aunque es un compuesto orgánico es de elevado peso molecular.

Al analizar los gráficos obtenidos para los dos soportes, se determinó que son térmicamente estables aún a 400 °C. Las pérdidas de masa que se observan se puede atribuir principalmente a la pérdida de agua superficial, agua de conformación estructural y residuos del tensoactivo, siendo la pérdida total de masa menor al 1% para cualquiera de los dos tipos de soporte, lo que nos indica que el material tiene suficiente estabilidad térmica para ser utilizado aún a temperaturas extremas (300-400°C).

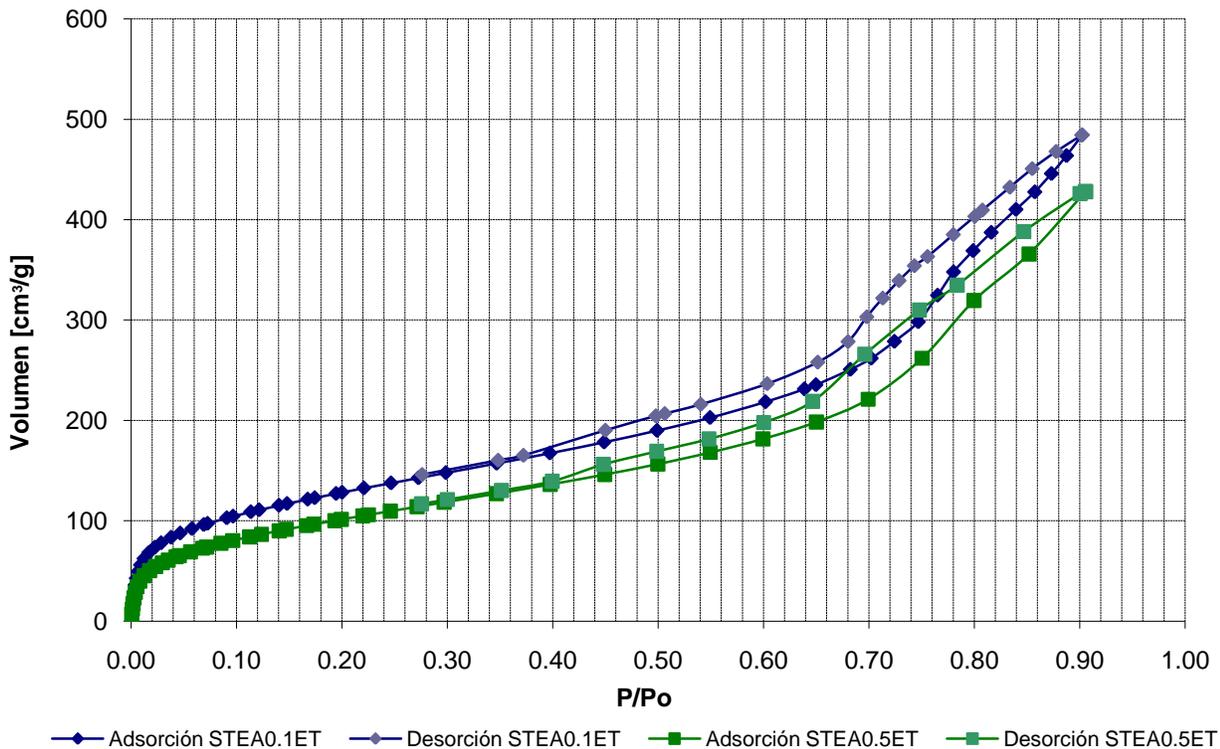
La caracterización de los materiales funcionalizados con TEA fue necesaria para verificar que éstos cumplieran con las propiedades texturales que favorecen a la adsorción de los gases, principalmente área específica superior a los 300 m²/g y una buena distribución de tamaño de poro. Los resultados correspondientes a las propiedades texturales de los materiales impregnados se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Propiedades texturales de los materiales funcionalizados.

Material	Parámetro		
	Área específica BET multipuntos [m ² /g]	Volumen de poro [cm ³ /g]	Diámetro de poro [Å]
STEА-0.1ET	470.49	0.7488	63.662
STEА-0.5ET	383.32	0.6614	69.014
STEА-0.1W	426.38	0.6890	64.634
STEА-0.5W	358.96	0.6092	67.931

Partiendo del material original SBA-15ET, cuando este es impregnado con la TEA, se presenta una disminución en el área específica debida a la incorporación de la amina en los poros, esta disminución es consistente con la cantidad de amina que se utiliza en la impregnación, mientras mayor sea la cantidad de amina mayor será la disminución en el área del soporte.

En el caso del diámetro y volumen de poro se presenta un cambio menos evidente pero que se atribuye a las interacciones que la TEA tiene con el soporte, así cuando se impregna el soporte los poros de menor tamaño son los que se saturan primero por eso el diámetro de poro promedio aumenta proporcionalmente a la cantidad impregnada, es decir entre mayor sea la carga mayor será el diámetro de poro resultante.



Gráfica 7. Isoterma Adsorción/Desorción de Nitrógeno para STEA-0.1ET y STEA-0.5ET

En el caso de las isotermas que se obtuvieron para los soportes lavados con etanol e impregnados con Trietanolamina, STEA-0.1ET y STEA-0.5ET se puede observar que la forma de las isotermas es similar para los dos materiales, lo cual nos indica que se trata del mismo material base (SBA-15ET). Si se colocan las dos Isotermas en un mismo gráfico como se ha hecho en este caso la isoterma correspondiente al STEA-0.5ET está por debajo de la de STEA-0.1ET, lo cual indica que el área del primero es mayor puesto que la zona de la isoterma donde se aplica el método BET presenta valores de volumen de poro ocupado por el nitrógeno mayores; sobre la forma de la isoterma se puede decir que sigue una simetría correspondiente al tipo IV y que el ciclo de histéresis H1 que se relaciona a la presencia de poros con simetría definida es débil, por lo que se espera que el material no tenga una conformación estructural hexagonal, si no que la porosidad se deba a las estructuras colapsadas.

Los resultados obtenidos para la distribución de tamaño de poro utilizando el método de BJH para el STEA-0.1ET y STEA-0.5ET se muestran en la gráfica 8.

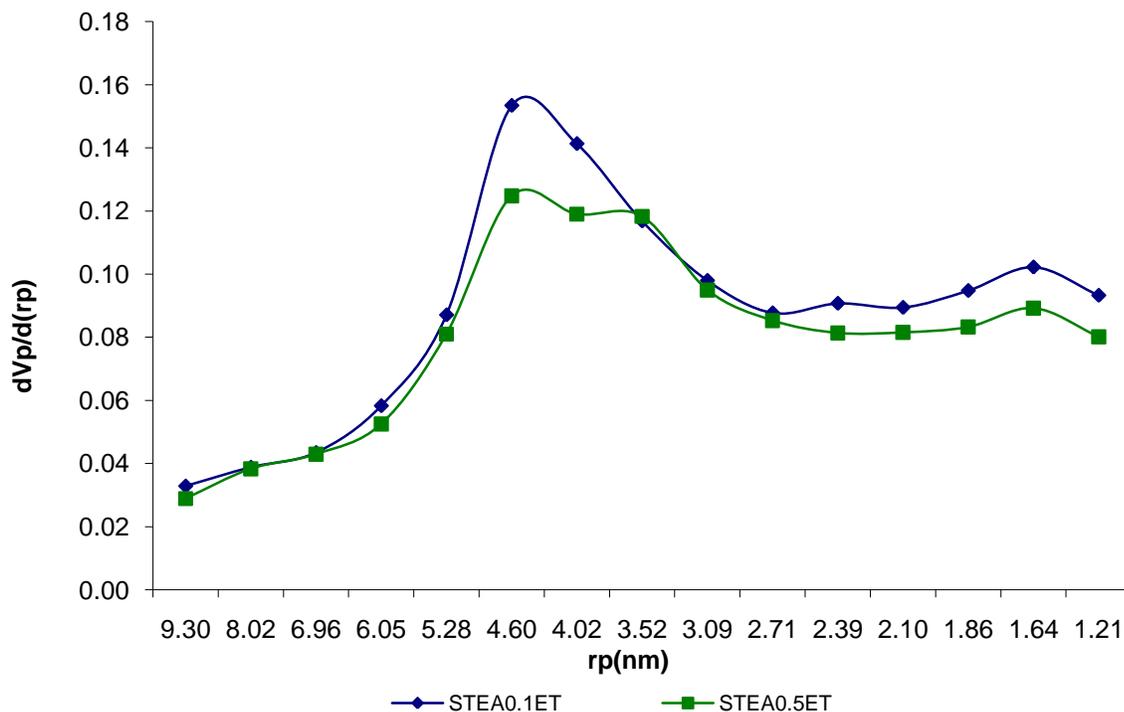
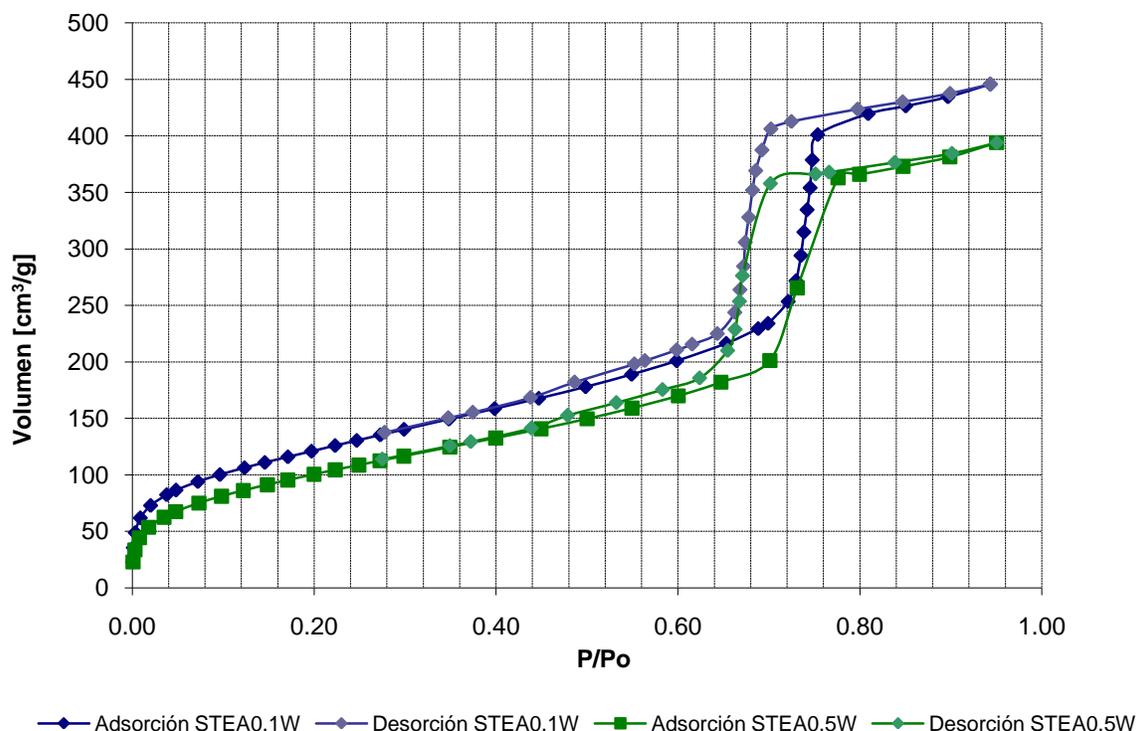


Gráfico 8. Distribución de tamaño de poro método BJH para STEA-0.1ETy STEA-0.5ET

En la distribución de tamaño de poro para los materiales STEA-0.1ETy STEA-0.5ET, se observa que la forma que describen las gráficas es semejante a la del soporte antes de impregnar, pero en este caso los valores son mayores debido precisamente a que los poros de menor tamaño se han saturado con la TEA que se ha adsorbido. Al comparar la distribución de cada uno de los materiales, tal y como se mencionó anteriormente cuando la carga de amina es mayor el diámetro de poro resultante también será mayor, de ahí que la línea que describe la distribución para el STEA-0.1ET se encuentre por arriba de la correspondiente al STEA-0.5ET.

