



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES

Diseño de Adsorbentes Nanoestructurados y modificados superficialmente para explorar la Adsorción de CO₂ y su aplicación para reacciones de reducción Fotocatalítica

PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORADO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

PRESENTA

Medina Juárez Obdulia

DIRECTORES DE TESIS

Dr. Fernando Rojas González y Dr. Miguel Ángel García Sánchez

Sinodales:

Dr. Maximiliano Asomoza Palacios

Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos

Dr. Salomón Cordero Sánchez

Dra. María Luisa Ojeda Martínez

Dr. Miguel Ángel García Sánchez

Enero de 2019

Contenido

Dedicatorias.....	4
Agradecimientos.....	4
Resumen.....	7
Hipótesis.....	9
Objetivos.....	9
Objetivos generales.....	9
Objetivos particulares.....	9
CAPITULO I: Introducción.....	10
CAPITULO II: Antecedentes bibliográficos.....	12
2.1 Captura de CO ₂	12
2.1.1 Quimisorción.....	13
2.1.2 Fisisorción.....	14
2.1.3 Materiales mesoporosos estructurados y funcionalizados.....	15
2.1.3.1 Modificación de adsorbentes.....	16
2.1.3.2 Impregnación de aminas en sílice.....	17
2.1.3.3 Anclaje químico de aminas en sílice.....	18
2.2 Sólidos para la reducción de CO ₂ en compuestos como CH ₄ , CH ₃ OH o CH ₂ O.....	23
CAPITULO III: Metodología experimental y caracterizaciones.....	26
3.1 Desarrollo experimental para la adsorción de CO ₂	26
3.1.1 Síntesis del sólido precursor SBA-15.....	27
3.1.2 Síntesis del sólido precursor KIT-6.....	27
3.1.3 Síntesis del xerogel de SiO ₂	27
3.1.4 Hidroxilación alcalina para los sólidos precursores.....	27
3.1.5 Efecto Térmico adicional a la hidroxilación con NaOH 0.025 M sobre SBA-15.....	28
3.1.6 Anclaje químico de moléculas tipo amina a las matrices mesoporosas en estudio.....	28
3.1.7 Experimentos de adsorción de CO ₂ a diferentes temperaturas.....	29
3.2 Desarrollo experimental para las reacciones de fotoreducción de 4-nitrofenol (4-NF) en 4-aminofenol (4-AF).....	30
3.2.1 Fotodeposito de Cobre sobre los materiales de SiO ₂	30
3.2.2 Explorar el potencial de reducción de los sólidos de SiO ₂ dopados con Cu ²⁺	30

3.3 Técnicas de caracterización empleadas	31
CAPITULO IV: Cambios texturales sobre algunos sólidos modelos de SiO ₂ debido al proceso de hidroxilación alcalina y efecto térmico	34
4.1.1 Tratamientos de hidroxilación alcalina sobre SBA-15	34
4.1.2 Efecto térmico en la hidroxilación con NaOH 0.025 M sobre SBA-15	41
4.2 Tratamientos de hidroxilación alcalina sobre KIT-6	45
4.3 Xerogeles de SiO ₂	52
Resumen del Capítulo IV	54
CAPITULO V: Cambios de carácter químico sobre los sólidos modelos SBA-15 y KIT-6 debido al proceso de hidroxilación alcalina	55
5.1 SBA-15 y tratamientos de hidroxilación alcalina	55
5.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo medio con transformada de Fourier (FTIR)	55
5.1.2 Espectroscopia de Infrarrojo cercano (NIR)	57
5.1.3 Espectroscopia Raman	60
5.1.4 Análisis térmico de desorción de amoniaco TPD-NH ₃	63
5.1.5 Evolución de desorción de piridina monitoreado con espectroscopia (FTIR-Pyn)	64
5.1.6 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	69
5.1.7 Análisis Termogravimétrico (TGA)	71
5.1.8 Entalpias isostéricas de adsorción de CO ₂ para los materiales S15 y S15H	72
5.2 Sólido KIT-6 y los tratamientos de hidroxilación alcalina estandarizado	74
5.2.1 Espectroscopia de infrarrojo medio para los sólidos tipo KIT-6, (FTIR)	75
5.2.2 Temperatura programada de desorción de NH ₃ sobre KIT-6, (TPD-NH ₃)	76
5.2.3 Espectros FTIR para la desorción de piridina sobre KIT-6, (FTIR-Py)	78
5.2.4 Resonancia Magnética Nuclear (RMN), sobre KIT-6	81
5.2.5 Entalpias isostéricas de adsorción de CO ₂ sobre KIT-6, (-ΔH _{ad})	82
Observaciones finales del Capítulo V	83
CAPITULO VI: Modificaciones superficiales sobre algunos sólidos mesoporosos para capturar CO ₂	85
6.1 Modificaciones superficiales en función del solvente empleado para los sólidos mesoporosos en estudio y su desempeño para capturar CO ₂	86
6.2 Caracterizaciones de SBA-15 precursor y SBA-15 hidroxilado por el método estandarizado y sus respectivas modificaciones con APTES para monitorear la adsorción de CO ₂	93

6.2.1 Adsorción de N ₂ a 77 K para determinar propiedades texturales.....	93
6.2.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	94
6.2.3 Espectroscopia de infrarrojo medio con transformada de Fourier (FTIR).....	96
6.2.4 Resonancia Magnética Nuclear.....	97
6.2.5 Análisis Termogravimétrico para los sólidos tipo SBA-15 modificados por la presencia de APTES.....	100
6.2.6 propiedades importantes para estimar la adsorción de CO ₂ sobre los materiales tipo SBA-15 funcionalizados por la presencia de APTES.....	101
6.2.6.1 Selectividad.....	101
6.2.6.2 Captura de CO ₂ en función de la temperatura.....	103
6.2.6.3 Estudio de entalpías isostéricas de adsorción de CO ₂ de los materiales tipo SBA-15 modificados con APTES.....	104
6.2.6.4 Ciclos de captura y liberación de CO ₂ para el sólido 3S15HA a 40 °C.....	106
6.2.6.5 Influencia de la temperatura en la reacción de anclaje de APTES sobre el sólido mesoestructurado SBA-15 hidroxilado.....	109
6.4 Caracterizaciones para los sólidos SBA-15 y KIT-6 precursores, hidroxilados y sus respectivos sistemas funcionalizados con NAEPTES para analizar la adsorción de CO ₂	111
6.4.1 Difracción de Rayos X para los sólidos SBA-15 y KIT-6.....	111
6.4.2 Adsorción de N ₂ a 77 K sobre los sólidos mesoestructurados SBA-15 y KIT-6.....	114
6.4.3 Análisis térmico sobre los sólidos mesoestructurados SBA-15 y KIT-6.....	117
6.4.4 Espectros de RMN de los sólidos mesoestructurados SBA-15 y KIT-6.....	119
6.5 Captura de CO ₂ sobre los sólidos mesoestructurados SBA-15 y KIT-6.....	121
Resumen del capítulo VI.....	125
CAPITULO VII: materiales de SiO ₂ mesoestructurados e hidroxilados para las pruebas de reducción fotocatalítica mediante un agente dopante.....	126
Resumen del Capítulo VII.....	133
CAPITULO VIII: Conclusiones.....	134
Perspectivas.....	135
Bibliografía.....	136

Dedicatorias

A mi familia que sigue siendo vínculo de amor, bienestar y seguridad a lo largo de mi vida, a la ensoñación que ahora es un angelical recuerdo y lo será a lo largo de todo el trascurso de mi existencia, a la persona honesta y sencilla que fue la inspiración para trascender dando vida y que, aunque nuestros caminos se bifurcan es y será parte de mí donde quiera que esté. También dedico este trabajo a la memoria de mis familiares que ya no siguen caminando con nosotros, nuestra loca y hermosa familia.

Agradecimientos

A Dios por dar la vida y salud incluso en momentos caóticos, a todos y cada uno de las personas que de alguna forma o circunstancia han caminado conmigo haciéndome más afable el trayecto de mi vida, también a aquellas personas que me dejan fuertes lecciones, aunque no sean gratas, seguramente mucho tengo que seguir aprendiendo de las experiencias regaladas.

No podría omitir sin duda a mis padres, Alberto y Obdulia por su amor, protección, confianza, pero sobre todo por su apoyo incondicional, a mis abuelas por su cariño, a todas y cada una de mis tías por ser geniales conmigo, a toda la gran familia Medina y Juárez por compartir la convicción de estar unidos incluso en las peores circunstancias.

Gracias a Dr Fernando Rojas González por darme la oportunidad de integrarme a su equipo de trabajo, por compartir su tiempo y conocimiento conmigo, fue un honor haber forjado este capítulo de mi vida académica y humana bajo su guía.

Agradezco con énfasis a Dr. Miguel Ángel García Sánchez por ser un reconfortable apoyo académico a lo largo de este tiempo dedicado a mi formación.

También es necesario manifestar agradecimientos a los sinodales de tesis, Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos, Dra. María Luisa Ojeda Martínez, Dr. Salomón Cordero Sánchez, Dr. Maximiliano Asomoza Palacios, Dr. Miguel Ángel García Sánchez, gracias por dedicar su tiempo para realizar observaciones que aportan y enriquecen este trabajo.

A todos y cada uno de los que conforman fisicoquímica de superficies, compañeros gratos a lo largo de este tiempo, doctores y compañeros, gracias por su compañía,

consejo y ayuda dada en su momento, compañeros y amigos Reyna Ojeda, Erendira Aguilar, Omar e Isaac Pérez.

Sin duda hay muchas personas a quienes agradecer, a todos aquellos que de alguna forma han contribuido en la parte académica, pero sobre todo en la parte humana gracias por enriquecer mi vida con su presencia cerca, lejos son en algún aspecto parte de mí: Antonio Galván, Fernando Trejo, Rogelio Otakame, Arturo Esquivel, don Chava, Alfredo y a toda la familia del camino rojo que me han enseñado a caminar a través de la verdad, aunque me sigo equivocando.

A mis amigos de la infancia, adolescencia y a los de toda la vida, Maribel, Corina, Ana, Reyna, Cinthia. A mis compañeros con quienes emprendimos este tiempo de formación doctoral, Octavio, Raciél, Manuel, Karina, Miguel, Hector. Gracias Reyna, Isaac, Cinthia, Octavio e Israel por su apoyo, sin duda son parte clave en el resultado de este trabajo por sus observaciones y apoyo.

A los amigos que descubrí, poco antes de concluir este ciclo en UAM, Erendira, Lizbet, Octavio, Israel y Osiris son importantes para mí y gracias por compartir lo más valioso que hay en la vida, su tiempo, tiempo en el laboratorio, discutiendo resultados, creando nuevas ideas para no perder ese vínculo académico, pero también afectivo, con su presencia enriquecieron mi último año en la UAM, espero seguir teniéndolos en mi vida como hasta ahora.

Nuevamente lo confirmo por todos y cada uno de ustedes “Con gente como ustedes me comprometo para lo que sea ya que por tenerlos junto a mí me doy por bien retribuida.”

A los compañeros, y profesores con quien compartí momentos festivos o agradables Armín, Ponciano, Menandro y demás personas que hacían de los momentos recreativos una convivencia sana y agradable.

Gracias a CONACYT por la beca otorgada para mi formación doctoral. Finalmente, gracias a la UAM que me albergó y me generó los recursos necesarios para mi formación, es una parte fundamental en mi vida. Al obtener el grado estoy consciente de que es una satisfacción y al mismo tiempo un compromiso con la sociedad mexicana de hacer del conocimiento una herramienta para el bien común, lo cual no debe ser una utopía sino una labor diaria.

Este trabajo de tesis está respaldado por el artículo:

Medina-Juárez, O., García-Sánchez, M.Á., Ulices, A.-S., Kornhauser-Straus, I. and Rojas-González, F. (2016) Optimal Surface amino-Functionalization Following Thermo-Alkaline Treatment of nanostructured silica adsorbents for Enhanced CO₂ Adsorption. *Materials* 9(898), 1-24.



