



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN DE CAPTURA DE DIOXIDO DE CARBONO
EN UN MATERIAL MESOESTRUCTURADO
IMPREGNADO CON IONES DE LITIO, SODIO Y POTASIO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICO

PRESENTA

MATEO GONZÁLEZ DE GORTARI



MÉXICO, D.F.

2013



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: ARMANDO MARIN BECERRA

VOCAL: GUSTAVO TAVIZON ALVARADO

SECRETARIO: HERIBERTO PFEIFFER PEREA

1er. SUPLENTE: JOSE MARTIN ENRIQUE CARRETO CORTES

2° SUPLENTE: CARLOS COSIO CASTAÑEDA

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE
INVESTIGACIÓN EN MATERIALES, UNAM**

ASESOR DEL TEMA:

HERIBERTO PFEIFFER PEREA

SUSTENTANTE:

MATEO GONZÁLEZ DE GORTARI

INDICE

Resumen	1
Capítulo 1: Antecedentes	4
1.1 Problemática ambiental	4
1.2 Captura de CO ₂ por medio de compuestos sólidos	7
1.2.1 Zeolitas	7
1.2.2 Carbonos activados	8
1.2.3 Adsorbentes basados en óxidos de metales	10
1.2.4 Cerámicos de Li	10
1.2.5 Hidrotalcitas	12
1.2.6 Aminas en soportes moleculares	13
1.2.7 Materiales porosos	14
1.3 El compuesto MCM-41	15
1.4 Impregnación incipiente mojada	17
1.5 Hipótesis	18
1.6 Objetivos	18
1.6.1 Objetivos generales	18
1.6.2 Objetivos específicos	18
Capítulo 2: Metodología	19
2.1 Difracción de polvos por rayos X (DRX)	19
2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	20
2.3 Análisis termogravimétrico (ATG)	22
2.4 Estudio de adsorción de N ₂ para la evaluación de área superficial, tamaño de poro y distribución de poro	23

2.5 Síntesis de los materiales realizados por impregnación incipiente	26
2.6 Caracterización de los materiales impregnados	26
2.7 Análisis termogravimétrico de los materiales impregnados	27
2.8 Análisis de Infrarrojo (FTIR)	28
Capítulo 3: Resultados	31
3.1 Difracción de polvos por Rayos X (DRX)	31
3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	37
3.3 Adsorción de N ₂ para la evaluación de área superficial, tamaño de poro y distribución de poro	39
3.4 Análisis termogravimétrico (ATG)	51
3.5 Análisis por infrarrojo (FTIR)	69
Capítulo 4: Conclusiones	72
Anexo I: Quimisorción y Fisorción	73
Bibliografía	75

Resumen

A partir de múltiples estudios en los últimos años, se ha observado un claro aumento de CO₂ en la atmósfera debido al uso de combustibles fósiles. Una gran mayoría de los científicos ha establecido que el aumento de CO₂ provoca un aumento de temperatura en la Tierra. Además han concluido, con un alto grado de probabilidad, que este aumento de temperatura tendrá consecuencias significativas que amenazarán el desarrollo continuo de las actividades humanas. Por estas razones, se han propuesto medidas para mitigar o reducir este cambio climático al limitar, eliminar o reducir las emisiones de CO₂.

Existen muchas propuestas para tal fin, incluyendo el cambiar plantas de carbón a plantas de gas natural para la generación de energía eléctrica, y la utilización de energías renovables. Sin embargo, es claro que se seguirá necesitando hacer uso de combustibles fósiles por su alto contenido energético, aún no alcanzado por las energías renovables, y el comparativamente alto costo que estas tienen. Por lo tanto, se deberá realizar una captura y almacenamiento del CO₂ que los combustibles fósiles emiten. Un beneficio adicional asociado a la captura de CO₂ es que el uso de energías renovables sólo reduce las emisiones del mismo, mientras que la captura y almacenamiento de CO₂ puede llegar a reducir la tasa de emisión e incluso generar una tasa negativa, si se implementa al mismo tiempo el uso de biocombustibles.

Dentro de los muchos métodos de captura de CO₂ que se han desarrollado e investigado, existe la captura a través de sólidos. Algunos compuestos que se han estudiado incluyen las zeolitas, los carbones activados, óxidos y cerámicos de elementos alcalinos y alcalinotérreos, las hidrotalcitas y las aminas en soportes moleculares.

Estos soportes moleculares tienen su origen en la década de 1990, cuando se empezaron a desarrollar materiales porosos, con microestructura definida, una alta área superficial y una distribución de poros conocida y predecible. Se

desarrollaron con el concepto de “canasta molecular”, donde los poros de tamaño nanométrico se pueden utilizar como sitios activos donde se captura y almacena el CO₂.

Uno de los primeros compuestos porosos desarrollado es denominado MCM-41. Es un aluminosilicato mesoestructurado, con un área superficial mayor o igual a 1000 m²/g, con una distribución de tamaño de poros regular, lo que hace que se considere un excelente candidato para la captura de CO₂, puesto que los poros pueden fungir como sitios activos para compuestos o materiales capaces de reaccionar con el CO₂, o que al reaccionar con el MCM-41, formen tales materiales. Su fórmula química es variable, del tipo (SiO₂)_x(Al₂O₃)_ynH₂O, donde la proporción de “x” y “y” depende del método de síntesis del material.

El papel de MCM-41 como soporte molecular se ha estudiado mediante la impregnación de aminas en otros grupos de investigación. Las aminas son utilizadas de manera comercial en la captura de CO₂. El poder inmovilizarlas en un soporte sólido tiene varias ventajas, como disminuir la degradación por evaporación, y evitar la corrosión en el contenedor donde se encuentra el compuesto químico, además de aumentar la capacidad de captura de CO₂. Estas aminas sufren diferentes reacciones para capturar CO₂. En el caso de las aminas primarias y secundarias forman un zwitterion para luego formar un carbamato. En cambio, las aminas terciarias forman bicarbonatos, pero no carbamatos.

De manera similar al caso de las aminas, en la presente tesis se propuso utilizar los hidróxidos correspondientes de litio, sodio y potasio para impregnar al material, para formar cerámicos u óxidos alcalinos. Como antes se mencionó, se ha observado que los cerámicos alcalinos de estos metales capturan CO₂, y se espera que el utilizar un material con un área superficial alta podría contribuir a aumentar la captura de CO₂ en el material.

Para lograr tales materiales, se impregnaron en diferentes proporciones muestras de MCM-41 a través de la impregnación mojada incipiente. Estas muestras fueron caracterizadas, al igual que el MCM-41 sin tratar, por difracción de polvos por rayos X, microscopía electrónica de barrido, análisis termogravimétrico, estudio de adsorción de N_2 para la evaluación de área superficial, tamaño de poro y distribución de poro, y tras realizar la posible captura de CO_2 , análisis de Infrarrojo y descomposición térmica. Todos estos estudios se llevaron a cabo para caracterizar de manera estructural y microestructural los materiales obtenidos, y confirmar si se llevó a cabo la captura de CO_2 , y la magnitud de tal captura.

Los resultados de los estudios de las muestras impregnadas arrojaron una disminución significativa en el área superficial y el aumento del tamaño de poros en todos los materiales impregnados con respecto al MCM-41. Esto gracias a la probable destrucción de la estructura del material original, causada por la incorporación de los iones en el material MCM-41, lo cual termina colapsando su estructura, al igual que el “llenado de poros” por los mismos iones. Sin embargo, a pesar de esta destrucción de estructura, sucedió una captura de CO_2 que no fue observada en el material MCM-41.

Finalmente, se encontraron y se optimizaron las condiciones de temperatura y humedad relativa a las que estos materiales capturan la mayor cantidad de CO_2 , y se encontró que el material con mayor sorción de CO_2 fue el material impregnado con 20 % de K^{1+} m/m de MCM-41 a 60 ° C, con el CO_2 teniendo un porcentaje de humedad relativa de 80 %. El material tuvo una capacidad de captura de 51.04 g de CO_2 por mol de ion K^{1+} en tales condiciones.

Capítulo 1: Antecedentes

1.1 Problemática ambiental

El volcán durmiente de Mauna Loa, Hawaii, es huésped de un observatorio que mide la concentración de CO₂ en la atmósfera. El observatorio fue instalado en 1958, y el sitio fue elegido por estar alejado de cualquier tipo de posible contaminación, a nivel del suelo. Las mediciones realizadas desde entonces muestran dos hechos: la concentración de CO₂ varía anualmente, decreciendo en la época del crecimiento vegetal en el hemisferio norte, y creciendo en el periodo invernal [1]. Segundo, la concentración de CO₂ en la atmósfera ha aumentado de 315 a 387 ppmv (partes por millón por volumen¹) [1]. Los registros de los núcleos de hielo en la Antártida y Groenlandia muestran que la concentración de CO₂ pre época industrial alcanza un máximo de 280 ppmv [1], típica de un período interglaciar como en el que actualmente estamos viviendo. Este incremento rápido a 387 ppmv durante los últimos 200 años no tiene precedentes en los registros que se tienen [1].

Por otro lado, en 1976, el grupo de James Hansen y Andy Lacis, del *Goddard Institute for Space Studies* de la NASA; compareció frente al congreso de Estados Unidos de América con base a estudios similares al de Mauna Loa y estimó que este aumento en la concentración de CO₂ junto con otros gases, funcionaría como una especie de cobija, la cual atraparía el calor reflejado por la superficie de la Tierra, que escaparía en otras condiciones. El efecto fue estimado a ser el equivalente de poner dos focos de un watt (parecido a aquellos utilizados en las luces de los árboles de Navidad) por cada metro cuadrado en la Tierra [2]. Se consideraba una aparente paradoja, ya que era un aumento considerablemente

¹ Según la referencia [34], la medida de concentración de ppmv se define así:

$$1 \text{ ppmv} = \frac{1 \text{ volumen de contaminante gaseoso}}{1\,000\,000 \text{ volúmenes de aire+contaminante}}$$

Para convertir la medida al sistema SI [34], se debe aplicar la siguiente fórmula:

$$1 \text{ ppmv} = \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \times \frac{1}{\text{Peso Molecular}_{\text{contaminante}}} \times 8,314 \text{ 4} \left[\frac{\text{L}\cdot\text{kPa}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right] \times T_{\text{aire}} [\text{K}] \times \frac{1}{P_{\text{aire}} [\text{kPa}]}$$

minúsculo de energía frente a la inmensa capacidad de absorción de calor de los océanos y mares. Sin embargo, tras una gran cantidad de estudios y años, se llegó a la conclusión que fuerzas pequeñas mantenidas durante mucho tiempo, pueden causar cambios climáticos [2]. Aunado a la evidencia histórica de que este calentamiento es predicho sólo por modelos climáticos que toman en cuenta el incremento de gases de efecto invernadero de fuentes antropogénicas, se concluyó que este calentamiento global es causado por los seres humanos [2].

Como ha ido haciendo de manera regular desde su concepción, el IPCC (Panel Intergubernamental para el Cambio Climático, por sus siglas en inglés), organismo de la ONU (Organización de las Naciones Unidas), encargado de revisar exhaustivamente la literatura acerca del tema del cambio climático, emitió un reporte en 2007. Este contiene una serie de declaraciones que agrupan las opiniones y datos de mayor consenso entre los científicos sobre los posibles efectos de este calentamiento global. Aunque estos efectos son imposibles de predecir con toda certeza dada la complejidad del comportamiento del clima y los múltiples factores que lo originan y modifican, son alarmantes, y tienen una alta probabilidad de volverse realidad. Por ejemplo:

- Hay una mediana confianza en que en regiones áridas temporales y tropicales, baje la productividad de los cultivos [3].
- Se proyecta que las costas estarán expuestas a riesgos mayores, incluyendo la erosión, afectando especialmente las comunidades marginales [3].
- Se proyecta de que la salud de millones de personas será afectada, incluyendo un incremento en la tasa de mortalidad, y la distribución espacial de algunas enfermedades específicas [3].
- Específicamente en el caso de Latino América, hay un gran riesgo en la pérdida de biodiversidad, el descenso en productividad agrícola, con consecuencias adversas para la seguridad alimenticia. En general, se proyecta que el número de personas en riesgo de hambruna se incrementará [3].

Por estas y otras muchas posibilidades alarmantes, se ha llegado a la conclusión que el calentamiento global es un gran riesgo a la especie humana. Se han propuesto una serie de medidas y acciones para mitigar o reducir este cambio climático.

Entre la muchas propuestas para mitigar el calentamiento global, se incluye el cambio de carbón a gas natural (por sus menores emisiones de contaminantes y mayor contenido calórico), utilizar energías renovables para la generación de calor y energía eléctrica (solar, geotérmica, viento, bioenergía, hidrotermal), utilización de poder nuclear, vehículos híbridos o de diésel pero más eficientes y limpios, biocombustibles, entre muchos otros más [3]. Pero a pesar de estas recomendaciones queda claro lo siguiente 1) se seguirán utilizando los combustibles fósiles, incluso sólo en lo que se logra una transición hacia energías renovables, 2) se necesita la captura y almacenamiento de CO₂.

Esto se debe a que en el mejor de los casos, el uso exclusivo de energías renovables sólo previene las emisiones de CO₂, pero no puede revertir el calentamiento global presente [4]. La captura de CO₂ puede no sólo ayudar a reducir las emisiones que se presentan actualmente, sino incluso podría llegar a generar una tasa negativa de emisiones de CO₂. Existen propuestas de utilizar la pirólisis de biocombustibles, que aunado a la captura de CO₂, lograría una tasa negativa de emisiones de CO₂. [4]. Adicionalmente, es claro que tomando en cuenta los costos necesarios para hacer una transición hacia la utilización exclusiva de energías renovables, es más económicamente viable utilizar la captura de CO₂ en las instalaciones de combustibles fósiles actuales que radicalmente cambiar toda la infraestructura actual [5]. Por lo tanto, se vuelve de vital importancia estudiar y desarrollar los diferentes métodos de captura de CO₂.

1.2 Captura de CO₂ por medio de compuestos sólidos

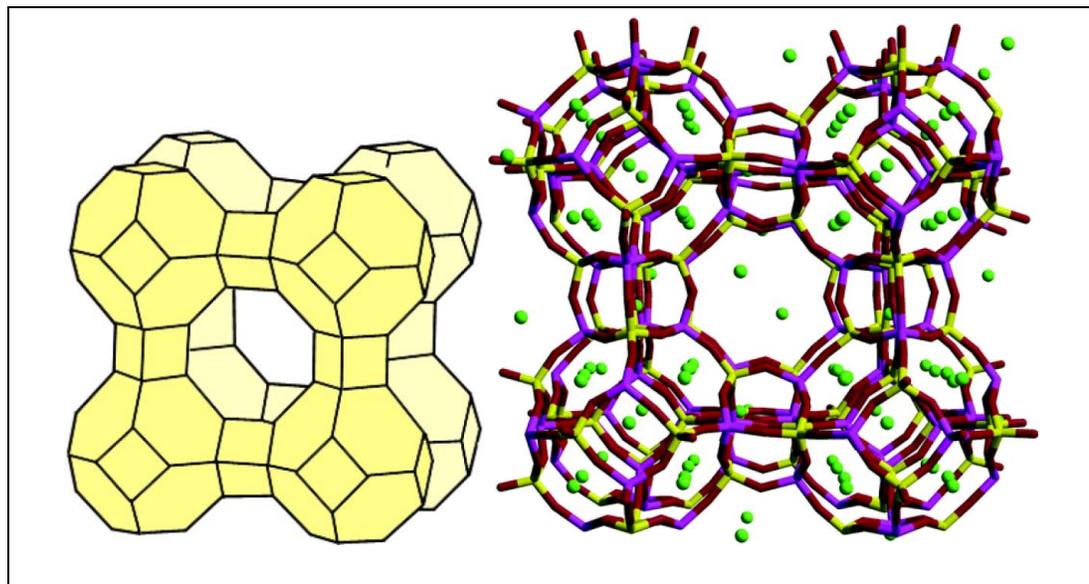
En términos generales hay 4 aproximaciones principales para separar CO₂ de otros gases: destilación criogénica, purificación por membrana, absorción por líquidos y adsorción por sólidos [6]. Se considera que la destilación criogénica no es práctica para la separación de CO₂ de otros gases de postcombustión dado la alta energía empleada [6]. Aunque las membranas pueden separar fácilmente un gas si este se encuentra en una alta concentración, en caso de la postcombustión en plantas industriales de generación de energía eléctrica, no se considera eficiente ya que el CO₂ es un componente menor (puesto que alrededor de 2/3 del gas emitido es nitrógeno) [6]. Los procesos de absorción por líquido ya han sido comercialmente establecidos, normalmente involucrando una amina o una solución acuosa de la misma, y se utilizan como referencia para cualquier nuevo proceso de captura de CO₂ [6]. Los procesos de adsorción por sólidos son también muy conocidos, operando a través de una fisisorción débil o una quimisorción² fuerte [6].

Dentro de todos estos compuestos sólidos, existen múltiples posibilidades, como lo son las zeolitas, los carbones activados, los óxidos de calcio, las hidrotalcitas, las aminas en soportes moleculares y los cerámicos alcalinos [6]. A continuación, se hace una breve descripción de ejemplos importantes de estos materiales.

1.2.1 Zeolitas [6, 7, 8]: En términos de estructura, son parte de una subclase de los compuestos conocidos como tectosilicatos. Su estructura es un arreglo de tetraedros de SiO₄ y AlO₄¹⁻. La forma en la que están empaquetados provoca la formación de cavidades regulares unidas por canales donde moléculas de tamaño adecuado como CO₂, H₂O y cationes metálicos intercambiables como Li¹⁺ y Ca²⁺ pueden penetrar y compensar las cargas negativas formadas por defectos estructurales donde existen tetraedros de AlO₄¹⁻ en lugar de SiO₄. Se muestra un esquema representativo de este tipo de estructuras en la Figura 1. La captura de

² Ver Anexo I: Quimisorción y Fisisorción para una explicación breve de cada término.

CO₂ se da gracias a la interacción entre la molécula y la zeolita, más específicamente, entre el momento de cuadrupolo del CO₂ con el campo eléctrico de la zeolita, lo cual forma una cobertura de adsorción de monocapa. Este proceso se considera de fisisorción, con una pequeña fracción de quimisorción. El contenido de aluminio en la zeolita es el que determina este proceso. Tienen una capacidad de 1 mmol/g a temperaturas menos de 373 K. El contenido de H₂O en el gas en el que la zeolita este capturando CO₂ puede llegar a interferir con la captura de este mismo, dependiendo en la concentración de CO₂. Tiene propiedades de regeneración mayores a otros adsorbentes inorgánicos, ya que incluso después de varios ciclos de adsorción y desorción, las propiedades de captura quedan prácticamente intactas.



Figs. 1: Imágenes mostrando diferentes tipos de representaciones estructurales de dos diferentes zeolitas, la tipo A y la tipo 4A. En el caso de la zeolita 4A, los átomos de Si son amarillos, los de Al son púrpuras, los de O son rojos y los de Na son verdes [7].

1.2.2 Carbonos activados [6, 9, 10]: Estructuralmente, son capas desorganizadas de grafeno con una hibridación sp^2 , con poros en forma de rendija. Aunque la superficie de tales carbonos es principalmente no polar, existen

óxidos y heteroátomos como O, N, H, P y S, que le confieren su principal carácter químico. Esta superficie tiene características básicas, principalmente debido a los electrones deslocalizados en las capas de grafenos, que pueden actuar como bases de Lewis. En la Figura 2 se pueden apreciar estos grupos, al igual que un esquema de la estructura de estos carbonos. El CO_2 , al tener un carácter ligeramente ácido, puede reaccionar con estos grupos básicos y ser adsorbido. En términos de costos son los más viables, ya que pueden ser producidos de una amplia gama de materiales, desde petróleo y derivados, hasta madera y otras fuentes de biomasa. Esta amplia gama de fuentes provoca que exista una gran variabilidad de carbonos activados en términos de propiedades de textura, lo cual da la posibilidad de adaptar los carbonos a las propiedades necesarias. Dado esta variabilidad, el área superficial es también muy variable, pero en general, se considera que es menor a la de las zeolitas. Al igual que en estas, un aumento de la temperatura provoca un descenso rápido en las propiedades de captura, aunque a presiones altas, esto se invierte y tienen una mayor capacidad de captura. Los carbonos tienen una de las tasas de regeneración más ventajosas, y son menos afectados por la cantidad de H_2O en el gas donde se lleva a cabo la captura de CO_2 .

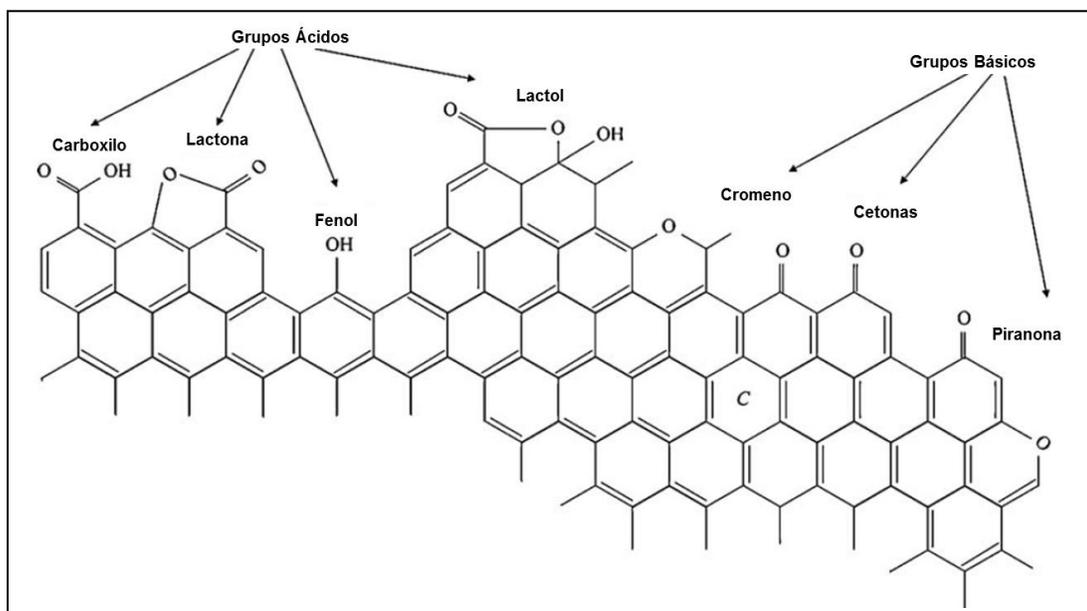
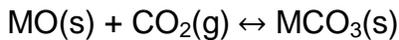


Fig. 2: Imagen mostrando la estructura superficial de los carbonos activados, junto con los grupos funcionales que le dan carácter ácido y básico [10].

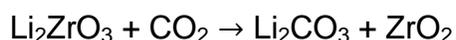
1.2.3 Adsorbentes basados en óxidos de metales [6]: Dada a la naturaleza ácida del CO₂, algunos óxidos de metales básicos pueden adsorberlo. Esto se presenta especialmente en aquellos en los que el átomo de metal correspondiente presenta una carga alta, con un radio bajo de ion. La reacción que se lleva a cabo es:



Donde M puede ser Mg, Ca, Sr, Ba, entre otros. Se considera que esta reacción estequiométrica 1:1 puede ser especialmente útil en remover CO₂ *in situ*. Sin embargo, está bien establecido que sufren una degradación considerable en sus capacidades de captura en el ciclo de carbonatación/calcinación, atribuido al bloqueo de poros y la sinterización del adsorbente. Esta regeneración es afectada por propiedades físicas como los tamaños de partícula, la porosidad, entre otras.

1.2.4 Cerámicos de Li [6, 11]: Al igual que los óxidos de metales, estos cerámicos reaccionan con CO₂ para formar los bicarbonatos correspondientes, con la ventaja de ser especialmente selectivos. Se han estudiado principalmente dos tipos, zirconatos y silicatos.

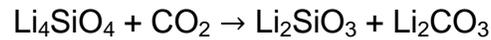
Al igual que los óxidos de metal, estos sufren una reacción con CO₂ para formar carbonatos. Por ejemplo, esta reacción de zirconato de litio con CO₂:



Esta reacción es independiente de cualesquiera otros gases que se encuentren en la mezcla donde se desea llevar a cabo la captura de CO₂. Se sabe que la tasa de adsorción de estos compuestos depende del tamaño de partículas y agregados, que a su vez dependen del método de síntesis. Se conoce que los agregados de 5 μm adsorben 4 veces más rápido CO₂, que los agregados de 15 μm. Diferencias en el tipo de estructura cristalina pueden llegar a causar influencia en la cinética de reacción, ya que la morfología de estos materiales cambia dependiendo de la temperatura a la que se lleva a cabo la síntesis, que como se ha discutido previamente, modifica las propiedades de adsorción. Tienen adsorciones de hasta

4,5 mmol/g y son térmicamente estables más allá de 673 K. Sus limitaciones son una cinética de adsorción lenta.

En el caso de los silicatos de litio, la reacción con la que forman carbonatos es:



El límite teórico para la captura de CO_2 de los silicatos es de 1:1, llegando a una capacidad de más de 36 % en peso. Al igual que los zirconatos, la temperatura afecta las características de adsorción, ya la adsorción es dependiente del tamaño de partícula, que a su vez depende de los métodos de síntesis. Además de estos grupos, también se han estudiado compuestos como Li_4GeO_4 y Li_4TiO_4 . En las figuras 3 y 4 se puede apreciar la morfología de algunos de estos cerámicos, al igual que la diferencia morfológica provocada por las diferentes rutas de síntesis.

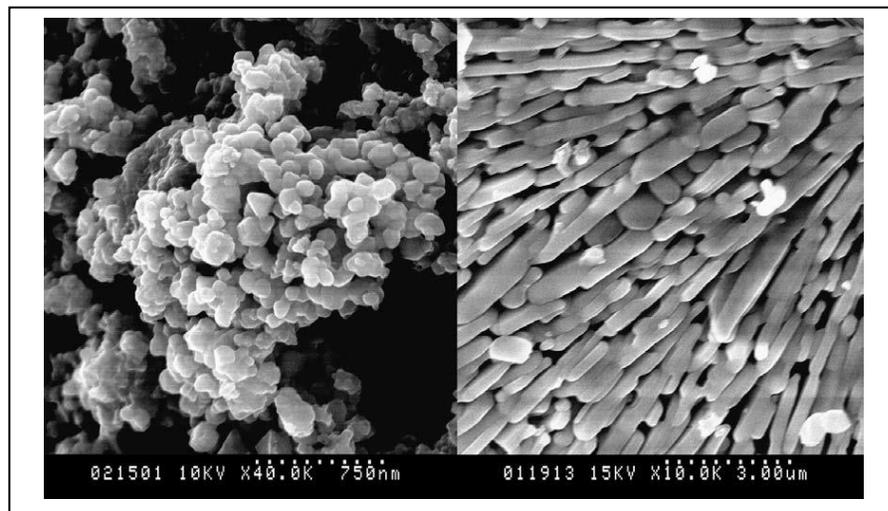


Fig. 3: Imagen de microscopía electrónica mostrando la diferente morfología tras calcinación a 700 °C y 900 °C de zirconatos [11].