Los resultados obtenidos de las Isotermas para los materiales STEA-0.1Wy STEA-0.5W se muestran en la Gráfica 9.



Gráfica 9. Isoterma Adsorción/Desorción de Nitrógeno para STEA-0.1Wy STEA-0.5W

Para el caso de los materiales lavados con agua, STEA-0.1Wy STEA-0.5W se observa la misma tendencia en cuanto a las isotermas que en el material de soporte SBA-15W, donde el ciclo de histéresis H1 está mejor definido, incluso se observa una mejor forma en el caso de los materiales impregnados, lo que nos indica que la conformación estructural es mayormente hexagonal. Con respecto a la carga de amina para el STEA-0.5 en el que es mayor, la isoterma se encuentra por debajo indicando su menor capacidad de adsorción debida a una menor área específica.

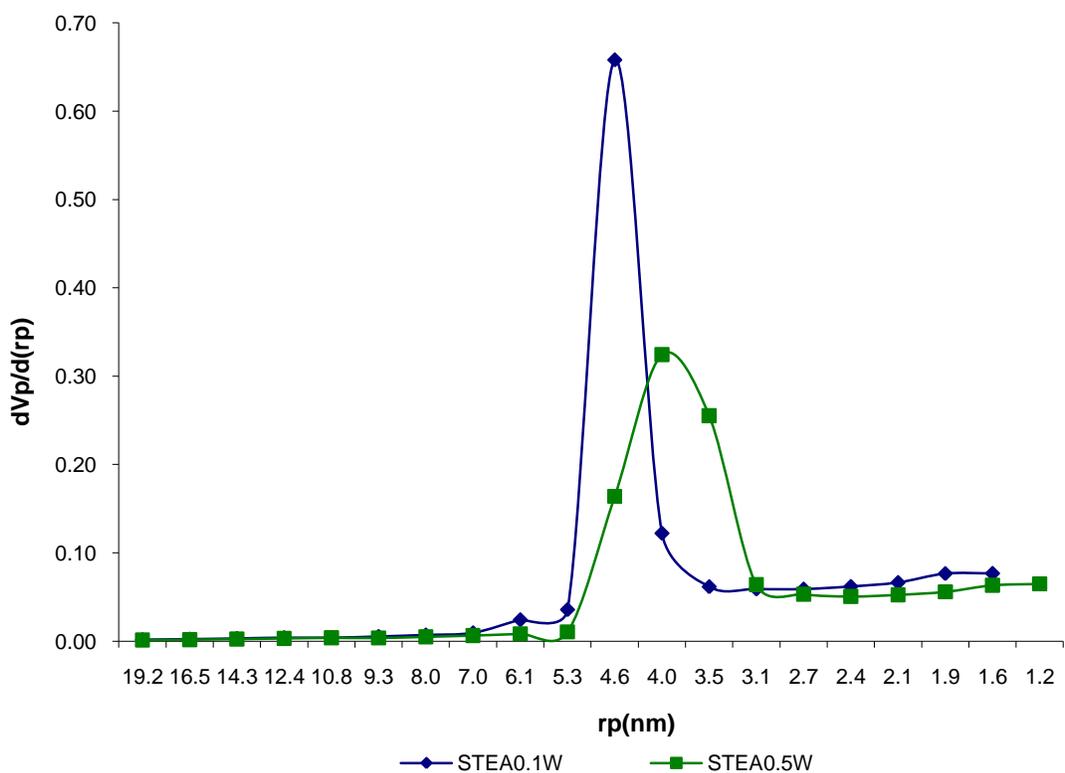


Gráfico 10. Distribución de tamaño de poro método BJH para STEA-0.1W y STEA-0.5W

En el caso del STEA-0.1W y el STEA-0.5W la distribución de tamaño de poro mostrada en el gráfico 10 presenta un comportamiento más uniforme, lo cual significa que la mayoría de los poros tienen un tamaño de poro similar entre ellos, en este caso se encuentra como se mostró en la Tabla 12 entre los 65 y 69 Å respectivamente. En este gráfico comparativo si observamos las dos distribuciones de manera consistente con el caso de los materiales lavados con etanol, se presenta que a mayor carga de amina mayor será el diámetro de poro resultante.

Las pruebas de estabilidad térmica realizadas para los soportes impregnados dieron resultados que se discutirán de manera individual, y que se muestran de forma global en la Tabla 13 los termogramas que se analizaron se presentan sólo en términos de la TGA,

pero los resultados que se muestran en la tabla antes mencionada se obtuvieron del análisis diferencial de la TGA, los gráficos completos se muestran en el Anexo 4.

Tabla 13. Resultados del Análisis térmico de los soportes impregnados.

Material	Parámetro		
	% masa perdida	Intervalos de temperatura correspondientes a las pérdidas de masa [mg]	Temperatura máxima [°C]
STEA-0.1ET	2.6546	32.72-75.74	200
	5.4133	222.60-394.90	
STEA-0.5ET	3.7977	40.5-100	180
	9.7551	195.88-366.94	
STEA-0.1W	6.7504	25.06-63.80	190
	6.9379	209.2-365.25	
STEA-0.5W	3.6552	78.27-100.62	200
	11.5667	257.95-393.18	

La figura 15 muestra el termograma del adsorbente impregnado con 0.1cm³ de TEA y lavado con etanol.

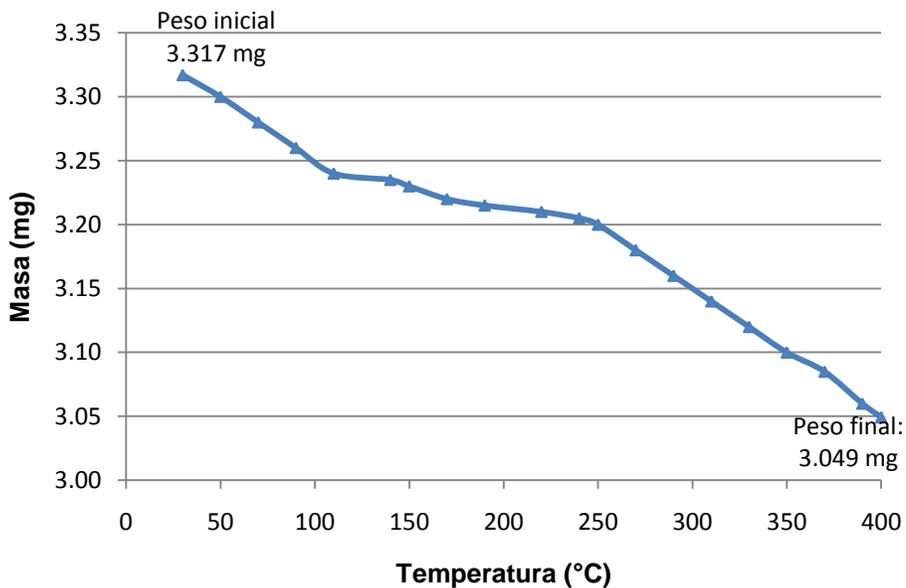


Figura 15. Termograma para STEA-0.1ET, análisis termogravimétrico

En el caso de STEA-0.1ET la prueba de TGA se inició con una masa de 3.317 mg la cual presentó dos pérdidas que se especifican en la Tabla 13 y que se pueden notar como inflexiones en la curva de la figura 15 la pérdida total de masa fue de alrededor del 8%. Se le asignó una temperatura máxima de operación de 200°C debido a que esta se encuentra en una meseta a la que prosigue la segunda y mayor pérdida de masa.

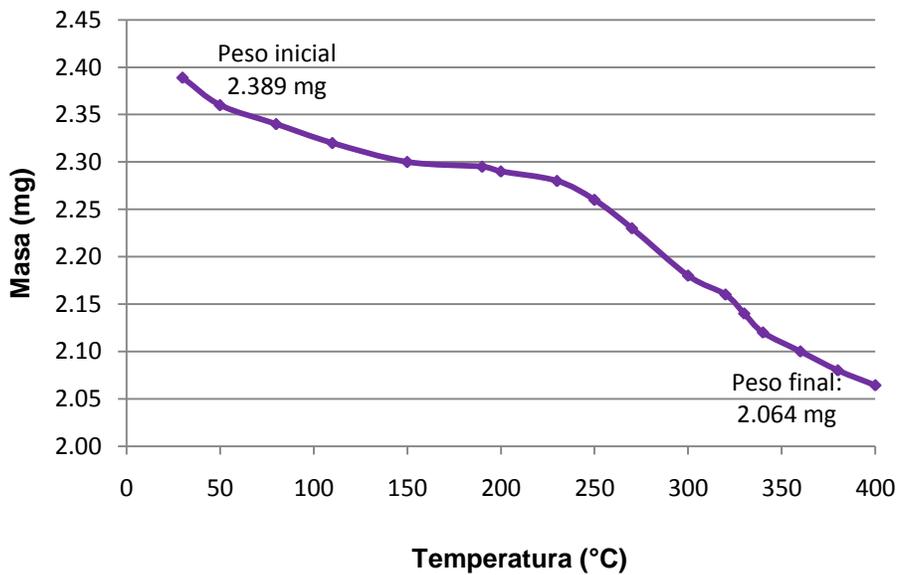


Figura 16. Termograma para STEA-0.5ET, análisis termogravimétrico

Esta figura muestra que el adsorbente presenta igual que en el caso anterior dos pérdidas de masa relacionadas a las inflexiones de la curva que se muestra a partir del TGA, en este caso se tiene una pérdida total de masa de aproximadamente el 12.5%, esta pérdida es mayor que en el caso del STEA-0.1ET pero es consistente si se considera que se tiene 5 veces más carga de amina, de igual forma se le asigno una temperatura máxima de operación de 180°C correspondiente a una previa temperatura previa a la segunda pérdida de masa.