Article

Optimal Surface Amino-Functionalization Following Thermo-Alkaline Treatment of Nanostructured Silica Adsorbents for Enhanced CO₂ Adsorption

Obdulia Medina-Juárez, Miguel Ángel García-Sánchez, Ulises Arellano-Sánchez, Isaac Kornhauser-Straus and Fernando Rojas-González *

Department of Chemistry, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, México City 09340, Mexico; mjyuyu@gmail.com (O.M.-J.); mags@xanum.uam.mx (M.Á.G.-S.); lukas261100@hotmail.com (U.A.-S.); iks@xanum.uam.mx (I.K.-S.)

* Correspondence: fernando@xanum.uam.mx; Tel.: +52-55-5804-4672

Academic Editor: Thomas Fiedler

Received: 28 September 2016; Accepted: 31 October 2016; Published: 4 November 2016

Abstract: Special preparation of Santa Barbara Amorphous (SBA)-15, mesoporous silica with highly hexagonal ordered, these materials have been carried out for creating adsorbents exhibiting an enhanced and partially selective adsorption toward CO₂. This creation starts from an adequate conditioning of the silica surface, via a thermo-alkaline treatment to increase the population of silanol species on it. CO₂ adsorption is only reasonably achieved when the SiO₂ surface becomes aminated after put in contact with a solution of an amino alkoxide compound in the right solvent. Unfunctionalized and amine-functionalized substrates were characterized through X-ray diffraction, N₂ sorption, Raman spectroscopy, electron microscopy, ²⁹Si solid-state Nuclear Magnetic Resonance (NMR), and NH₃ thermal programmed desorption. These analyses proved that the thermo-alkaline procedure desilicates the substrate and eliminates the micropores (without affecting the SBA-15 capillaries), present in the original solid. NMR analysis confirms that the hydroxylated solid anchors more amino functionalizing molecules than the unhydroxylated material. The SBA-15 sample subjected to hydroxylation and amino-functionalization displays a high enthalpy of interaction, a reason why this solid is suitable for a strong deposition of CO₂ but with the possibility of observing a low-pressure hysteresis phenomenon. Contrastingly, CH₄ adsorption on amino-functionalized, hydroxylated SBA-15 substrates becomes almost five times lower than the CO₂ one, thus giving proof of their selectivity toward CO₂. Although the amount of retained CO₂ is not yet similar to or higher than those determined in other investigations, the methodology herein described is still susceptible to optimization.

Keywords: CO₂ enhanced capture; SBA-15 habilitation for CO₂ sorption; desilication; silanol functionalization; covalent coordinated CO₂ deposition

Resumen

La presente investigación aborda los fenómenos de adsorción de CO₂ como una de las estrategias empleadas para la captura, almacenamiento y purificación de este gas promotor del efecto invernadero empleando las estrategias de adsorción mediante sólidos mesoporosos tipo SBA-15 y KIT-6 funcionalizados por el método de anclaje químico con aminopropiltrióxosilano (APTES) ó N´-(3-trimetoxisililpropil)dietilentriamina (NAEPTES). El punto clave fue elevar la cantidad de grupos Si-OH libres y propios de matrices prototipos, para lo cual se sometió, independientemente, a estos materiales precursores a solvatación en soluciones de NaOH (=/ < 0.1 M) y LiOH·H₂O a 0.05 M. Adicionalmente se exploró el impacto térmico, tomando como referente al sólido SBA-15 sometido en solución de NaOH 0.025 M y en intervalos de 25-80 °C.

Para todos estos experimentos, se examinaron cambios texturales y químicos ocasionados sobre los materiales precursores SBA-15 y KIT-6 debido a los tratamientos de hidroxilación, mediante las técnicas de caracterización de DRX, adsorción de N₂ a 77 K, NIR, FTIR, raman, TPD-NH₃, FTIR-Py, TEM, TGA y RMN de ²⁹Si y ¹³C. Se comprobó que el tratamiento de hidroxilación con NaOH 0.025 M a 40 °C favorece en mayor medida la abundancia de grupos *silanol* propios de una matriz prototipo. Esto debido a que los materiales sometidos al proceso de hidroxilación sufren ruptura de los anillos conformados por grupos *siloxano*, también genera matrices más hidratadas y por lo tanto con mayor polaridad esto, claro, sin comprometer el arreglo estructural ya que en estas condiciones se origina un efecto de lixiviación moderado y homogéneo de la sílice mesoestructurada.

A partir de las señales T para las deconvoluciones de los espectros de resonancia magnética nuclear RMN de ²⁹Si se comprobó de manera semicuantitativa el anclaje del APTES. Adicionalmente, los espectros de ¹³C en RMN para los sólidos funcionalizados con NAEPTES confirman que hidroxilar a los materiales precursores, previamente a su funcionalización, producen superficies densas en especies aminas capaces de formar el enlace *carbamato* en presencia de CO₂. Los sólidos que no fueron sometidos a este tratamiento de hidroxilación presentan algunas moléculas aminas aisladas incapaces de estabilizar este enlace hacia la formación del *carbamato*.

Adicionalmente, se sondeó la capacidad de adsorción de CO₂ en el intervalo de -10 °C a 30 °C para estimar las entalpías isostéricas de adsorción. En particular se obtuvo que el material más destacado hacia la adsorción de CO₂ fue el sólido 5S15HN, seguido del material 3S15HA. Por lo tanto, el ordenamiento poroso desempeña un importante papel dentro de los fenómenos sinérgicos de adsorción de CO₂. En particular, dentro de los canales cilíndricos del material prototipo SBA-15 se favorecen más los fenómenos de

adsorción de CO₂ que incluso en las estructuras porosas con arreglo bicontinuo cúbico en forma de cilindros interpenetrados con simetría *Ia3d*, propios de los materiales modelo KIT-6.

Finalmente se determinaron las transiciones energéticas E_g reportadas para un par de los soportes hidroxilados, 2S15P1 y 2S15P4 y se logró disminuir la banda de energía prohibida del material mesoporoso 2S15 precursor en un 11.7 % y 17.6% respectivamente. Esta última prueba se realizó como un referente para explorar los alcances de estos materiales en presencia de dopantes para sondear la fotoreducción de moléculas y eventualmente extrapolar su posible aplicación en la fotoreducción de CO₂.

Palabras clave: sólidos mesoporosos estructurados, grupos *silanol*, grupos *siloxano*, desilización alcalina, anclaje químico, entalpía isostérica de adsorción de CO₂ y fotoreducción.

Hipótesis

Es posible elevar la cantidad de moléculas afines a la captura de CO₂ dentro de las estructuras porosas de estudio y eventualmente examinar su posible transformación hacia otros compuestos químicos. Esto, mediante tratamientos térmicos y químicos sobre los sólidos adsorbentes precursores de SiO₂ con la finalidad de incrementar los grupos superficiales para modificar las superficies de estudio con diversas moléculas de interés.

Objetivos

Objetivos generales

Síntetizar los medios porosos prototipos SBA-15 y KIT-6 precursores con el fin de realizar modificaciones superficiales para explorar el almacenamiento y utilización de CO₂.

Objetivos particulares

Este trabajo abordó tres propósitos:

- 1) Realizar tratamientos térmicos y químicos a los adsorbentes precursores para explorar la generación de mayores sitios superficiales (Si-OH), con la finalidad de alojar más eficientemente a las moléculas responsables de capturar el CO₂,
- 2) Modificar a los sólidos que presenten las mejores propiedades texturales con diversas moléculas que contengan grupos aminos o afines para adsorber CO₂ y elucidar la coordinación de CO₂ superficial para comprender así el ambiente químico que es responsable de una mayor captura de CO₂.
- 3) Explorar conjuntamente a los fenómenos de adsorción de CO₂ las bases de fotocatalisis para sintetizar un material adecuado para reacciones de fotoreducción de moléculas de interés, esto para sugerir las bases para examinar la reducción de CO₂ hacia CH₃OH en presencia de H₂O y bajo la incidencia de luz UV.

CAPITULO I: Introducción

La atmósfera está constituida por mezcla de gases, partículas sólidas y líquidas. Los componentes principales de la atmósfera son O_2 y N_2 y los gases invernadero son CO_2 y agua de vapor, estos constituyen solamente en 1 % de los componentes atmosféricos y poseen la función de regular la temperatura terrestre, además se encuentran en menor proporción CH_4 y N_2O .

El CO_2 como agente mayoritario y promotor del efecto invernadero es producido por procesos geoquímicos y biológicos de manera natural, sin él se estima que la temperatura de la Tierra estaría alrededor de $33\text{ }^\circ\text{C}$ por debajo de la temperatura ambiente, es decir el planeta estaría congelado (Schlesinger 1997). No obstante, una cantidad excesiva de CO_2 genera un cambio climático implicando así el aumento de temperatura terrestre y la evaporación de agua superficial. Este fenómeno conlleva reducción de los océanos, la reducción de los glaciales, cambios en la biodiversidad e incremento de una mayor cantidad de vapor de agua en la *troposfera*, que comprende no más de 10 km de altitud de la atmósfera, así como también consecuencias nocivas para la salud humana.

De manera natural los procesos que regulan la concentración del ciclo de CO_2 en la atmósfera son:

- 1) El proceso geoquímico donde el CO_2 en la atmósfera se disuelve en presencia de lluvia para formar ácido carbónico el cual reacciona con los minerales de la superficie terrestre y conlleva el desgaste de rocas. Los ríos transportan estos minerales hacia el océano para formar carbonato de calcio depositado en sedimentos marinos hasta penetrar a la corteza terrestre para reintegrar elementos a los minerales de las rocas, así el CO_2 regresa a la atmósfera por las emisiones volcánicas e hidrotermales.
- 2) El flujo de CO_2 atmosférico hacia a las plantas se enriquecen de este gas por la difusión de él a través de estomas de las hojas de las plantas para llevar a cabo la fotosíntesis, así, por lo tanto, generar carbohidratos y otra parte del CO_2 es devuelto a la atmósfera como resultado de la descomposición de la materia orgánica.

Las actividades humanas tales como el uso industrial y doméstico de combustibles fósiles que contienen carbono son detonantes en el incremento de CO_2 , aunado esto a la deforestación de bosques por el asentamiento humano, consumo de energía y producción de cemento. Ya que si bien es cierto que el calentamiento global es un proceso natural, éste se ha producido a lo largo de millones de años y la realidad es que actualmente se

tienen evidencias de cambios drásticos en el clima producidos en periodos cortos de tiempo lo cual resulta alarmante, siendo así que 1992 se realizó en Río de Janeiro una temática global que incluyo a 166 países para abordar los cambios climáticos debido al efecto invernadero y se estimó los niveles de CO₂ y CH₄ en la atmósfera hasta 1900 (White *et al.* 1996). En 2004 se registró una presencia máxima de 280 *ppmv* (partes por millón en volumen) y en cuestión de un siglo se sobrepasó esta concentración de CO₂ en la atmósfera hasta 370 *ppmv*, lo que generó preocupación por la perturbación del equilibrio a los sistemas naturales, así como al clima a largo plazo (Martínez 2004). Por si fuera poco, se estimó que las emisiones de CO₂ podrían incrementar según lo reportado en 2013 de 13100 Mt (mil millones de kilogramos) a 15300 Mt para 2023 (Aresta *et al.* 2014) por lo que aunado a los fenómenos naturales, específicamente el ciclo de CO₂ se ha visto en la necesidad de controlar las emisiones de este gas. En esta temática, se han evaluado las evidencias científicas involucradas y se han creado políticas estratégicas de normatividad industrial en este sentido, tales como el *protocolo de Kioto* para controlar las emisiones de los gases de efecto invernadero como son: CO₂, CH₄, N₂O, hidrofluorocarbonos, perfluorocarbono y SF₆.