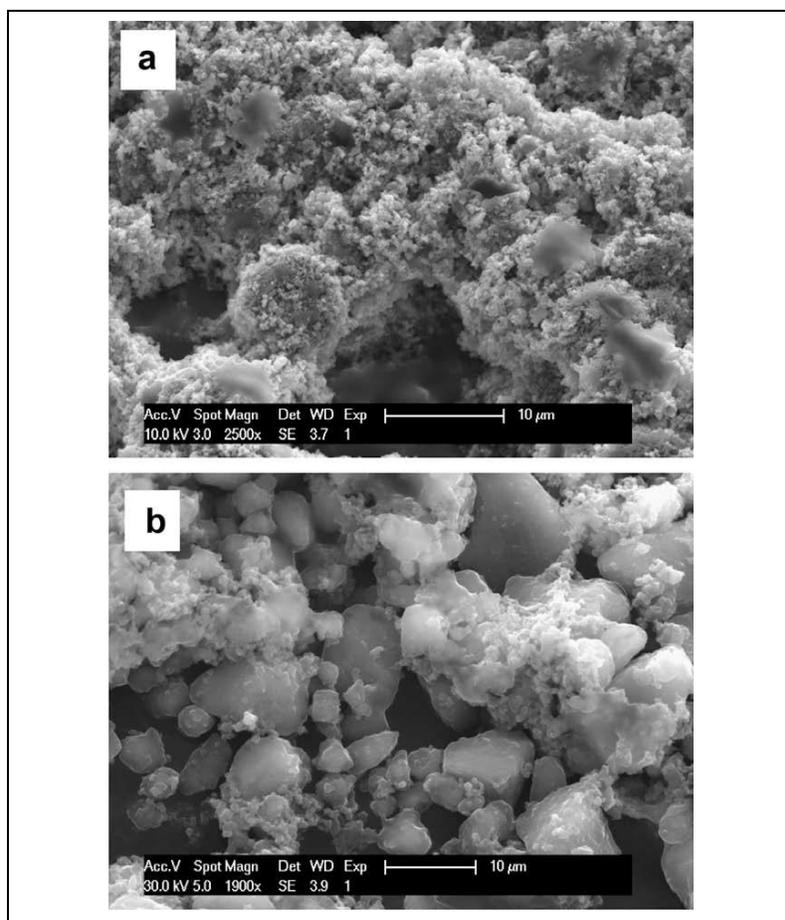


Fig. 4: Imagen de microscopía electrónica mostrando la diferente morfología tras a) molienda húmeda y b) molienda seca de silicatos [11].

1.2.5 Hidrotalcitas [6, 12]: Son materiales mixtos, también conocidos como hidróxidos con capas de metales mixtos, hidróxidos de capas dobles o hidróxidos dobles laminares. Estos materiales son arcillas aniónicas, con la fórmula general $[(M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2)]^{x+} (A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O)^{x-}$, donde “ M^{2+} ” son cationes metálicos divalentes como Mg^{2+} o Zn^{2+} , “ M^{3+} ” son cationes trivalentes como Al^{3+} o Cr^{3+} , y “ A^{m-} ” son aniones como CO_3^{2-} u OH^{1-} . El número “ x ” varía entre 0,17 y 0,33. La estructura está formada por capas parecidas a la bruxita ($Mg(OH)_2$) en las que los cationes trivalentes compensan parcialmente los cationes divalentes en el centro de sitios octaédricos en la capa de hidróxidos. La estructura se puede apreciar en el esquema mostrado en la Figura 5. Esta carga positiva excedente es a su vez compensada por aniones como CO_3^{2-} , formando una estructura con carga neutra.

La capacidad de sorción de las hidrotalcitas está relacionada con la naturaleza básica de su superficie y de la naturaleza ácida del CO_2 . El número de estos sitios básicos está a su vez relacionado con la composición química del material, al igual que con cualquier impregnación de carbonatos metálicos alcalinos que se lleve a cabo. Su capacidades de captura son relativamente bajas en comparación con otros quimisorbentes, menor a 0,1 mmol/g. La presencia de H_2O influye favorablemente a la captura de CO_2 . Se considera que la capacidad regeneración y la posibilidad de llevar a cabo múltiples ciclos de las hidrotalcitas, son suficientes para ser utilizado en situaciones de captura en gases de post combustión.

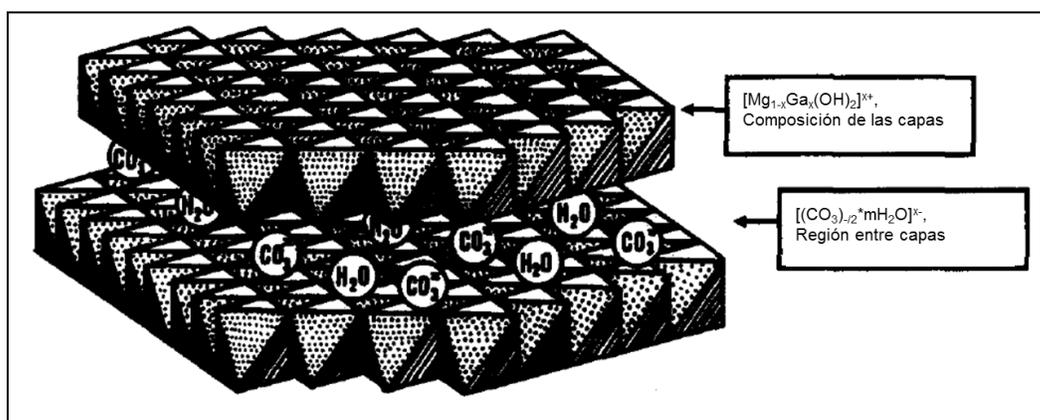


Fig. 5: Esquema mostrando la estructura de una hidrotalcita [13].

1.2.6 Aminas en soportes moleculares [6, 14]: Ya que actualmente las aminas se utilizan de manera comercial en la captura de CO_2 , el poder inmovilizarlas en un soporte sólido tiene varias ventajas como disminuir la degradación por evaporación, y evitar la corrosión en el contenedor donde se encuentran. Las aminas sufren diferentes reacciones para capturar CO_2 . En el caso de las primarias y secundarias forman un zwitterion para luego formar un carbamato. A cambio, las aminas terciarias forman bicarbonatos, pero no carbamatos. La forma más sencilla de formar estos materiales es suspender el compuesto que va a fungir como soporte, en una solución de un solvente volátil, de la amina correspondiente. La amina se difunde entre los poros del material, y el solvente se remueve posteriormente por evaporación. La naturaleza del soporte afecta el comportamiento de adsorción de estas aminas, ya que gracias a la gran área

superficial que este material provee, (de 500 hasta 1 500 m²/g) se forma un gran número de sitios activos. El factor clave que establece la degradación térmica de los materiales, es el tipo de amina utilizado.

El soporte utilizado ayuda a la dispersión de las aminas, los grupos hidroxilos uniéndose por medio de enlaces de hidrógeno a las aminas, distribuyendo y desenredando aquellas que son poliméricas. Los silicatos amorfos son pobres soportes por su distribución aleatoria y desigual de poros, al igual que difíciles de caracterizar. En su lugar, normalmente se utilizan silicatos mesoporosos ordenados, ya que contienen una distribución y tamaño de poros predecible. Se ha encontrado que la capacidad de adsorción de estas aminas impregnadas en silicatos, aumenta conforme el tamaño de poro crece. Teóricamente, la presencia de H₂O en los gases de captura, debería de incrementar la eficiencia de captura de 0,5 a 1,0 mol de CO₂ por mol de N, gracias a la formación de carbonatos y bicarbonatos, lo cual no siempre se cumple, ya que el H₂O y el CO₂ pueden competir al momento de ser adsorbidos.

1.2.7 Materiales porosos

A partir de la década de 1990 se empezaron a desarrollar una categoría de materiales porosos, que ya sea como soporte o como materiales en sí mismos, tienen una alta área de superficie que los hace candidatos ideales para ser utilizados en la adsorción de CO₂. Estos materiales pueden ser descritos con el concepto de “canasta molecular”, donde el CO₂ es “almacenado” en los poros de los mismos. Estos poros se cargan de un material que pueda adsorber el CO₂, formando sitios activos que aumentan la afinidad entre el adsorbente y el CO₂, y a su vez, aumentan la selectividad y capacidad de adsorción del material [15]. Las propiedades de textura de los materiales porosos, aumenta la capacidad de sorción, ya que crece la cantidad de material adsorbente que contiene el material. Además, aumenta la eficiencia de difusión del CO₂ a los sitios de adsorción [16]. Se han llevado a cabo con éxito investigaciones que utilizan aminas e iminas como el material adsorbente en estos materiales porosos, mostrando en algunos

casos capacidades de adsorción de CO₂ mayores que los compuestos solos [16] [17].

Dentro de todos estos compuestos porosos, existe uno llamado MCM-41, que es el compuesto sobre el que se centra la investigación presente.

1.3 El compuesto MCM-41

Desarrollado en 1992 por *Mobile Research and Development Corporation* [18] [19], el material MCM-41 fue desarrollado para ser un material mesoporoso³, cuyos poros estuvieran distribuidos de manera predecible y conocida [18]. Para sintetizar el compuesto se utiliza un surfactante, el cual se cree que en solución forma arreglos hexagonales de micelas cilíndricas, la parte polar de los surfactantes acomodándose en el exterior de estos cilindros. La Figura 6 muestra este esquema de síntesis. Tras agregar las especies de silicatos, aluminatos o aluminosilicatos, estos ocupan los espacios entre los cilindros, y al calcinar el compuesto y eliminando los surfactantes, queda en su lugar el producto con los poros hexagonales [18].

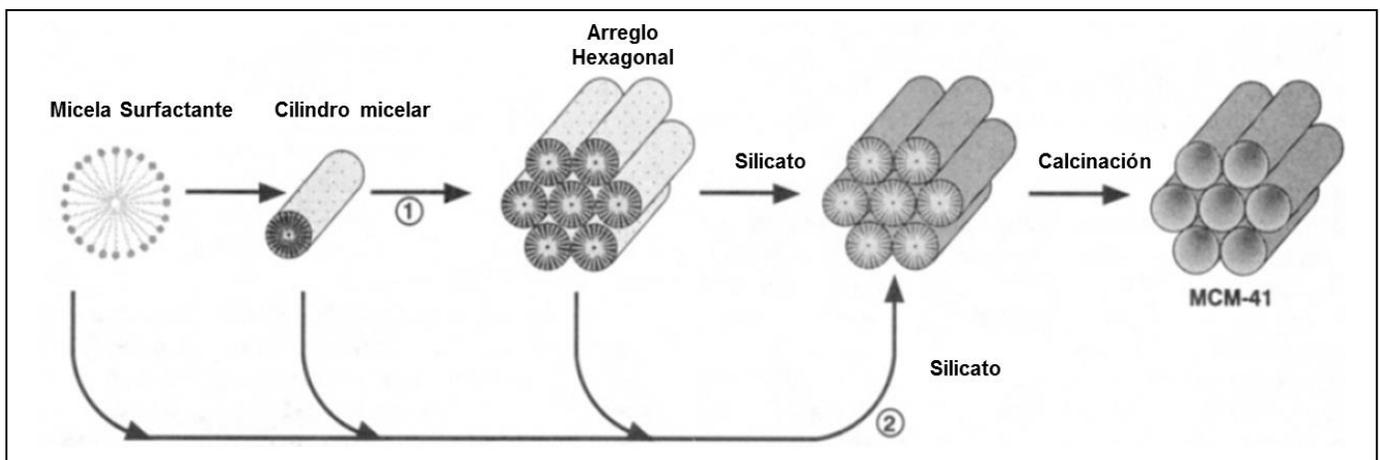


Fig. 6: Esquema mostrando la formación del material MCM-41 a partir de las micelas cilíndrica [19].

³ Por definición, un material mesoporoso cuenta con poros de 2 a 50 nm.

Los poros conseguidos en este material van de 2 a 10 nm, aunque esto pueden variar dependiendo de los surfactantes y el método de síntesis empleado [19]. Los materiales tipo MCM-41 cuentan con un área superficial mayor o igual 1 000 m²/g, [18] y se considera que tienen una capacidad excelente para adsorber hidrocarburos [19]. Se puede apreciar su estructura microscópica en la Figura 7.

Actualmente es un producto comercial que se puede comprar en diferentes presentaciones, dependiendo de su síntesis y su composición. Su fórmula química es $(\text{SiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$. En el caso particular del material provisto por Sigma-Aldrich®, “x” tiene un valor de 0,987 5, con “y” igual a 0,012 5. Aparte de su uso como soporte molecular y como “tamiz molecular”, se utiliza para crear nanocompuestos al encapsular iones de metales nobles como Au, Pt y Ag [20]. Esto produce efectos de encapsulamiento que en materiales como CdS, no observados en su forma en bulto [20]. Esto lleva a que puedan ser utilizados como sistemas de entrega de drogas [20], y como inmovilizadores de biomoléculas como citocromo c, tripsina, entre muchas otras aplicaciones [20]. En la presente tesis, se utilizará como soporte, en cuyos poros se depositara por adsorción iones de diferentes metales alcalinos para evaluar la captura de CO₂, mediante el método de impregnación incipiente mojada.

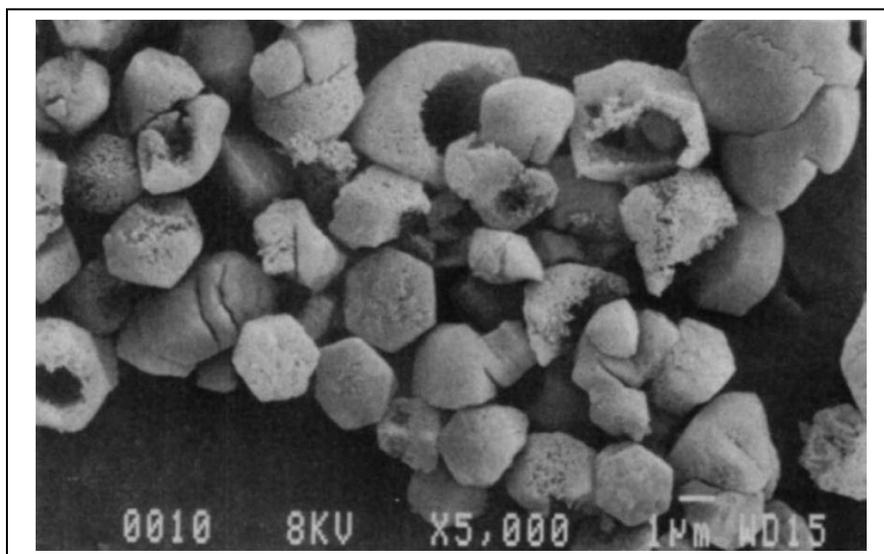


Fig. 7: Imagen de microscopía electrónica mostrando la apariencia del MCM-41 [18].

1.4 Impregnación incipiente mojada

Tratándose de un método de deposición, la impregnación incipiente consiste en poner en contacto un líquido con componentes químicos, los cuales serán depositados sobre una superficie [21]. En la impregnación incipiente, los componentes químicos se adhieren a la superficie del material bajo varios y diferentes procesos que ocurren a diferentes velocidades, como son: la adsorción de especies por fuerzas como la de van der Waals, o puentes de hidrógeno, intercambio iónico entre la superficie y el electrólito, la disolución parcial en la superficie del sólido, entre otros [21]. El producto resultante depende de la naturaleza de los reactivos y el disolvente utilizado, al igual que las condiciones de reacción, como el pH, y la concentración de las especies disueltas [21].

Para que la impregnación incipiente se convierta en impregnación incipiente mojada, es necesario que la cantidad determinada de disolución a agregar al sólido, provoque que el material no sólo quede aparentemente mojado, sino que además exista una cantidad no despreciable de la disolución en presencia del sólido [21]. Las ventajas de utilizar este método es que cuando se usa un material como las aminas para capturar CO₂, se incrementa su área superficial, al proveer un soporte para que haya una mayor cantidad de sitios activos [6]. Adicionalmente, el método de síntesis es tan sencillo como realizar una solución, mojar el soporte y secarlo.

Se propone utilizar este método para generar materiales captores de CO₂, pues como se ha visto, los materiales mesoporos proveen una estructura y área superficial que puede aumentar de manera significativa la captura de CO₂.

Aprovechando el trabajo realizado previamente sobre aminas y materiales mesoporosos, en la presente tesis se propone utilizar el método de impregnación incipiente mojada para sintetizar una serie de materiales cerámicos de diferentes metales alcalinos, capaces de capturar CO₂. Para realizar lo planteado, se utilizarán los hidróxidos correspondientes de Li, Na y K para depositar los iones correspondientes por medio de impregnación incipiente mojada en el material

MCM-41 comercial. Se utilizarán los hidróxidos por su relativo bajo costo, al igual que su solubilidad en H₂O.

1.5 Hipótesis

Empleando el método de impregnación incipiente húmeda sobre el material MCM-41, utilizando hidróxidos de Li, Na y K, se sintetizará una serie de materiales capaces de adsorber CO₂.

1.6 Objetivos

1.6.1 Objetivos generales

Lograr la síntesis de materiales de impregnación incipiente húmeda de MCM-41 con diferente contenido de Li¹⁺, Na¹⁺ y K¹⁺, caracterizar estructuralmente cada uno de los materiales y encontrar las condiciones óptimas de captura de CO₂ de cada material.

1.6.2 Objetivos específicos

- Caracterizar estructural y microestructuralmente el compuesto MCM-41.
- Evaluar y analizar la captura de CO₂ en el MCM-41 por sí solo para llevar a cabo una comparación con el resto de los materiales sintetizados.
- Sintetizar cada material o de impregnación incipiente mojada de MCM-41 de Li¹⁺, Na¹⁺ y K¹⁺.
- Caracterizar estructural y microestructuralmente cada material de impregnación incipiente mojada de MCM-41 de Li¹⁺, Na¹⁺ y K¹⁺.
- Determinar las condiciones ideales de sorción de CO₂-H₂O, mediante el uso análisis termogravimétricos, en un intervalo de temperaturas entre 30 y 80 °C, y la variación del porcentaje de humedad relativa en el gas de arrastre.

Capítulo 2: Metodología

El aluminosilicato mesoestructurado $(\text{SiO}_2)_{0,9875}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,0125}n\text{H}_2\text{O}$ empleado es un producto comercial, comprado a Sigma-Aldrich Química, S. de R.L. de C.V, denominado MCM-41 (hexagonal), con número de referencia CAS 1318-02-1. Es un polvo cristalino de color blanco, con una nanoestructura tridimensional, mesoporos de 2 a 50 nm de diámetro, que da pie a que tenga un área superficial mayor o igual a 1 000 m^2/g . Su caracterización se llevó a cabo mediante las siguientes técnicas.

2.1 Difracción de polvos por rayos X (DRX)

Para poder establecer la presencia de una fase o compuesto en una muestra, se utilizan técnicas cristalográficas. Estas se caracterizan por su tiempo de análisis relativamente rápido (de horas a minutos, dependiendo de la técnica), poca o nula preparación de muestra y la no destrucción de la misma.

Los materiales que contienen una estructura cristalina pueden ser analizados mediante la difracción de rayos X. Se hace incidir un haz de rayos X de una longitud de onda específica sobre el material a estudiar, cuyo orden de magnitud es el mismo que el de las distancias interplanares en el mismo material. El haz se dispersa en todas direcciones, gracias a que el material al estar en forma de polvo no tiene una orientación preferente, y en la mayoría de los casos, la dispersión causada por un átomo anula la radiación dispersada por otros átomos. Sin embargo, cuando estos llegan a ciertos planos cristalográficos, en ángulos específicos, estos se refuerzan. Este reforzamiento es causado cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg:

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

Donde “ θ ” es la mitad del ángulo formado entre el haz difractado y el haz original, “ λ ” es la longitud de onda de los rayos X y “ d_{hkl} ” es la distancia interplanar que produce el refuerzo constructivo del haz. Ya que cada estructura cristalina y cada compuesto tiene diferentes ángulos específicos a los que se refleja el haz de rayos

X, se utiliza cualitativamente para identificar un compuesto. Al colocar un detector, y variando el ángulo del haz de rayos X, se pueden analizar los ángulos donde esta interferencia constructiva se dé y deducir las distancias interplanares, al igual que la red cristalina específica del material [22].

La difracción de rayos X se utiliza para conocer las estructuras de un material, ya que cada unidad de celda de un compuesto tendrá señales en diferentes ángulos.

Para los materiales mesoestructurados, se lleva a cabo un análisis en ángulos bajos, (1-10 ° en 2θ), para evaluar únicamente la estructura de sus poros, sin tomar en cuenta el resto de la estructura, ya que normalmente la estructura del material es amorfa y su patrón de difracción en un intervalo más amplio de ángulos no es característico.

Con el MCM-41 se realizaron dos difractogramas, uno de 5 a 80 °, y otro de 2 a 10°. La muestra se colocó en un portamuestras de vidrio previamente lavado y secado.

El Difractómetro Siemens 5000 utilizado, cuenta con una lámpara de Co (1,79 Å de longitud de onda) cuenta con un platillo giratorio para eliminar cualquier orientación preferida por el montaje de la muestra, una fuente de poder de 20-55 kV, con una reproducibilidad y exactitud de $\pm 0,0005^\circ$.

2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para poder observar cualitativamente un compuesto cuya morfología se encuentra en el orden de los micrómetros o nanómetros, es necesario utilizar un microscopio cuya longitud de onda sea de menor longitud, ya que esto dará una resolución de imagen adecuada. La microscopía electrónica de barrido, provee esta longitud.

Louis de Broglie descubrió que los electrones se comportan como ondas, y su longitud depende de la energía del electrón. Por ejemplo, un electrón de 100 000

eV tiene una longitud de onda de 0,004 nm. Al hacer incidir un haz de electrones sobre una muestra, las diferencias estructurales presentes hacen que la energía de los electrones cambie, dependiendo de la naturaleza de la dispersión que ocasione la estructura. Después, un detector que pueda medir estas diferentes intensidades ocasionadas por la dispersión de los electrones emitidos, lo traduce a una imagen [22].

Generalmente, la MEB se utiliza para poder observar diferencias morfológico-estructurales, como los contrastes entre regiones cristalinas y amorfas, u observar regiones cristalinas de 1 a 10 nm. Permite también determinar propiedades microestructurales como orientación de diversos granos [22].

Para analizar el material MCM-41, se depositó una capa fina sobre un portamuestras del equipo observando diferentes partes de la muestra a diferentes escalas, tomando fotos del proceso.

Posteriormente, se utilizó el aditamento de electrones retrodispersados para observar cualquier variación en la homogeneidad del compuesto. Esta segunda secuencia, se utilizó para evaluar la variación de contraste entre las diferentes partículas que conforman al compuesto, para observar y comprobar la presencia de una sola fase.

El equipo utilizado, SEM Jeol 7600, tiene una capacidad de voltaje acelerador de 0,1 a 30 kV, con un aumento de 25 a 1 000 000 x. Las muestras utilizadas no requieren ninguna preparación para ser observadas.

2.3 Análisis termogravimétrico (ATG)

Una forma sencilla para cuantificar fases tras una reacción, al igual que evaluar la idoneidad de los materiales sintetizados, es el análisis termogravimétrico.

La base fundamental del ATG es el estudiar el cambio de la masa del objeto de estudio en función de la temperatura junto con el tiempo, o separados. Cuando el compuesto contiene varios productos que pueden ser volatilizados, y estos a su vez tienen temperaturas de descomposición diferentes, se puede conocer las cantidades de cada uno de estos productos en el material original. Normalmente, se realiza una curva diferencial sobre la isoterma original, ya que permite cuantificar el porcentaje de masa perdido, y la temperatura a la que esta pérdida se dio [23].

El ATG se utiliza para identificar los diferentes compuestos, al igual que para determinar la pureza de los mismos, aunque siempre se debe de utilizar otra técnica de identificación, ya que existen compuestos con temperaturas de descomposición similares, y el ATG no puede distinguir entre ellos.

Los equipos actuales de ATG tienen la capacidad de utilizar diferentes gases de arrastre como N_2 y CO_2 , al igual que variar la humedad relativa de los mismos y cuentan con un control de temperatura. El poder variar estas características permitirá encontrar las condiciones ideales de adsorción de CO_2 del material MCM-41.

Se depositó una cantidad suficiente de MCM-41 en cada uno de los portamuestras utilizados (semiesferas con haza, hecha de cuarzo), sometiendo cada muestra a un tratamiento isotérmico. Estas variaciones fueron de 30 a 60 ° C, aumentando para cada muestra 10 ° C, y en cada muestra se utilizó una rampa creciente de porcentaje de humedad relativa (%HR) en el gas de arrastre (N_2 y CO_2) de 0 % a 80 y una rampa decreciente de 80% a 0% HR. La técnica fue utilizada para

evaluar la posibilidad de adsorción de CO₂ del compuesto a diferentes temperaturas y porcentajes de humedad relativa en el gas de arrastre.

El equipo utilizado fue el Q 5000 SA de TA Instruments, el cual utiliza dos portamuestras iguales, uno completamente vacío como de referencia y otro con la muestra cargada. Puede medir pesos mayores a 0,1 µg, con un porcentaje de exactitud de +/- 0,1%. Maneja temperaturas de 5 a 85 ° C, y el gas de arrastre tiene la posibilidad de usar humedades relativas de 0 a 98 %, con una exactitud de +/- 1 %.

2.4 Estudio de adsorción de N₂ para la evaluación de área superficial, tamaño de poro y distribución de poro

Para caracterizar un compuesto poroso existen innumerables técnicas, una de las más empleadas por su facilidad y gran intervalo de mediciones posibles, es la adsorción volumétrica.