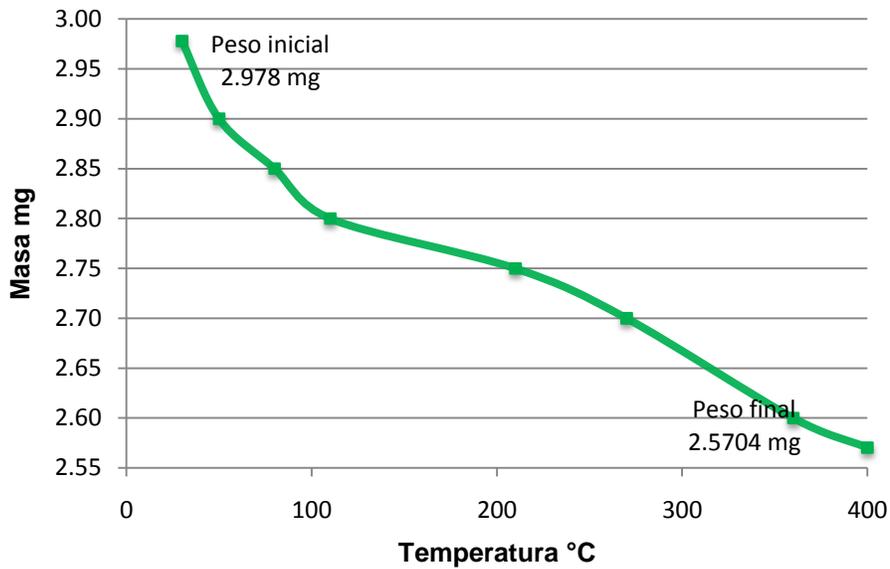


Figura 17. Termograma para STEA-0.1W, análisis termogravimétrico

El STEA-0.1W inició la prueba de TGA con una masa de 2.978 mg, presentó dos pérdidas especificadas, en la Tabla 13 que se relacionan a las 2 inflexiones en la curva de la figura 17; la pérdida total de masa fue de alrededor del 12.5%. Se le asignó una temperatura máxima de operación de 190°C que es una temperatura anterior a la segunda pérdida de masa.

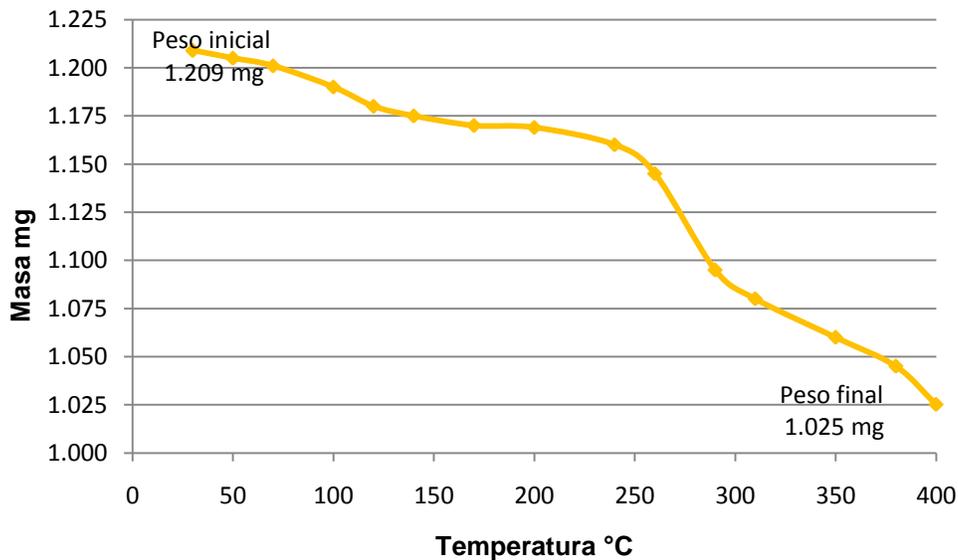


Figura 18. Termograma para STEA-0.5W, análisis termogravimétrico

La figura 18 muestra que para el STEA-0.5W se tienen de igual manera que en los 3 casos anteriores 2 pérdidas de masa, en este caso la pérdida total es la mayor de todas y se aproxima a un 16%, se le asigno una temperatura máxima de operación de 200°C y de manera análoga se relaciona la mayor pérdida de masa debido a que se tiene mayor cantidad de amina impregnada.

Los gráficos de los análisis completos se muestran en el Anexo 4 en éstos se pueden observar además las respuestas del análisis diferencial, que permite asignar las pérdidas de masa en intervalos de temperatura exactos.

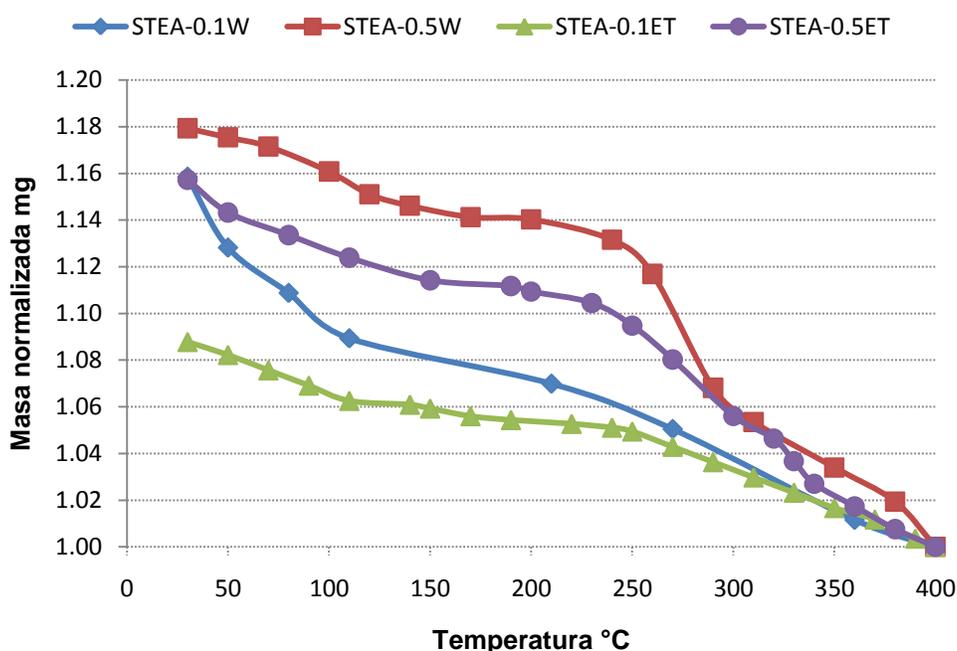


Gráfico 11. Termogramas Normalizados

Al realizar un gráfico normalizando las masas de cada material adsorbente, se determinó que estos materiales son estables y no pierden sus características morfológicas hasta un límite de 200 °C. Las pérdidas de masa determinadas se atribuyen principalmente a la pérdida de agua superficial, y una pérdida más atribuida a la pérdida de la trietanolamina; la pérdida total de masa se encuentra entre un 8 a 16% aproximado para los dos tipos de

soporte lo que nos indica que el material tiene suficiente estabilidad térmica como para ser utilizado a temperaturas inferiores a los 200°C.

Finalmente con las pruebas de caracterización, se observó que el material sintetizado cumplió con las características texturales que se buscaban de acuerdo a la forma de los poros, su volumen y tamaño; una estructura hexagonal y ordenada como la reportada en los diversos documentos de referencia. Considerando las pruebas de estabilidad térmica, se pudo observar que el material impregnado tiene la capacidad de ser utilizado entre los 150 y 200°C y en caso de que sólo se trate del SBA-15 se puede llevar hasta una temperatura de 400°C sin que sufra un cambio importante en su estructura.

3.2 Pruebas de adsorción de SO₂ y CO₂

Al iniciar las pruebas de adsorción, se pudo observar que los materiales con menor carga de amina STEA-0.1ET y STEA-0.1W tenían una capacidad adsorción superior al 96% por lo que se decidió ya no utilizar aquellos que se impregnaron con 1mL de trietanolamina por g de soporte SBA-15. STEA-1.0ET y STEA-1.0W, considerando que las remociones no incrementarían significativamente por lo tanto se realizaron 6 experimentos totales.

Las pruebas de adsorción realizadas consistieron en pasar una corriente con un flujo constante de 80 cm³/min a través del reactor el cual se empacó con una pastilla de 0.5 g del material adsorbente. Se llevó a cabo a presión constante de 56 psi, y a temperatura ambiente, que osciló entre los 26 y 30°C; la prueba se dejó correr por 6 horas; considerando el volumen del reactor (50.1cm³) esto da un tiempo de residencia de 1.59 min, el por ciento de remoción se pudo cuantificar analizando la corriente de salida del reactor por cromatografía de gases/masas. Los resultados obtenidos para las pruebas realizadas con el material adsorbente lavado con agua se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14 Resultados de la prueba de adsorción para el STEA-0.1W

STEA-0.1W	P=56 psi		T=26.8-30.1 °C		Remoción [%]	
	Área corregida CO ₂	Área corregida SO ₂	Concentración CO ₂ Mol/L	Concentración SO ₂ Mol/L	CO ₂	SO ₂
1	3050727	688229	1.02E-04	8.21E-06	98,87	99,90
2	8677455	3064400	2.91E-04	3.66E-05	96,80	99,58
3	8046396	2979172	2.69E-04	3.56E-05	97,03	99,59
4	7654853	2690337	2.56E-04	3.21E-05	97,18	99,63
5	6023048	2058751	2.02E-04	2.46E-05	97,78	99,72
6	5029539	1727785	1.68E-04	2.06E-05	98,14	99,76

Con los resultados obtenidos se puede ver que en el caso del CO₂ se tiene una remoción entre 98.87-98.14% en el transcurso de las 6 horas de adsorción, la disminución en el % de remoción no es significativa por lo que se puede considerar constante; con respecto a la remoción de SO₂ se tiene un 99.9% de captura lo que indica que la remoción del CO₂ y SO₂ se lleva a cabo de manera simultánea.

Para el caso del material STEA-0.5W los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15 Resultados de la prueba de adsorción para el STEA-0.5W

STEA-0.5W	P=56 psi		T=26.3-30.0 °C		Remoción [%]	
Tiempo (H)	Área corregida CO₂	Área corregida SO₂	Concentración CO₂ Mol/L	Concentración SO₂ Mol/L	CO₂	SO₂
1	21530460	9267963	7.21E-04	1.11E-04	92,06	98,72
2	23023037	15281877	7.71E-04	1.82E-04	91,50	97,89
3	174376	44216	5.84E-06	5.28E-07	99,94	99,99
4	198394	14415	6.64E-06	1.72E-07	99,93	100,00
5	191325	12546	6.41E-06	1.50E-07	99,93	100,00
6	299577	5174	1.00E-05	6.17E-08	99,89	100,00

Para este material los resultados indican que con respecto al CO₂ se tiene una remoción entre 92.06-99.89% en el transcurso de las 6 horas de adsorción, en este caso se aprecia una tendencia diferente al caso anterior puesto que el primer valor de remoción es considerablemente menor al último; con respecto a la remoción de SO₂ se tiene un 100% de captura, aunque se aprecia la misma tendencia ya que los primeros valores de remoción son menores que los últimos, sin embargo se tiene la misma tendencia en ambos gases lo que indica que la remoción del CO₂ y SO₂ se lleva a cabo de manera simultánea.