En particular, este trabajo aborda los fenómenos de captura de CO₂ debido a que es el agente de efecto invernadero más abundante en la atmósfera. En este contexto, la labor científica se han reportado diversas estrategias para controlar las emisiones de CO₂ siendo relevante capturar cantidades cada vez mayores, pero a su vez separarlo de mezclas de gases o impurezas, ya que se estima que los procesos de purificación de CO₂ atmosférico oscilan entre los 15 a 90 dólares por Tonelada de este gas (Aresta *et al.* 2014). La purificación de CO₂ no solamente se realiza para su almacenación, sino además para asistir diversas reacciones tales como: hidrogenación de ácido fórmico, síntesis de ácido salicílico en presencia de altas temperaturas, asistente en la producción de poliuretano, producción de acrílico el cual es una materia prima esencial para la elaboración de adhesivos, recubrimientos, dispersantes, floculantes, detergentes y tintas, también se ha explorado aisladamente la carboxilación directa de la activación de enlaces C-H para fijar el CO₂, entre otras aplicaciones. Por lo tanto, sigue siendo de interés almacenar y purificar eficientemente al CO₂.

Actualmente se encuentran diversos reportes inmiscuidos en la reducción de CO₂ lo que consiste en un reto debido a la estabilidad de esta molécula reportada con $\Delta G_f^\circ = -396 \text{ KJ mol}^{-1}$. Mediante la reducción del CO₂ se pueden generar reactivos tales como: HCOOH, CO, H₂CO, CH₃OH, CH₄. Adicionalmente se ha explorado la conversión biotecnológica del CO₂ mediante complejos procesos metabólicos de organismos animales, vegetales, en ambientes aeróbicos y anaeróbicos, sin embargo, este trabajo solamente aborda los fenómenos de adsorción y eventualmente se exploran los fenómenos de reducción de los materiales propuestos por la vía fotocatalítica con fines de explorar los procesos de reducción de CO₂.

CAPITULO II: Antecedentes bibliográficos

2.1 Captura de CO₂

Existen diversas estrategias para la captura de CO₂, así como también se ha recurrido a la conversión de este gas en otros compuestos; ambas opciones son de nuestro interés y aquí se comentarán algunas de las referencias bibliográficas relevantes al respecto.

Se consideran tres alternativas principales: 1) captura antes de la combustión, 2) oxicombustión y 3) captura después de la combustión. La captura de CO₂ después de la combustión ha sido el procedimiento más explorado debido a las altas emisiones por la industria, lo cual es un agente pernicioso de gran impacto ambiental, también porque resulta una alternativa que implica menos recursos energéticos que las otras alternativas mencionadas. Siendo así, la mayoría de las investigaciones afines a la captura y el almacenamiento de carbono (**CCS**, por sus siglas en inglés) después de la combustión recurren, mayoritariamente a los siguientes fenómenos reportados en la Tabla 1, donde además se muestra la eficiencia de los procesos mencionados, cuyas principales ventajas, desventajas y sus alcances han sido explorados. Es importante mencionar que la concentración de CO₂ en un flujo de gas generado después de la combustión de un compuesto carbonoso es solo del 10-15 % y las condiciones en que se realiza la emisión corresponden a la presión atmosférica, pero a temperaturas alrededor de 40-130 °C.

Tabla 1. Tecnologías empleadas para captura de CO₂ después de la combustión (Schlesinger 1997)

Método	Ventajas	Desventajas	Escala
Absorción	La captura se lleva a cabo rápidamente. Se tiene una alta capacidad de absorción y un vehículo de absorción muy flexible.	Corrosión. Alta energía para su regeneración.	Industrial.
Adsorción	Bajo consumo de energía. Adecuado para adsorber flujos diluidos.	Capacidad de adsorción baja en condiciones de flujos normales.	Piloto.
Destilación criogénica	Produce CO ₂ líquido. No se requiere ni de solventes ni de reactivo alguno.	Requiere de un costo energético elevado.	Piloto.
Membrana de separación	Proceso limpio y simple. Estabilidad de regeneración de CO ₂ para aplicaciones industriales.	Costo energético elevado.	Experimental.

En particular, las investigaciones de sorción como alternativas de CCS son diversas, por lo cual se mencionan brevemente las siguientes:

1) Procesos de absorción al usar iones procedentes de soluciones líquidas, tales como especies aminas y carbonatos, estas especies se encuentran en medio acuoso, para lograr la captura del gas de emisión de interés. También, existen diversos solventes que debido a su alta polaridad y baja presión de vapor han sido propuestos para la captura de CO₂.

2) Procesos de adsorción que implican el uso de estructuras como las zeolitas, hidrotalcitas, fibras, carbón activado, óxidos porosos, materiales nanoporosos funcionalizados y recientemente las *estructuras ordenadas organometálicas* (MOFs).

Capturar o separar CO₂ de un efluente gaseoso, por ejemplo, mediante el uso de membranas o destilación criogénica, requiere de un consumo elevado de energía, como se muestra en la Tabla 1 debido a ello, se emplean los procesos de adsorción para lograr capturar este gas y resulta ser una alternativa recurrente de gran impacto en la investigación. Por lo tanto, existen reportes diversos enfocados en crear materiales con propiedades estructurales y texturales adecuadas para alcanzar una captura selectiva y cada vez más elevada de este gas emitido de interés. Los mecanismos de adsorción que se emplean para capturar CO₂, se dividen en dos categorías generales.

2.1.1 Quimisorción

Nos referimos a este fenómeno cuando ocurre una reacción entre el adsorbato y el adsorbente. Los adsorbentes más empleados para captura de CO₂ por estos mecanismos son los siguientes:

- i) Óxidos metálicos (kumar and Saxena 2014) (*e.g.* CaO y MgO). Estos sólidos, en presencia de CO₂ forman carbonatos termodinámicamente estables (proceso exotérmico) que al ser calcinados liberan CO₂ puro, durante el proceso de regeneración endotérmica. Los compuestos mencionados se pueden utilizar para CCS en etapas tanto de precombustión como de postcombustión; sin embargo, existe una limitante para realizar dichos procesos ya que éstos, debido a la formación de carbonatos altamente estables con CO₂, requieren de temperaturas elevadas *i.e.* 287 °C y 800 °C para la regeneración del adsorbente, MgO y CaO, respectivamente.
- ii) Sales metálicas (*e.g.* Li₂ZrO₃ y Li₄SiO₄). Estas sales se emplean para separar CO₂ en condiciones de temperatura elevada, *i.e.* entre 450-700 °C. Ya que el litio sufre reacciones reversibles con CO₂, (M. Kato 2002) Fueron los primeros en emplear Li₄SiO₄ para CCS. Estos autores realizaron un estudio comparativo entre Li₂ZrO₃ y Li₄SiO₄ para estimar sus respectivas eficiencias respecto a la captura de CO₂ y demostraron que el Li₄SiO₄ adsorbe CO₂ 30 veces más rápido que el Li₂ZrO₃. Otra

ventaja es que Li_4SiO_4 es más eficiente como adsorbente bajo condiciones de flujo moderado de CO_2 cuando se emplean temperaturas inferiores a los $500\text{ }^\circ\text{C}$. Bajo estas mismas condiciones, el Li_2ZrO_3 no es adecuado para alcanzar estos fines. También, existen investigaciones afines al Li_4SiO_4 para explorar la cinética de adsorción de CO_2 (Subha *et al.* 2014). El empleo de sales de litio es una buena alternativa para lograr una buena absorción de CO_2 , no obstante, el costo de producción de este compuesto es elevado.

- iii) Por otra parte, en cuanto al uso de hidrotalcitas para la sorción de CO_2 , existen diversas alternativas. Sin embargo, un estudio realizado por (León *et al.* 2010) demuestran que la reacción irreversible entre hidrotalcitas y CO_2 se debe a la formación de sitios *monodentados* de adsorción. No obstante, la formación de especies bidentadas genera bicarbonatos superficiales, que se comportan como sitios débiles de adsorción útiles para reacciones altamente reversibles. Los autores anteriores también estudiaron el efecto de incorporar cationes y diversos efectos de térmicos, además de otros parámetros, y finalmente sugirieron que la concentración del adsorbato está íntimamente relacionada con la formación de sitios irreversibles de adsorción los cuales resultan desfavorables para los procesos de regenerabilidad de los adsorbentes. En decir, se requiere de condiciones elevadas de temperatura para liberar al CO_2 almacenado en estos materiales, convirtiéndolos en poco atractivos para fines prácticos.
- iv) Recientemente se ha explorado con buen éxito la implementación de las estructuras MOFs, materiales cristalinos que poseen dos excelentes atributos: 1) una gran estabilidad y 2) una alta porosidad con áreas superficiales de alrededor de $2900\text{ cm}^2\text{ g}^{-1}$ y volúmenes de poro entre $1\text{-}2\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ (Yaghi *et al.* 2003) comparados con otros sólidos, tales como las zeolitas y los tamices moleculares, los MOFs poseen una mayor capacidad de adsorción debido a sus propiedades texturales. (Li *et al.* 2011) realizaron un estudio exhaustivo de las ventajas, y desventajas de emplear las estructuras MOFs para fines de adsorción de CO_2 . Entre otros aspectos relevantes, estos autores reportan que al someter a un sólido MOF-5 a 10 ciclos de adsorción-desorción entre $60\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ a presión atmosférica, tan solo ocurre una variación en la eficiencia de captura de este adsorbente del 3.6%, lo que evidencia la gran estabilidad del material. Existen muchas otras ventajas al emplear las estructuras MOFs, sin embargo, también surgen dos desventajas: 1) La selectividad hacia CO_2 en mezcla con otros gases y en presencia de agua es muy limitada y 2) el costo de su fabricación es alto.

2.1.2 Fisisorción

Adsorción física o fisisorción es un proceso que implica interacciones débiles (fuerzas de van der Waals) entre el adsorbente y el adsorbato. Los adsorbentes físicos

más destacados para capturar CO₂ son: carbón activado, zeolitas y nanotubos de carbono.

El carbón activado posee alta capacidad de adsorción, una superficie hidrofóbica y un bajo costo para su aplicación en CCS, por lo que se requiere de poca energía para su regeneración. Sin embargo, una de sus limitantes es su baja selectividad entre CO₂ y N₂. En cambio, las zeolitas son entre 5-10 veces más selectivas respecto a CO₂/N₂ que el carbón activado (Songolzadeh *et al.* 2012). No obstante, a altas presiones (alrededor de 4 bar) el carbón activado es más eficiente para estos fines que las zeolitas. Por otra parte, un estudio más reciente realizado por (Lu *et al.* 2008) mostró que al comparar la afinidad hacia CO₂ entre carbón activado, nanotubos de carbono y zeolitas (las cuales habían sido funcionalizadas con 3-aminopropiltrietoxisilano) se observó la siguiente tendencia de adsorción hacia CO₂: nanotubos de carbono > zeolitas > fibras de carbono.

Hasta ahora, los mecanismos de adsorción de CO₂, sobre las superficies mencionadas anteriormente, son atribuidos principalmente a fuerzas físicas por lo que se requiere de temperaturas bajas para su regeneración. En contraste, los óxidos y sales metálicas requieren de temperaturas relativamente elevadas para su regeneración, por lo que los convierte en procesos poco atractivos en términos energéticos, pese a su alta capacidad de adsorción. Por lo visto, el adsorbente más adecuado para CO₂ depende, entre otras variables, de las condiciones de aplicación (temperatura y presión). Dentro de esta categoría de sólidos que presentan fenómenos de sorción de interés para captura de CO₂ se encuentran los materiales mesoporosos funcionalizados con diversas moléculas. Estos sólidos pueden adsorber tanto de forma física como interactuar fuertemente con el adsorbente y también poseen otros aspectos relevantes que en seguida serán mencionados.