El procedimiento fundamental que se lleva a cabo en un equipo de adsorción volumétrico, es admitir una cantidad de gas conocido, a un receptáculo donde se encuentra la muestra evaluada, al mismo tiempo en que se admite la misma cantidad de gas en otro receptáculo vacío, que sirve como un volumen fijo para referencia. El gas es adsorbido por la muestra, por lo que la presión ejercida por el gas que ocupa el receptáculo de la muestra cae. Una vez que se establece el equilibrio entre la cantidad de gas adsorbido y el resto del gas dentro de receptáculo donde la muestra se encuentra, se se compara la presión entre la celda de la muestra y la celda del volumen de referencia. Estos pasos se realizan varias veces a diferentes presiones [24].

Posteriormente, se realiza una curva de cantidad adsorbida contra presión relativa, que permite conocer el tipo de superficie que la muestra dada manifiesta. La forma característica de la curva se puede cotejar y comparar con las formas publicadas por la IUPAC [24], y el tamaño general de sus poros (micro o meso) se puede

inferir tras realizar análisis bajo distintos modelos sobre la misma curva, al igual que el tipo de sorción que manifiesta (química o física). Finalmente, aplicando otros modelos como son BJH y BET se puede calcular el área superficial del material, al igual que la distribución de tamaño de poros.

En la Figura 8, se muestran las 6 principales formas de isothermas de fisisorción de gases, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [25]. A continuación, se describirá brevemente cada una de las curvas [25]:

- La Tipo I es cóncava a la presión relativa, llegando a una meseta. La cantidad adsorbida por el material se aproxima a su valor máximo cuando p/p^0 se aproxima a 1. Se asocia a un intervalo limitado de tamaño de poro, con un área superficial pequeña.
- La Tipo II comienza cóncava con respecto a p/p^0 , luego se vuelve casi lineal, para convertirse convexa con respecto a p/p^0 . Indica la formación de una capa cuyo grosor se incrementa progresivamente al aumentar la presión relativa, hasta que se aproxima a p/p^0 . Este tipo de isothermas se obtienen con adsorbentes no porosos o macroporos.
- La Tipo III se mantiene completamente convexa al eje p/p^0 . Esto indica que hay interacciones débiles entre el adsorbente y el componente que se adsorbe.
- La Tipo IV, asociada a la Tipo II, tiende a nivelarse con presiones altas. Exhibe una curva de histéresis, normalmente asociada con el llenado y vacío de mesoporos por actividad capilar.
- La Tipo V es inicialmente convexa al eje p/p^0 , nivelándose a presiones relativas altas, como en la Tipo III, indica que hay interacciones débiles entre el adsorbente y el componente que se adsorbe. Exhibe una curva de histéresis, asociada al mecanismo del vacío y llenado de poros.
- La Tipo VI, conocida como isoterma por pasos, se asocia a una adsorción capa por capa en una superficie altamente uniforme.

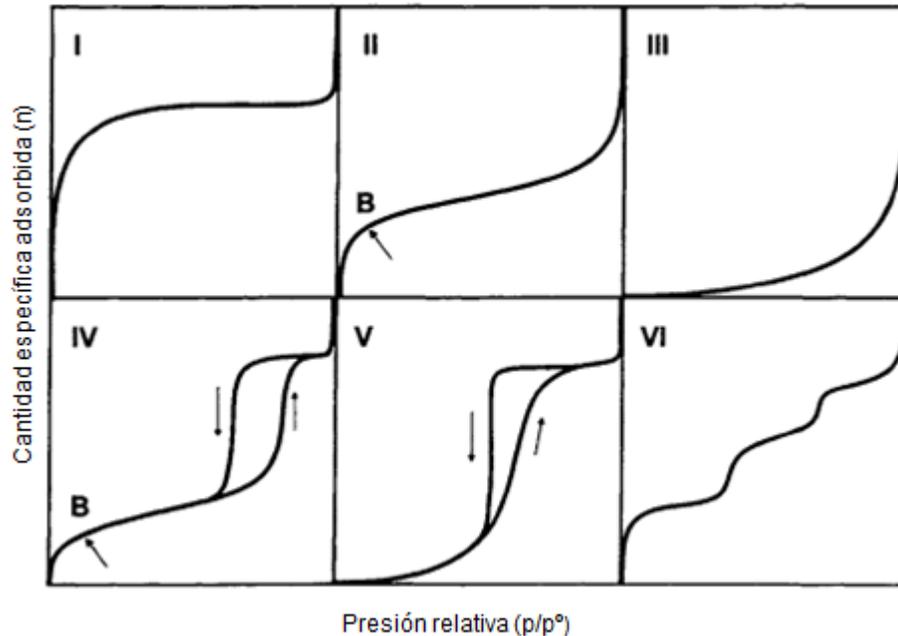


Fig. 8: Las 6 principales tipos de isothermas de fisisorción de gases, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. Tomado de [25],

En el trabajo presente, esta técnica se utilizó para confirmar y comprobar que el producto a utilizar era mesoporoso (poros de 2 a 50 nm) con un área superficial mayor o igual a 1 000 m²/g. Posteriormente, cuando se hubo sintetizado los materiales por impregnación incipiente se utilizó para estudiar si estas características se habían modificado significativamente. Después se relacionaron estas características con sus propiedades de sorción de CO₂.

Utilizando uno de los portamuestras previamente pesado, especialmente diseñado y un embudo de tallo largo, se colocó una cantidad suficiente de muestra de MCM-41 para cubrir por lo menos la mitad del bulbo. Este se llevó a un equipo de vacío de 0.1 mbar y se sometió la muestra al mismo por lo menos 24 horas para la desorción de cualquier gas presente, incluyendo humedad ambiental. Posteriormente, pesando nuevamente el portamuestras, se colocó en el equipo. Se llevó a cabo un programa estándar en el equipo, a 77 K, empleando N₂ como gas de adsorción y N₂ líquido para garantizar un análisis isotérmico.

El equipo utilizado fue el BELSORP-minill, manufacturado por la compañía de BEL. Puede medir hasta 3 muestras al mismo tiempo, 2 si se utiliza el método de volumen muerto. Puede medir poros de 0,35 a 200 nm, áreas superficiales desde 0.01 m²/g, utiliza el método de medición volumétrica de sorción. Los programas incluidos permiten realizar una serie de análisis, incluyendo isotermas de adsorción/desorción, modelos BET y BJH.

2.5 Síntesis de los materiales realizados por impregnación incipiente

Se calcularon las masas apropiadas de LiOH, NaOH, y KOH, de tal manera que la concentración en términos de % m/m (porcentaje masa en masa) de Li¹⁺, Na¹⁺, y K¹⁺ fuera de 5 %, 10 % y 17 % para Li¹⁺, y 5 %, 10 %, 17 %, 20% y 40 % para Na¹⁺ y K¹⁺ para 0,1 g de MCM-41. La masa del hidróxido correspondiente se colocó dentro de un matraz volumétrico de 25,0 mL (clase A KIMAX y PYREX). Luego, se colocó 0,1 g de MCM-41 para cada impregnación en un vial de vidrio previamente lavado y secado, y se adicionó 1,0 mL de la solución correspondiente con una pipeta electrónica. Posteriormente, estos viales fueron llevados a una mufla, donde se les aplicó una rampa de calentamiento libre hasta 80 ° C, con 8 horas de secado a tal temperatura. Se les dejó enfriar libremente. Posteriormente, estas muestras fueron colocadas dentro de otros viales, tras un raspado con una espátula de acero para desadherirlas de la pared del vial. En este proceso se descartaron las muestras de 40% para la impregnación con K¹⁺, y las de 10%, 17%, 20% y 40% de Na¹⁺, ya que todas estas muestras tuvieron un proceso de vitrificación, haciéndolas inadecuadas para su estudio en esta tesis.

2.6 Caracterización de los materiales impregnados

En términos de DRX y adsorción de N₂, el procedimiento de caracterización fue el mismo que en el caso del compuesto MCM-41.

2.7 Análisis termogravimétrico de los materiales impregnados

Tras observar que el comportamiento de la muestra de MCM-41 con un gas de arrastre de N_2 en las temperaturas de 60 y 70 ° C era prácticamente el mismo, se decidió realizar el mismo análisis sobre las muestras impregnadas, con la temperatura a 60 ° C. Esto porque permite ahorrar tiempo ya que el tiempo de calentamiento es menor, y permite ahorrar energía al no tener que calentar la muestra a una temperatura mayor.

El análisis, como se discutió anteriormente, consiste en realizar una rampa de 0 a 80 % HR y de regresó de 80 a 0 % HR, en la termobalanza Q5000SA de TA Instruments, con un gas de arrastre de N_2 . Se utilizó primero el N_2 para evaluar la capacidad de sorción de los materiales y si su comportamiento era diferente, ya que antes de evaluar las muestras con CO_2 había que cerciorarse que la caída de área superficial y tamaño de poros no afectaba o impedía la sorción del gas de arrastre sobre las muestras.

Posteriormente, se realizó el mismo análisis que se hizo con N_2 , pero ahora con CO_2 como gas de arrastre. Se observó qué materiales impregnados tenían la capacidad de sorción de CO_2 , siendo el resultado clave aquellos materiales que tuvieron un aumento de masa que no desapareció por completo al disminuir la humedad relativa del gas de arrastre. Estos materiales fueron los de 17% de Li^{1+} y los de 17 % y 20 % de K^{1+} m/m, Sobre estas muestras se realizó un nuevo análisis isotérmico a 60 ° C, a diferentes humedades relativas fijas (40, 60 y 80 % HR) durante 300 minutos, para observar si su posible adsorción de CO_2 tenía límite en la escala de tiempo observado.

Finalmente, a las muestras de estos materiales que posiblemente adsorbieron CO_2 se les sometió a un último análisis termogravimétrico, utilizando la termobalanza Q500 y utilizando una rampa de descomposición de 30° C a 800 ° C para observar los productos de descomposición como posible evidencia de CO_2 . A

otras muestras se les analizó con un equipo de reflectancia total atenuada (RTA) para observar la formación de compuestos que muestren la sorción de CO₂.

2.8 Análisis de Infrarrojo (FTIR)

Como se esperaba la formación de los correspondientes carbonatos o bicarbonatos en los materiales impregnados después del ATG, se utilizó la espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada (RTA) para observar si algunos de estos compuestos estaban presentes.

En el análisis típico de FTI-ATR, se utiliza la propiedad de que las energías de enlace, entre los diferentes átomos en una molécula varían de acuerdo a su entorno químico. Al hacer incidir un haz de infrarrojo sobre la muestra analizada, aquellas longitudes de onda que coincidan con las energías de los modos vibracionales características de los enlaces serán absorbidas. Al colocar un detector, se realiza un espectro de absorción o transmitancia contra las longitudes o números de onda de la onda infrarroja, obteniendo una “huella digital” del compuesto. En el análisis típico de FTIR es difícil analizar polvos, ya que se deben poner como capas finas o suspensiones entre ventanas de materiales transparentes.

En el análisis tipo Reflectancia Total Atenuada, se elimina esta preparación, y se pueden realizar estos espectros con una resolución aceptable en un tiempo de incluso segundos. La modificación que hace este equipo es que la muestra se pone sobre un elemento de reflexión interna (ERI) [26]. El haz de FTIR se dirige hacia el elemento con un ángulo tal que esta luz infrarroja manifiesta reflexión interna. En cada punto de esta reflexión, se produce una onda evanescente, la cual la muestra que esta en contacto directo con el ERI adsorbe [26]. Esta onda es después medida a través de un detector. En la Figura 9 se muestra un esquema de este tipo de espectroscopía, y en la Figura 10 se muestra una foto de uno de esos detectores.

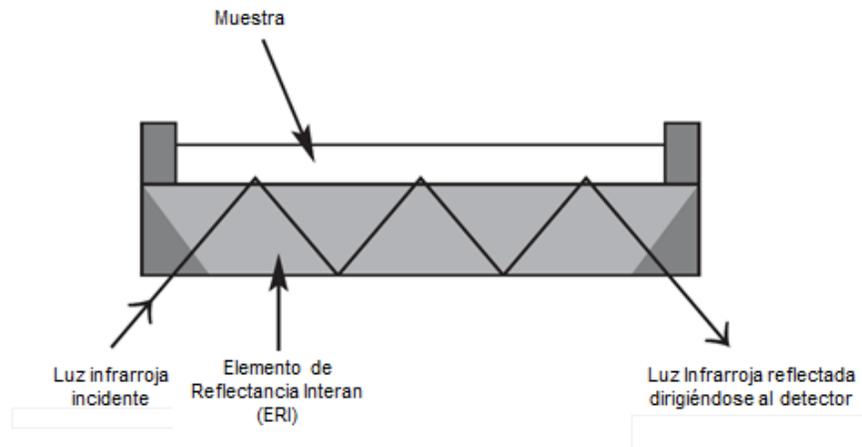


Fig. 9: Diagrama mostrando la reflectancia total atenuada en una muestra [26].

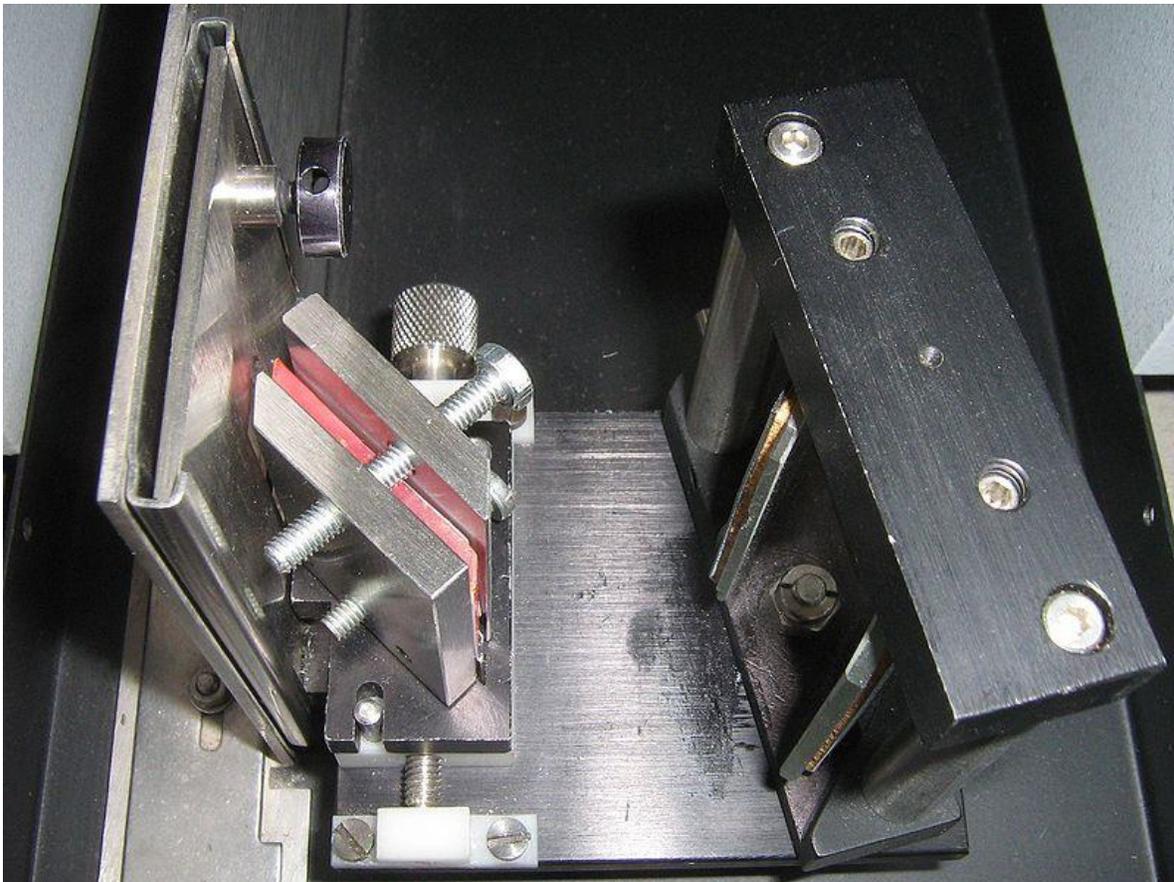


Fig. 10: Fotografía de un adaptador de RTA para un equipo infrarrojo [27].

Gracias a la nula o poca preparación, al igual que la cantidad mínima de muestra necesaria para realizar el estudio, se utiliza para la caracterización estructural de todo tipo de compuestos sólidos en polvo, orgánicos e inorgánicos.

Para poder comprobar que el peso ganado en el ATG por las muestras impregnadas no se debe sólo a humedad adsorbida, sino que realmente se forman carbonatos (CO_3^{2-}), bicarbonatos (HCO_3^{1-}) o los dos, se analizaron todas las muestras impregnadas que se sometieron al ATG con gas arrastrante de CO_2 .

Se colocó una cantidad suficiente para cubrir la rendija de diamante del equipo de IR, y se realizó un espectrograma de infrarrojo de 400 a 4 000 cm^{-1} número de onda, de tal manera que se pudiera comprobar la formación o no, de los carbonatos, bicarbonatos o ambos, correspondientes a cada uno de los iones de los materiales impregnados.

Capítulo 3: Resultados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización estructural y microestructural del compuesto MCM-41, al igual que de los materiales impregnados, y se evalúa y caracteriza la captura de CO₂ que estos materiales pudieron llevar a cabo.

Así mismo, se hace una discusión y análisis de los resultados, utilizando la literatura existente, para racionalizar y explicar los datos obtenidos.

3.1 Difracción de polvos por Rayos X (DRX)

Como se discutió en la sección de metodología, la DRX sirve para estudiar estructuras de largo alcance. El difractograma de MCM-41 se observa en la Figura 11. Al realizarse el análisis de MCM-41 de 2θ de 5 a 80°, se puede observar un simple patrón con un solo pico entre 15 y 30 °. Este ensanchamiento de picos se debe a que en cualquier material cristalino, diferentes distancias interplanarias darán una serie de picos característicos. Sin embargo, si un material es amorfo, estos picos sufrirán un ensanchamiento, y este ensanchamiento se incrementa cuando el tamaño de grano decrece, típicamente menos de 0,1 μm [28]. En sí, el MCM-41 cuenta con una red de poros de tamaño regular, pero las paredes están formadas por sílice de estructura amorfa, razón por la que se observa este ensanchamiento [29].

Por otro lado, como también se mencionó en la introducción, se sabe que un análisis a bajos ángulos puede evaluar la estructura de los mesoporos. Al comparar el difractograma presentado en la Fig. 12 con la literatura [30], los picos característicos encontrados coinciden casi exactamente, por lo que se puede afirmar que se tiene otra prueba de que el material MCM-41 cumple con las características que se desean. Estos picos corresponden a ciertas distancias interplanarias que coinciden con el reforzamiento que predice la ley de Bragg. Estas distancias y ángulos están asociados a su vez a diferentes índices de Miller. El primer pico está asociado con el índice 100 que aparece en el ángulo 2,056 °, el

cual al compararlo con el ángulo y distancia con la literatura disponible [30], coincide igualmente, una evidencia más de que se cuenta con MCM-41 puro.

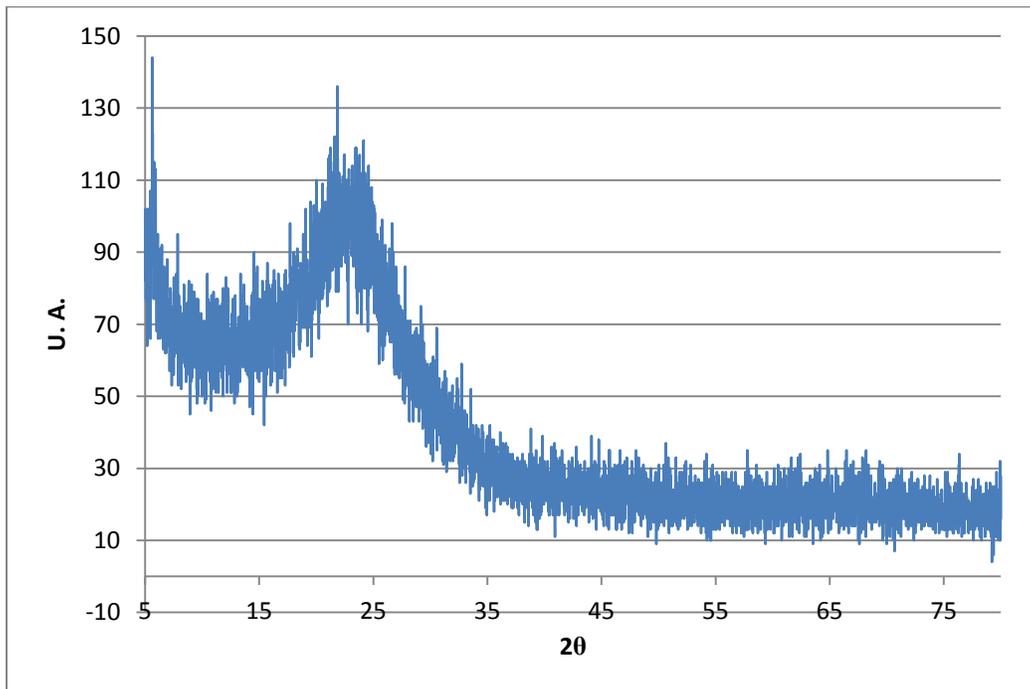


Fig. 11: Patrón de DRX de MCM-41.

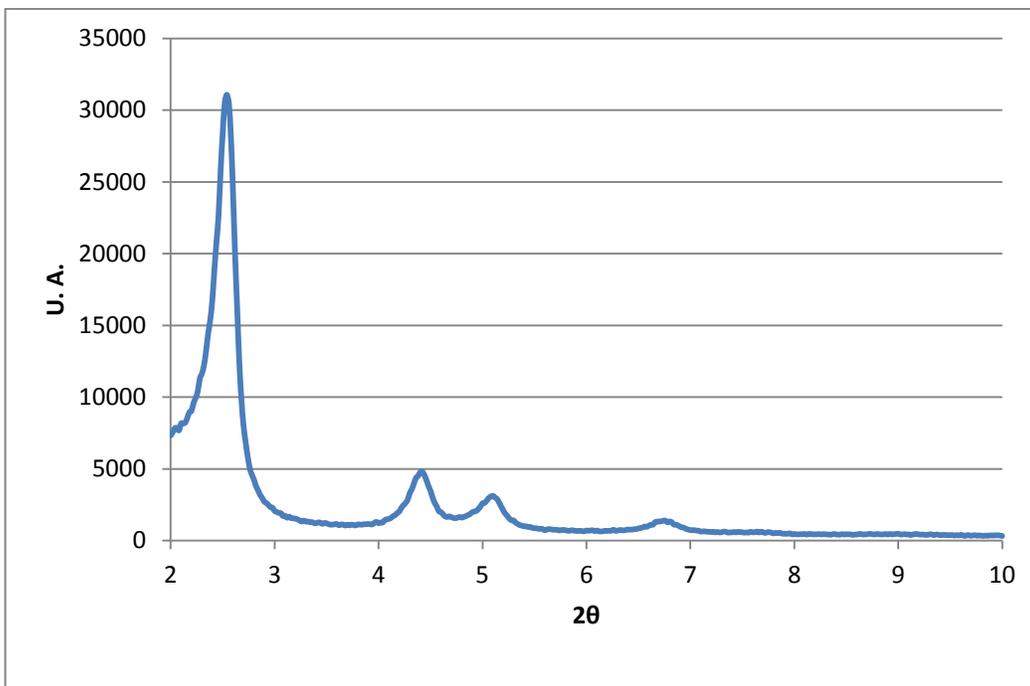


Fig. 12: Patrón de DRX de ángulos bajos del MCM-41.

Tabla No. 1. Resultados del cálculo de las distancias interplanares, asociadas a cada pico en el 2 theta correspondiente, del difractograma de MCM-41 a bajos ángulos

2 θ	d [nm]
2,056	4,29
3,645	2,42
4,249	2,08
5,626	1,57

Al ser impregnado el material MCM-41 por los diferentes iones, se espera que estos no modifiquen las paredes de sílice amorfo. Como se puede observar en las figuras 13, 14 y 15, esto se cumple para todos los materiales, ya que se conserva el mismo pico de 2 θ entre 15 y 30 °. Esto es lo esperado, porque estos iones sólo interactuarán con los poros presentes en el MCM-41. A diferencia de otros casos encontrados en la literatura donde se ha impregnado con diferentes materiales el MCM-41 [15, 17], como se observa en las figuras 16, 17 y 18, se han perdido todos los picos característicos a bajos ángulos. Esto indica que la estructura de los poros ha sido modificada permanentemente y de manera significativa, y se puede esperar que los diferentes materiales cambiaran de propiedades (área superficial, tamaño de poros, distribución de tamaño de poros), en términos del comportamiento de estos mismos. Esto se comprobará al estudiar el resto de los resultados de caracterización de estos mismos, particularmente en la adsorción isotérmica de N₂.

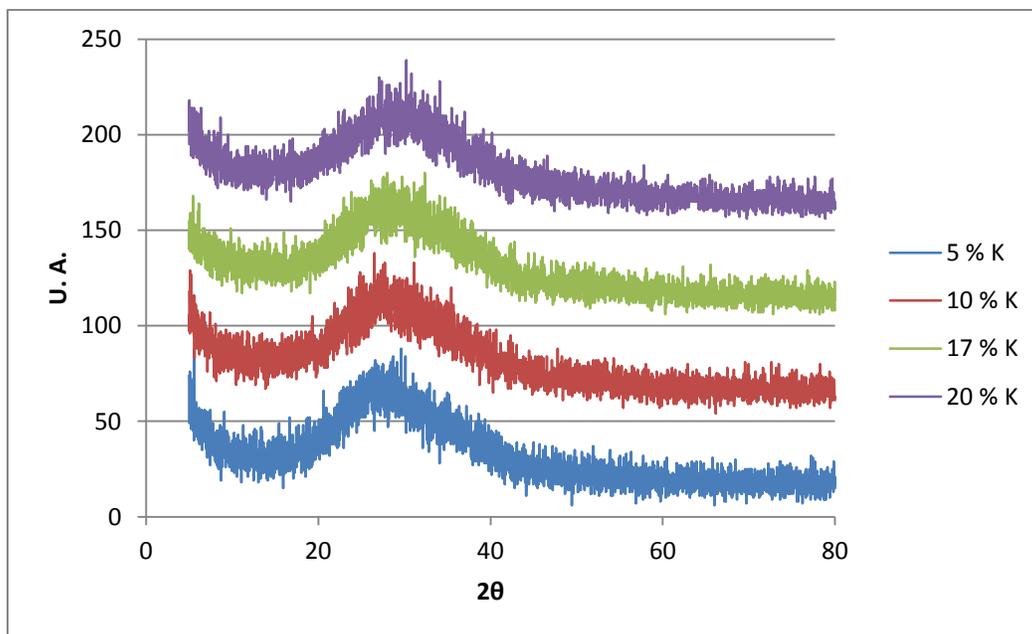


Fig. 13: Patrón de DRX de la serie de materiales sintetizados a partir de la impregnación de MCM-41 con K¹⁺.