Una vez analizados los materiales impregnados y lavados con agua, se prosiguió con los materiales lavados con etanol, los resultados se muestran en las Tablas 16 y 17.

Tabla 16 Resultados de la prueba de adsorción para el STEA-0.1ET

STEA-0.1ET	P=56 psi		T=26.3-30.0 °C		Remoción [%]	
Tiempo (H)	Área corregida CO ₂	Área corregida SO ₂	Concentración CO ₂ Mol/L	Concentración SO ₂ Mol/L	CO ₂	SO ₂
1	53375	5566	1.79E-06	6.64E-08	99,98	100,00
2	107115	0	3.59E-06	0	99,96	100,00
3	144575	0	4.84E-06	0	99,95	100,00
4	168141	0	5.63E-06	0	99,94	100,00
5	195391	0	6.54E-06	0	99,93	100,00
6	208393	0	6.98E-06	0	99,92	100,00

Para material STEA-0.1ET los resultados indican que con respecto al CO₂ se tiene una remoción entre 99.98-99.92% en el transcurso de las 6 horas de adsorción, de igual forma que en el caso del STEA0.1W la disminución en el % de remoción no es significativa por lo que se considera constante; con respecto a la remoción de SO₂ se tiene un 100% de captura constate, de igual forma la remoción del CO₂ y SO₂ es simultánea.

Tabla 17 Resultados de la prueba de adsorción para el STEA-0.5ET

STEA-0.5ET	P=56 psi		T=26.3-30.0 °C		Remoción [%]	
Tiempo (H)	Área corregida CO ₂	Área corregida SO ₂	Concentración CO ₂ Mol/L	Concentración SO ₂ Mol/L	CO ₂	SO ₂
1	55523	27059	1.86E-06	3.23E-07	99,98	100,00
2	92705	27755	3.10E-06	3.31E-07	99,97	100,00
3	137561	12320	4.61E-06	1.47E-07	99,95	100,00
4	160103	0	5.36E-06	0	99,94	100,00
5	185253	0	6.20E-06	0	99,93	100,00
6	146316	4520	4.90E-06	5.39E-08	99,95	100,00

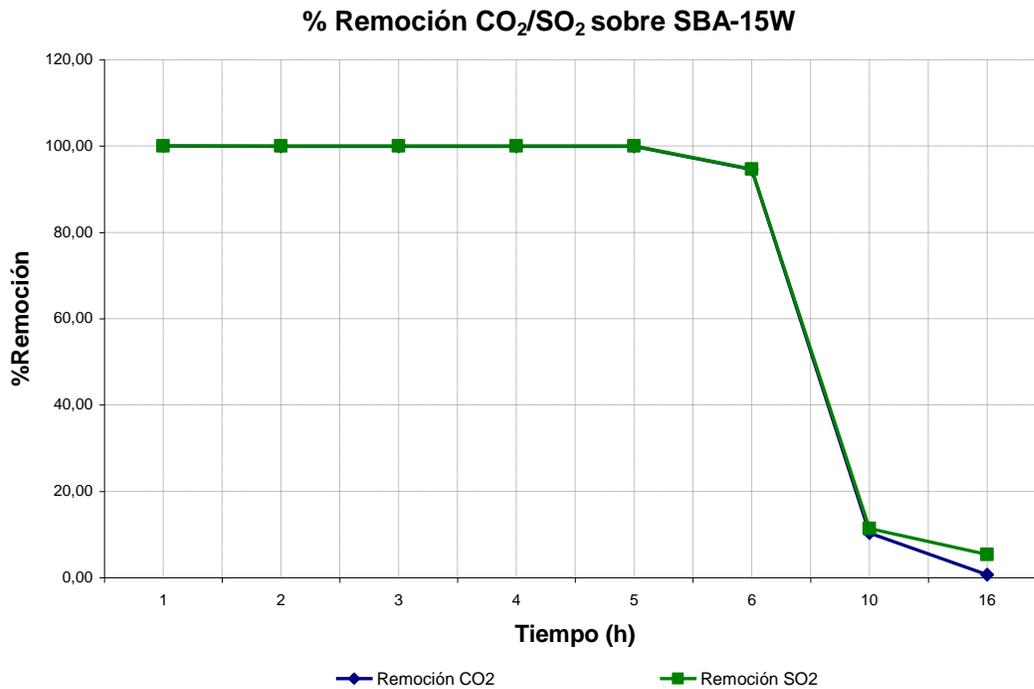
En el caso del material STEA-0.5ET los resultados indican que con respecto al CO₂ se tiene una remoción entre 99.98-99.95% en el transcurso de las 6 horas de adsorción, de igual forma que en el caso del STEA-0.1ET la disminución en el % de remoción no es significativa por lo que se considera constante; con respecto a la remoción de SO₂ se tiene un 100% de captura constate, de igual forma la remoción del CO₂ y SO₂ es simultánea.

El porcentaje de remoción para los materiales impregnados es superior al 95%, sin embargo los que presentan un mejor índice de remoción son los materiales STEA-0.1ET y STEA-0.5ET, siendo prácticamente del 100% para los dos gases a lo largo de las 6 horas en las que se llevo a cabo la prueba de adsorción, si comparamos además el comportamiento de los materiales lavados con agua y los lavados con etanol, se puede diferenciar que en el caso de los que se lavaron con etanol presentan un comportamiento similar en el que el porcentaje de remoción permanece prácticamente constante; para el caso de los materiales lavados con agua se puede ver que primero la remoción comienza en un valor menor y que después de la tercer hora de experimentación este se incrementa hasta un punto en el que puede considerarse constante.

En el caso de los materiales SBA-15ET y SBA-15W, las pruebas de adsorción realizadas no presentaron picos cuantificables en las primeras 3 y 4 horas de experimentación respectivamente, por lo que se asume que se removió el 100% de los gases ácidos SO₂ y CO₂, así que se decidió realizar una prueba de mayor tiempo solo con el SBA-15W, dado que éste presentó más tiempo para reducir su capacidad de adsorción. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18 Resultados de la prueba de adsorción para el SBA-15W

SBA-15W	P=56 psi		T=27.3-30.1 °C		Remoción [%]	
	Área corregida CO ₂	Área corregida SO ₂	Concentración CO ₂ Mol/L	Concentración SO ₂ Mol/L	CO ₂	SO ₂
1	39157	0	1,44E-07	0,00E+00	99,99	100,00
2	61958	3930	2,28E-07	5,44E-09	99,98	100,00
3	88389	0	3,26E-07	0,00E+00	99,97	100,00
4	101584	0	3,75E-07	0,00E+00	99,96	100,00
5	108653	0	4,01E-07	0,00E+00	99,96	100,00
6	14670055	7592005	5,41E-05	1,05E-05	94,59	94,72
10	243170101	127588422	8,97E-04	1,76E-04	10,27	11,33
16	269139380	136188670	9,92E-04	1,88E-04	0,69	5,35



Gráfica 13. Remoción de CO₂ /SO₂ sobre SBA-15W

En el caso del material SBA-15W, se realizó la prueba de adsorción en 16 horas. Se tomó muestra las primeras 6 horas, para verificar si el comportamiento permanecía constante generando un porcentaje de remoción mayor al 90%; se tomó una muestra a las 10 horas en la que se verificó que la capacidad de adsorción había disminuido prácticamente 10 veces; finalmente al paso de las 16 horas de corrida se observó que el material había llegado al máximo de su capacidad de adsorción.

Se decidió llevar este material a una prueba de microscopia después de la prueba de adsorción para verificar si no se había modificado la estructura, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 19.



Figura 19. Fotomicrografía para SBA-15W después de 2 ciclos de adsorción.

Con estos resultados en términos generales se puede decir que el material SBA-15W sin estar impregnado tiene la capacidad de adsorber los gases ácidos (CO_2/SO_2) en igual proporción que los materiales impregnados con TEA, además de que su estructura no se ve modificada cuando se han realizado 2 ciclos de adsorción.

Finalmente al hacer un análisis integral del costo-beneficio ambiental de este material adsorbente se observa que:

- Con 0.5 g de SBA-15W utilizando dos ciclos de adsorción de 6 horas se removieron aproximadamente 5670 cm^3 de CO_2 y 1152 cm^3 de SO_2 . Totalizando un aproximado de 6822 cm^3 de contaminante.
- Tomando un balance general, para sintetizar 1 g de material se generan 224.7 mL ($\approx \text{cm}^3$) de agua residual con las siguientes características:
 - Temperatura: ambiente.
 - pH: 2-3
 - Contenido de surfactante que no reacciona Pluronic P123
- Se capturan 13644 cm^3 de gases contaminantes después de dos ciclos de adsorción.

CONCLUSIONES

Con base a los resultados obtenidos se puede concluir que:

- La síntesis del material SBA-15 mostró mejores resultados cuando es lavado con agua destilada.
- El SBA-15W o SBA-15ET presentó características de área específica y mesoporosidad favorables en la adsorción de gases ácidos.
- Los materiales impregnados con trietanolamina, tienen una capacidad de adsorción similar entre ellos, sin importar la carga y el tipo de soporte utilizado, mostrando un porcentaje de remoción superior al 95% para los dos gases estudiados CO₂ y SO₂. En una prueba controlada de adsorción, cuyas condiciones fueron temperatura entre 27 y 31°C, presión constante de 56 psi, flujo de la corriente gaseosa 80 cm³/min.
- Utilizar el principio PSA, hace que la adsorción sea reversible; y el adsorbente pueda regenerarse.
- El mejor material adsorbente para tratar una corriente gaseosa de una mezcla CO₂/SO₂, a temperatura ambiente (26-30°C) y una presión de 56 psi es el SBA-15W, porque adsorbe la mayor carga de gases ácidos y los residuos que se generan por su síntesis son menores que los que se generan con los materiales SBA15-ET.

BIBLIOGRAFÍA

Beck J.S; Vartuli J.C. *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates.* J. Am. Chem.Soc. 1992, Vol. 114, p. 10834.

Brunauer S, Deming L.S, Deming W.E, y Teller E; J. Amer. Chem. Soc.1940, Vol. 62, p. 1723.

Chue K.T; Kim J. N; Yoo Y. J; and Cho S. H; *Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO₂ Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption.* Ind. Eng. Chem. 1995, Res. Vol 34, p. 591-598.

Franchi R.; Harlick P.J.E; Sayari A.. *Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silica Development of a High-Capacity, Water-Tolerant Adsorbent for CO₂.* Ind. Eng. Chem. 2005 Res., Vol. 44, p. 8007.

García G. Sergio Adrián, *Oxidación de Soluciones de Aminas Gastadas Provenientes de un Proceso de Endulzamiento de gas en una Refinería.* XXXI CONGRESO INTERAMERICANO AIDIS 2008.