2.1.3 Materiales mesoporosos estructurados y funcionalizados

La sílice mesoporosa ha sido ampliamente utilizada para diversas modificaciones superficiales debido a la presencia de grupos *silanol*. Una reacción comprendida de un alcóxido precursor de sílice y un agente de ahormado puede generar un medio mesoporoso bien estructurado mediante el procedimiento sol-gel (Hech and West 1900) bajo ciertas condiciones de síntesis. Las estructuras ordenadas más novedosas obtenidas mediante el método sol-gel, entre otras, son aquellas con diámetro de poros en el intervalo de los mesoporos que comprenden dimensiones de 2-50 nm. Entre algunas de las morfologías porosas modelos más populares se encuentran las siguientes matrices:

MCM-41: se obtiene mediante la reacción entre el alcóxido precursor de sílice y un agente de ahormado tal como el hexadeciltrimetilamonio (*CTAB*) en medio alcalino: Este sólido posee una área superficial de aproximadamente 1000 m²/g,

estabilidad térmica, tamaños de poros regulables con arreglo hexagonal entre 1-10 nm (Janicke *et al.* 1999).

MCM-48: sólido con poros en arreglos de fase cubica $Ia3d$ con una buena área superficial específica; el volumen específico de poro y el diámetro de poro promedio varían dentro de los siguientes intervalos: 900-1600 m²/g, 0.50-0.90 cm³/g y 2-3 nm (Galarneau *et al.* 2005), respectivamente. Sin embargo, esta fase porosa estructurada no es completamente estable bajo condiciones hidrotérmicas.

SBA-15: El sólido resultante consiste de una matriz con arreglos hexagonales de cilindros independientes entre sí, que posee un área BET apreciable comprendida en el intervalo de 400 m²/g a 1000 m²/g y con tamaños de poro de 4 nm a 10 nm (Zhao *et al.* 1998b). *SBA-15* posee un área BET menor a la de *MCM-41*; sin embargo, consta de un mayor espesor de pared (típicamente de 2.5 nm), lo que le confiere mayor estabilidad hidrotérmica en comparación al material análogo *MCM-41*.

KIT-6: Son materiales similares a *MCM-48* con mesoestructura cubica 3-D $Ia3d$ que consiste en dos redes interplanares de canales quirales, solamente que presentan diámetros de poros de mayor amplitud entre 4 a 12 nm con áreas superficiales alrededor de 700 a 800 m² g⁻¹ (Kim *et al.* 2005a). Esta síntesis resulta de la adición de butanol como agente director de la mesoestructura de manera cooperativa al tensoactivo pluronic P-123.

SBA-16: es un sólido poroso con estructura cubica. Este sólido al igual que *SBA-15* comprende poros de magnitud tanto microporosa como mesoporosa; el volumen de microporos de este adsorbente suele ser elevado. Finalmente, este sistema tiene cavidades esféricas de 6 a 10 nm de diámetro, interconectadas entre sí por cuellos estrechos de diámetros cercanos a los 2 nm y áreas superficiales entre 100 a 400 m²/g (Gobin *et al.* 2007).

2.1.3.1 Modificación de adsorbentes

Los adsorbentes nanoestructurados pueden ser modificados con especies tipo amina para la mejor captura de CO₂ por medio de dos rutas alternas:

- 1) *in situ*, es decir, durante el proceso de síntesis del sólido mesoporoso. Lo que generalmente se obtiene a partir de este método de síntesis es una quimisorción entre los sitios superficiales del sólido y la especie anclada.
- 2) por funcionalización posterior a la síntesis. Por esta ruta también existe la posibilidad de anclar químicamente al adsorbato en el medio poroso nanoestructurado; pero, por otra parte, se puede modificar al adsorbente por

impregnación del adsorbato; lo que implica una interacción débil adsorbato-adsorbente.

2.1.3.2 Impregnación de aminas en sílice

Mediante este método, típicamente la especie amina es disuelta en un solvente (metanol o etanol) y después se mezcla con la sílice mesoporosa previamente calcinada. La suspensión obtenida se agita para promover el depósito de las especies aminas sobre los sitios superficiales del sólido. Finalmente, se evapora al solvente. Bajo estas condiciones, aproximadamente entre 40-70% de las especies aminas interaccionan con la superficie del medio poroso (Xu *et al.* 2003) fueron los primeros en reportar la captura de CO₂ por impregnación de especies aminas sobre sílice MCM-41. Estos autores lograron la captura de hasta 3 mmol g⁻¹ de CO₂ a 75 °C y 1 atm.

La estructura del soporte esta intrínsecamente relacionada con la capacidad de adsorción de CO₂, entre otros factores que más adelante serán abordados; lo anterior debido a que las estructuras bien definidas permiten una distribución favorable de las especies aminas que interaccionan eventualmente con el adsorbato. Por lo tanto, existen reportes de varios materiales que han sido impregnados para estos fines.

Por ejemplo, (Son *et al.* 2008) realizaron un sondeo de materiales mesoestructurados de sílice MCM-41, MCM-48, SBA-15, SBA-16 y KIT-6. Todos estos substratos fueron impregnados con 50% en peso de polietilenimina (PEI) y se evaluó la eficiencia de cada uno en la captura de CO₂ a 75 °C y 1 atm mostrando, en orden ascendente, la eficiencia de estos adsorbentes: MCM-41 (2.8 nm, 1D) < MCM-48 (3.1 nm, 3D) < SBA-16 (4.1 nm, 3D) ≈ SBA-15 (5.5 nm, 1D) < KIT-6 (6.5 nm, 3D). De esta forma ellos demostraron que la capacidad de adsorción está estrechamente relacionada con el ordenamiento y tamaño del poro, ya que, en principio un poro de mayor magnitud incrementa la accesibilidad de PEI hacia el interior de la estructura. Sin embargo, la eficiencia de captura de CO₂ solamente fue reproducible durante 3 ciclos de regeneración. Por lo tanto, concluyeron que el sólido poroso KIT-6 es el más adecuado como soporte para capturar CO₂.

En un estudio posterior realizado por (Chen *et al.* 2009) se reportó que un monolito de sílice posee una mayor capacidad de adsorción que el substrato KIT-6. Los autores notaron que la temperatura más adecuada para lograr una mejor eficiencia en captura de CO₂ fue 75 °C y que el monolito de sílice con un cubrimiento del 65% de PEI adsorbió 4.7 mmol g⁻¹ de CO₂. Adicionalmente ellos realizaron experimentos empleando como adsorbible a *tetraetilpentamina* (TEPA) y concluyeron que al impregnar al monolito de sílice con un cubrimiento del 70% en peso a 75 °C de TEPA y 1 atm se obtuvo una afinidad de adsorción de CO₂ de 5.7 mmol g⁻¹. Finalmente, también se sondeó la reproducibilidad respecto a la eficiencia de adsorción de CO₂ después de realizar 5 ciclos de regeneración a 75 °C.

Como podemos ver, para los sólidos impregnados en general se reportan cantidades de CO₂ adsorbido relativamente apreciables, no obstante, la eficiencia en sí de cada uno decrece abruptamente después de pocos ciclos de regeneración. Por lo tanto, (Qi *et al.* 2011) idearon un sólido adsorbente con un diámetro de poro de 400 nm impregnado con TEPA en un 85 % capaz de adsorber 7.9 mmol CO₂ g⁻¹ a 75 °C durante 50 ciclos de regeneración empleando temperaturas menores a 100 °C.

Por otra parte (Zhang *et al.* 2012) sugieren que emplear aminas secundarias, en lugar de aminas primarias para ser impregnadas en medios porosos, se logra generar una mayor estabilidad térmica y química para adsorber CO₂. También argumentaron que; aunque las aminas primarias poseen una capacidad de adsorción más grande, despliegan a su vez una pobre resistencia a la oxidación y la volatilidad. Donde sitios aminos secundarios revelan una mayor estabilidad química hacia la eficiencia de la captura de CO₂.

Los artículos citados en esta sección muestran que es posible obtener alta eficiencia en la captura de CO₂ durante pocos ciclos de regeneración o que, es posible lograr muchos ciclos de regeneración a expensas de menor captura de adsorción de CO₂. Esto se debe en gran parte a que las especies aminas impregnadas en sílice no poseen gran estabilidad térmica ya que no se forma un enlace entre la superficie y las especies soportadas. De cualquier forma, existen otras alternativas de modificar al adsorbente.

2.1.3.3 Anclaje químico de aminas en sílice

Es posible anclar químicamente a las especies aminas en sílice ya sea durante el proceso de síntesis del adsorbente, *in situ*, o bien alternativamente en una etapa posterior a la síntesis del medio poroso.

El anclaje de aminas, posterior a la síntesis del adsorbente, usualmente consiste en dispersar la especie en cuestión mediante agitación en tolueno. Posteriormente, se adiciona la cantidad requerida de moléculas aminas y se mantiene la solución resultante en reflujo bajo una atmósfera inerte y por un tiempo considerable para promover la unión química entre los sitios superficiales del sólido adsorbente y las especies aminas propuestas. Por lo tanto, una cantidad considerable de sitios superficiales (grupos *silanol*, Si-OH) favorece la concentración de especies aminas que puedan ser ancladas. Finalmente, el sólido resultante se lava con diversos solventes y se filtra.

Sin embargo, una síntesis *in situ* conlleva a realizar el enlace químico entre la superficie y la especie amina durante el proceso de síntesis del adsorbente, es decir; las especies amina son introducidas dentro de la matriz de sílice simultáneamente con el agente precursor de sílice, tetraetiletoxisilano TEOS. En este caso se recurre a una mezcla HCl/EtOH para la extracción del tensoactivo debido a que al calcinar se podría perjudicar la interacción adsorbato-adsorbente.

(Yokoi *et al.* 2004) exploraron y caracterizaron al sólido MCM-41 funcionalizado por los métodos *in situ* o alternativamente después de la síntesis del adsorbato con especies órgano-alcoxisilanos las cuales contienen una, dos y tres especies aminas. Ellos probaron que la funcionalización *in situ* conduce a una distribución homogénea de especies amino-orgánicas dentro de la estructura de sílice, aunque los grupos aminos se encuentran presentes inevitablemente sobre las paredes de sílice. Por otra parte, en el método de anclaje posterior a la síntesis de MCM-41, todas las especies amina se encuentran covalentemente enlazadas con los grupos *silanol* superficiales. Entonces, ellos concluyen que funcionalizar después de la síntesis de MCM-41 puede ser adecuado cuando el objetivo es maximizar el número de grupos amina en la superficie. Sin embargo, una desventaja de este método es que la distribución de la fracción orgánica en la superficie es incontrolable. De tal forma que ambos métodos de anclar químicamente a las especies aminas son adecuados para aplicaciones particulares.

(Huh *et al.* 2003b), entre otros autores, sugieren que anclar químicamente a las especies aminas por el método *in situ* es lo más recomendable. Su argumento es que; el funcionalizar posteriormente a la síntesis del medio poroso produce una superficie con cubrimiento heterogéneo de especies amina debido a que éstas, se concentran cerca de los canales del medio mesoporoso y en la superficie exterior. Por otra parte, el anclaje de especies amina *in situ* producen estructuras funcionalizadas tanto en el exterior como en el interior del medio poroso, así como también es posible controlar la morfología de las estructuras al variar las relaciones molares entre el precursor de sílice y las especies amina de interés. Ellos sugieren que las especies órgano-alcoxisilanos son grupos funcionales que podrían orientarse mejor alrededor de la interfaz agua-micelas, e interactuar con los grupos hidrófobos durante el anclaje *in situ*.

También existen estudios en los cuales se desea inmovilizar complejos de gran tamaño sobre superficies porosas, por lo que en este caso lo recomendable es realizar el enlace entre el adsorbente y las especies de interés mediante el método posterior a la síntesis del adsorbato. Esto debido a efectos estéricos que podrían interferir entre el adsorbato y el complejo. Un trabajo a fin a este tema es el realizado por (Ojeda *et al.* 2008), donde se explora el anclaje de las especies de APTES (aminopropiltrióxido-silano) y un complejo de tungsteno posterior a la síntesis del medio poroso MCM-41 por dos rutas alternas: 1) adición de APTES al medio poroso previamente sintetizado y formación de enlace covalente con el complejo de tungsteno y 2) formación de enlace entre la molécula APTES y el complejo de tungsteno y posteriormente formación del enlace superficial con el complejo previamente formado. Ojeda *et al.*, concluyeron que ambas rutas son adecuadas para inmovilizar al complejo de interés; sin embargo, anclar al complejo de tungsteno por la ruta 1 éste se encuentra mejor distribuido dentro de la estructura porosa optimizándose así el espacio poroso.