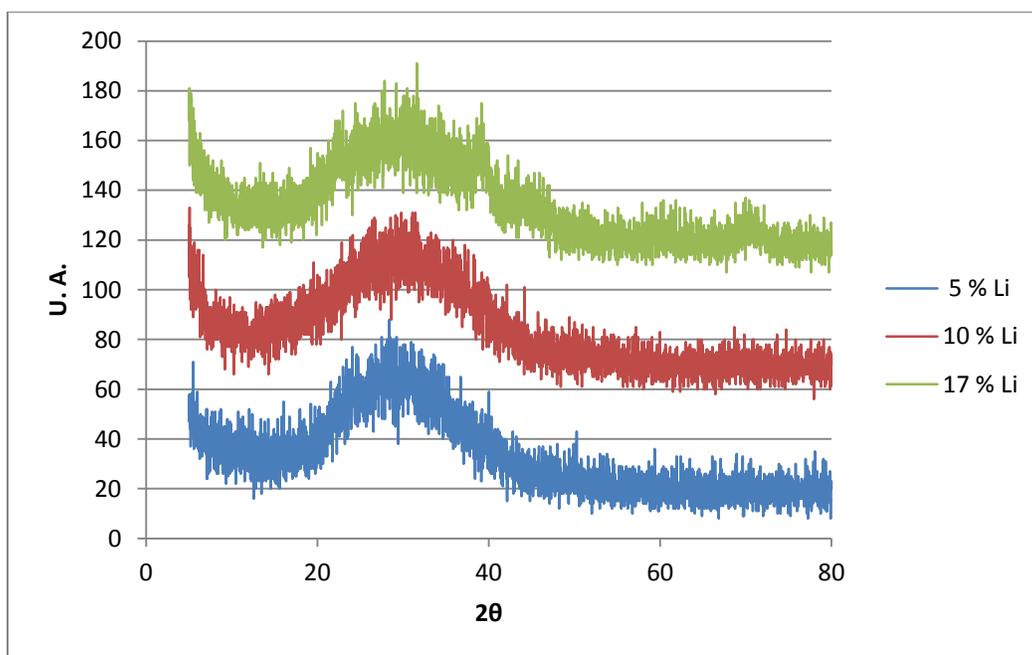


Fig. 14: Patrón de DRX de la serie de materiales sintetizados a partir de la impregnación de MCM-41 con Li¹⁺.

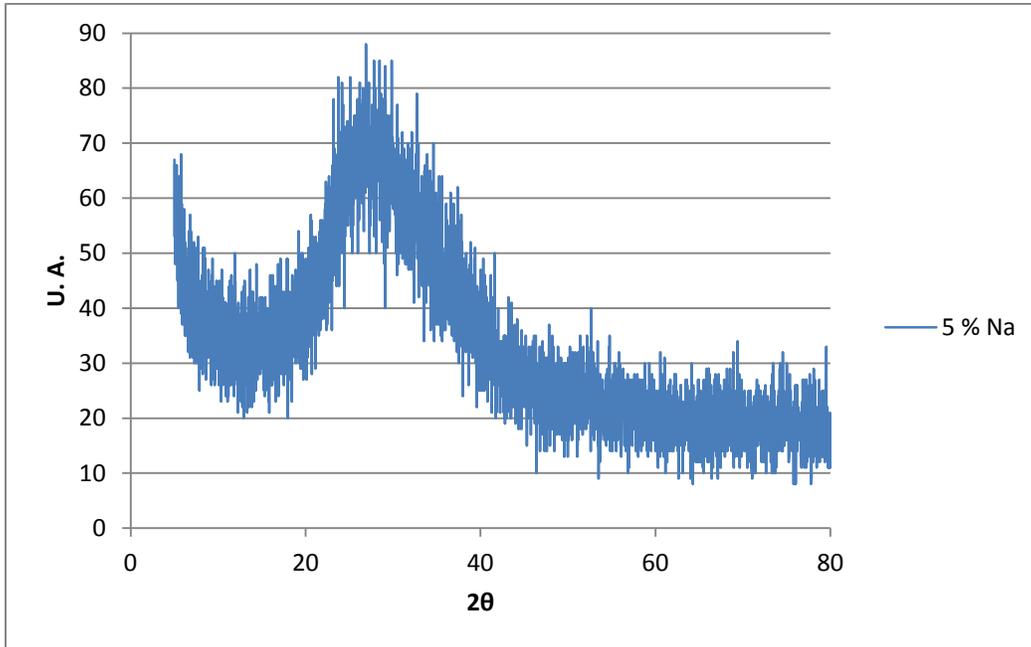


Fig. 15: Patrón de DRX de amplio ángulo del material sintetizado a partir de la impregnación de MCM-41 con Na^{1+} .

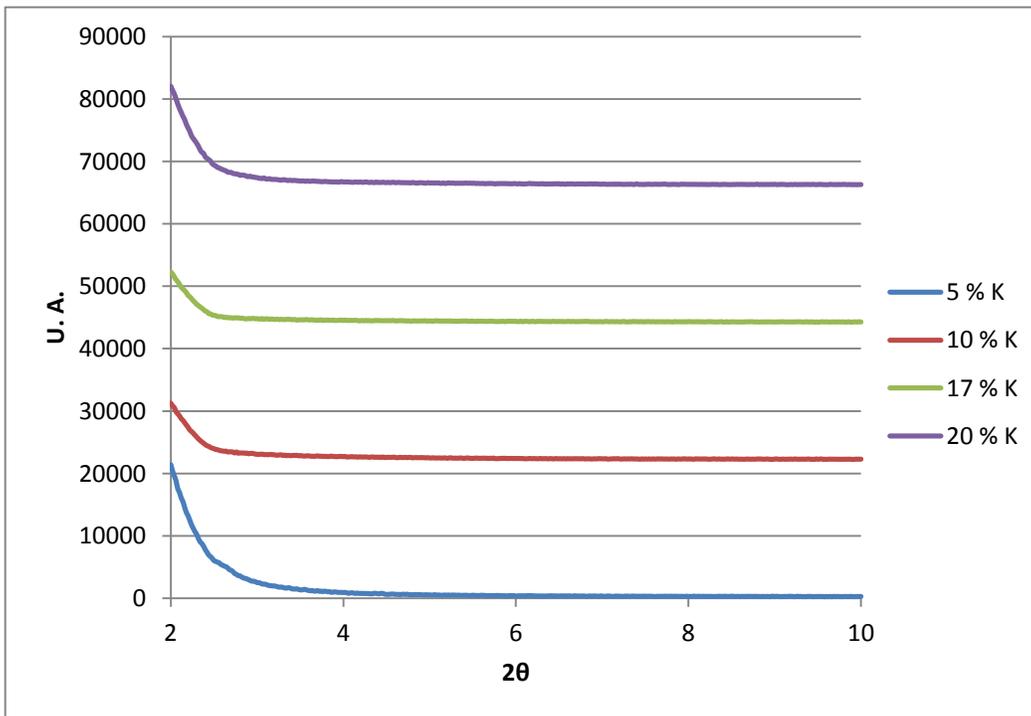


Fig. 16: Patrón de DRX de ángulos bajos de la serie de materiales sintetizados a partir de la impregnación de MCM-41 con K^{1+} .

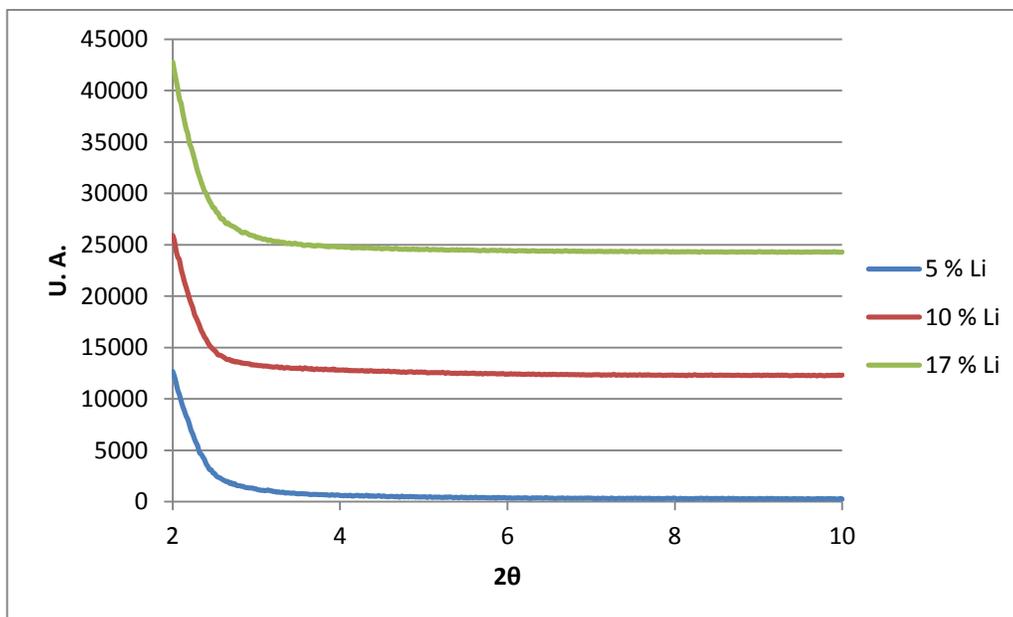


Fig. 17: Patrón de DRX de ángulos bajos de la serie de materiales sintetizados a partir de la impregnación de MCM-41 con Li^{1+} .

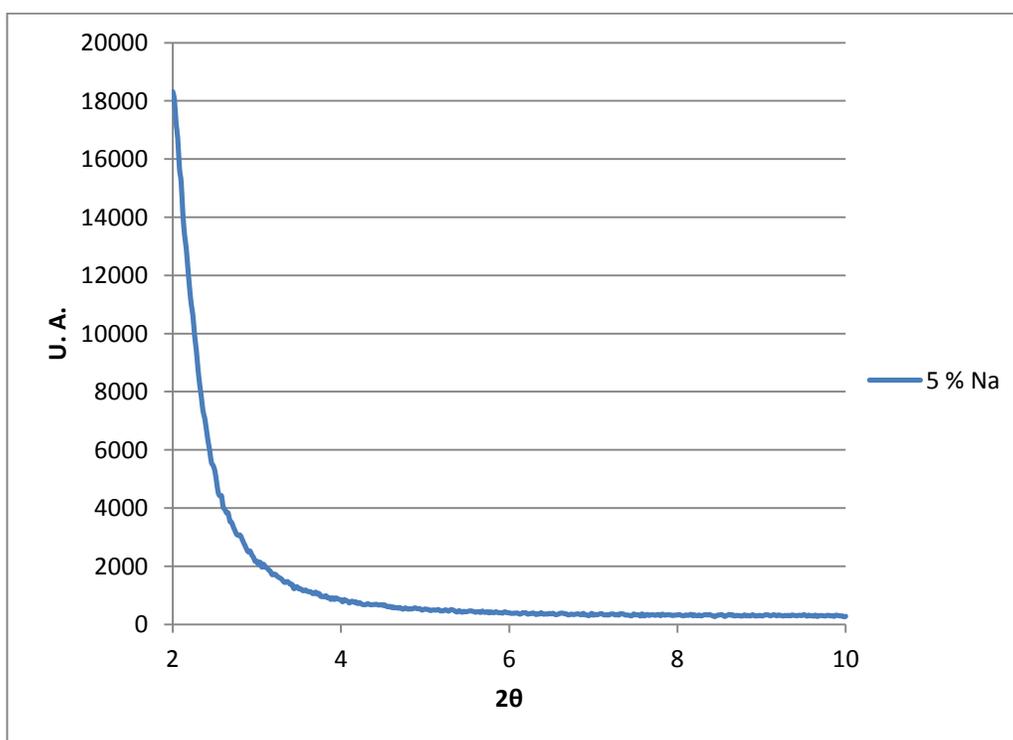


Fig. 18: Patrón de DRX de ángulos bajos del material sintetizado a partir de la impregnación de MCM-41 con Na^{1+} .

3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En las imágenes producidas por MEB, al observar la muestra, se advirtió que las aglomeraciones presentes en MCM-41 no tenían ningún tipo de estructura regular o prevalente, o formas características. Los tamaños de partícula también varían significativamente, como se observan en las dos imágenes de MEB, en la Figura 19. Se advierte que el material presenta una alta rugosidad en la superficie.

En el caso de los electrones retrodispersados, se puede observar que no hay diferencias de contraste significativas entre las diferentes regiones presentes, por lo que se advierte claramente la homogeneidad del material. Este resultado corrobora el obtenido por DRX.

Con estas imágenes, se puede advertir cualitativamente posibilidad de un área superficial alta y la presencia de una sola fase, hechos que se pueden corroborar con las técnicas de adsorción de N₂, e IR y DRX, respectivamente.

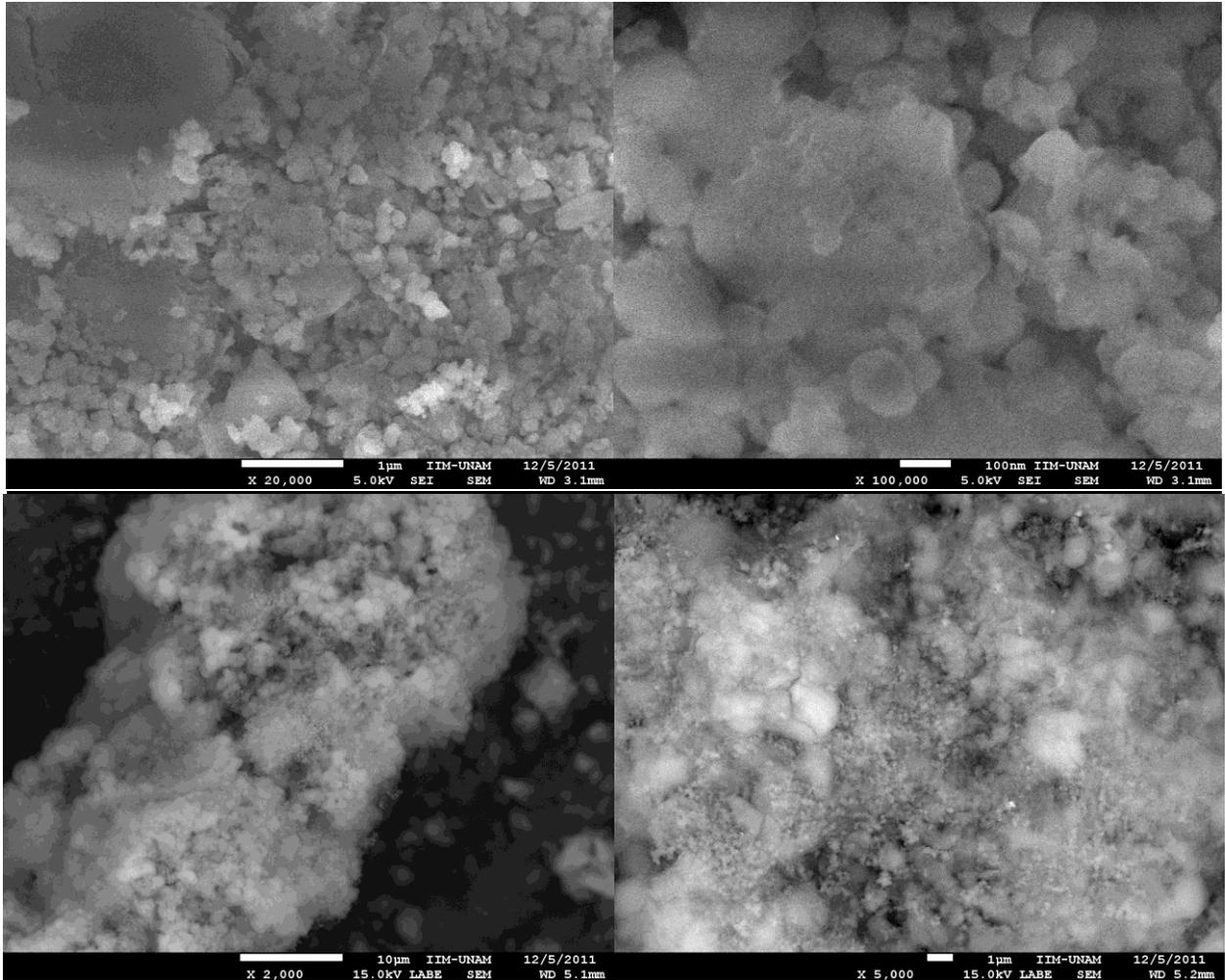


Fig. 19: Imágenes obtenidas por MEB de MCM-41. Las imágenes superiores, corresponden a la observación a través del microscopio de las emisiones de electrones secundarios, las inferiores corresponden a las realizadas con el aditamento detector de electrones retrodispersados.

3.3 Adsorción de N₂ para la evaluación de área superficial, tamaño de poro y distribución de poro

Analizando la isoterma del material MCM-41, en la Figura 20, se pueden observar 3 intervalos de adsorción, a presión relativa baja de 0 a 0,1, de 0,3 a 0,4 y de 0,8 a 1, con una sola histéresis. De acuerdo a la clasificación de isotermas de la IUPAC (previamente revisadas en la sección de metodología), esta curva es Tipo IV, con una parte de histéresis, lo cual significa que es un material mesoporoso. Esta curva es similar a las obtenidas en la literatura [15, 17]. La curva de histéresis presente es del Tipo H4. La región de adsorción de presión relativa de menos de 0,3 se atribuye a un mecanismo de adsorción de una monocapa de N₂. [29] La región de adsorción entre 0,3 y 0,4 se puede atribuir a un sistema secundario de mesoporos [29], y la última región de adsorción se da por la condensación de N₂ entre partículas pequeñas [29]. La clasificación tipo H4 de la curva de histéresis indica poros con una ranura estrecha, lo cual incluye a los microporos.

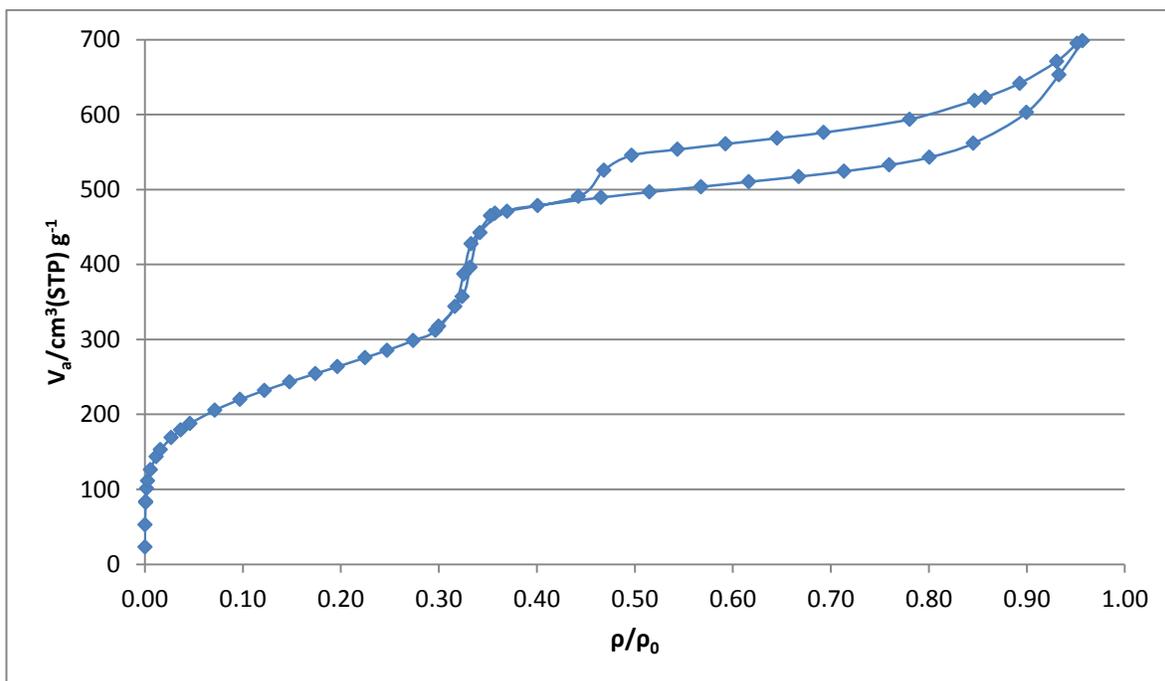


Fig. 20: Isotherma de adsorción y desorción de MCM-41 realizada con N₂ (77K).

El análisis tipo BET es una extensión del trabajo hecho por Langmuir, expandiendo la teoría de la monocapa, a considerar una adsorción en múltiples capas. Este análisis ayuda a poder calcular el área de superficie y el volumen total de poro.

De acuerdo al modelo BET, las moléculas adsorbidas en una capa pueden actuar como sitios de adsorción para las moléculas de la siguiente capa. Se considera entonces que para cualquier presión debajo del punto de saturación de vapor (p^0), hay varias fracciones de la superficie cubiertas por varias capas de moléculas adsorbidas. Esto lleva a que las capas de moléculas adsorbidas no son de un grosor uniforme, sino que están hechas de columnas de un número aleatoria de moléculas [25]. La ecuación siguiente muestra la curva linear de la que se deriva el área superficial:

$$\frac{p}{n(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m} \times \frac{p}{p^0}$$

Donde p es la presión, p^0 es la presión en el punto de saturación de vapor, n es la cantidad específica de gas adsorbida en la presión en equilibrio, n_m es la capacidad de la monocapa y C es una constante. Para calcular el área superficial, simplemente se multiplica n_m por el número de Avogadro y por σ , el área promedio ocupada por cada molécula en la monocapa completa. Este modelo se considera que sólo debe de usarse con 10 puntos, en presiones relativas entre 0 y 0,3 [25].

Los aspectos poco realistas del modelo es que además del concepto idealizado de una adsorción por monocapa, asume que todos los sitios para adsorción de multicapa son energéticamente idénticos, y que todas las capas tiene propiedades parecidas a las de un líquido [25].

Por otro lado, en compuestos mesoporosos, la histéresis ocurre en los proceso de adsorción y desorción. Esta depende de la forma del mesoporo. Se puede utilizar el componente de adsorción para calcular el tamaño de poro al realizar un análisis BJH, al igual que la distribución de tamaño de poros.

En el caso de MCM-41, tras realizar el análisis apropiado con el programa de Belmaster, utilizando el modelo de tipo BET, se obtuvo un área superficial de 973,1 m²/g, un volumen promedio de poro de 1.02 cm³/g y un diámetro promedio de poro de 4,48 nm, al igual que una distribución del tamaño de poros, la cual se puede observar en la Figura 21. Como se discutió en la sección de MEB, podemos ver que se tiene un material con una alta área superficial, y su red de poros es altamente regular, ya que la distribución del tamaño de los mismos es angosta, como se observa en la Figura 21.

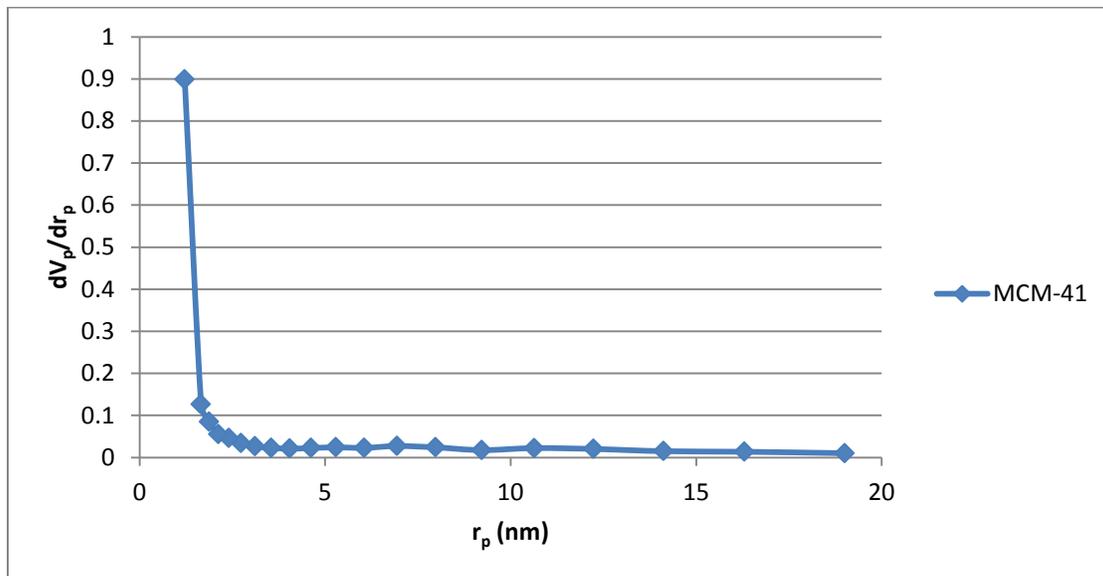


Fig. 21: Distribución del tamaño de poros para el material MCM-41, obtenido a través del análisis BJH.

Tras la impregnación y al observar las curvas de adsorción de cada uno de los materiales, podemos afirmar que la microestructura del MCM-41 ha cambiado. Como se mencionó en la sección de metodología, existen 6 diferentes tipos de curva, con 4 diferentes tipos de histéresis.

Como se puede observar en las figuras 22, 23 y 24, al analizar las curvas, se advierte que todas han pasado a ser del Tipo II, con curvas de histéresis tipo H3. Las isothermas de adsorción Tipo II indican un material no poroso. Esto da credibilidad a la suposición de que los iones se hayan adsorbido en la superficie y los poros, ya que esto implicaría que al estar “llenos” ya no tienen la misma capacidad de sorción que tenían en el MCM-41 sin modificar. Las curvas de histéresis tipo H3 se presentan en materiales con poros tipo rendija, lo cual incrementa la evidencia de que estos iones se hayan adsorbido en los poros, cambiando la forma de estos mismos. Además de esta adsorción, se ha encontrado en la literatura que ciertos tipos de materiales tipo MCM-41 pueden llegar a intercambiar iones, colapsando la estructura del material madre, como se observa en el caso de un MCM-41 basado en Na, al introducir iones de Cs^{1+} [29] Este intercambio, además de provocar el “llenado” de los poros, colapsa la estructura de los mismos, además de contraer los poros presentes. [29]. Ya que en el caso de la literatura se ve este comportamiento cuando se introduce el material a un medio básico, utilizando soluciones de NaOH, se podría suponer un efecto similar con los otros hidróxidos con los que se realizó las impregnaciones, ya que se observa una dramática disminución en el área superficial [29], similar a la observada en el presente trabajo.