Haber J; Block J. H; Delmon B; *Manual for methods and procedures form catalyst characterization.* Pure and Appl. Chem., 1995, Vol.67, No 8/9 p. 1257-1306

Hiyoshi N; Yogo Katsunori y Yashima Tatsuaki;. *Adsorption of Carbon Dioxide on Amine Modified SBA-15 in the Presence of Water Vapor* Chem. Lett. 2004, Vol. 33, p. 510

Kresge C. T; Leonowicz M.E; Roth W. J; Vartuli J.C; Beck J.S. *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism.* Nature, 1992; vol. 359, p. 710.

Huang H.P., Shi Y, Li W., Chang S.G. *Energy Fuels*, 2001, Vol 15, p. 263-268

Huo, Q.; Margolese, D.I.; Cielsa, U.; Feng, P.; Gier, T.E.; Sieger, P.; Leon, R; Petroff, P. M.; Schüth, F.; Stucky, G.D. Nature, 1994, Vol. 368, p. 317.

Liu X, Zhou Li, Fub Xin, Yan Sun,Wei Su, Zhou Yaping. *Adsorption and regeneration study of the mesoporous adsorbent SBA-15 adapted to the capture/separation of CO₂ and CH₄.* Chem. Eng. Science. 2007, Vol. 62, p. 1101-1110.

Navarro Ordoñez N. Tesis para obtener el grado de Maestría “Desarrollo y prueba de un material adsorbente de CO₂ y SO₂ en corrientes gaseosas”. UNAM 2009.

NOM-020-SSA1-1993, Salud ambiental. Criterio para evaluar el valor límite permisible para la concentración de ozono (O₃) de la calidad del aire ambiente. Criterio para evaluar la calidad del aire.

NOM-021-SSA1-1993. Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al monóxido de carbono (CO). Valor permisible para la concentración de monóxido de carbono (CO) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población.

NOM-022-SSA1-2010. Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al bióxido de azufre (SO₂). Valor normado para la concentración de bióxido de azufre (SO₂) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población

NOM-023-SSA1-1993. Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al bióxido de nitrógeno (NO₂). Valor normado para la concentración de bióxido de nitrógeno (NO₂) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población.

NOM-025-SSA1-1993 Salud ambiental. Criterios para evaluar el valor limite permisible para la concentración de material particulado. Valor limite permisible para la concentración de partículas suspendidas totales PST, partículas menores de 10 micrómetros PM₁₀ y partículas menores de 2.5 micrómetros PM_{2.5} de la calidad del aire ambiente.

NOM-026-SSA1-1993. Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al plomo (Pb). Valor normado para la concentración de plomo (Pb) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población

NOM-039-SEMARNAT-1993. Que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de bióxido y trióxido de azufre y neblinas de ácido sulfúrico, en plantas productoras de ácido sulfúrico.

NOM-046-SEMARNAT-1993. Que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de bióxido de azufre, neblinas de trióxido de azufre y ácido sulfúrico, provenientes de procesos de producción de ácido dodecibencensulfónico en fuentes fijas.

NOM-085-SEMARNAT-1994. Establece los límites máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, bióxido de azufre y óxidos de nitrógeno y los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento

indirecto por combustión, así como los niveles máximos permisibles de emisión de bióxido de azufre en los equipos de calentamiento directo por combustión; para fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones

NOM-105-SEMARNAT-1996. Niveles máximos permisibles de emisiones a la atmósfera de partículas sólidas totales y compuestos de azufre reducido total provenientes de los procesos de recuperación de químicos de las plantas de fabricación de celulosa

NOM-137-SEMARNAT-2003. Contaminación atmosférica plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos, control de emisiones de compuestos de azufre.

NOM-148-SEMARNAT-2006. Contaminación atmosférica recuperación de azufre proveniente de los procesos de refinación de petróleo.

PEMEX, Informe de Responsabilidad Social, Cambio Climático. Inventario de emisiones 2009.

Rouquerol F., *Adsorption by Powders and Porous Solids (Principles, Methodology and Applications)*, Academic Press 1999.

Ryoo R; Ko C. H., Antochshuk V., Jaroniec M., J. Phys. Chem. B, 2000, Vol 104, p. 11465.

Sing K.S.W; *Reporting physisorption data for gas/solid systems whith special reference to the determination of surface area and porosity*. Pure and Appl. Chem.,1982, Vol.54, No 11 p. 2210-2218

Skoog D. A; Holler F.J.; Crouch S.R; *Principios de análisis instrumental*, México 2008, p.894 899, sexta edición Cengage Learning.

SMA, Inventario de Emisiones 2004 ZMVM

Smith J.M. *Ingeniería de la Cinética Química*, 1991, p. 365-375, Editorial Continental, 3° Edición, sexta impresión.

Song, C. *Chem. Innovation*, 200, vol 31, p. 21-26.

Terrés Speziale AM, Méndez M; Hernández Tobías A; Martínez Miranda E. *Contaminación Atmosférica e Infección Respiratoria en la Ciudad de México*. Rev. Mex. Patol. Clin. 1996; Vol. 43, p.104-112.

Takamura Y., Narita S., Aoki J., Hironaka S., Uchida S., Sep. Purif. Technol. 2001, Vol. 24, p. 519-528.

Vázquez G; Echeverría O. *Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas*. 2000, p. 20-30, Fondo de Cultura Económica. UNAM. 1° edición.

Yong Z., Mata V.G., Rodriguez A.E., *Adsorption* 2001, Vol. 7, p. 41-50.

Zhao D, Feng Jianglin, Qisheng Huo, Nicholas Melosh, Glenn H. Fredrickson, Bradley F. Chmelka, Galen D. Stucky,. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science*. 1998, Vol 259, p. 548.

Zheng D. N; Tran B. J; Busche G. E; Addleman R. S; Zemanian T. S; and Aardahl C. L., *Ethylenediamine-Modified SBA-15 as Regenerable CO₂ Sorbent*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, vol.44, p. 3099-3105.

Zheng Y. Wu, Jiang Qi, Meng Wang Yi, Ji Wang Hong, Bing Sun Lin, Ying Shi Li, Jia Hui Xu, Ying Wang, Yuan Chun, and Jian Hua Zhu. Generating Superbasic Sites on Mesoporous Silica SBA-15 *Chem. Matter.* 2006, Vol. 18 p. 4600

Recursos Electrónicos.

Universidad Autónoma Metropolitana (México) [en línea]; Laboratorio de Nanotecnología, Materiales ordenados, óxidos mesoporosos ordenados; <http://www.labnano.org.mx/esp/materiales_ordenados.htm>

Universidad de Málaga (España) [en línea]; Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI), Análisis Químico y Caracterización de Materiales, Difracción de Rx, <<http://www.scai.uma.es/servicios/aqcm/drx/drx.html>>

ANEXOS

1. CÁLCULOS Y PROPORCIONES EXPERIMENTALES

Para sintetizar el soporte SBA-15 se utilizaron 10g de Pluronic P123, 75g de agua (H₂O) destilada, la mezcla se disolvió con 140mL de ácido clorhídrico (HCl) 4M después se agregaron 23.2mL de tetraetilortosilicato (TEOS) utilizando la relación:

$$0.2L \times \frac{4 \text{ mol}}{L} \times \frac{36.45 \text{ g HCl}}{\text{mol HCl}} \times \frac{100 \text{ g de solución}}{37 \text{ g de HCl}} \times \frac{1.185 \text{ ml de HCl}}{\text{g de solución}} = 93.7 \text{ mL de HCl}$$

Se sabe por datos bibliográficos que el requerimiento de tetraetilortosilicato para los 10g de Pluronic es de 21.2g; así que por la fase en la que se encuentra el reactivo se utilizó su densidad y pureza para tener el dato en mililitros.

$$21.2 \text{ g} \times \frac{100 \text{ g de solución}}{98 \text{ g TEOS}} \times \frac{\text{mL}}{0.933 \text{ g}} = 23.186 \text{ mL de solución}$$

En el caso de la impregnación con Trietanolamina (TEA), se decidió agregar cierta cantidad de cm³ por cada gramo de soporte SBA-15, esto considerando un estudio previo. Así tal y como se mencionó en la metodología se agregaron en relaciones que se muestran en la tabla A-1; en este caso dado que 1mL equivale a 1cm³ se utiliza la densidad para agregar la TEA considerando su peso, esto para facilitar su manejo debido a su viscosidad.

Así por ejemplo:

$$1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL}$$
$$0.1 \text{ mL de TEA} \times \frac{1.1190 \text{ g de TEA}}{\text{mL de TEA}} = 0.1190 \text{ g}$$

En todos los casos como se impregnaron solo 0.5g entonces la cantidad de TEA, es un medio de la relación señalada.

Tabla A-1 relaciones másicas para la impregnación de la trietanolamina.

0.1 cm ³ /gSiO ₂ (lavado con agua)	0.5 g de SBA-15W + 0.0595 g de TEA
0.5 cm ³ /gSiO ₂ (lavado con agua)	0.5g de SBA-15W + 0.2975 g de TEA
0.1 cm ³ /gSiO ₂ (lavado con etanol)	0.5 g de SBA-15ET + 0.0595g de TEA
0.5 cm ³ /gSiO ₂ (lavado con etanol)	0.5g de SBA-15ET + 0.2975 g de TEA

2. DETERMINACIÓN DEL FACTOR DE RESPUESTA DE CO₂ Y SO₂ POR CG-MS.

Considerando la composición de la mezcla gaseosa, se decidió optar por el método de patrón externo el cuál reporta cantidades absolutas de material por cada componente calibrado. Este cálculo requiere inyección reproducible, es decir cantidad de muestra inyectada constante, lo que lo hace uno de los métodos mas adecuados para gases.

La concentración de los componentes en la muestra, puede determinarse por el método de calibración por normalización con factor de respuesta, en este caso se considera que el resultado es correcto cuando no existen picos de interferencia en el cromatograma, permitiendo normalizar las áreas de los picos de interés y calcular su concentración.