Respecto a los criterios comentados aquí, existen razones de peso para considerar interesante el realizar la funcionalización de sustratos con especies amina para captura de CO₂ por el método *postsíntesis* de las estructuras de interés, incluso a expensas de una distribución heterogénea de las especies ancladas. Estas razones son: 1) Al calcinar es posible remover totalmente al tensoactivo, mientras que por el método de extracción por solventes (alternativa recurrente en los procesos de inmovilización de moléculas *in situ* a la síntesis de la estructura mesoporosa de interés.) no es posible eliminar en su totalidad al tensoactivo, ya que al usar etanol solamente se elimina el 16% del tensoactivo (Benjelloun *et al.* 2001) mostraron que al calcinar se elimina en su totalidad al tensoactivo y que además su superficie posee 0.9 OH nm², mientras que al extraer por efecto de solvente en medio ácido la superficie resultante contiene tan solo 0.75 OH nm².

Los últimos autores mencionados, concluyeron que esta cantidad inferior de *silanoles* se debe a la sustitución de algunos de ellos por grupos *metoxi* durante el proceso de extracción del medio orgánico por solvente. 2) calcinar produce una cantidad de grupos *silanol* mayor por unidad de área que cuando se emplean mezclas de solvente y medio ácido y 3) cuando se desea inmovilizar dentro de una estructura porosa a un complejo de tamaño apreciable, generalmente es más adecuado por efectos estéricos y cinéticos realizar esta inmovilización por etapas posteriores a la síntesis del adsorbente.

Los agentes aminosilano más empleados para ser inmovilizados en estructuras porosas y sondear la captura de CO₂ son: 3-aminopropil-trietoxisilano, [N-(2-aminoetil)-3-aminopropil]trimetoxisilano y 3-[2-[2-aminoetilamino)-etilamino]propiltrimetoxysilano (Chen *et al.* 2014). Comúnmente, las especies amina son introducidas en la estructura mesoporosa de sílice de tal forma que exista una reacción de condensación entre los grupos aminosilíceos y los grupos *silanol* de la estructura porosa.

Un estudio realizado por (Olea *et al.* 2013) aborda casi todos los puntos relevantes de este apartado como son los siguientes: 1) Funcionalización por impregnación e inmovilización de especies amina para captura de CO₂, 2) eliminación del surfactante por calcinación y extracción y 3) captura de CO₂ por SBA-15 y SBA-15 con poro expandido. Ellos reportaron un sólido denotado como PE-SBA15 (17e)-PEI sometido a una mezcla de 15% CO₂, 5% O₂, 80% en contacto con 5% en masa de H₂O a 1 bar mostrando, con una capacidad de adsorción de 3.89 mmol g⁻¹ de CO₂ a 45 °C, lo cual implica un incremento del 24% con respecto a condiciones anhidras a la misma temperatura.

(Bonilli *et al.* 2011) Realizaron un estudio del efecto de estabilidad de especies aminosilíceas mediante la presencia de oxígeno para observar los efectos de la degradación. Estos autores evaluaron la estabilidad de cuatro diferentes aminas (primaria, secundaria, terciaria y una diamina primaria y secundaria) adsorbidas sobre

sílice MCF (Han *et al.* 2007), cuya estructura porosa es tridimensional con magnitudes de poro entre 2 a 50 nm, los cuales están interconectados por ventanas de amplitud de entre 9 a 26 nm. Los autores concluyeron que bajo las condiciones experimentales seleccionadas las aminas, ancladas químicamente, primarias y terciarias, son más estables ante la oxidación acelerada que las aminas secundarias.

Para un soporte poroso de sílice, el método de anclaje de especies amina se generan adsorbentes más estables cuando se someten a varios ciclos de regeneración, comparado con lo que ocurre con el método de impregnación. Sin embargo, el número de especies amina introducidas en la matriz es limitada por la cantidad presente de los grupos *silanol* sobre la superficie porosa, por lo que, normalmente se reportan menores cantidades de adsorción de CO₂ respecto a los sólidos funcionalizados por el método de impregnación. En cualquiera de las alternativas mostradas hasta ahora se presentan propiedades relevantes, pero a su vez limitantes, lo que inhibe un mejor desempeño respecto a la eficiencia de captura de CO₂.

Otra alternativa viable para captura de CO₂ es el uso de “*molecular baskets*” (cestos moleculares)”. Los primeros investigadores que introdujeron este concepto fueron (Xu *et al.* 2003) quienes exploraron las condiciones más idóneas para obtener un adsorbente con alta afinidad hacia CO₂ y buena selectividad al emplear PEI adsorbido por el método de impregnación (5, 15, 30, 50 y 75%) en MCM-41. De este estudio se obtuvo una capacidad de adsorción de CO₂ de 3.0 mmol g⁻¹ bajo flujo de 100 mL min⁻¹ de CO₂ a 75 °C y 1 atm y que la adición de PEG (polietilenglicol) permitió acelerar la velocidad de adsorción y desorción de CO₂, pero no se adsorbe más CO₂, esto tan solo influye en el mecanismo de adsorción química de CO₂ sobre PEI depositado sobre MCM-41, por la presencia de grupos OH. No obstante, (Wang *et al.* 2013) retomaron el tema de cestos moleculares pero ahora empleando como adsorbente SBA-15 argumentando una mayor estabilidad térmica de éste respecto al sólido MCM-41, así como un mayor tamaño de poro para alojar PEI, lo que incrementó la afinidad hacia CO₂. De este nuevo estudio, los autores reportaron 3.5 mmol g⁻¹ a 75 °C y 1 atm bajo un flujo de gases con la siguiente composición: 15% CO₂, 4% O₂ y 80% de N₂ para la impregnación del 60% de PEI en SBA-15.

La revisión bibliográfica hasta ahora expuesta ejemplifica los trabajos que se han realizado respecto a CCS, y como éstos existen más. El tema incluso sigue siendo un campo de exploración de alto impacto en la actualidad debido a que aún no se ha encontrado al adsorbente óptimo para capturar CO₂, pese a los avances obtenidos en la actualidad (Lee *et al.* 2012). Como se ha mostrado, los trabajos realizados están dirigidos generalmente hacia:

- 1) Comprender el impacto que tiene un determinado medio poroso para fines de adsorción.

- 2) Visualizar la interacción adsorbente-adsorbato de diferente naturaleza.
- 3) Monitorear las eficiencias de captura de CO₂.
- 4) Observar los efectos de estabilidad térmica. Sin embargo, aún no es fácil encontrar documentación explícita para generar una mayor cantidad de sitios activos para anclar más moléculas afines a la adsorción de CO₂.

Los soportes nanoporosos estructurados también poseen alta área superficial y volumen de poros que sirven para alojar diversas moléculas, no obstante, este trabajo surgió de la inquietud de generar una mayor abundancia de grupos Si-OH en los soportes mesoestructurados. Esto debido a que los grupos Si-OH son responsables de futuras modificaciones superficiales y su abundancia podría beneficiar significativamente dichos enlaces subsecuentes. Por lo tanto, incluso tratándose de la misma fuente de SiO₂ para los geles de SiO₂ que para SBA-15 las condiciones de síntesis pueden modificar la abundancia de éstos; además estos grupos se hidratan fácilmente y también se encuentran muy cerca de las bandas de agua adsorbida por lo que en ocasiones son ocluidas en IR y además no es trivial cuantificar su abundancia.

Por ejemplo, (Pérez-Ramírez *et al.* 2009) Realizaron tratamientos químicos a zeolitas las cuales fueron solvatadas en medios ácido-base de manera alterna y también introdujeron el termino desilización alcalina para los tratamientos de solvatación de zeolitas en medio alcalino, estas pruebas fueron realizadas con la finalidad de incrementar de manera controlada la dimensión de los tamaños de poros de estos materiales.

De manera análoga, este trabajo presente aborda de manera extensa los cambios morfológicos y químicos debido a tratamientos químicos y térmicos sobre xerogeles o materiales mesoestructurados de SiO₂ esto, no solo con ánimos de generar materiales para ser empleados como tamices moleculares, sino además con la finalidad de generar grupos Si-OH más poblados sobre las superficies de estudio para que

sean más afines a formar reacciones superficiales con diversas moléculas de interés.

Se exploró el anclaje químico de especies tipo amina sobre los materiales prototipo y los sólidos resultantes de los tratamientos de solvatación en soluciones alcalinas para comparar la eficiencia de todos estos materiales para la adsorción de CO₂. Ya que, la sílice por sí no manifiesta fenómenos de sorción apreciable con CO₂. En este sentido los reportes en la literatura sugieren que, las moléculas aminas ancladas a las matrices de SiO₂ permiten:

- 1) Mejorar la transferencia de masa, produciendo cinéticas de adsorción más veloces.
- 2) Obtener una alta selectividad hacia CO₂ debido a la afinidad de los grupos aminos con CO₂.
- 3) Reducir los requerimientos energéticos para los procesos de regeneración.
- 4) Inhibir los fenómenos de oxidación de las especies adsorbentes.

Por otra parte, como se comentó en un principio; almacenar CO_2 no resuelve la problemática. Por lo tanto, convertir el CO_2 adsorbido en un compuesto alterno para lograr una contribución real a la problemática de emisiones atmosféricas de CO_2 es otra alternativa. Sobre esta temática existen reportadas en la literatura contribuciones útiles, a continuación, se mencionarán brevemente algunas de ellas debido a su relevancia.

2.2 Sólidos para la reducción de CO_2 en compuestos como CH_4 , CH_3OH o CH_2O

En la actualidad existen diversos grupos de investigación que están explorando la transformación de CO_2 hacia otros compuestos químicos. En este sentido, las alternativas para llevar a cabo la reducción de CO_2 son las siguientes:

1) Vía química, 2) reducción electroquímica, 3) conversión biológica, 4) reformado, 5) conversión inorgánica y 6) reducción fotoquímica. No obstante, la vía electroquímica y fotocatalítica son las más prominentes. Ahora bien, los productos de reducción de CO_2 por cualquiera de estas dos vías podrían ser: CO , CH_4 , CH_3OH , CH_2O_2 , CH_2O y CH_3CHO . De cualquier manera, la transformación fotocatalítica de CO_2 resulta hasta el momento más favorable comparada con las otras alternativas mencionadas (Das and Wau 2014).

(Anpo *et al.* 1995) Fueron pioneros en este campo de investigación, al incidir luz UV de longitud de 280 nm sobre un catalizador de TiO_2 anclado en un vidrio Vycor (Anpo *et al.* 1985) en presencia de CO_2 y H_2O . Esto promueve la formación de pares electrón-hueco (O^- y Ti^{3+}) permite la evolución de CO_2 y H_2O en forma de CH_4 , CH_3OH y CO en fase gas a 50 °C con pequeñas trazas de C_2H_4 y C_2H_6 . Los autores argumentaron que el TiO_2 en fase anatasa posee una banda de energía prohibida (E_g) elevada (3.2 eV), así como también una cantidad considerable de grupos $-\text{OH}$ cuyas propiedades resultan eficientes para lograr una buena reactividad fotocatalítica.

El argumento del valor de la banda prohibida es acompañado por un cambio en el borde de la banda de conducción a niveles de energía más altos. Este cambio hace que el potencial de reducción se mueva hacia valores más negativos, lo que a su vez provoca un aumento significativo en la reactividad fotocatalítica. Por otra parte, los grupos $-\text{OH}$ de la superficie o agua fisisorbida, juegan un papel importante en las reacciones fotocatalíticas mediante la formación de radicales OH y los radicales H . Estos autores, emplearon espectroscopia de alta resolución de pérdida de electrones (*HREELS*) para analizar las muestras tanto la que fue irradiada como la que no fue expuesta a luz UV; por lo que demostraron que el irradiar con luz UV es indispensable para poder reducir moléculas de CO_2 y formar especies activas tales como H y CH_x , ya que en ausencia de luz UV solamente se observó la banda correspondiente a los grupos $-\text{OH}$.