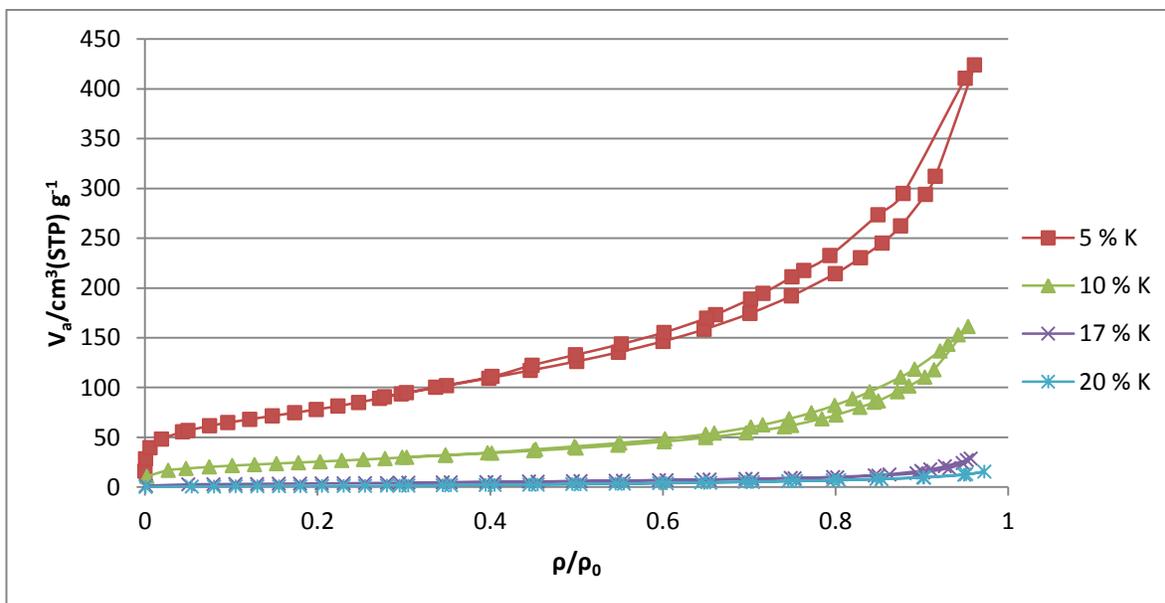


Fig. 22: Isothermas de adsorción y desorción de la serie de materiales sintetizados a partir de la impregnación de MCM-41 con K^{1+} realizada con N_2 (77K), en el aparato BELSORP-minill.

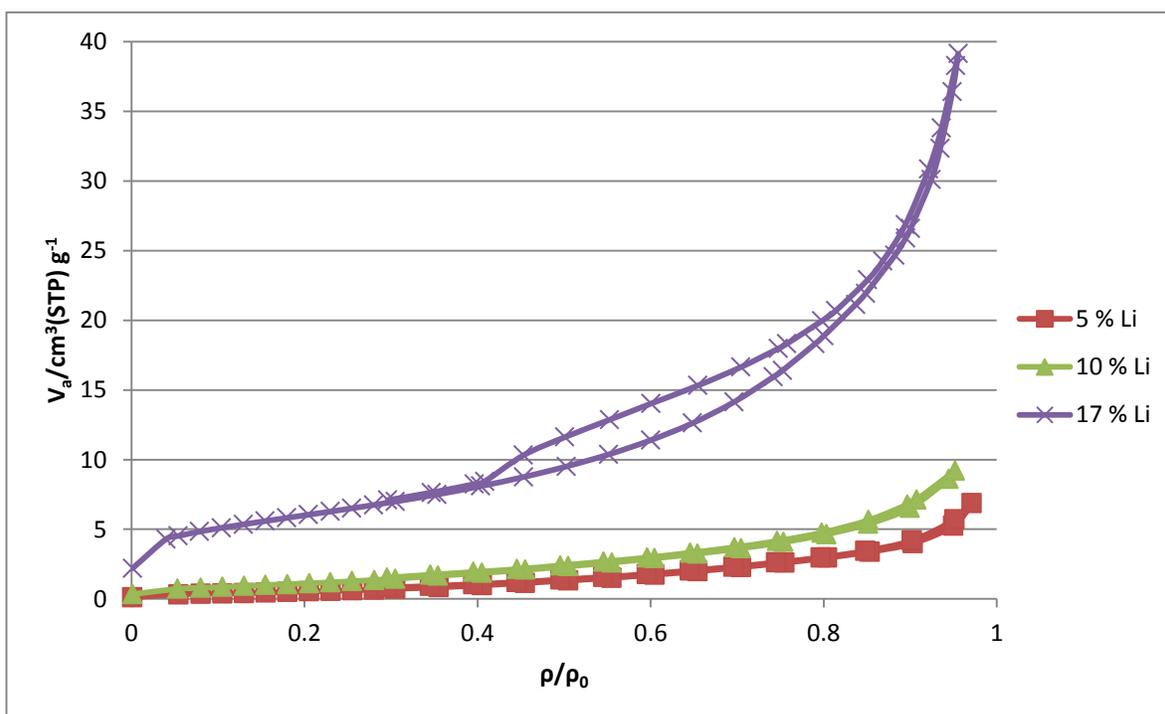


Fig. 23: Isothermas de adsorción y desorción de la serie de materiales sintetizados a partir de la impregnación de MCM-41 con Li^{1+} realizada con N_2 (77K), en el aparato BELSORP-minill.

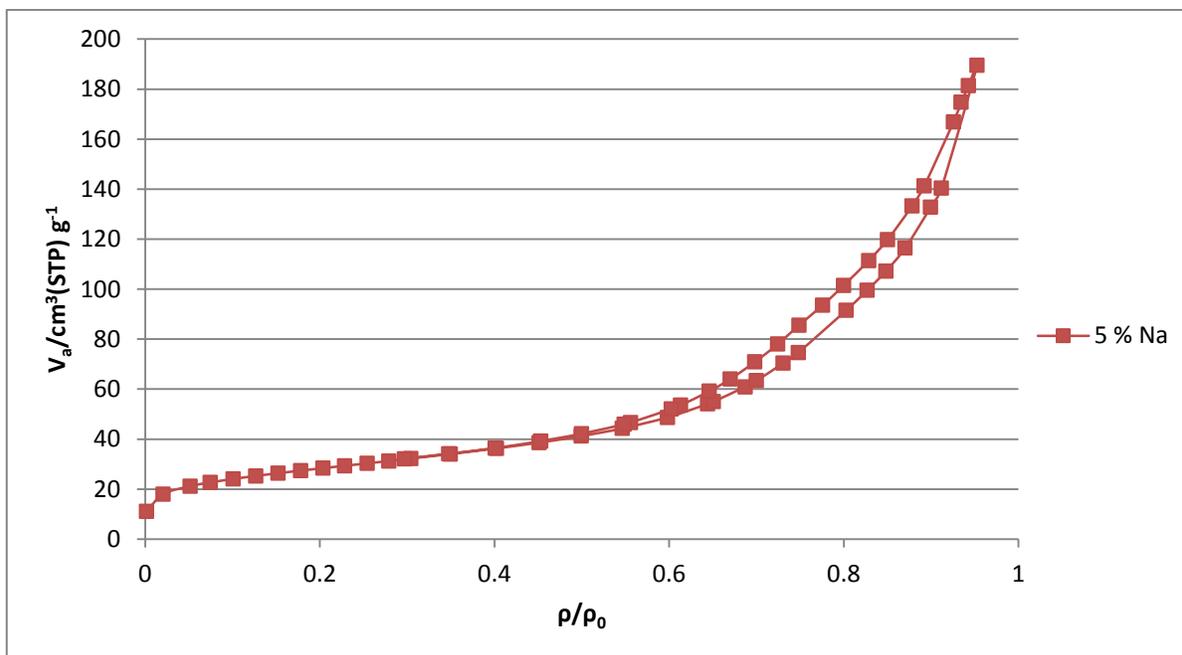


Fig. 24: Isothermas de adsorción y desorción del material sintetizado a partir de la impregnación de MCM-41 con Na^{1+} realizada con N_2 (77K), en el aparato BELSORP-minill.

En el caso de los materiales impregnados con iones de K, podemos observar en la Tabla 2 como a mayor concentración en % m/m, el área superficial disminuye con respecto a MCM-41, al mismo tiempo que los volúmenes promedio de poro, y sus diámetros aumentan. Además, al comparar la forma de la distribución de tamaño de poro, podemos observar como de ser una distribución angosta en la Figura 18, esta distribución se amplía, como se observa en la Figura 25, hasta alcanzar poros de tamaño que incluso no estaban presentes en el material MCM-41.

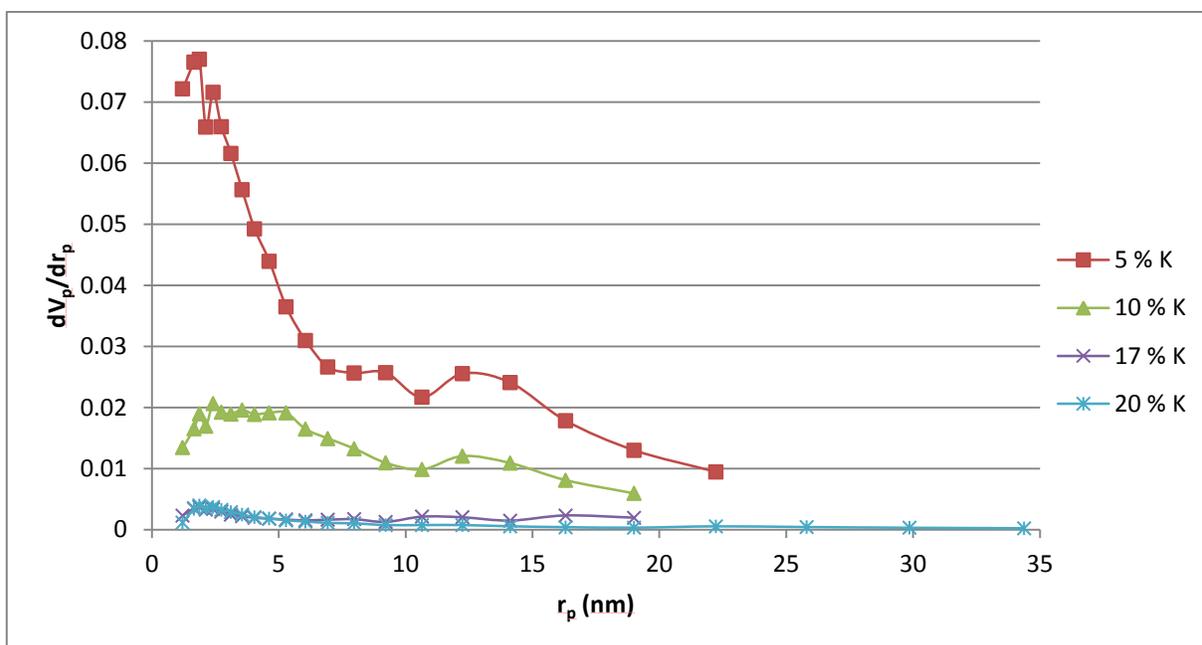


Fig. 25: Distribución del tamaño de poros para la serie de materiales de MCM-41 impregnados con iones K¹⁺, obtenido a través del análisis BJH.

Tabla 2: Resultados de análisis tipo BET y BJH para la determinación de los parámetros estructurales de los poros presentes en MCM-41 y los materiales impregnados.

Material	Area superficial [m ² g ⁻¹] (BET)	Volumen promedio de poro [cm ³ g ⁻¹] (BJH)	Diámetro promedio de poro [nm]
MCM-41	973,1	1,02	4,44
5 % K¹⁺	282,6	0,63	9,28
10 % K¹⁺	91,0	0,24	10,97
17 % K¹⁺	13,1	0,04	13,52
20 % K¹⁺	3,3	0,03	29,33
5 % Li¹⁺	1,7	0,01	25,28
10 % Li¹⁺	3,7	0,01	15,45
17 % Li¹⁺	21,3	0,06	11,34
5 % Na¹⁺	100,3	0,28	11,69

Por el contrario, en la serie de materiales impregnados con iones de Li, podemos percibir en los resultados de la Tabla 2 que al aumentar la concentración de % m/m, el área superficial aumenta entre los materiales, al igual que aumenta el volumen promedio de poro y los diámetros disminuyen (siendo todos estos parámetros menores que a los de MCM-41). Al igual que con los materiales impregnados con K^{1+} , al comparar las figuras 21 y 26, podemos observar cómo se amplía el rango de distribución de tamaño del poro.

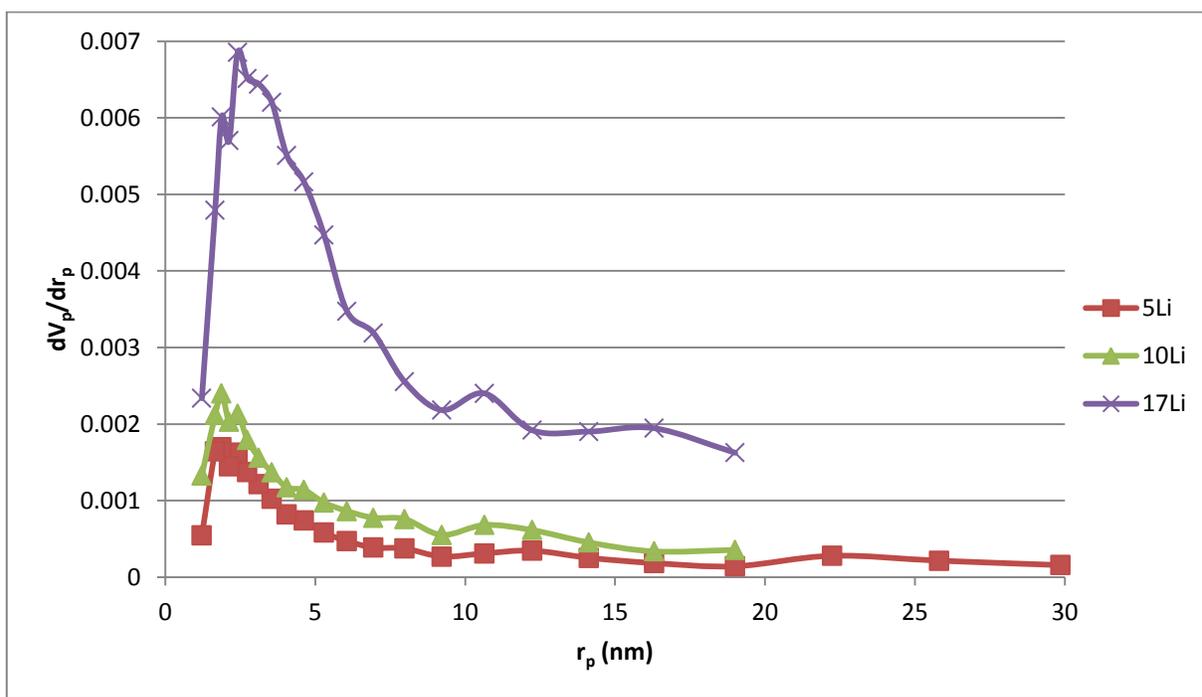


Fig. 26: Distribución del tamaño de poros para la serie de materiales de MCM-41 impregnados con iones Li^{1+} , obtenido a través del análisis BJH.

Finalmente, para el único material impregnado de Na^{1+} que no sufrió vitrificación podemos observar en la Tabla 2 como su área superficial disminuyó, igualmente el volumen promedio de poro, y el diámetro aumentó. Al comparar las figuras 21 y 27, el intervalo de distribución de tamaño del poro se amplió.

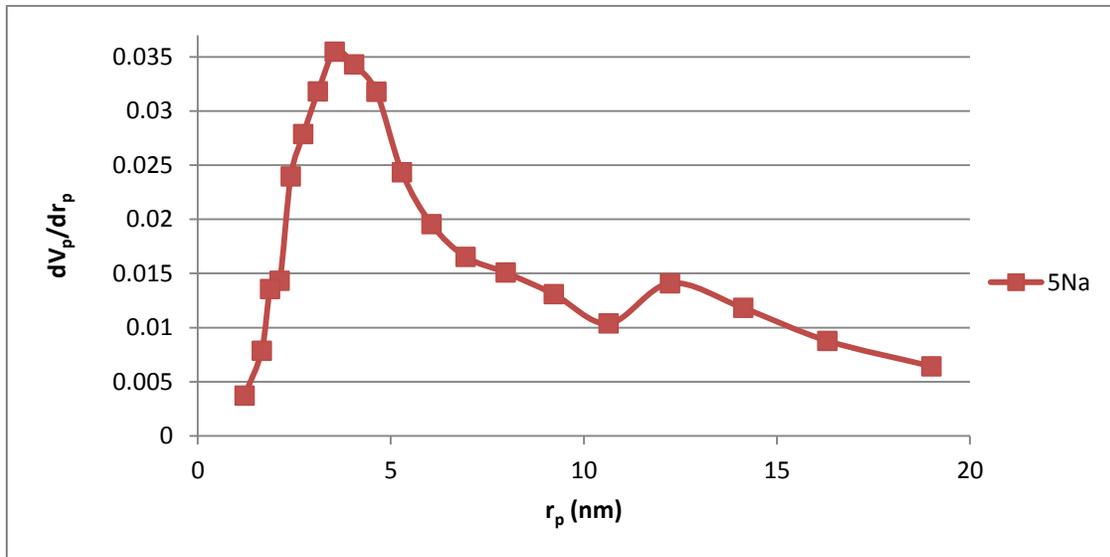


Fig. 27: Distribución del tamaño de poros para la serie de materiales de MCM-41 impregnados con iones Na^{1+} , obtenido a través del análisis BJH.

Este comportamiento se puede atribuir al “llenado” de poros y el colapso de la estructura de los mismos. Como se encontró en la literatura [29], además de la adsorción de los iones en los poros, es muy posible que se haya dado un colapso de estructura al haber intercambio de iones del material MCM-41 con los de las soluciones correspondientes. En las figuras 28 y 29 podemos observar como el aumento del diámetro de poro corresponde a un área superficial menor. Al colapsarse los poros de menor diámetro y formarse poros más grandes, el área superficial disminuirá.

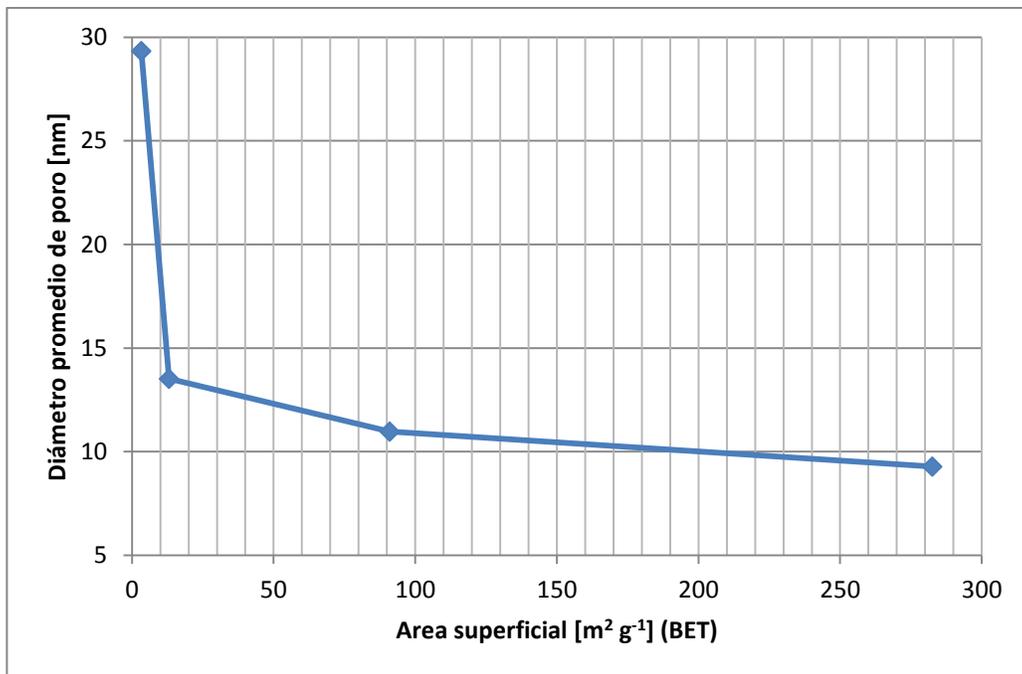


Fig. 28: Gráfico mostrando el cambio de diámetro de poro contra el área superficial para los materiales impregnados del ion K^{1+} . En este caso, la concentración del ion disminuye de izquierda a derecha.

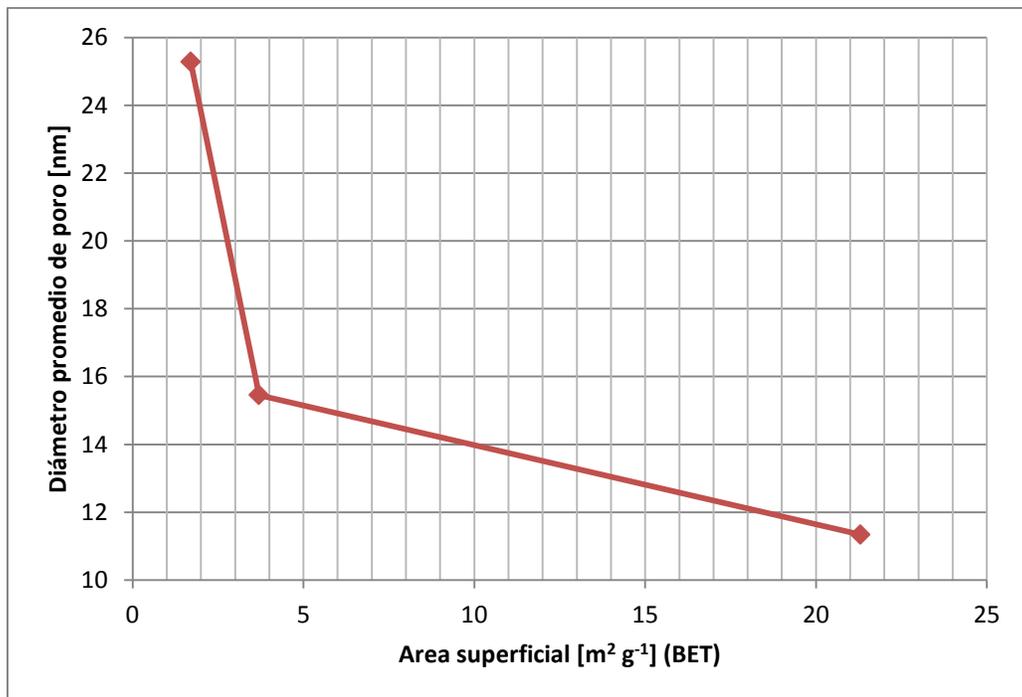


Fig. 29: Gráfico mostrando el cambio de diámetro de poro contra el área superficial para los materiales impregnados del ion Li^{1+} . En este caso, la concentración del ion aumenta de izquierda a derecha.

En el caso de Li^{1+} , es probable que el intercambio de iones y el colapso de la estructura de los poros sea más significativa que el “llenado” de los mismo, ya que se ve una disminución dramática del volumen del poro y del área superficial al compararlo con el MCM-41 original.

El aumento en el diámetro de poro es causado no por la formación de nuevas estructuras, sino que al “llenarse” los poros pequeños, y colapsarse la estructura de los mismos, la distribución del tamaño de los mismos dejara de ser angosta, se ampliara porque los poros más grandes no se han “llenado” tanto y el promedio del diámetro aumentara por lo mismo. Un esquema del llenado de poros se observa en la Figura 30, mientras que la destrucción de la estructura se observa en la Figura 31.

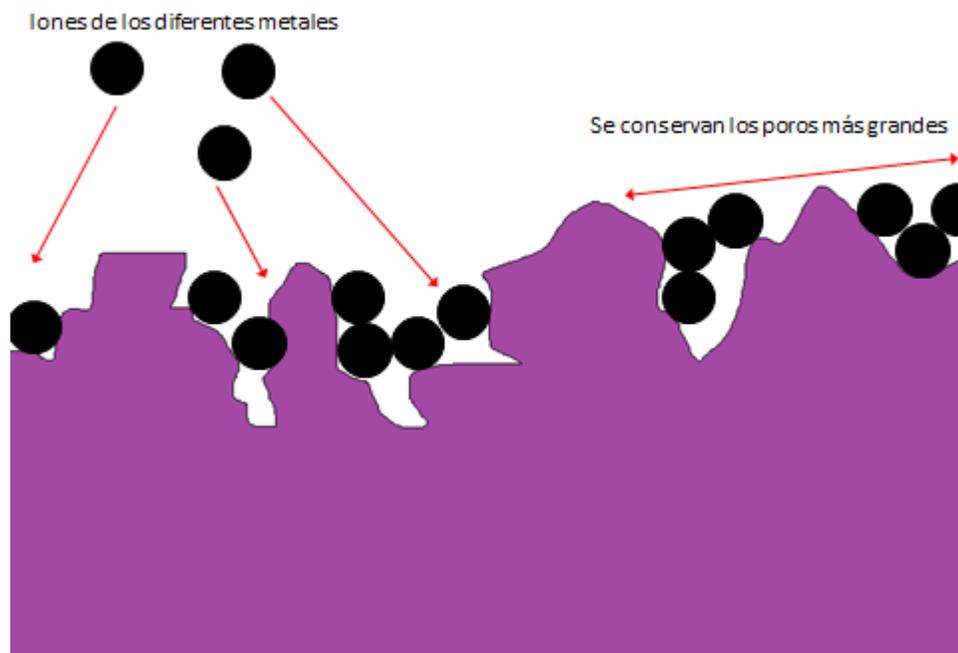


Fig. 30: Esquema mostrando el “llenado” de los poros más pequeño, mientras que se conservan los poros más grandes. Esquema realizado por el autor.