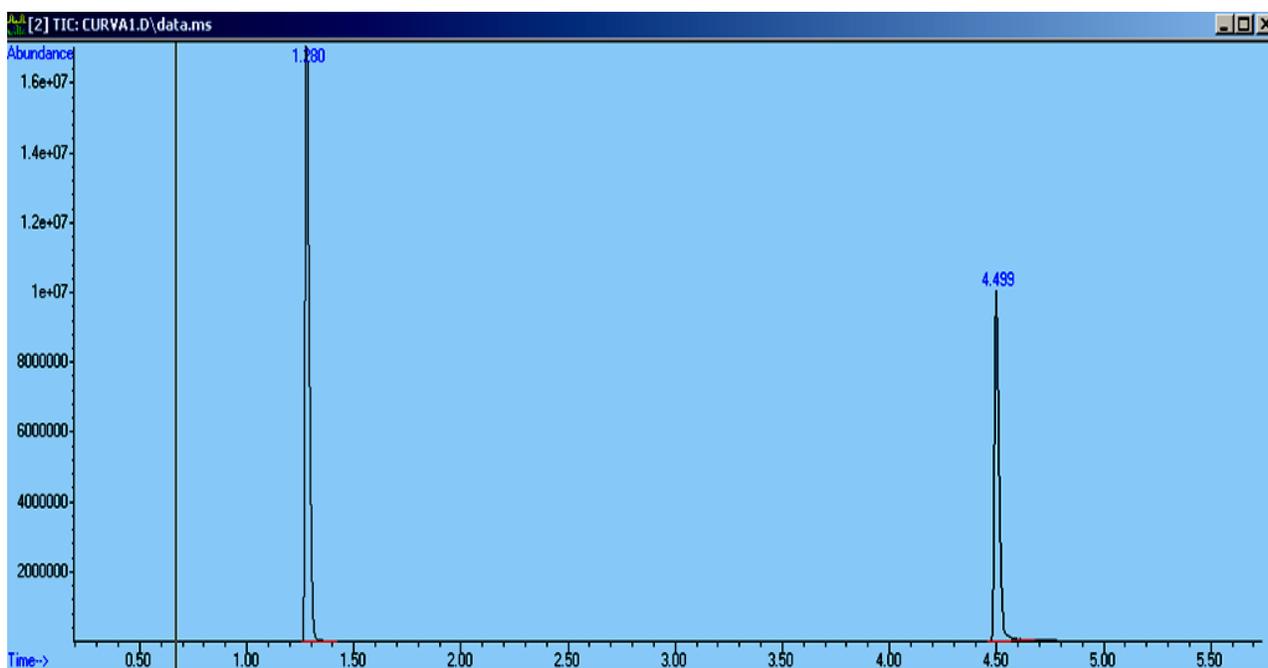


Figura A-2.1 Cromatograma para la mezcla CO₂/SO₂

Los picos encontrados se identificaron por medio de la biblioteca NIST en donde se da la identificación por medio de los fragmentogramas, una vez encontrados se despliega el detalle del tipo de compuesto del que se trata.

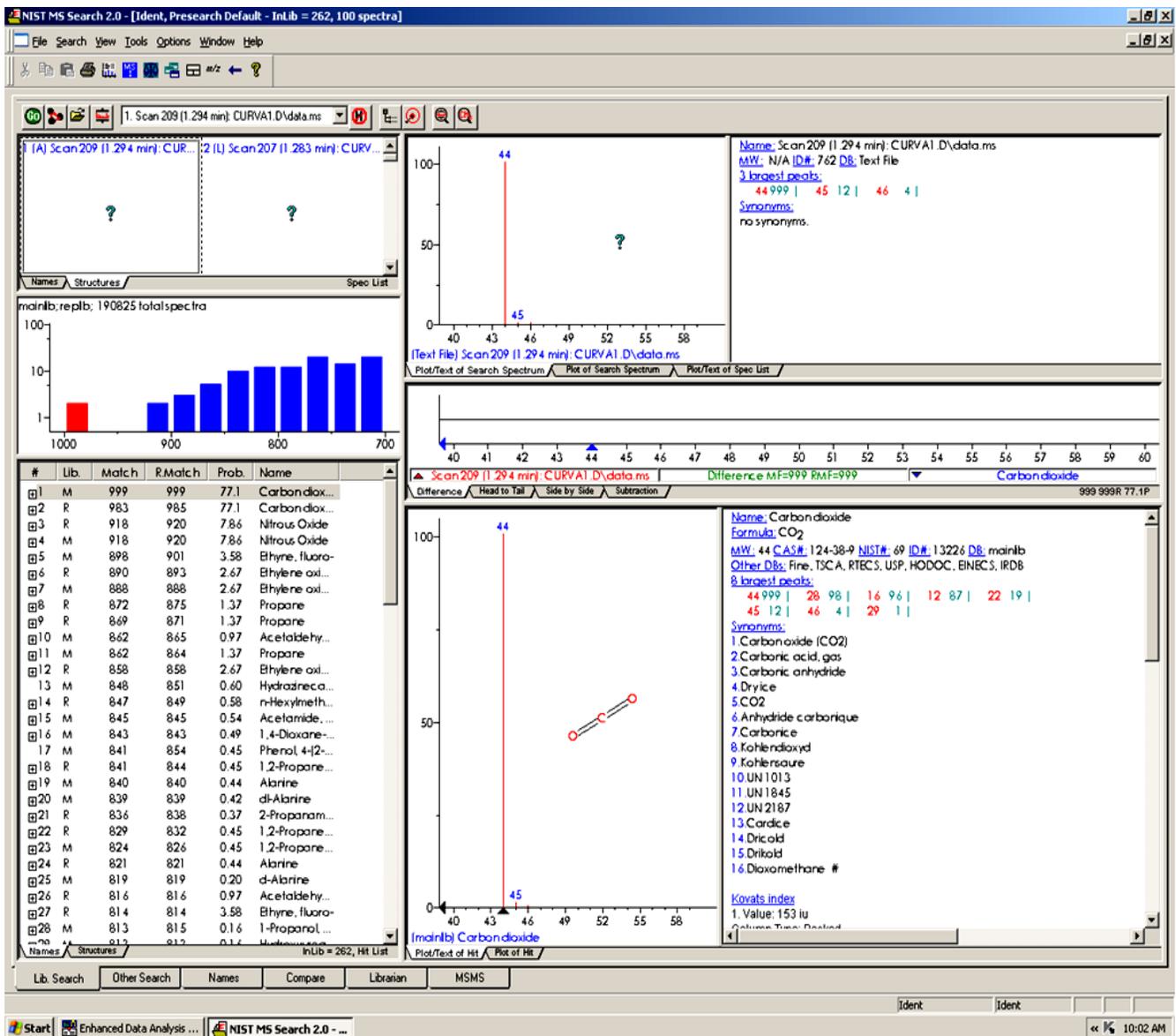


Figura A-2.2 Fragmentograma de identificación CO₂

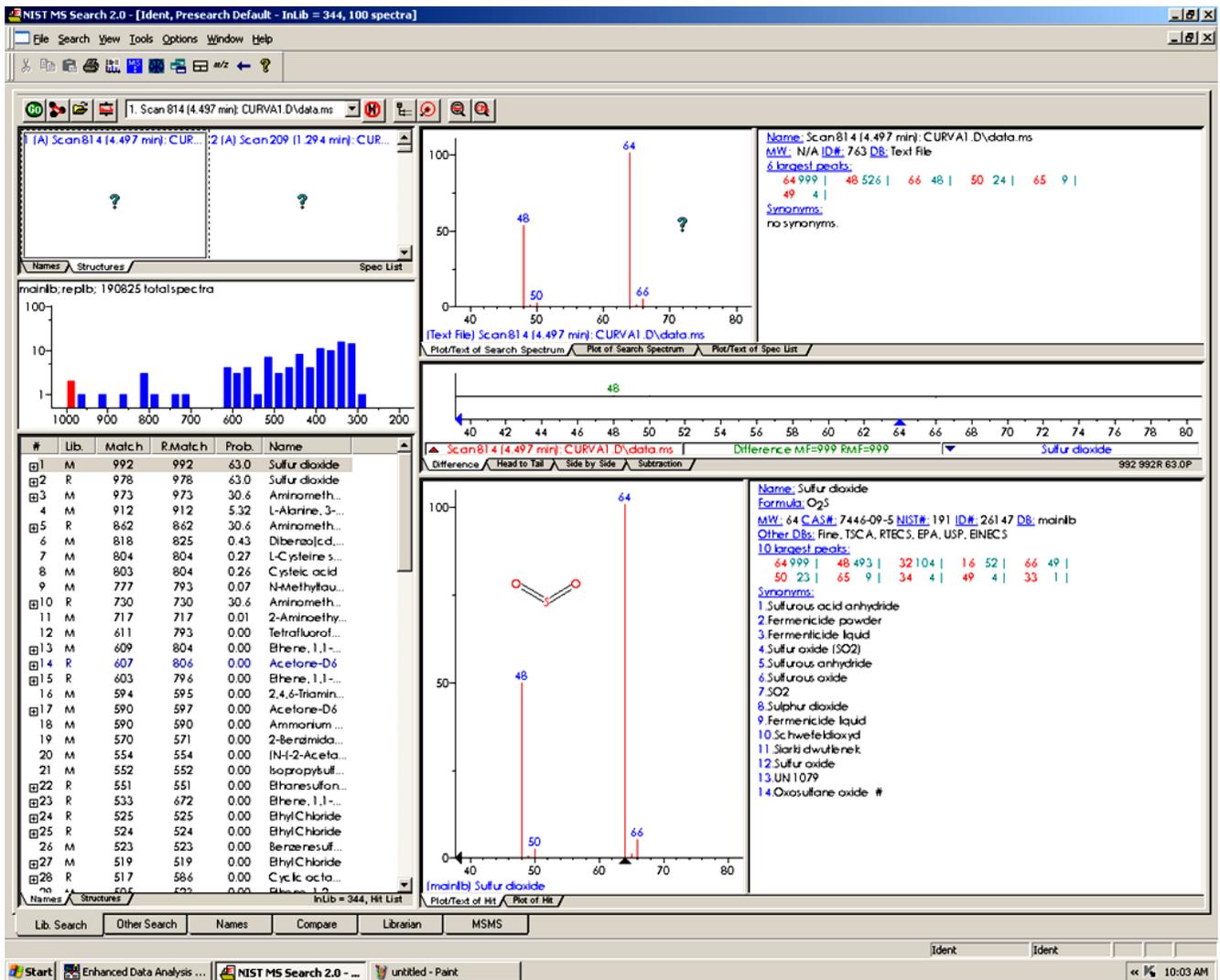


Figura A-2.3 Fragmentograma de identificación SO₂

Una vez comprobado que las señales corresponden a los compuestos de interés y que no existen interferencias. Se prosiguió con la integración de los picos identificados para CO₂ y SO₂, de los que se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura A-2.4 y que fueron útiles para poder calcular los factores de respuesta que se muestran en la Tabla A-2.