Respecto a los materiales empleados para monitorear la capacidad de reducción de CO_2 por la vía fotocatalítica, bajo diversos ambientes de soluciones e intensidad y longitud de onda, se encuentran: 1) los óxidos metálicos (e.g. TiO_2 , ZrO_2 , NiO), 2) soporte metálico en óxidos (e.g. 20 % $\text{FeTiO}_3\text{-TiO}_2$, 1% CuO-TiO_2 , SiO_2 soportando 0.5 % Cu-TiO_2 , $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ soportado en nanotubos modificados con Pt), 3) semiconductores dopados con elementos no metálicos (e.g. C, N, S, B y F como el semiconductor tipo p Ta_2O_5 dopado con N) 4) fotocatalizadores no óxidos modificados o no modificados (e. g. p-GaAs, p-GaP), 5) fotocatalizadores sensibilizados o puntos cuánticos *QDs* (e.g. CdSe, ZnS, PbS de 4 nm sobre Cu-TiO_2 reduciendo eficientemente al CO_2 ya que el electrón es transferido más rápidamente desde los estados excitados de PbS hacia la banda de conducción de TiO_2). Entre otras alternativas.

Como se ha descrito hasta ahora, existen valiosas investigaciones afines a la reducción de CO_2 en presencia de H_2O al irradiar con luz UV. Generalmente se emplea TiO_2 debido a sus propiedades catalíticas, y también porque no es tóxico y comercialmente económico. No obstante, la efectividad del catalizador depende de varios factores como son: intensidad de la luz UV empleada, temperatura de reacción, la relación molar $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, energía de banda prohibida del catalizador (E_g), efectos catalíticos por dopaje y la selectividad hacia el compuesto resultante en la reducción de CO_2 (Koci *et al.* 2008).

Con base en los parámetros mencionados previamente, es posible obtener como productos del tratamiento químico de CO_2 compuestos como CH_4 , CH_3OH , HCOOH o HCHO . Sin embargo, nosotros estamos interesados en obtener CH_3OH como producto resultante de la reducción fotocatalítica de CO_2 y generalmente se emplea TiO_2 debido a sus propiedades catalíticas, selectividad hacia producción de CH_3OH en presencia de cobre, también porque no es toxico y resulta ser un sólido comercialmente económico.

Tanto el efecto del catalizador empleado, así como el dopaje fueron cuestionados por (Yang *et al.* 2009) en un estudio se mostró que un área superficial apreciable es capaz de dispersar al TiO_2 y evaluar la capacidad de reducción de CO_2 en CH_3OH en presencia de H_2O y luz UV; los mismos autores también emplearon un medio alcalino con NaOH 0.1 N bajo los siguientes argumentos:

- 1) Inhibir la recombinación par electrón-hueco, este fenómeno es una limitante en la efectividad de la reducción de CO_2 debido a la presencia abundante de OH^- el cual forma radicales OH^* , esta solución disuelve más CO_2 que el agua, por lo que es más efectiva la formación de metanol.
- 2) Estos autores reportaron un rendimiento de $627 \mu\text{mol}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ de CH_3OH para el sólido 45% $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ el cual es 3 veces mayor al rendimiento de TiO_2 comercial (P25), adicionalmente el material (2% Cu/TiO_2)/ SBA-15 , presento una capacidad de reducir CO_2 a CH_3OH 1.1 más efectiva que el espécimen de 45%

TiO₂/SBA-15 y 1.2 veces mayor al de 2% Cu/TiO₂. Los resultados mostrados por estos autores parecen indicar que a pesar de que SiO₂ se comporta como un aislante, la formación de un catalizador híbrido TiO₂/SBA-15 permite la viabilidad suficiente para reducir CO₂ en presencia de H₂O y luz UV, además resulta ser apreciable dicha contribución sinérgica.

(Jaroenworuluck *et al.* 2012) Realizaron un estudio detallado del efecto que se genera al dopar TiO₂ y ya se han explorado a los siguientes óxidos para estos fines CeO₂, Fe₂O₃, ZrO₂ y SiO₂. Sin embargo, los análisis más atractivos resultan ser para TiO₂ dopado con gel de SiO₂ con cubrimientos entre 2.5-25 % en peso.

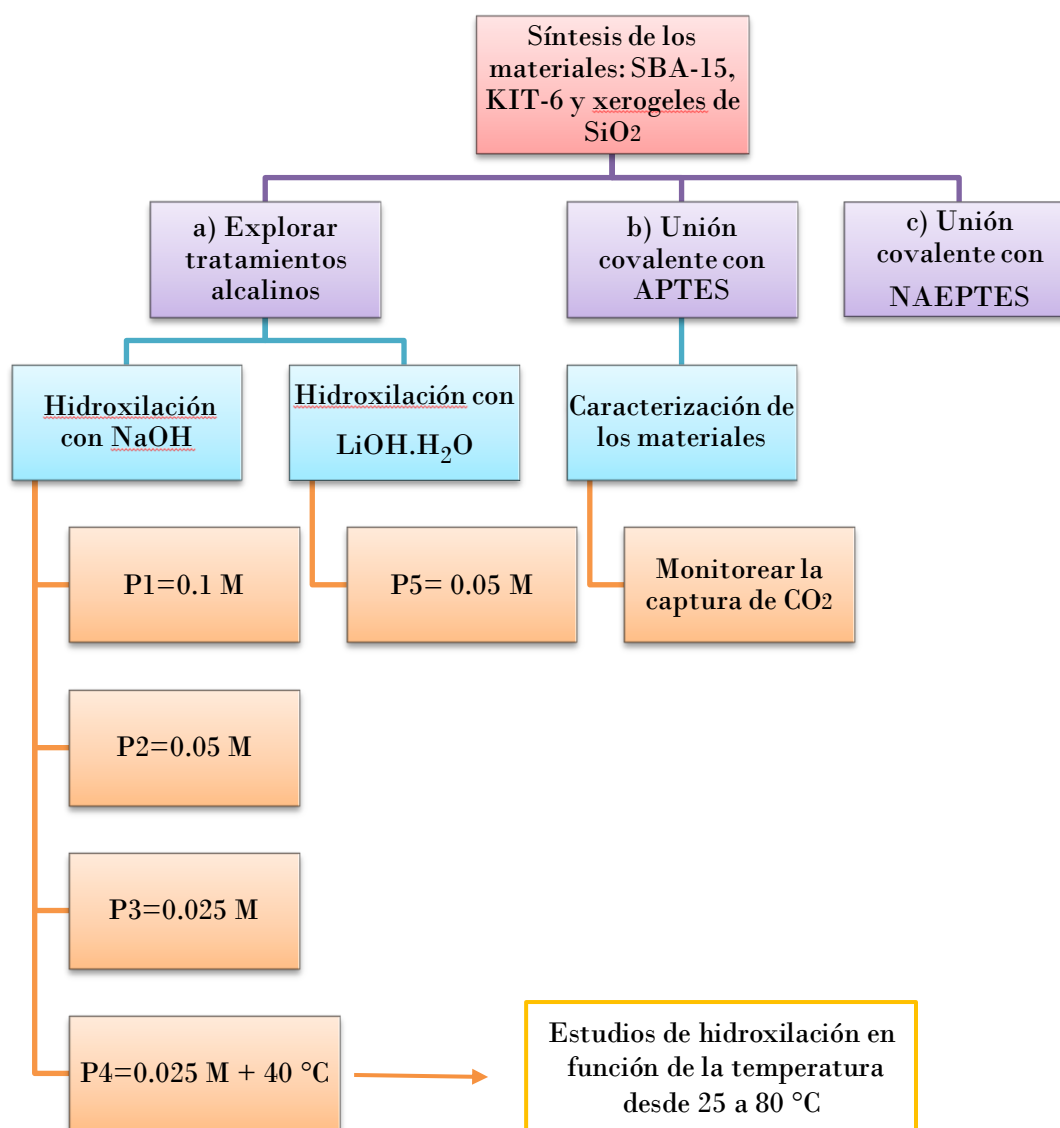
De estos estudios se ha concluido que el emplear 10 % en peso de TiO₂ soportado en SiO₂ resulta ser adecuado para obtener las mejores propiedades ópticas de refracción, absorción y transparencia. El estudio considera que a pesar de que el SiO₂ por sí solo no es un buen absorbente, posee una alta porosidad que puede ser empleada para soportar partículas de TiO₂. Por lo tanto, el estudio consistió en evaluar la E_g para los catalizadores de dos fuentes distintas de SiO₂, así como TiO₂ obtenido por síntesis sol-gel o P25 resultando en 4 muestras de análisis. La E_g de los materiales en cuestión fue evaluada por dos métodos: 1) empleando la función de *Kubelka–Munk* (López and Gómez 2012) $(F(R) = (1-R^2)/2R)$ vs %R (R refractancia) y 2) el cociente de derivadas $(dR/d\lambda)$. Los autores mostraron que existe un corrimiento hacia longitudes de onda más grandes al obtener cubrimientos de TiO₂ sobre SiO₂ lo que conlleva a requerimientos energéticos de menor energía para ciertas aplicaciones fotocatalíticas reportándose la menor E_g (3.1 eV) para el catalizador que consta del gel de SiO₂ cubierto con P25 al 10% en peso.

Los estudios comentados resultan relevantes para los fines de este proyecto debido a que, entre otros artículos afines, motivan a explorar aplicaciones para la reducción de CO₂ en presencia de H₂O y luz UV partiendo de materiales porosos de SiO₂ los cuales también son de interés para evaluar la adsorción de CO₂. Esto en principio bajo el argumento de que el SiO₂ puede ser viable para reacciones fotocatalíticas debido a que algunos soportes con diferente composición elemental o diferente estructura facilitan la generación, transporte y almacenamiento interfacial de electrones y huecos (e-h). Esto en principio se vería reflejado en un corrimiento a mayores longitudes de onda proporcionando una banda de energía prohibida menor y con ánimos de que nuestro material que en principio es aislante se comporte más bien como un semiconductor debido a la presencia de dichas especies dopantes dispersadas en un soporte que posee alta área superficial.

CAPITULO III: Metodología experimental y caracterizaciones

Como se mencionó antes, existen tres vertientes que conjuntamente permitirán evaluar la eficiencia de los materiales de estudio como adsorbentes y/o como catalizadores con el fin de abordar el mejor almacenamiento y las pruebas sonda para sus aplicaciones hacia la fotoreducción, respectivamente. Por lo tanto, cada aspecto que ha sido mencionado requiere de sus propios análisis. Las estrategias experimentales se exponen a continuación y se mostraran en secciones.

3.1 Desarrollo experimental para la adsorción de CO₂



3.1.1 Síntesis del sólido precursor SBA-15

Se realizó la síntesis por el método convencional solo-gel empleando la siguiente relación molar propuesta por (Zhao *et al.* 1998a): 1TEOS:158H₂O:6HCl:1.6(10⁻²)P123. Donde inicialmente 6.6 g del surfactante pluronic P123 se disolvió en 236.9 ml de HCl 1.75 M usando agitación magnética, la solución fue llevada a 50 °C para enseguida adicionar dosificadamente 14.8 ml del precursor de sílice Tetraetiletoxosilano (TEOS) esto también en agitación magnética y la reacción permaneció en estas condiciones durante 24 h, después se suspendió la agitación y se incrementó la temperatura a 80 °C durante 48 h, se filtró al sólido resultante con abundante CH₃CH₂OH y permaneció en CH₃CH₂OH con agitación suave durante una noche, nuevamente se filtró y finalmente se calcinó a 450 °C durante 6 h a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min.