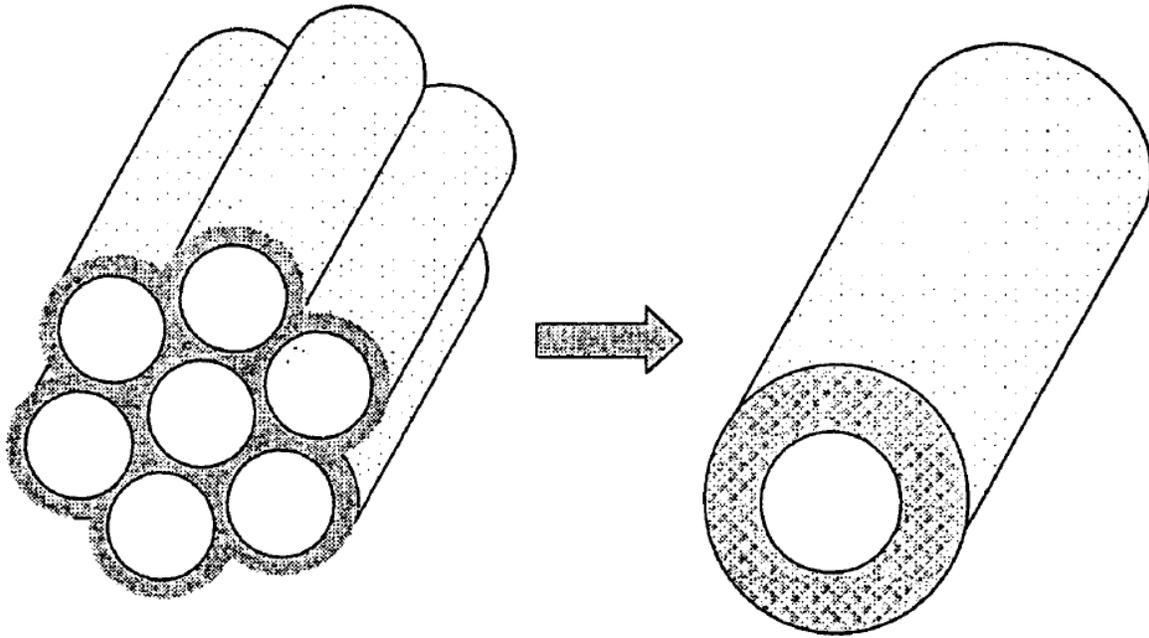


Fig. 31: Esquema mostrando el colapso de la estructura de MCM-41 [31].

Por otro lado, para el caso del K^{1+} es más probable que el “llenado” de los poros sea más significativo que el intercambio de iones y el colapso de estructura de los poros, ya que la disminución del área superficial y el volumen es menos dramática, y sólo se ven valores parecidos al de Li^{1+} a concentraciones de KOH más elevadas. El aumento del diámetro promedio de poro se da por la misma razón que el de Li^{1+} , el “llenado” de los poros pequeños lleva a que se amplíe la distribución de los poros, aumentando el diámetro promedio de los mismos.

El caso de Na^{1+} parece ser un caso intermedio, donde no domina el “llenado” o el colapso de la estructura ya que aunque disminuye el área superficial y el volumen de poro, no disminuyen tanto como el caso de Li^{1+} , pero su diámetro promedio de poro no aumenta tanto como en el caso de Na^{1+} .

3.4 Análisis termogravimétrico (ATG)

El primer análisis que se realizó fue isotérmico, a diferentes temperaturas, de MCM-41, variando el porcentaje de humedad, con N₂ como gas de arrastre para evaluar la capacidad de sorción del material MCM-41 al variar las condiciones ya mencionadas.

El efecto de la humedad es notable, como se observa en la Figura 32. Cuando comparamos la parte de adsorción de las curvas con la clasificación de la IUPAC (mencionada en la sección de metodología), podemos observar que se tratan de curvas Tipo III, lo cual indica una interacción débil entre el gas adsorbido y la superficie que lo adsorbe. Cuando el gas de arrastre tiene un valor bajo de humedad relativa entre 0 y 20 %, el cambio de peso es pequeño, del orden de menos de 2 %. Pero a partir de porcentajes de humedad relativa de aproximadamente 65 %, el porcentaje de peso aumenta dramáticamente, alrededor de 15%, llegando a su punto máximo cerca del 80 % de humedad relativa. Una vez que se empieza la rampa de descenso de humedad, este aumento importante de peso se mantiene hasta aproximadamente 60%, para descender dramáticamente otra vez a ganancias de peso de menos de 2%. Este aumento de peso se puede atribuir a un proceso de sorción de agua, ya que al aumentar el porcentaje de humedad relativa, el peso adquirido por la muestra en todos los casos aumento.

Este comportamiento se puede explicar en función de que en dos gases con la misma humedad relativa pero a diferentes temperaturas, el de mayor temperatura tendrá una mayor concentración de vapor de agua. Esto explica por qué en las muestras con gases de mayor temperatura hubo un aumento de peso mayor, ya que la mayor concentración de agua hace que el material pueda adsorber una mayor cantidad de agua. El que la desorción fuera casi completa se explica al considerar que la interacción entre el agua y la muestra es débil (como se predice en todos los casos al ser curvas Tipo III de acuerdo a la IUPAC).

Por otro lado, el efecto de la temperatura es aumentar el cambio de peso, con la mayor temperatura, 70 ° C teniendo el mayor aumento de peso en la muestra de todas las curvas. Este aumento de peso se debe a que al tratarse de un proceso de sorción, posiblemente con un componente de quimisorción, el aumento de la temperatura ayuda a superar la energía de activación del enlace entre las moléculas del agua y el MCM-41. También se puede observar que la desorción de la muestra es más gradual a temperaturas menores. Al introducir un ambiente con menor humedad, se propició que por simple difusión la concentración de las moléculas de agua en el material fuera mayor que las de su ambiente circundante provocando que se evaporaran las moléculas adsorbidas sobre el MCM-41. Que la concentración de agua que se tiene en un gas a mayor temperatura en la misma humedad relativa es mayor que a uno de menor temperatura, y que el propio aumento de temperatura propicie la evaporación, explica porque esta desorción es más drástica a mayores temperaturas, ya que el gradiente de difusión será mayor a mayores temperaturas, y el proceso de evaporación se verá más favorecido.

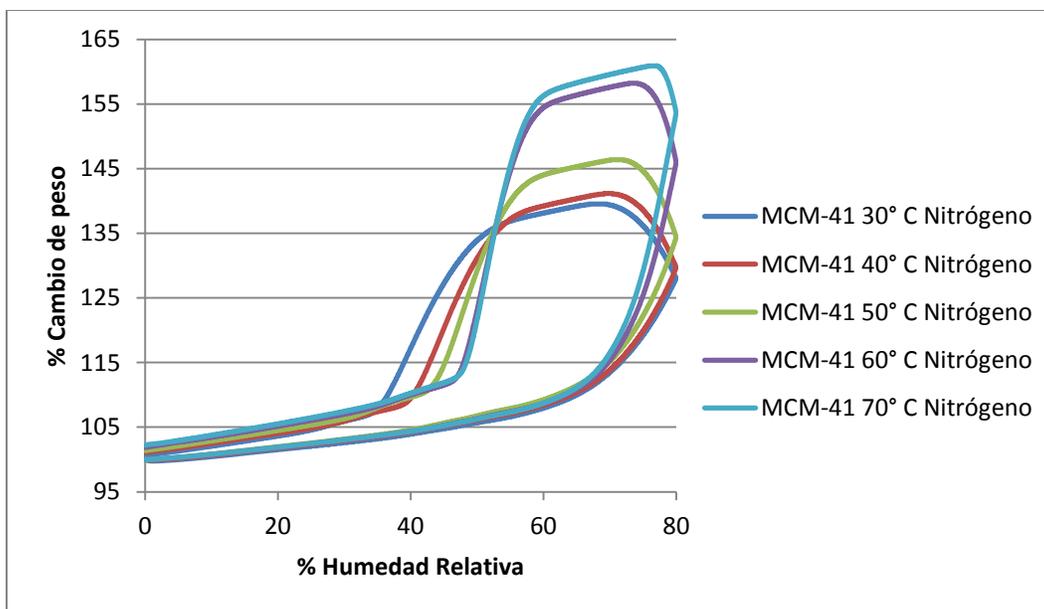


Fig. 32: Isothermas de sorción y desorción del material MCM-41, variando el porcentaje de humedad relativa del gas de arrastre, N₂.

Se terminó por escoger la temperatura de 60 ° C para realizar el análisis sobre las muestras impregnadas, ya que la diferencia de aumento de peso entre las isotermas de 60 y 70 ° C es mínima en comparación con el resto, permitiendo reducir el tiempo de análisis de cada muestra al utilizar las muestras de 60 ° C, y considerando que el poder utilizar un proceso de menor temperatura reducirá la energía necesaria para realizar cada análisis.

Como se mencionó en el análisis de adsorción de N₂ en las muestras impregnadas, podemos ver que los efectos de cambio en la microestructura, analizados en la sección de adsorción de N₂ isotérmica a 77 K, afectan estos estudios.

En el caso de las muestras impregnadas con iones de K¹⁺, se puede observar en la Figura 33 que las muestras con mayor contenido del mismo, sufren un menor cambio de peso comparadas con MCM-41, a la misma temperatura. El aumento de peso máximo se observa en el caso de 5 % de K¹⁺ al tener un aumento de peso del 15 %, teniendo un cambio de aproximadamente 7 % y 5 % de peso para las muestras de 10 % y 17 % de K¹⁺, respectivamente, frente al cambio de 56 % del MCM-41 sin modificar. Al igual que las muestras de MCM-41, el tipo de isoterma observado es del Tipo III, indicando nuevamente una interacción débil entre las muestras impregnadas y las moléculas de agua.

Con el argumento hecho en el análisis isotérmico de N₂ a 77 K, es decir que los iones pueden incorporarse a la estructura de MCM-41 y colapsarse, se puede decir que la modificación del área de superficie por la impregnación del ion, tiene el mayor efecto en la adsorción de agua en las muestras, ya que las muestras con mayor contenido de K¹⁺ adsorben menor cantidad del mismo con áreas superficiales disminuyendo con respecto al contenido del mismo. Como en el caso de MCM-41, un aumento en la humedad relativa del gas de arrastre, provoca un mayor aumento en el cambio de peso, por la mayor cantidad de agua circundante.

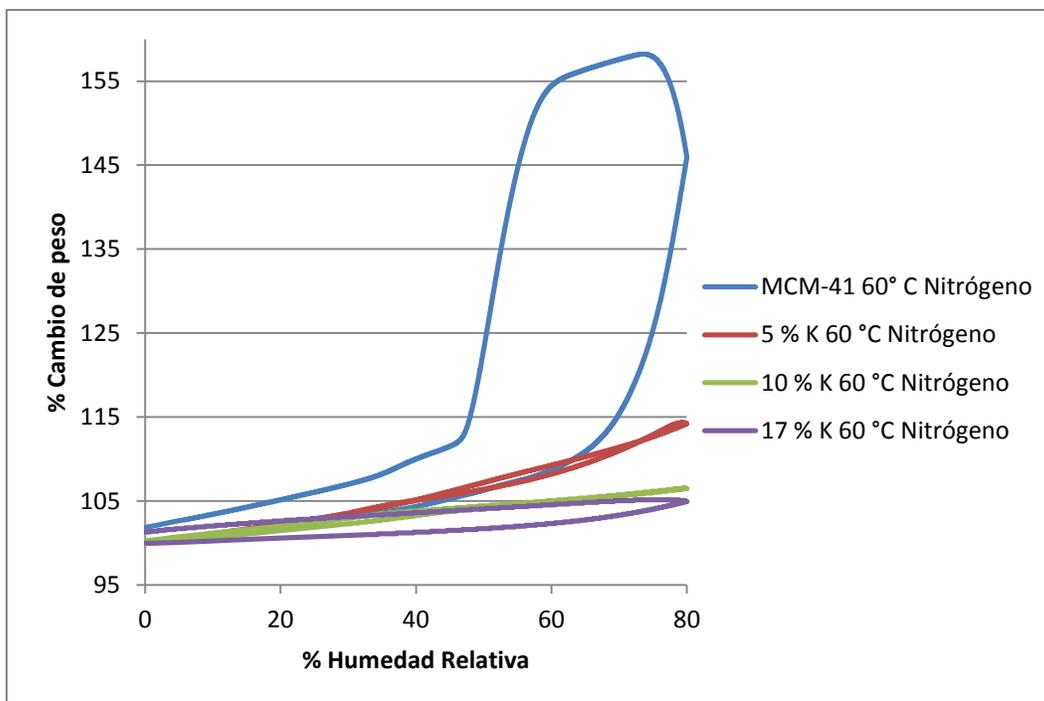


Fig. 33: Isothermas de sorción y desorción de los materiales impregnados con K^{1+} , comparándolos con MCM-41, variando el porcentaje de humedad relativa del gas de arrastre N_2 .

Por otro lado, en el caso de las muestras impregnadas con iones de Li^{1+} , se puede observar en la Figura 34 que el porcentaje de Li^{1+} disminuye también la adsorción de agua, a un máximo de 2 % de cambio de peso de las dos muestras, frente al 56 % de MCM-41 sin modificar. El tipo de isoterma observadas es del Tipo III, indicando nuevamente interacciones débiles entre el agua y las muestras impregnadas. Como se observa en la tabla no. 2, al tener áreas superficiales bajas, y comparables entre los dos materiales, al igual que similares a la muestra con mayor contenido de K^{1+} , la idea que este factor afecte la adsorción de agua se ve reforzada. Ya que el área superficial es menor, a pesar de las grandes humedades relativas, poca agua logra adsorberse.

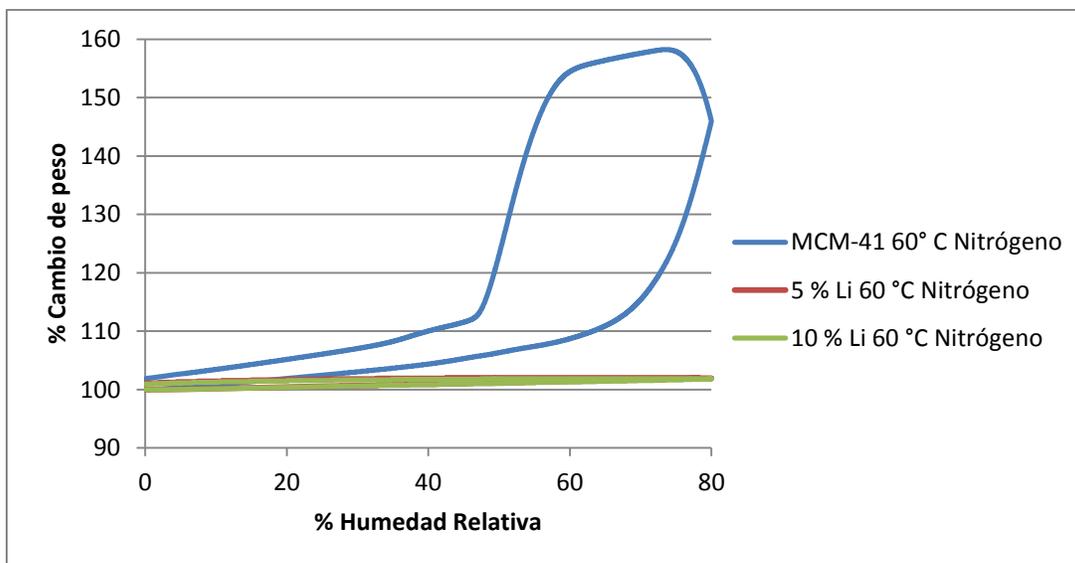


Fig. 34: Isotermas de sorción y desorción de los materiales impregnados con Li^{1+} , comparándolos con MCM-41, variando el porcentaje de humedad relativa del gas de arrastre.

Finalmente, para el caso de la muestra impregnada con iones de Na^{1+} , el cambio de peso es del 7 % frente al 56 % de la muestra MCM-41 sin modificar. Nuevamente, en la Figura 35 se observa una isoterma Tipo III, y como en el caso de las muestras impregnadas con Li^{1+} y K^{1+} , la disminución del área superficial ha disminuido la cantidad de peso ganado por las muestras. Su área superficial tiene la misma magnitud que la muestra con 10 % de K^{1+} , y las dos muestras tienen un cambio de peso similar, reforzando la idea de que el área superficial es la que afecta de manera significativa el cambio de peso de las muestras en la adsorción de agua, ya que nuevamente el aumento de la humedad relativa del gas de arrastre no provoca cambios de pesos comparables al de MCM-41.

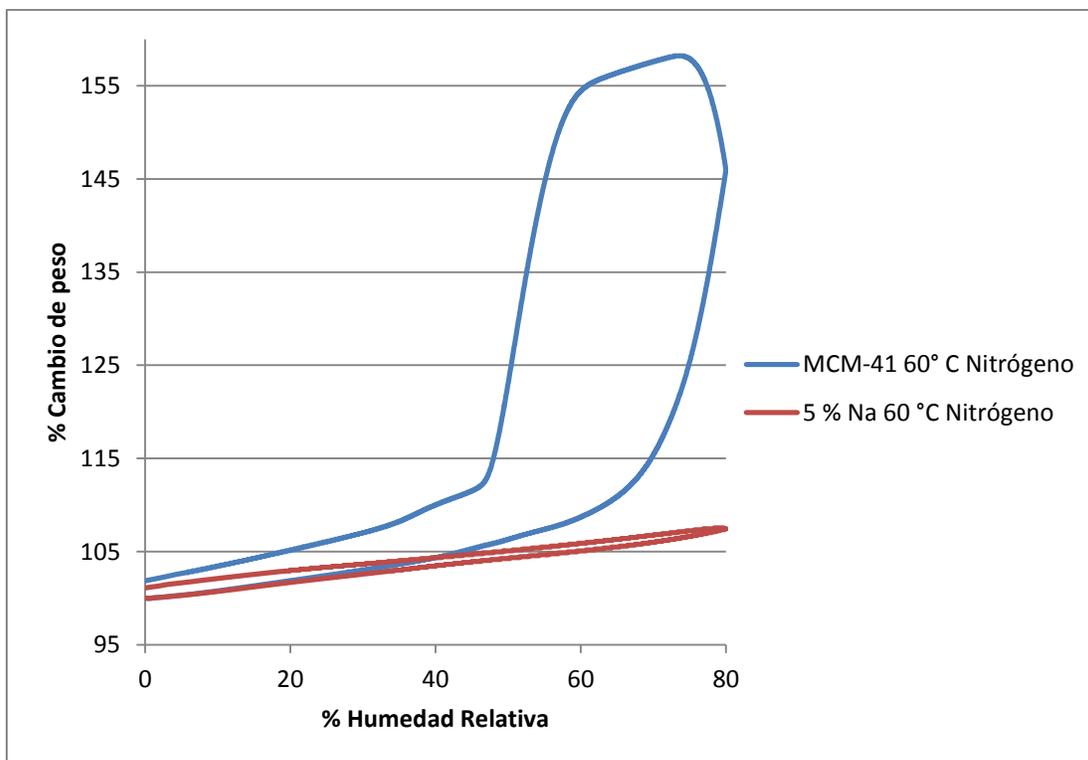


Fig. 35: Isotermas de sorción y desorción de los materiales impregnados con Na^{1+} , comparándolos con MCM-41, variando el porcentaje de humedad relativa del gas de arrastre N_2 .

Estas diferencias entre las muestras se dan, como se explicó anteriormente, en que los diferentes iones afectan la microestructura diferente, y por lo tanto esto afectara sus propiedades de adsorción de moléculas de agua

Tras analizar por N_2 las muestras, se procedió a utilizar CO_2 como gas de arrastre para finalmente evaluar la posibilidad de captura del mismo, al igual que evaluar el papel que pudiera jugar la cantidad de humedad relativa en este proceso, y encontrar las condiciones óptimas de captura para las muestras preparadas.

En el caso de las muestras impregnadas con K^{1+} , podemos observar en la Figura 36 que a diferencia del MCM-41, el aumento de peso es permanente para las muestras con 17 y 20 % de K^{1+} al disminuir la humedad relativa. Aunque el aumento es pequeño, de entre 6 y 7 % y se presentan curvas de Tipo III, el que el

aumento de peso sea permanente contra el de MCM-41, indica una posible captura de CO_2 por quimisorción, y nos lleva a poder descartar el resto de los materiales que no tienen un aumento permanente de peso (las muestras con 5 y 10 % de K^{1+}). Debe entonces hacerse un análisis de captura de CO_2 a través del tiempo, a temperatura y porcentajes de humedad fijas, ya que el análisis donde se varía la humedad relativa a temperaturas fijas no permite cuantificar la capacidad del material de captura, sólo permite ver si existe la posibilidad esta captura.

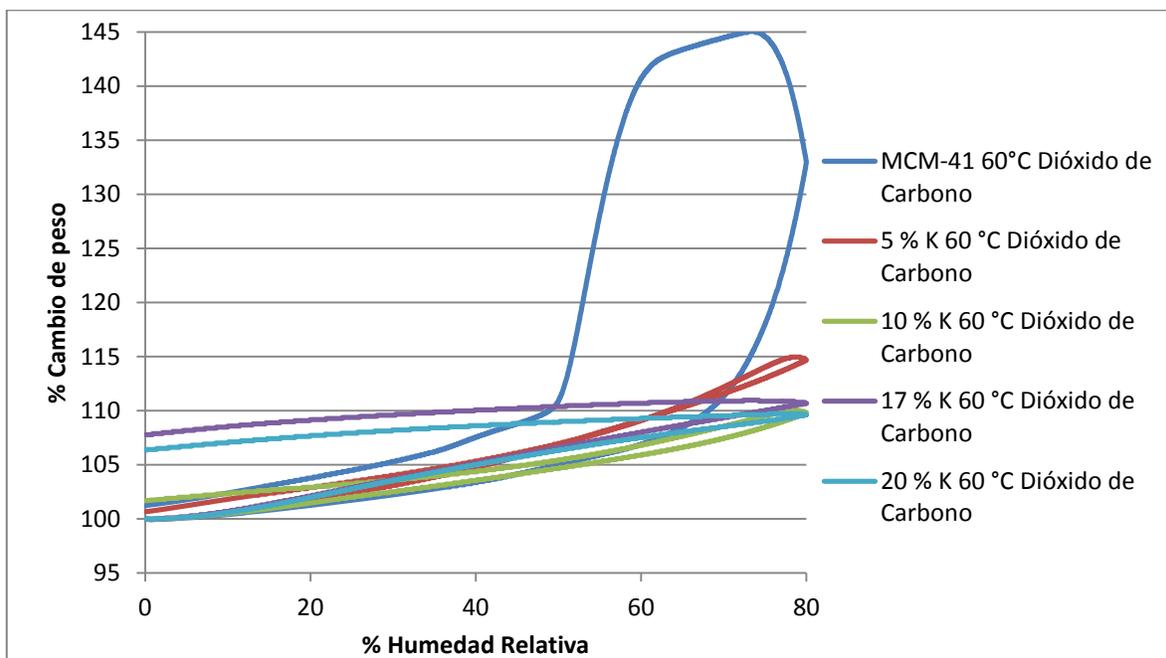


Fig. 36: Isotermas de sorción y desorción de los materiales impregnados con K^{1+} , comparándolos con MCM-41, variando el porcentaje de humedad relativa del gas de arrastre CO_2 .

Como se habían descartado ya las otras muestras impregnadas de Li^{1+} , se puede observar en la Figura 37 que la muestra de 17 % muestra un cambio de peso mayor al de la que contiene K^{1+} y al MCM-41, de aproximadamente 11 %. Igualmente se presentan curvas de Tipo III, pero al igual que las muestras impregnadas con K^{1+} , este cambio de peso es permanente frente a la disminución de la humedad relativa, en comparación con MCM-41. Se realizará un análisis de temperatura y porcentajes de humedad fijas para cuantificar la posible captura de CO_2 .

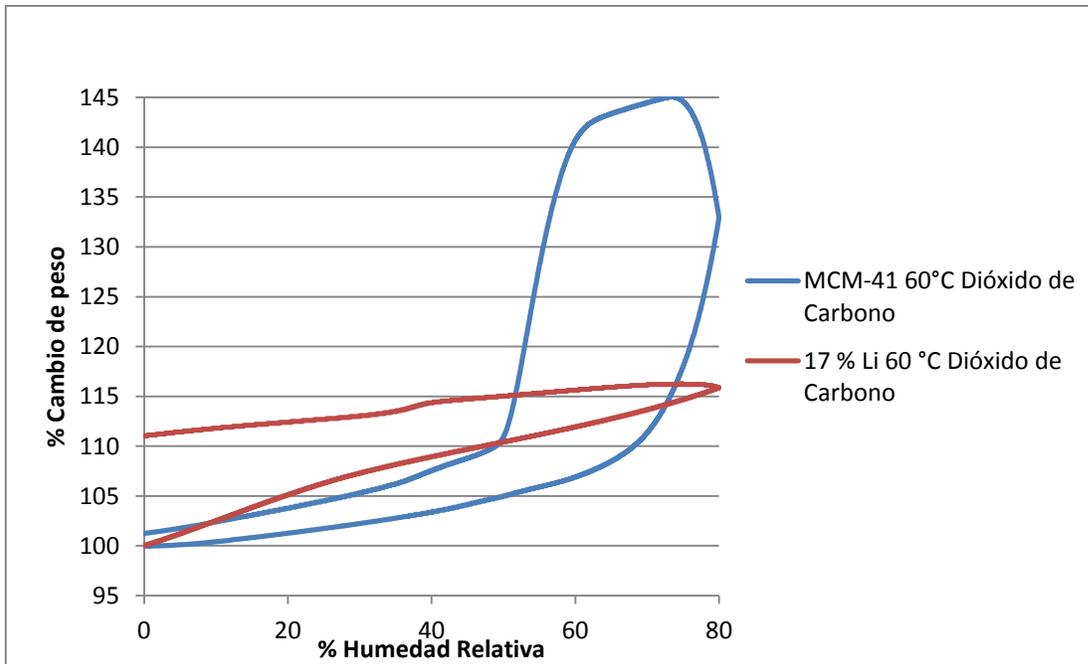


Fig. 37: Isothermas de sorción y desorción de un material Li^{1+} , comparándolos con MCM-41, variando el porcentaje de humedad relativa del gas de arrastre CO_2 .

Finalmente, para el caso de Na^{1+} , se observa en la Figura 38, un pequeño aumento de peso permanente, aproximadamente 3 %, y una curva Tipo III. Este pequeño aumento, aunque mayor al de MCM-41 y técnicamente permanente frente al MCM-41, no nos permite evaluar completamente si se está produciendo una captura de CO_2 o no y se terminó por descartar el material.