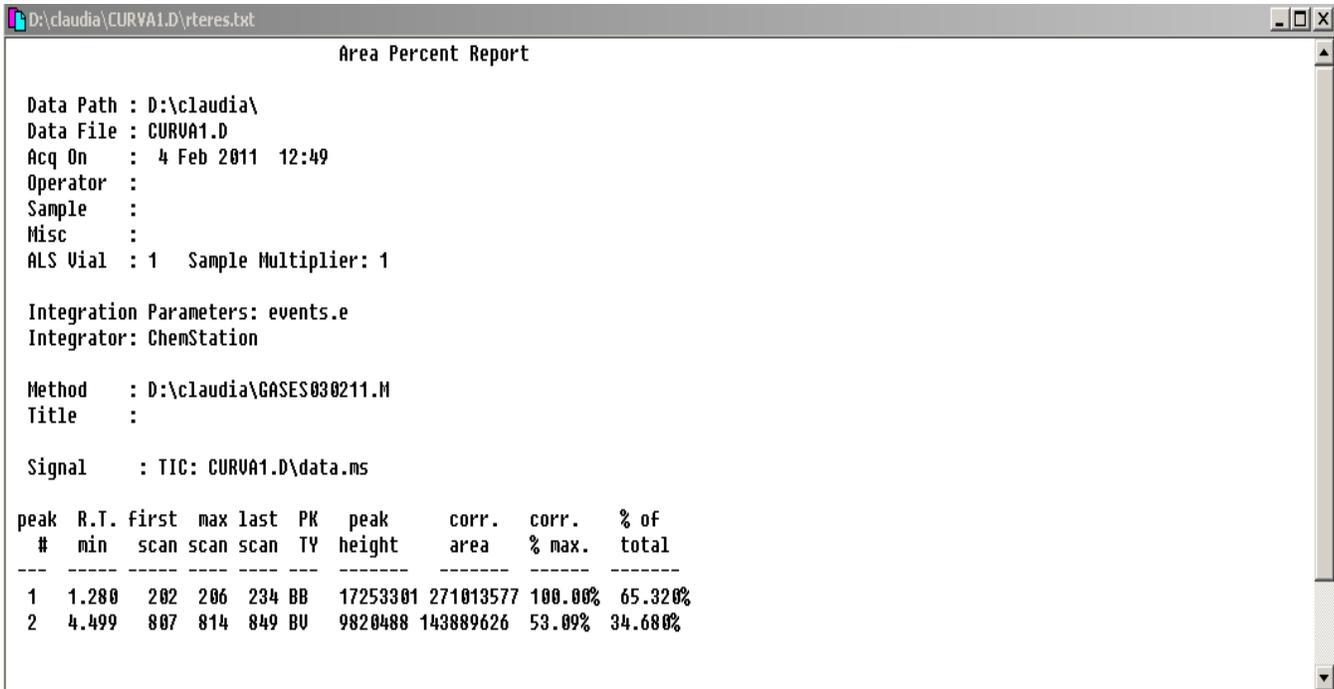


Figura A-2.4 Reporte de porcentaje de área para CO₂/SO₂

Tabla A-2 Factores de respuesta para CO₂/SO₂

Componente	PM	Concentración. %vol-molar	Área del pico	Factor de Respuesta Kfi (%Vol-mol/unidad de área)
CO ₂	44	9.9941	271013577	2.71E+07
SO ₂	64	1.99	143889626	7.23E+07

Una vez obtenido el valor del factor de respuesta los cálculos para la concentración de salida de los gases se realizan de la siguiente manera

$$C_{ci} = \frac{Area_i}{K_{fi}} \times vol. \text{inyectado} \dots \dots \dots (A2.1)$$

Donde:

- C_{ci}* = concentración componente *i*
- Area_i* = Área del componente *i*
- K_{fi}* = factor de respuesta para el componente *i*

Para calcular el % de remoción se calcularon las concentraciones de salida (C_f) tanto de CO_2 como de SO_2 utilizando la ecuación (A2.1), dado que se conoce la concentración de entrada (C_i) entonces se aplican las siguientes ecuaciones.

$$\% \text{ remoción } CO_2 = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \dots \dots \dots (A2.2)$$

$$\% \text{ remoción } SO_2 = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \dots \dots \dots (A2.3)$$

3. FUNCIONAMIENTO MICROREACTOR HP-150 de ISRI

Para llevar a cabo las pruebas de adsorción se utilizó un microreactor de la marca ISRI, modelo HP-150, sus componentes físicos se muestran en la figura A-3.1.

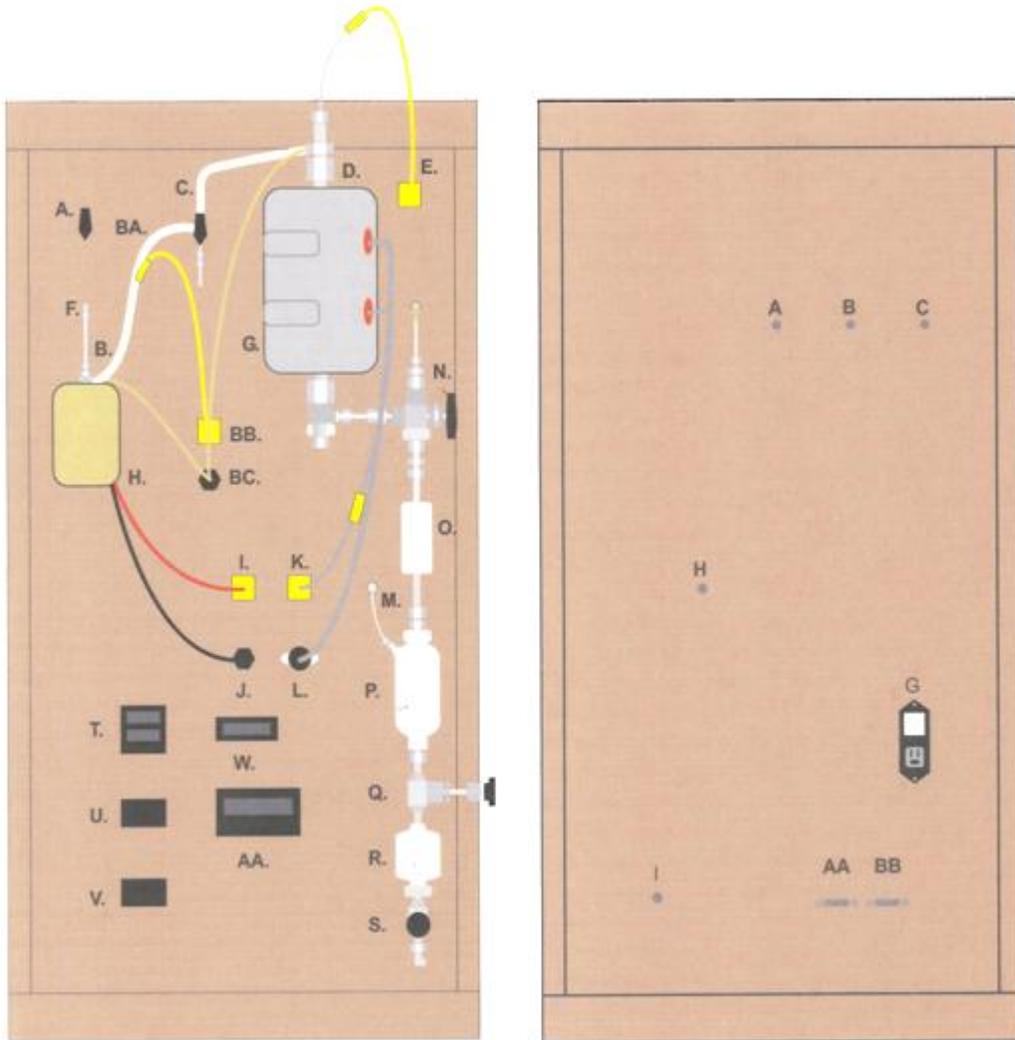


Figura A-3.1 Reactor HP-150 vista delantera y trasera.

Identificación de elementos ubicados en el panel delantero:

- A: Válvula bypass del saturador
- B: Salida del saturador
- C: Válvula bypass del reactor
- D: Termopar del reactor

E: Entrada del termopar del reactor
F: Entrada del saturador
G: Calentador del reactor
H: Saturador con chaqueta de calentamiento
I: Termopar de la chaqueta de calentamiento del saturador
J: Conexión de alimentación de la chaqueta de calentamiento del saturador
K: Conexión del termopar del calentador del reactor
L: Conexión de alimentación del calentamiento del reactor
M: Salida del gas del saturador
N: Válvula bypass y de salida del condensador
O: Condensador
P: Separador
Q: Válvula del separador para la fase líquida
R: Tanque colector de líquidos
S: Válvula dosificadora del líquido colectado
T: Controlador de temperatura del calentamiento del reactor
U: Controlador de temperatura de la cinta de calentamiento
V: Controlador de temperatura de la chaqueta de calentamiento del saturador
W: Indicador de temperatura del reactor
AA: Indicador de la presión del sistema
BA: Cinta de calentamiento
BB: Termopar de la cinta de calentamiento
BC: Conexión de alimentación para la cinta de calentamiento.

Identificación de elementos ubicados en el panel trasero:

A: Gas 1
B: Gas 2
C: Gas 3
AA: Interface Cable A
BB: Interface Cable B
G: Encendido

H: Venteo

I: Salida principal del gas.

El reactor cuenta con un sistema de recolección de datos el cual también funciona para especificar las condiciones de experimentación que se llevará a cabo, el panel principal se muestra en la Figura A-3.2.

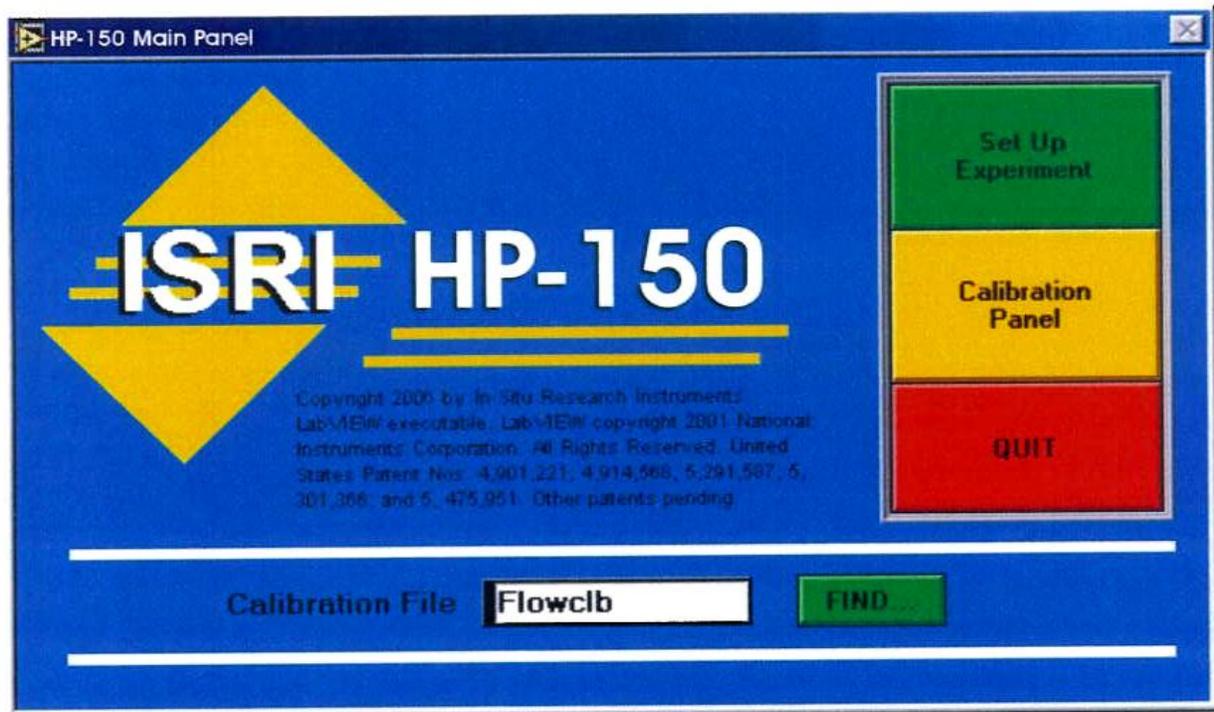


Figura A-3.2 Panel de control principal Reactor HP-150

Sobre este panel de control se debe elegir la opción Set-Up Experiment, y será en el siguiente panel Figura A-3.3 donde se especificarán flujo, tiempo de experimentación, secuencia de experimentación, presión y temperatura. La presión debe de especificarse como Pressure Set Point.