3.1.2 Síntesis del sólido precursor KIT-6

Esta síntesis se llevó a cabo mediante el método de partición cooperativa de autoensamble propuesto por (Wang *et al.* 2014) bajo la siguiente relación molar: 1TEOS:0.017P123:1.93 HCl:195 H₂O:1.31 CH₃(CH₂)₃OH. Donde 8.25 g de pluronic P123, 293 ml de H₂O desionizada y 13.5 ml de HCl se pusieron en dispersión magnética a 35 °C, hasta observar una solución transparente, enseguida se adicionaron 10 ml de CH₃(CH₂)₃OH y después de una hora se añadieron 13 ml del precursor de sílice TEOS, transcurridas 3 h se agregaron otros 5.6 ml de TEOS. La reacción permanece en estas condiciones 24 h, se suspendió la agitación y se incrementó la temperatura a 80 °C. El sólido resultante se filtró y fue inmerso en CH₃CH₂OH con agitación suave durante una noche. Finalmente, este material se calcinó a 450 °C durante 6 h usando una rampa de 1 °C/min.

3.1.3 Síntesis del xerogel de SiO₂

Este material resulto de la hidrólisis y condensación del precursor de sílice mediante la relación molar [TEOS]:4[C₂H₆O]:2.5[H₂O]. La reacción se llevó a cabo durante 2 días a 60 °C. Imponiendo el pH a 2 con unas gotas de HCl. El sólido resultante fue filtrado y secado durante una noche a 60 °C y posteriormente calcinado a 450 °C (Sierra *et al.* 2000).

3.1.4 Hidroxilación alcalina para los sólidos precursores

Cada muestra representativa *e.g* de, 250 mg del sólido precursor KIT-6 o SBA-15 se sometió de manera independiente a los siguientes procesos:

Estos experimentos comprenden sumergir a cada muestra representativa de los sólidos precursores durante dos horas, en 40 ml de una de las siguientes soluciones: NaOH 0.1 M (P1), 0.05 M (P2), 0.025 M (P3) y 0.025 M en calentamiento a 40 °C (P4), también se

exploró el tratamiento alcalino con solución de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 0.05 M (P5). En seguida, cada uno de estos sólidos fue lavado con agua desionizada y se filtraron para después sumergirse en 40 ml de agua desionizada durante otras 2 h, esto para evitar que el material siguiera sufriendo lixiviación debido al medio alcalino, finalmente cada sólido resultante fue nuevamente filtrado y se secó a 100 °C durante 2 h. De esta forma, por ejemplo, la etiqueta 1K6P2 corresponde al lote 1 del sólido KIT-6 hidroxilado con NaOH 0.05 M.

3.1.5 Efecto Térmico adicional a la hidroxilación con NaOH 0.025 M sobre SBA-15

Se realizaron una serie de 7 experimentos de hidroxilación estableciendo una concentración de 0.025 M de NaOH para el sólido de partida 7S15 donde se siguió el procedimiento descrito en la sección 3.1.3. Esto para evaluar los cambios texturales sobre cada uno de estos materiales en función de la temperatura, cuyas etiquetas se asignaron como Ti con $i \geq 7$ para las temperaturas respectivas de 25, 30, 40, 50, 60, 70 y 80 °C. Así, por ejemplo, el sólido 7S15T4 refiere al sólido SBA-15 lote 7 hidroxilado con NaOH 0.025 M a 50 °C.

3.1.6 Anclaje químico de moléculas tipo amina a las matrices mesoporosas en estudio

Las primeras modificaciones superficiales se realizaron con *aminopropiltriétoxissilano* (**APTES**). Sin embargo, aquí surgió otra serie de experimentos los cuales consistieron en explorar el impacto que tiene el solvente como medio de dispersión para la reacción entre la matriz porosa y las especies aminas propias del alcóxido APTES. Las reacciones de anclaje químico se realizaron bajo el siguiente procedimiento descrito a continuación;

Cada sólido dispuesto para la reacción de anclaje químico con APTES fue previamente sometido en un sistema de alto vacío a 200 °C durante 2 h para limpiar la superficie y promover la activación de los grupos *silanol* (Si- OH). En seguida la reacción se llevó a cabo bajo la relación molar $3\text{SiO}_2: 2\text{APTES}$, bajo atmósfera de N_2 a 80 °C con agitación en un sistema cerrado durante 20 h, usando como solvente de dispersión 10 ml de etanol anhidro o tolueno, según sea el caso. Los sólidos obtenidos se filtraron, lavaron con etanol y fueron secados a 100 °C durante 2 h.

Enseguida se estableció que el tratamiento de hidroxilación alcalina estandarizado comprende someter a los materiales precursores ordenados en una solución de NaOH 0.025 M a 40 °C, así como para las reacciones de anclaje químico posteriores se empleó tolueno.

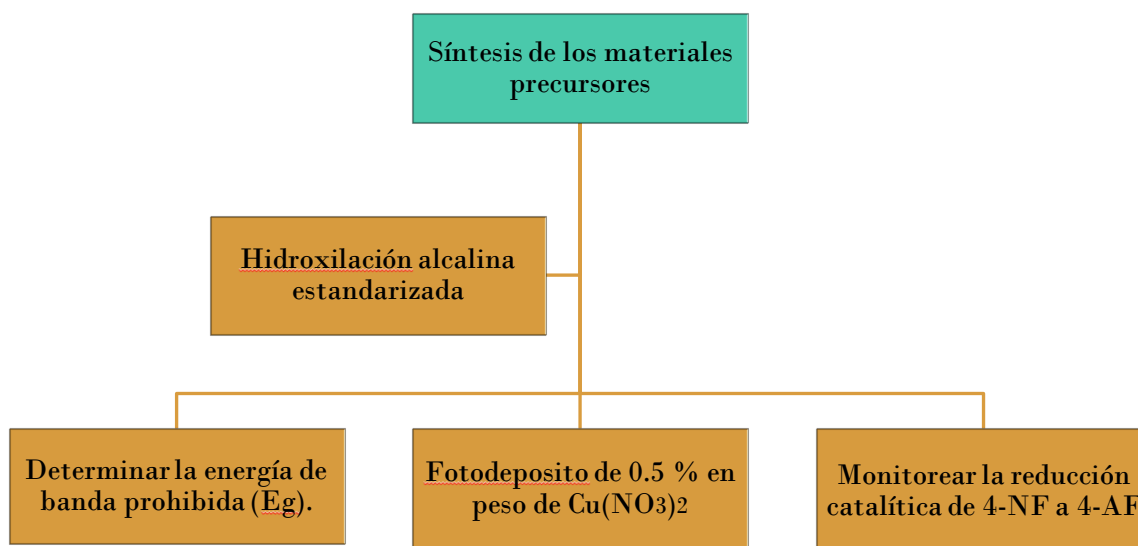
Entonces, a continuación los sólidos precursores (**S15** y **K6**) y aquellos resultantes del tratamiento de hidroxilación estandarizado (**S15H** y **K6H**) fueron modificados individualmente por la adición de la molécula amina de interés, *e.g* aminopropiltriethoxisilano **APTES** o N´-(3-trimethoxisililpropil)dietilentriamina **NAEPTES**. Esto se llevó a cabo bajo la relación molar 3SiO₂: 2APTES ó 3SiO₂: 2NAEPTES, según sea el caso y bajo el procedimiento de anclaje previamente descrito. Adicionalmente se realizó una reacción de anclaje de APTES al sólido **S15H**, pero se empleó la relación molar 3SiO₂: 4APTES y además esta reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente, a esta muestra se le asignó la etiqueta **S15HA-T**.

Nota: La nomenclatura para designar los diversos sistemas sintetizados especifica el lote del material en estudio con un número al inicio de cada etiqueta, la identidad del sustrato mesoporoso (S15, para SBA 15 ó y K6 para KIT-6) seguida de una A para los materiales funcionalizados con APTES y una N para los que se modificaron por la presencia de NAEPTES. Se incluye una H cuando el material fue hidroxilado. Por ejemplo, el material 3K6HN corresponde a la síntesis del lote 3 de KIT-6, hidroxilado y posteriormente modificado por la presencia de NAEPTES.

3.1.7 Experimentos de adsorción de CO₂ a diferentes temperaturas

Para analizar la capacidad de adsorción de CO₂, previamente cada muestra fue desgasificada durante 6 h a 100 °C para limpiar la superficie de los sólidos en estudio. Los análisis de adsorción de CO₂, para cada muestra de estudio, se llevaron a cabo a diferentes temperaturas: -10 °C, 0 °C, 10 °C, 20 °C y 30 °C. Después de realizar cada curva de adsorción de CO₂ se desgasificó nuevamente a la muestra analizada por 2 h a 110 °C antes de continuar con el siguiente análisis y el mismo proceso de limpieza y liberación del adsorbato se realizó para los estudios de regeneración de CO₂ a 45 °C.

3.2 Desarrollo experimental para las reacciones de fotoreducción de 4-nitrofenol (4-NF) en 4-aminofenol (4-AF)



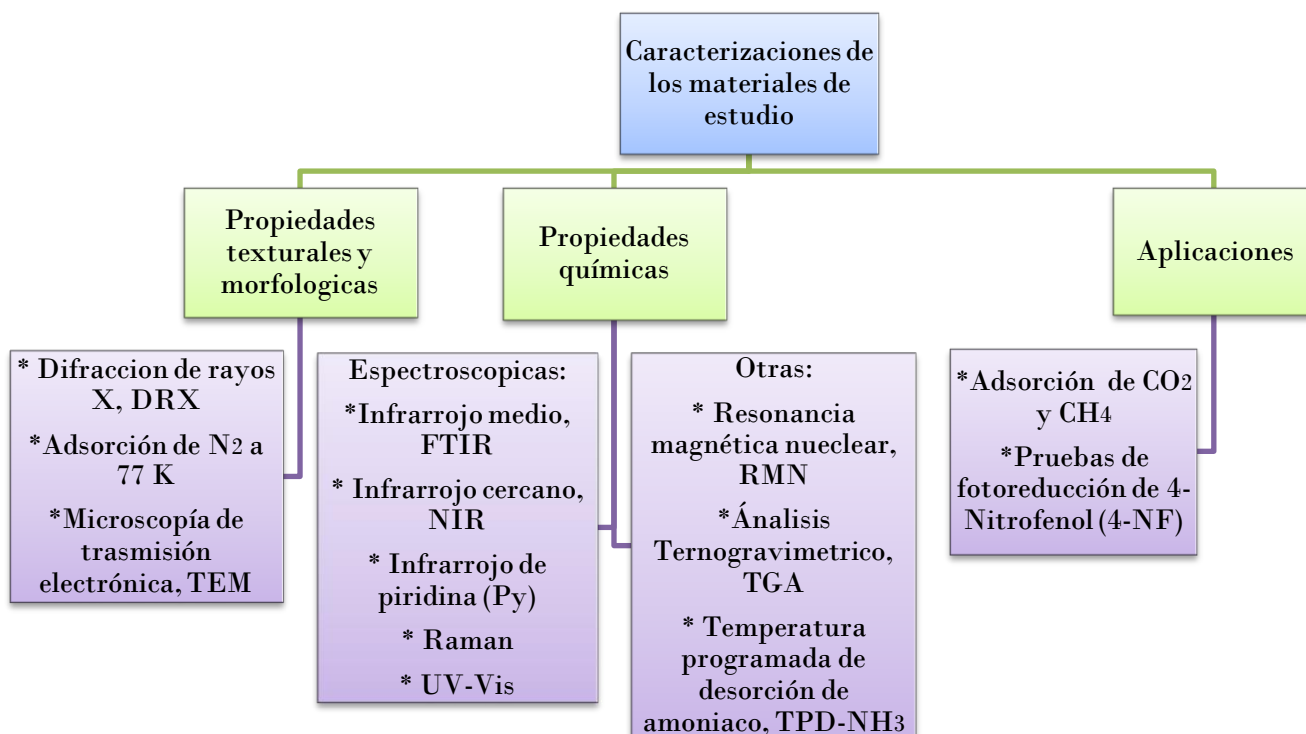
3.2.1 Fotodeposito de Cobre sobre los materiales de SiO₂

300 mg del sólido mesoestructurado de SiO₂ en estudio se sometió en un sistema en agitación con una solución de 90 % etanol, 10 % agua desionizada. Antes de adicional el catalizador esta muestra fue burbujeada durante 30 min con N₂. En presencia del catalizador, se adicono a la solución 0.5 % en masa de Cu(NO₃)₂ pentahidratado y el fotodeposito se realizó en agitación en un sistema cerrado y oscuro mediante una lámpara de 254 nm y 2 wts. La reacción se realizó durante 1 h. El sólido resultante fue filtrado y se secó a 100 °C durante 2 h.