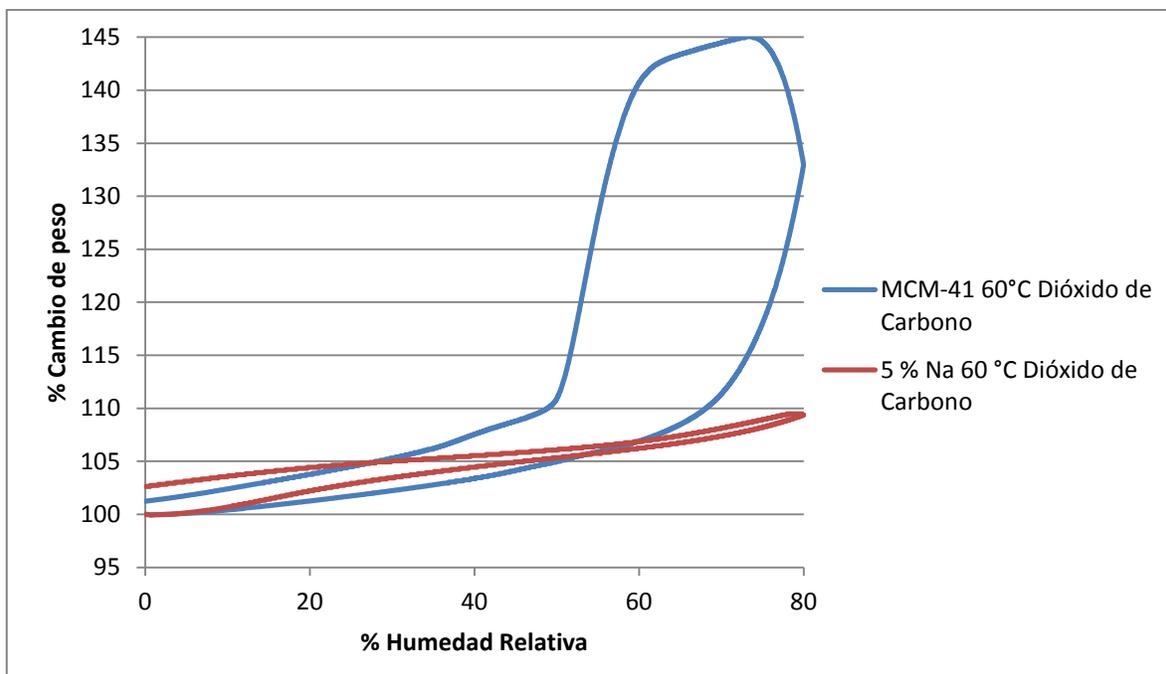


Fig. 38: Isothermas de sorción y desorción del material impregnados con Na^{1+} , comparándolos con MCM-41, variando el porcentaje de humedad relativa del gas de arrastre CO_2 .

Cuando se comprobó este cambio de peso significativo en los materiales impregnados a pesar de la disminución del porcentaje de humedad relativa, se determinó que el siguiente paso era optimizar esta posible captura de CO_2 , por lo que se procedió a evaluar el efecto que tuviera el porcentaje de humedad relativa, al dejarle fija, a una temperatura de 60°C , para poder evaluar finalmente la posible sorción de CO_2 en los materiales impregnados.

En el caso de los materiales impregnados con 17 y 20 % de K^{1+} , como se observan en las figuras 40 y 41, el aumento del cambio de peso aumenta indefinidamente, por lo que se presenta una evidencia más de la posible captura de CO_2 . Como se observó en la Figura 36, el aumentar el porcentaje de humedad relativa aumenta la captura de CO_2 . Sin embargo, ya que el material con 5 % de K^{1+} no conserva su cambio de peso y disminuye al paso del tiempo como se observa en la Figura 39, se descartó de análisis posteriores.

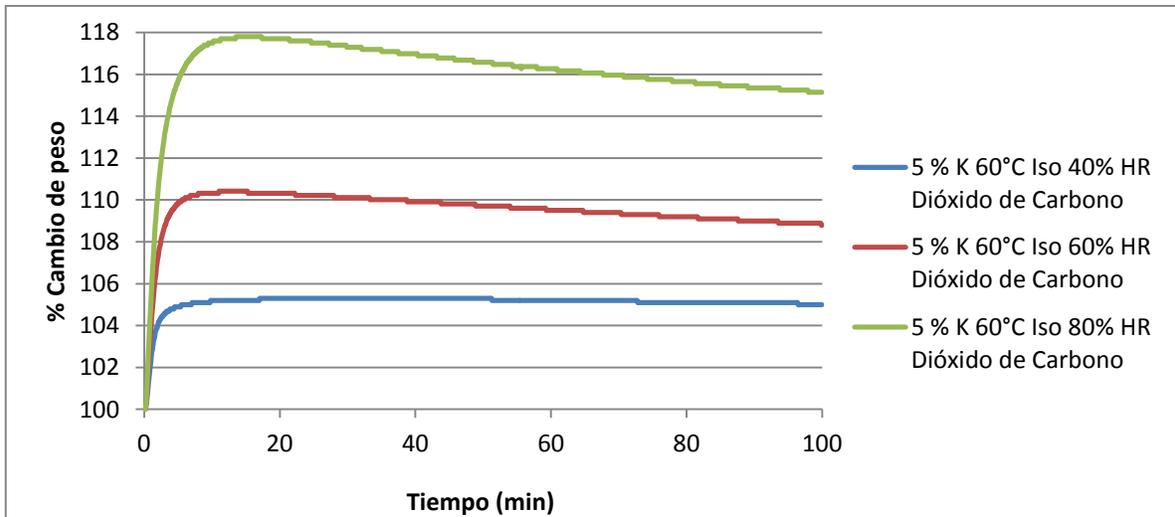


Fig. 39: Isotermas de sorción y desorción del material impregnado con un 5 % de K^{1+} , a diferentes porcentajes de humedad relativa fijos, con un gas de arrastre de CO_2 .

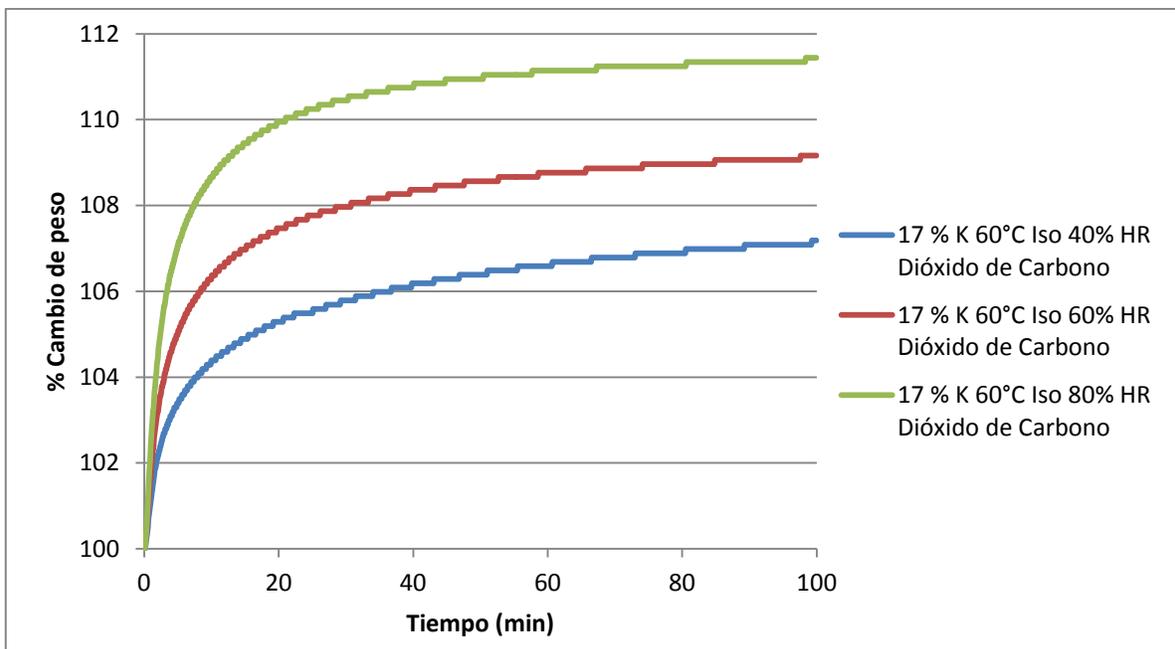


Fig. 40: Isotermas de sorción y desorción del material impregnado con un 17 % de K^{1+} , a diferentes porcentajes de humedad relativa fijos, con un gas de arrastre de CO_2 .

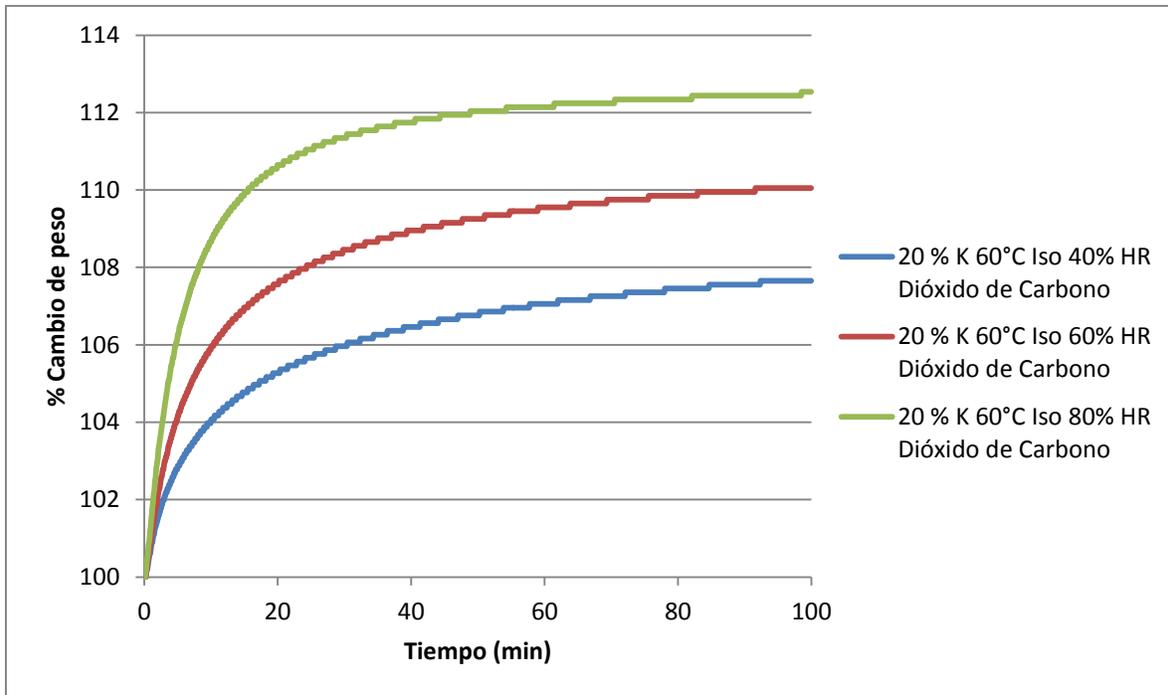


Fig. 41: Isotermas de sorción y desorción del material impregnado con un 20 % de K^{1+} , a diferentes porcentajes de humedad relativa fijos, con un gas de arrastre de CO_2 .

Para el material impregnado con Li^{1+} , se observa en la Figura 42 igualmente un aumento de cambio de peso indefinido, además de que como sucede en el material impregnado con K^{1+} , una mayor humedad relativa permite un mayor aumento de peso del mismo, presentándose también una evidencia más de la captura de CO_2 .

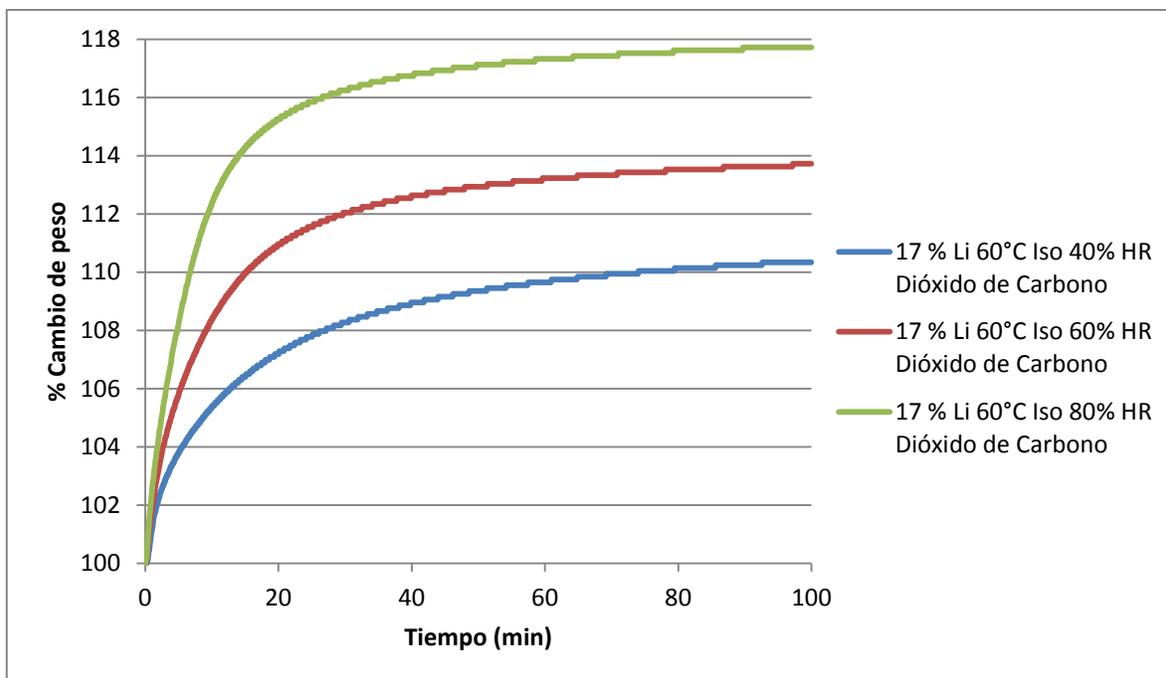


Fig. 42: Isotermas de sorción y desorción del material impregnado con un 20 % de Li^{1+} , a diferentes porcentajes de humedad relativa fijos, con un gas de arrastre de CO_2 .

Tras encontrar evidencias de la posible captura de CO_2 por estos materiales, se procedió a realizar una descomposición térmica de todos estos materiales para tener mayor evidencia sobre si se realizó efectivamente una captura de CO_2 , y poder descartar que el aumento en peso de los materiales fuera debido a una adsorción de humedad, al igual que analizar la cantidad posiblemente adsorbida de CO_2 .

Se utiliza de ejemplo la curva de descomposición del material de 17 % m/m de K^{1+} a 60 % HR, para ilustrar el procedimiento con el que se determinó las pérdidas de peso y las temperaturas a las que se dio. Tras realizar la curva de descomposición, se graficó los datos de porcentaje de peso contra temperatura, que en la Figura 43 corresponde a la curva de color azul. Luego, se graficó la derivada de esta curva, es decir, el cambio de porcentaje de peso contra temperatura, para determinar donde se encontraban los cambios de pesos significativos, la cual se observa en la Figura 44 como la curva roja. Luego, utilizando los diferentes picos de la curva roja, se relacionaron directamente con

los datos de la curva azul, de tal manera que se obtuvieran los pesos y temperaturas de las pérdidas significativas. Finalmente, se calcularon los pesos asociados a cada pérdida, utilizando el peso original de la muestra. También se calculó la posible capacidad de captura de CO₂. Este procedimiento se realizó para las tres pérdidas significativas de peso, para los materiales de 17 % m/m de Li¹⁺, y 17% y 20 % m/m de K¹⁺, en todos los porcentajes de humedades relativas, 40 %, 60 % y 80 %.

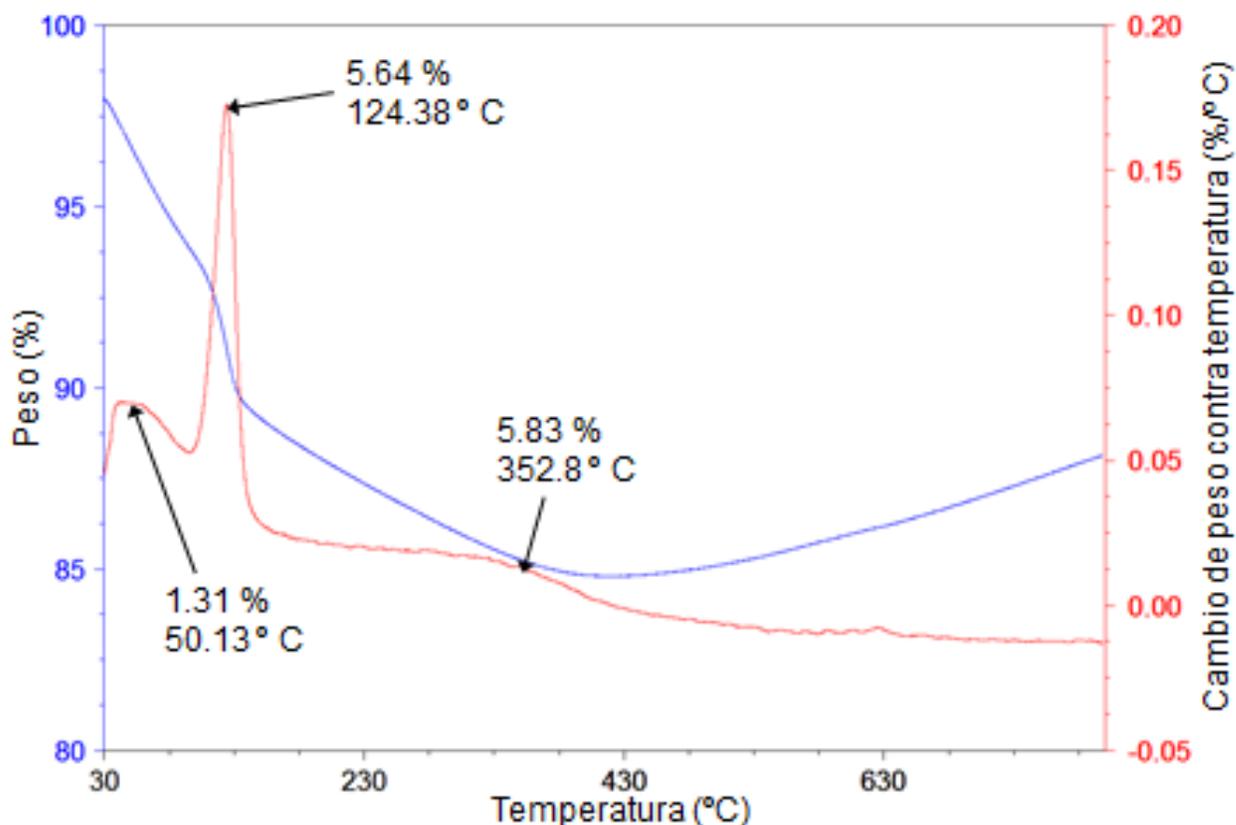


Fig. 43: Gráfico de ejemplo del proceso de descomposición del material de 17 % m/m de K¹⁺ a 60 % HR. La curva azul es la de descomposición, la curva roja su derivada.

Se vertieron todos los resultados de la descomposición de los materiales en la Tabla no. 3. Podemos observar que en todos los casos, la posible captura de CO₂

aumenta con un gas de arrastre con un mayor porcentaje de humedad relativa. En el caso de la primera pérdida, al observar las temperaturas a la que esta ocurre, podemos afirmar que esta es una pérdida causada por humedad, ya que ninguno de los carbonatos o bicarbonatos que se podrían formar con los iones K^{1+} o Li^{1+} se descompondría a estas temperaturas. La segunda pérdida, es una evidencia adicional de la captura de CO_2 , pues las temperaturas corresponden a las de descomposición de los carbonatos y bicarbonatos correspondientes. Finalmente, a la tercera pérdida se pueda asociar la descomposición del propio material MCM-41.

Asumiendo que la segunda pérdida corresponde a los carbonatos y bicarbonatos, podemos calcular la cantidad de g de CO_2 capturado por mol de ion. Podemos observar que esta aumenta en todos los casos conforme se incrementa la humedad relativa. Además, podemos ver que el material impregnado con 20 % de K tiene la mayor capacidad de captura de todos los materiales, a una humedad relativa de 80 %. Esto se explica fácilmente con el hecho de que al estar impregnado este material con una mayor cantidad de iones K^{1+} , posee mayor cantidad de sitios activos que puedan reaccionar con el CO_2 circundante, y que es mayor a la del material impregnado con Li^{1+} ya que este probablemente forma un bicarbonato, lo cual significa que sólo se necesita un mol de K^{1+} para reaccionar con un mol de CO_2 , frente a 2 mol que se necesitan de Li^{1+} ya que probablemente se forma un carbonato.

Tabla 3: Resultados de la descomposición térmica de los materiales impregnados con 17 % de Li¹⁺, y 17 % y 20 % de K¹⁺.

		40 % Humedad Relativa			60 % Humedad Relativa			80 % Humedad Relativa		
		% Peso perdido	T (° C)	g de CO ₂ capturado por mol de ion	% Peso perdido	T (° C)	g de CO ₂ capturado por mol de ion	% Peso	T (° C)	g de CO ₂ capturado por mol de ion
17 % Li ¹⁺	Primera pérdida	1,57	68,5	1,51	1,1	57,13	3,88	0,63	42,84	24,48
	Segunda pérdida	7,31	267,97		15,8	406,1		17,34	400	
	Tercera pérdida	1,22	513,3		8,92	513,48		8,51	508,45	
17 % K ¹⁺	Primera pérdida	1,57	68,5	1,69	1,31	50,13	9,76	1,34	65,87	11,64
	Segunda pérdida	3,5	135,64		5,64	124,38		3,35	136,96	
	Tercera pérdida	4,28	325,87		5,83	352,8		4,29	330,33	
20 % K ¹⁺	Primera pérdida	1,9	135,64	0,40	1,66	68,5	2,02	1,91	68,5	51,04
	Segunda pérdida	3,85	236,35		4,55	137,74		6,13	149,28	
	Tercera pérdida	-0,78	329,35		6,04	375,55		4,63	365,38	

Analizando la Figura 44, podemos observar que la humedad relativa no afecta realmente la sorción de humedad en los materiales impregnados con K^{1+} algo que se había observado al evaluar los materiales con N_2 como gas de arrastre, mientras que en el caso de Li^{1+} esta disminuye. Podemos ver que en la Figura 45 esta relación se invierte para la segunda pérdida, ya que la pérdida de peso aumenta considerablemente para Li^{1+} , y cambia relativamente poco para los impregnados con K^{1+} . Finalmente, en la Figura 46 podemos observar que al aumentar la humedad relativa, la tercera pérdida de peso se estabiliza, lo cual nos dice que la descomposición de MCM-41 no está influenciada por la cantidad de humedad presente.

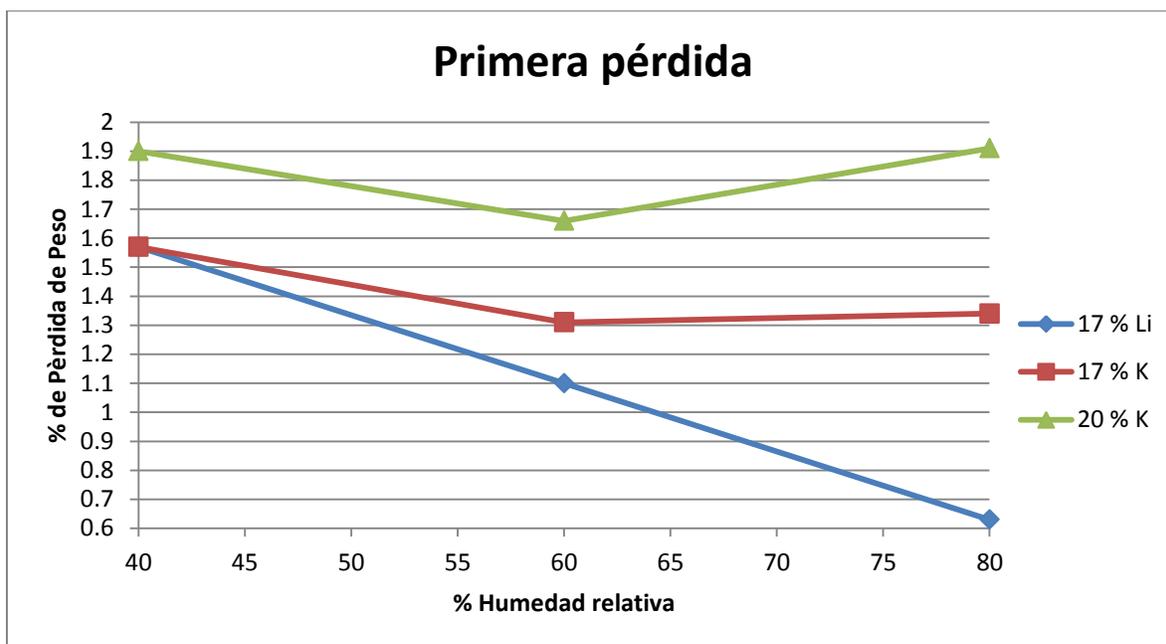


Fig. 44 Comparación de la primera pérdida de peso en la descomposición térmica de los diferentes materiales impregnados a distinta humedades relativas.