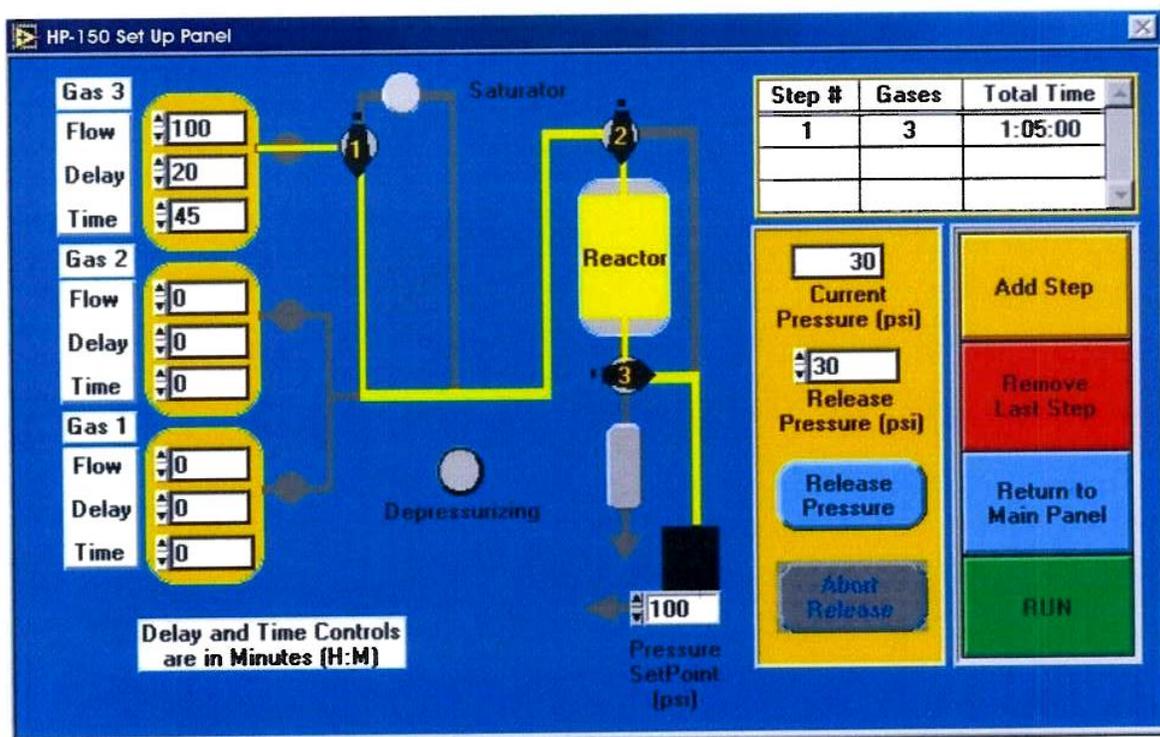


Figura. A-3.3 Panel Set Up del Reactor HP-150

La secuencia de experimentación se añade en pasos, en este caso se elige la corriente de gas sea 1, 2 o 3 o bien combinaciones de estas; también se especifica el tiempo en que la corriente pasará por el reactor y si es necesario un tiempo de retraso. Se añaden tantos pasos como el experimento requiera.

En este caso experimental la secuencia consistió:

1° paso: Flujo de gas 1 (Nitrógeno) $100 \text{ cm}^3/\text{min}$; durante 20 minutos con lo que se alcanza la presión del set point a 56 psi.

2° paso: Flujo de gas 3 (Mezcla CO_2/SO_2) $80 \text{ cm}^3/\text{min}$ durante 60 minutos. Este paso se repitió 9 veces para dar el tiempo a la adsorción.

3° paso: Flujo de gas 1 (Nitrógeno) $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ durante 20 minutos, una vez que se esté en este paso es necesario disminuir en el Set Point la presión para favorecer la desorción de los gases.

Una vez que se tienen estos pasos añadidos se puede dar en la opción RUN, para iniciar el experimento.

Cuando el experimento haya finalizado se debe elegir la opción RETURN TO MAIN PANEL, para salir de la aplicación con la opción QUIT. Finalmente se deben de cerrar los gases y apagar el reactor.

4. TERMOGRAMAS DE LOS MATERIALES SBA-15 IMPREGNADOS

En el caso de los materiales impregnados se utilizó no sólo la técnica de TGA si no también la técnica de análisis térmico diferencial, esta última ofrece los resultados que se asocian a la diferenciación e integración de las pérdidas de masa con respecto a la temperatura, se decidió utilizar esta técnica porque se necesitaba la información para poder visualizar el cambio de masa relacionado a la pérdida de la TEA.

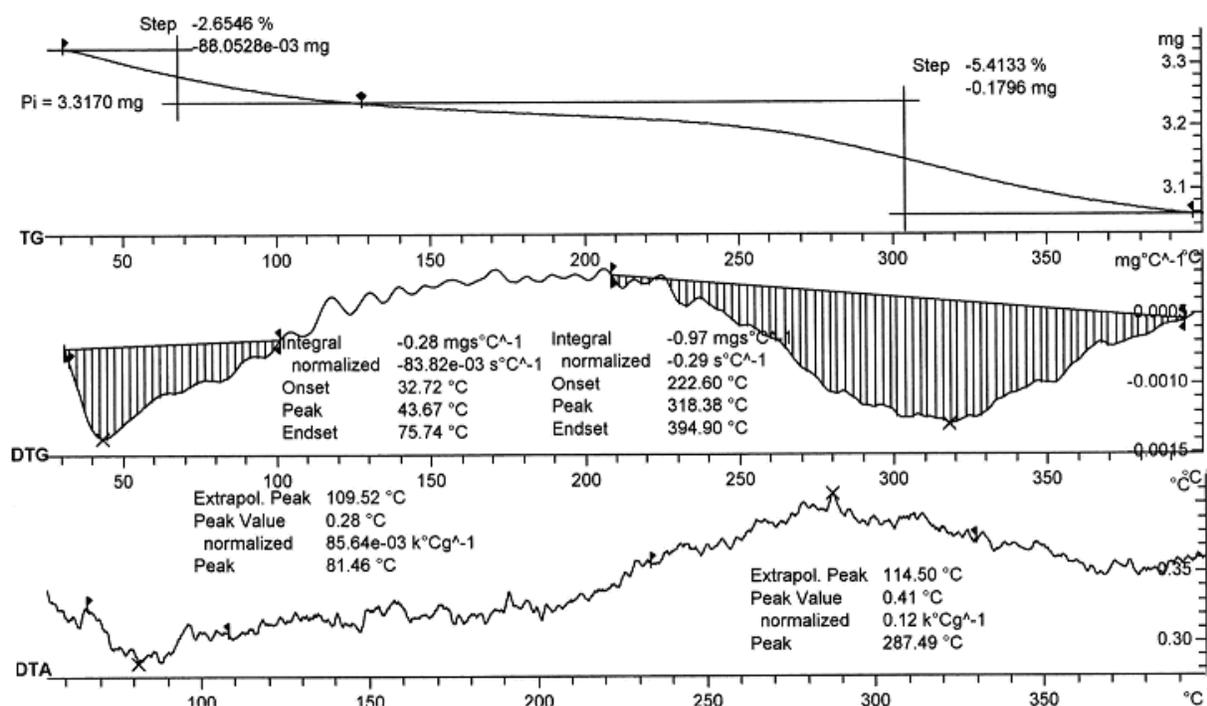


Figura A-4.1. Termograma para STEA.0.1ET,

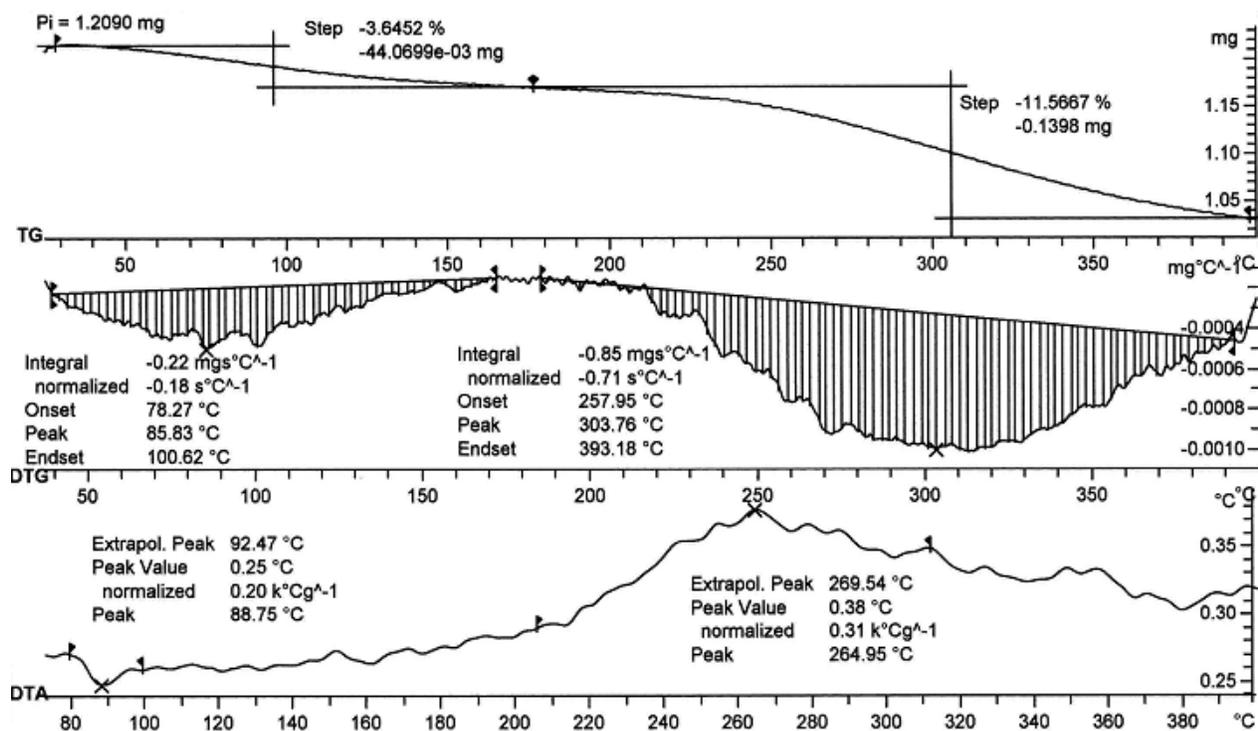


Figura A-4.4. Termograma para STEA.0.5W,