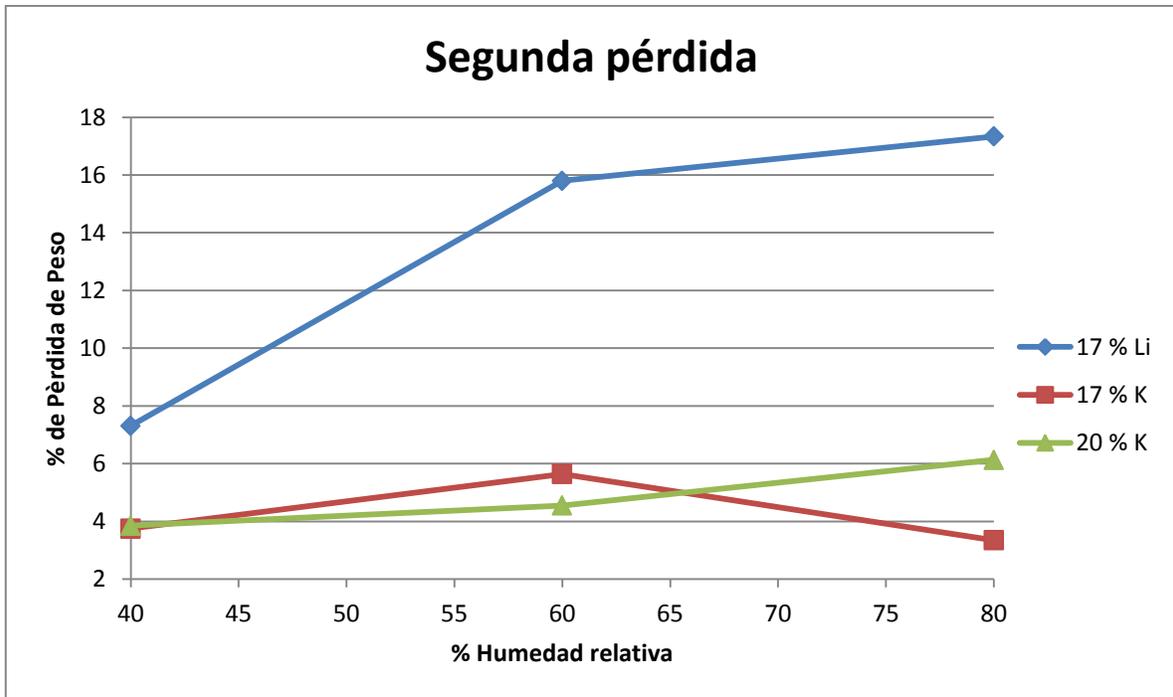


Fig. 45 Comparación de la segunda pérdida de peso en la descomposición térmica de los diferentes materiales impregnados a distinta humedades relativas.

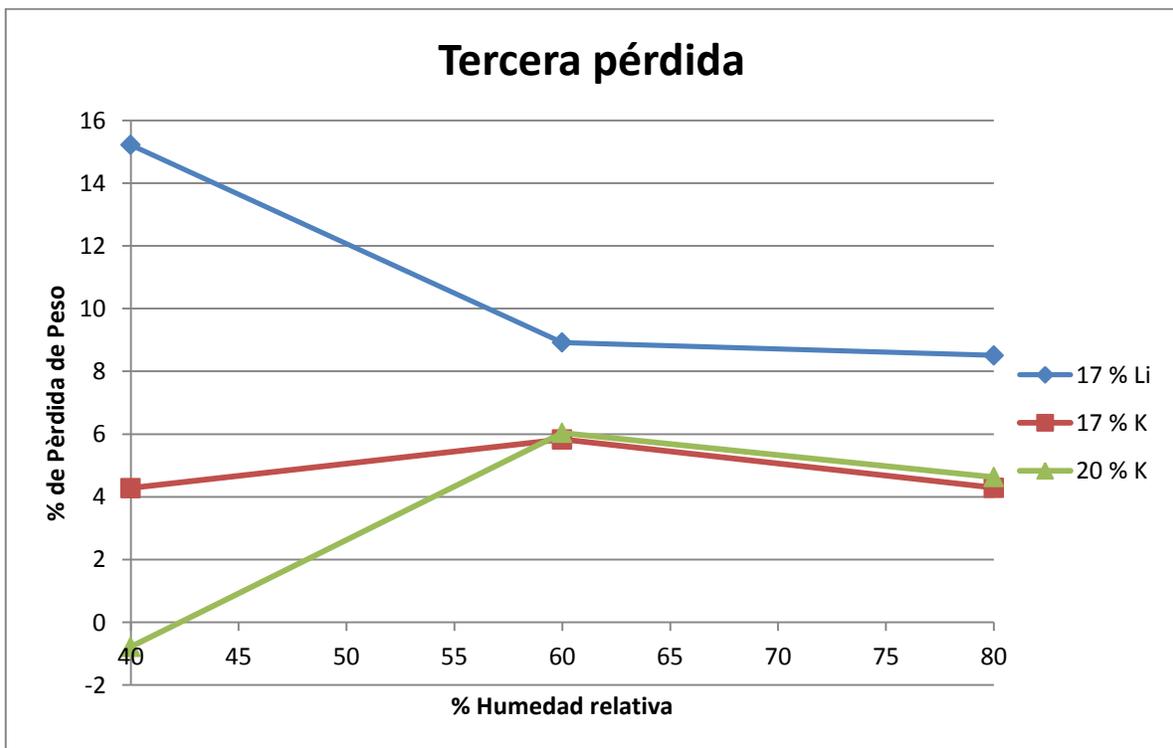


Fig. 46: Comparación de la tercera pérdida de peso en la descomposición térmica de los diferentes materiales impregnados a distinta humedades relativas.

Tras haber comprobado la posible captura de CO₂ y sus condiciones óptimas, se realizó un estudio final de IR para comprobar la formación de posibles carbonatos y bicarbonatos que permitan afirmar que se capturo CO₂.

3.5 Análisis por infrarrojo (FTIR)

Al analizar las figuras 47 y 48, de los materiales impregnados con K^{1+} y comparar con los datos encontrados en la literatura, se comprobó que se formó el bicarbonato correspondiente, $KHCO_3$. Se pueden observar los picos característicos a aproximadamente $2\ 900\ cm^{-1}$, $1\ 650\ cm^{-1}$, $1\ 400\ cm^{-1}$, $1\ 000\ cm^{-1}$ y a $700\ cm^{-1}$, picos que coinciden con lo reportado [32]. Aunque los picos son tenues, se observan en los dos materiales diferentes mientras que no están presentes en el MCM-41, por lo que se puede descartar su origen en ruido o interferencia, además de que el espectro no ha sido “maquillado”, por lo que estos siempre se verán menos claros. Aunado a los indicios que se observaron en el análisis de ATG, esta evidencia final nos deja comprobar que la captura de CO_2 se llevó cabo, y que la hipótesis se ha cumplido, para los materiales impregnados con 17 y 20 % m/m de K^{1+} .

En el caso del material impregnado con Li^{1+} , al analizar la Figura 49 y compararla con los datos encontrados en la literatura, se comprobó que se formó el carbonato correspondiente, es decir, Li_2CO_3 . Se pueden observar los picos característicos a aproximadamente $1\ 500\ cm^{-1}$, $1\ 450\ cm^{-1}$ y $850\ cm^{-1}$, picos que coinciden con lo reportado [32]. En estos materiales, los picos son claros. La hipótesis entonces se ha cumplido, para este material. Aunado a los indicios que se observaron en el análisis de ATG, esta evidencia final nos deja comprobar que la captura de CO_2 se llevó cabo, y que la hipótesis se ha cumplido, para el material impregnado con Li^{1+} 17% m/m.

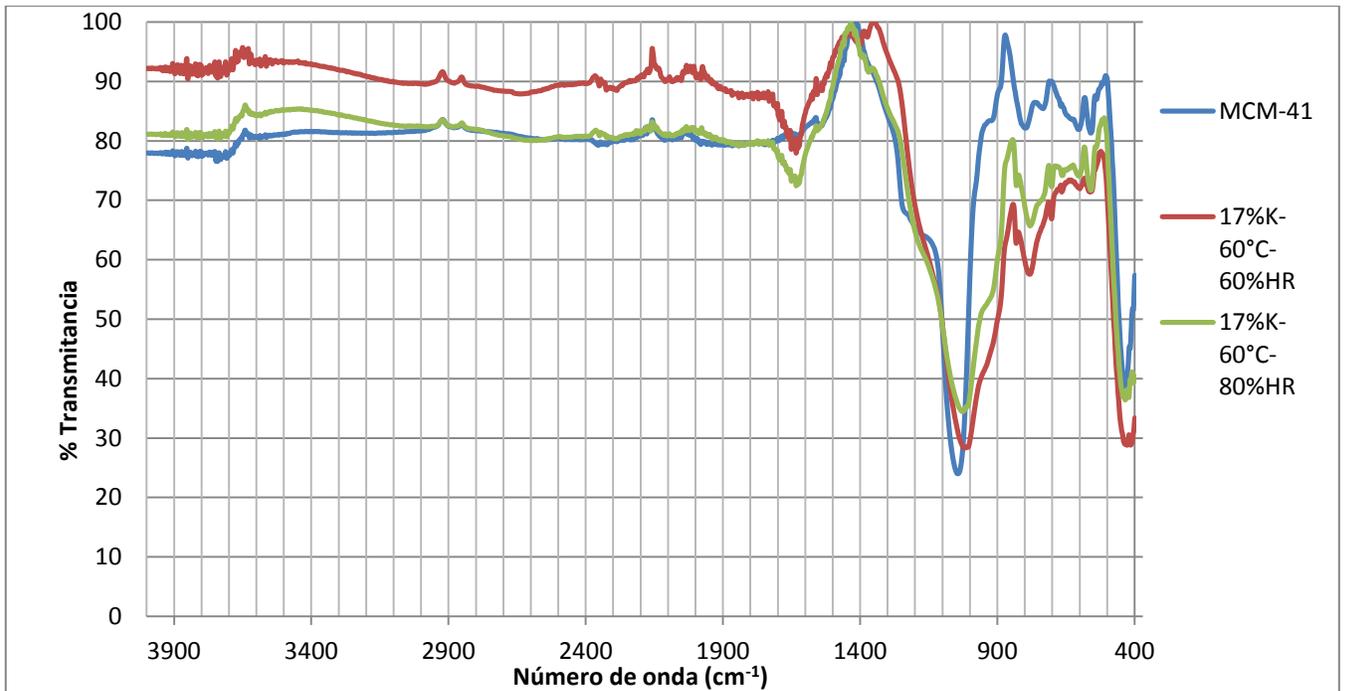


Fig. 47: Patrón de IR comparando el MCM-41 contra los materiales impregnados con 17 % de K.

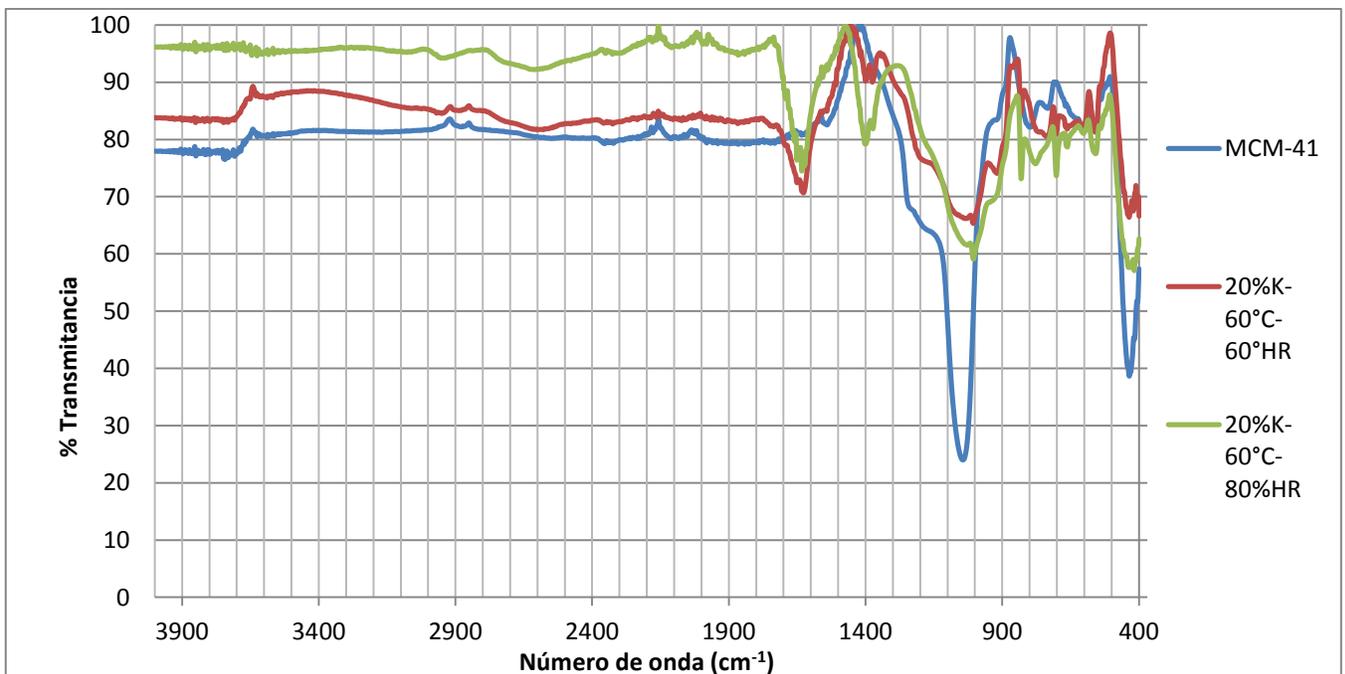


Fig. 48: Patrón de IR comparando el MCM-41 contra los materiales impregnados con 20 % de K.

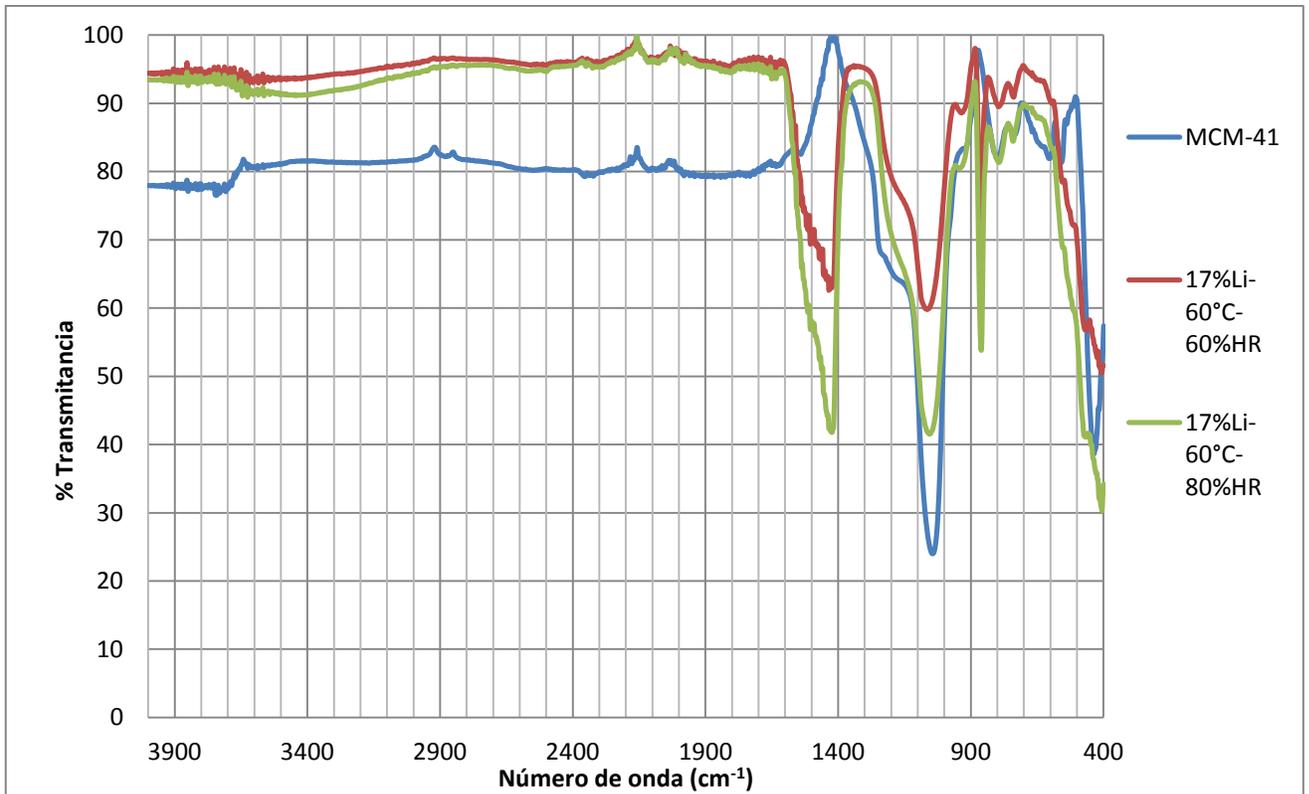


Fig. 49: Patrón de IR comparando el MCM-41 contra los materiales impregnados con 17 % de Li.

Capítulo 4: Conclusiones

Se cumplió con la hipótesis, logrando la captura de CO₂ con los materiales de MCM-41 impregnados con 17% m/m de Li¹⁺, y 17 % y 20 % m/m de K¹⁺, además de ser caracterizados completamente, estructural y microestructuralmente. El compuesto MCM-41, fue caracterizado estructuralmente mediante la adsorción de N₂ a 77K, MEB y DRX, al obtener su área superficial, tamaño y distribución de tamaño de poros, y su textura, al igual que todas las muestras impregnadas que no sufrieron vitrificación (excepto por MEB en el caso de los materiales impregnados).

Al comparar la falta de captura de CO₂ del MCM-41 contra la presente en los materiales impregnados, se comprobó que la impregnación sí produce sitios activos que capturan CO₂, hecho evidenciado por el análisis de descomposición térmica e IR que muestran la presencia de Li₂CO₃ y KHCO₃, además de comprobar que la modificación estructural de MCM-41 se debió a la formación de los materiales impregnados, como se observó al analizar los resultados del comportamiento del área superficial, tamaño y distribución de tamaño de poros. Finalmente, se puede afirmar que se encontraron las condiciones óptimas de captura de CO₂ de todos los materiales, en el que fue impregnado con 20 % de K m/m de MCM-41, con las condiciones de 60 ° C de temperatura, el gas de arrastre con 80 % HR, y que cuenta con una capacidad de captura de 51,04 g de CO₂ por mol de ion K¹⁺.

Anexo I: Quimisorción y Fisorción [33]

Quimisorción o *adsorción química*, es aquella en donde intervienen las fuerzas intermoleculares que forman enlaces químicos. El distinguir entre *quimisorción* y *fisorción* implica la misma dificultad que cuando se hacen distinciones entre fuerzas químicas y físicas, y no existe una línea o barrera distinguible entre las dos, existiendo ejemplos intermedios, como adsorciones involucrando enlaces de hidrógeno fuertes, o un intercambio de cargas débil. Algunas características que la distinguen son:

- a) Fenómeno con especificidad química
- b) Los cambios en el estado eléctrico son detectables por medios físicos como conductividad, susceptibilidad magnética, etc.
- c) La naturaleza química del o de los adsorbentes puede llegar a ser alterado si se presenta una disociación con la superficie del adsorbente, de tal manera que la especie original no se puede recuperar
- d) La energía involucrada en la adsorción es de la misma magnitud que el cambio de energía que ocurre cuando una reacción química se lleva a cabo entre un sólido y un fluido.
- e) El paso elemental involucre la presencia de una energía de activación.
- f) Cuando la energía de activación es grande, es posible que nunca se alcance un equilibrio.
- g) Las moléculas adsorbidas ocuparan ciertos sitios de adsorción en la superficie, formando sólo una capa de moléculas adsorbidas.

Fisisorción o *sorción física*, es aquella donde las fuerzas involucradas son intermoleculares como la de van der Waals, del mismo tipo que aquellas responsables por la imperfección de los gases y la condensación del vapor, y que no involucran un cambio significativo en los orbitales eléctricos de las especies involucradas. Algunas características que la distinguen son:

- a) Es un fenómeno general, que ocurre en cualquier sistema entre un sólido y un fluido.
- b) Hay evidencia mínima para la perturbación de los estados eléctricos de la especie adsorbente y la adsorbida.
- c) La naturaleza química de la o las especies adsorbidas es idéntica a aquellas en una fase fluida.
- d) La energía de interacción entre adsorbente y especie adsorbida es de la misma magnitud o más grande que la de energía de condensación.
- e) No existe un paso elemental que involucre energía de activación.
- f) Se establece un equilibrio entre las especies adsorbidas y el adsorbente.
- g) Bajo las condiciones adecuadas, la moléculas de la fase gaseosa pueden ser adsorbidas en exceso de aquellas que están en contacto directo con la superficie, formando varias capas de adsorción

Bibliografía

- [1] B. J. Skinner y B. Muck, *The Blue Planet*, Tercera ed., John Wiley & Son, Inc., 2011, pp. 593-597.
- [2] J. Hansen, «Defusing the global warming time bomb,» *Scientific American*, vol. 290, pp. 68-77, 2004.
- [3] IPCC, Ginebra, 2007.
- [4] J. Lehmann, «Bio-Energy in the Black,» *Frontiers in Ecology and the Environment*, vol. 5, 2007.
- [5] T. L. Johnson y D. W. Keith, «Electricity from Fossil Fuels without CO₂ Emissions: Assessing the Costs of Carbon Dioxide Capture and Sequestration in U.S. Electricity Markets,» *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 51, pp. 1452-1459, 2001.
- [6] S. Choi, J. H. Drese y C. W. Jones, «Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources,» *ChemSusChem*, vol. 2, p. 796 – 854, 2009.
- [7] D. Bonenfant, M. Kharoune, P. Niquette, M. Mimeault y R. Hausler, «Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites,» *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 9, pp. 1-7, 2008.
- [8] S. M. L. Hardie, M. H. Garnett, A. E. Fallick, A. P. Rowland y N. J. Ostle, «CARBON DIOXIDE CAPTURE USING A ZEOLITE MOLECULAR SIEVE SAMPLING SYSTEM FOR ISOTOPIC STUDIES (¹³C AND ¹⁴C) OF RESPIRATION,» *RADIOCARBON*, vol. 47, p. 441–451, 2005.
- [9] W. M. A. W. D. y A. Hossein Houshamnd, «Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon,» *Journal of Natural Gas*

Chemistry, vol. 19, p. 267–279, 2010.

- [10] M. Saleh Shafeeyan, W. M. A. W. D. A. Houshmand y A. Shamiri, «A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 89, pp. 143-151, 2010.
- [11] B. N. Nair, R. P. Burwood, V. J. Goh, K. Nakagawa y T. Yamaguchi, «Lithium based ceramic materials and membranes for high temperature CO₂ separation,» *Progress in Materials Science*, vol. 54, p. 511–541, 2009.
- [12] M. H. Halabi, M. de Croon, J. van der Schaaf, P. D. Cobden y J. C. Schouten, «High capacity potassium-promoted hydrotalcite for CO₂ capture in H₂ production,» *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY*, vol. 37, pp. 4516-4525, 2012.
- [13] E. LOPEZ-SALINAS, E. TORRES-GARCÍA y M. GARCÍA-SANCHEZ, «THERMAL BEHAVIOR OF HYDROTALCITE-LIKE $M_{1-x}Ga_x(OH)_2(CO_3)_x \cdot nH_2O$ AS A FUNCTION OF GALLIUM CONTENT,» *J. Phys. Chem Solids*, pp. 919-925, 1997.
- [14] Y. Cheng-Hsiu, H. Chih-Hung y T. Chung-Sung, «A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption,» *Aerosol and Air Quality Research*, p. 745–769, 2012.
- [15] X. . Xu, C. Song, J. M. Andresen, B. G. Miller y A. W. Scaroni, «Novel Polyethylenimine-Modified Mesoporous Molecular Sieve of MCM-41 Type as High-Capacity Adsorbent for CO₂ Capture,» *Energy & Fuels*, vol. 16, pp. 1463-1469, 2002.
- [16] W.-J. Son, J.-S. Choi y W.-S. Ahn, «Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 113, p. 31–40, 2008.

- [17] J. Wei, L. Liao, Y. Xiao, P. Zhang y Y. Shi, «Capture of carbon dioxide by amine-impregnated as-synthesized MCM-41,» *Journal of Environmental Sciences*, vol. 22, p. 1558–1563, 2010.
- [18] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli y J. S. Beck, «Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism,» *Nature*, pp. 710 - 712, 1992.
- [19] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins y J. L. Schlenker, «A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, pp. 10834-10843, 1992.
- [20] S. Bhattacharyya, G. Lelong y M. L. Sabounji, «Recent progress in the synthesis and selected applications of MCM-41: a short review,» *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 1, p. 375–395, 2006.
- [21] IUPAC, «MANUAL OF METHODS AND PROCEDURES FOR CATALYST CHARACTERIZATION,» *Pure and Applied Chemistry*, pp. 257-1306, 1995.
- [22] D. R. Askeland y P. P. Phulé, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Cuarta ed., D.F.: CENGAGE Learning, 2009.
- [23] W. W. Wendlandt, *Thermal Analysis*, Tercera ed., Wiley-Interscience, 1986, p. 814.
- [24] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas y M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Primera ed., Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [25] J. Rouquerol, . F. Rouquerol y K. S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Primera ed.,

Academic Press, 1998.

- [26] J. D. Schuttlefield y V. H. Grassian, «ATR–FTIR Spectroscopy in the Undergraduate Chemistry Laboratory. Part I: Fundamentals and Examples,» *Journal of Chemical Education*, vol. 85, pp. 279-281, 2008.
- [27] D. R. Düren, «Wikipedia,» [En línea]. Disponible: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:ATR-Halterung.jpg#filelinks>. [Último acceso: 17 Octubre 2013].
- [28] C. Suryanarayana y M. Grant Norton, «X-ray Diffraction: A Practical Approach,» Nueva York, Plenum Press, 1998, pp. 60-61.
- [29] C. Noda Pérez, E. Moreno, C. A. Henriques, S. Valange, Z. Gabelica y J. Monteiro, «On the stability of MCM-41 after ion-exchange and impregnation with cesium species in basic media,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 41, p. 137–148, 2000.
- [30] M. Kruk, M. Jaroniec, J. M. Kim y R. Ryoo, «Characterization of Highly Ordered MCM-41 Silicas Using X-ray Diffraction and Nitrogen Adsorption,» *Langmuir*, vol. 15, pp. 5279-5284, 1999.
- [31] M. Landau, S. Varkey, M. Herskowitz, O. Regev, S. Pevzner, T. Sen y Z. Luz, «Wetting stability of Si-MCM-41 mesoporous material in neutral, acidic and basic aqueous solutions,» *Microporous and mesoporous Materials*, vol. 33, p. 149–163, 1999.
- [32] F. A. Miller y C. H. Wilkins, «Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions,» *ANALYTICAL CHEMISTRY*, vol. 24, pp. 1254-1294, 1952.
- [33] IUPAC, [En línea]. Disponible: http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node16.html. [Último acceso: 22 Abril 2013].

[34] EPA, [En línea]. Disponible: http://www.epa.gov/athens/learn2model/part-two/onsite/ia_unit_conversion_detail.html. [Último acceso: 2 10 2013].