3.2.2 Explorar el potencial de reducción de los sólidos de SiO₂ dopados con Cu²⁺

Esta prueba se monitoreó mediante la reducción de 200 ml solución de 10 ppm de 4-Nitrofel a 4-aminofenol mediante el uso del catalizador sintetizado en la parte experimental 3.2.1 mediante la incidencia de una lámpara luz UV de 254 nm de longitud y una potencia de 2 wts. Inicialmente se adicono Na₂SO₃ a la solución, como agente de sacrificio en agitación hasta su disolución y se tomó una alícuota de referencia, cada alícuota que se tomo fue de 3 ml, se adicono 0.1 g del catalizador. En seguida, en un espacio cerrado y oscuro asignado para llevar acabo la reacción se prendió la lámpara y se monitoreo la reacción durante 3 h tomando una alícuota cada 30 min. Las pruebas de reducción se reportaron mediante un estudio UV-Vis en función del tiempo de la reacción, para cada alícuota tomada.

3.3 Técnicas de caracterización empleadas



Difracción de rayos X DRX: el ordenamiento espacial de los poros de cada material de estudio fue determinado mediante esta técnica experimental. Los parámetros fueron reportados por un equipo Bruker D8 Advance Instrument (Bruker AXS, Madison, WI, USA) empleando radiación de longitud de onda de 1.54 \AA mediante un láser de Cu-K α en la región de bajo ángulo de 0.6° a 5.0° en la escala de 2θ .

Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier FTIR: esta técnica experimental fue de utilidad para observar los modos vibracionales de grupos *siloxanos*, *silanoles* y presencia de agua en los sólidos de estudio cuyas señales fueron obtenidas de un equipo Perkin Elmer paragon 1000 y se empleó el aditamento ATR que por sus siglas en inglés refiere a *Attenuated Total Reflectance*.

Espectroscopia de infrarrojo cercano NIR: este estudio se realizó un equipo Cary-Varian modelo 500E UV-Vis-Nir, con la finalidad observar los modos vibracionales ocultos en los espectros FTIR en la región adyacente a agua adsorbida.

Análisis termogravimétrico TGA: este análisis se realizó para evaluar la evolución de pérdida de peso en función de la temperatura y se realizó en un equipo Perkin Elmer

Diamond empleando para algunos experimentos un flujo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 sujetos a una rampa de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en el intervalo de 323 a 823 K.

Desorción de amoníaco a temperatura programada, TPD-NH₃: con este estudio se determinó cualitativamente la acidez total (Brönsted + Lewis) con un equipo Micromeritics TPD/TPR 2900 NH₃ provisto de un detector *Thermal Conductivity Detector* TCD.

Estos experimentos consistieron en desgasificar cada muestra analizada en una mezcla de flujo de N_2 y aire en una velocidad de $60 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ hasta 773 K durante 15 min. Enseguida, el material fue expuesto en flujo de $60 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ mezclas de NH_3 y N_2 hasta llegar a una temperatura de 1073 K, subsecuentemente se disminuyó la temperatura hasta 303 K donde se dosificó un flujo de He de $60 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ durante una hora. El experimento entonces se realizó con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta llegar a 1073 K en un flujo de N_2 de $60 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ para registrar la cantidad desorbida de NH_3 en función de la temperatura.

Cuantificación de piridina por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier, FTIR-Py: estos experimentos se realizaron en un espectrofotómetro Nicilet 17-SX. Cada material sometido a esta prueba fue prensado para la obtención de una pastilla transparente, la cual se introdujo en una celda de vidrio equipada con ventanas de CaF_2 y se aplicó vacío (1×10^{-3} Torr). En estas condiciones se calentó con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ partiendo de la temperatura ambiente hasta llegar a $380 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min con la finalidad de limpiar la pastilla. Enseguida se dejó enfriar nuevamente hasta la temperatura ambiente, posteriormente, se suspendió el vacío y la piridina se introdujo en la celda para alcanzar el equilibrio de adsorción. El exceso de piridina es evacuado a la misma temperatura aplicando el vacío de nuevo. Posteriormente, la evolución de desorción de piridina en función de la temperatura fue monitoreada a través de los espectros FTIR tomados desde temperatura ambiente hasta $150 \text{ }^\circ\text{C}$ con misma rampa de calentamiento mencionada anteriormente, los espectros fueron recolectados en intervalos de temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Espectroscopia Raman: estos espectros son útiles para proporcionar una visión general de la consolidación estructural de los adsorbentes preparados en este trabajo; además de la estructura del propio sustrato, en particular, de enlaces de sílice, así como grupos de *silanol* libres o vecinales que se encuentran en la superficie de la sílice. Mediante esta técnica, se observó la disposición de las moléculas de adsorbato a lo largo de la superficie de cada material de estudio. El instrumento empleado es nombrado ThermoFisher Scientific, Waltham, MA, USA empleando un láser de 636 nm con una potencia de 10 mW.

Microscopía Electrónica de transmisión, TEM: esta técnica fue empleada para observar los arreglos espaciales de los ordenamientos porosos de los substratos de SiO₂ en estudio. Estas imágenes fueron realizadas con el instrumento HRTEM Jeol 2100F microscope (JEOL Ltd., Tokyo, Japón) empleado con 200 KeV de energía de aceleración.

Adsorción de N₂: las propiedades texturales de los adsorbentes de sílice fueron determinadas por el instrumento automático ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA, USA). El nitrógeno líquido posee un punto de ebullición de 76 K en la altitud de la ciudad de México, en estas condiciones antes de cada análisis cada material que se analizó fue previamente desgasificado a 373 K por 12 h usando una bomba turbomolecular de capacidad de vacío de 10⁻⁶ mbar.

El área fue calculada por el método BET y el método-t, el volumen total de poro se calculó a 0.95 P/P° y las distribuciones de tamaño de poro se obtuvieron mediante la teoría de funcionales de la densidad no localizada y abreviada por sus siglas en inglés como NLDFT empleando el kernel para adsorción de N₂ a 77 K sobre poros cilíndricos usando la curva de desorción.

Adsorción de CO₂ y CH₄: para realizar cálculos de entalpías isostéricas de adsorción, así como estudiar los ciclos de regenerabilidad entre cada adsorbente y el CO₂. También se realizaron algunos estudios adicionales de adsorción de CH₄ para estimar la selectividad de captura de los adsorbentes en presencia de ambos adsorbibles.

Estos análisis se realizaron en un instrumento Quantachrome Autosorb-1LC, al inicio de cada colección de isotermas para cada material por analizar fue previamente desgasificado a 373 K durante 6 h. Los experimentos de adsorción se realizaron en los intervalos de 0.001 a 1 bar para cada isoterma realizada en los intervalos de 263 a 303 K para estimar la entalpía isostérica de adsorción de CO₂ de cada material. Después de realizar cada isoterma se sometió al material de estudio en un tratamiento de limpieza en vacío a 388 K durante 2 h, para continuar con la isoterma consecutiva a otra temperatura.

Resonancia magnética nuclear RMN: estos experimentos fueron llevados a cabo en un equipo espectrómetro Bruker Advance II300 (Bruker BioSpin, The Woodland, TX, USA) operando a 59.62 MHz para ²⁹Si. Se empleó la técnica de spin de ángulo mágico usando como referencia de sílice a tetrametilsilano (TMS). La importancia de este estudio radica en determinar el número de enlaces establecidos entre los grupos *silanol* de superficie y los grupos etoxi de las especies funcionalizadoras de APTES.

Espectroscopía UV-Vis: También se obtuvieron los espectros para todas las muestras de interés fotocatalítico para conocer su respectiva banda de energía prohibida (E_g).

CAPITULO IV: Cambios texturales sobre algunos sólidos modelos de SiO₂ debido al proceso de hidroxilación alcalina y efecto térmico

En este capítulo se exploran los cambios morfológicos ocasionados a sólidos porosos de SiO₂ precursores, xelogeles, SBA-15 y KIT-6 debido a tratamientos alcalinos independientes, y descritos en la sección experimental 3.1.3. En seguida, se examinaron los cambios en cuanto a propiedades texturales para cada tratamiento de hidroxilación alcalina realizado

En principio, este estudio se realizó con ánimos de generar matrices de xerogeles, SBA-15 y KIT-6 con mayor abundancia de grupos *silanol*, SiOH y además con mayor tamaño de poro, lo cual también es favorable para alojar más especies de interés en el interior de sus cavidades. No obstante, estos tratamientos generan lixiviación de sílice o dicho de otra forma desilización alcalina (Pérez-Ramírez *et al.* 2009) por lo cual, las técnicas de caracterización de DRX y adsorción de N₂ fueron de gran utilidad para determinar los cambios en ordenamiento de los sólidos resultantes de los tratamientos de hidroxilación alcalina y así poder elegir el tratamiento que genere las mejores propiedades químicas y estructurales con fines de ser empleado como un soporte prototipo para futuras modificaciones superficiales. Este capítulo en particular aborda los cambios estructurales y texturales ocasionados a los materiales precursores debido a los tratamientos de hidroxilación alcalina.

4.1.1 Tratamientos de hidroxilación alcalina sobre SBA-15

La Tabla 4.1 muestra los cambios ocasionados sobre el sólido precursor 2S15 debido a los tratamientos de hidroxilación alcalina explorados con la finalidad de hacer un balance entre los cambios físicos y químicos que ocasionan estos tratamientos a los sólidos resultantes, es decir que estos experimentos se realizaron con la premisa de generar sólidos con una mayor abundancia de grupos *Si-OH* libres con respecto a la matriz precursora, la cual pese a sus interesantes propiedades estructurales es empleada como un soporte. La reactividad de tales sustratos con otras moléculas depende esencialmente de los grupos SiOH libres ya que son los responsables de llevar a cabo una reacción efectiva entre la superficie y las moléculas de interés.

El tratamiento de hidroxilación alcalina ocasiona lixiviación de sílice y un incremento de las cavidades porosas. Inicialmente, cavidades más grandes admiten más especies de interés dentro de los poros. Sin embargo, la finalidad de este trabajo además consiste en establecer un balance entre:

- 1) Generación de grupos SiOH libres más abundantes con respecto a la matriz de partida.

- 2) Estabilidad de la matriz.
- 3) Incrementar el ordenamiento poroso sin deformar la geometría modelo de este material prototipo.

Por lo tanto, bajo las características antes mencionadas este trabajo se da a la tarea de determinar las condiciones óptimas para aplicaciones de captura de CO₂.

Tabla 4.1 Cambios en las propiedades texturales obtenidas por adsorción de N₂ a 77 K para el sólido 2S15 debido a los tratamientos de hidroxilación alcalina explorados

Sólidos	A _{BET} (cm ² /g)	A _{ext} (cm ² /g)	V _T (cm ³ /g)	A _{mic} (cm ² /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	D _{prom} (nm)
2S15	609.9	448.0	0.882	161.9	0.080	6.8
2S15P1	343.8	299.0	0.765	44.8	0.025	9.3
2S15P2	438.9	390.9	0.798	48.0	0.022	8.2
2S15P3	476.5	420.2	0.838	56.3	0.026	8.0
2S15P4	398.6	358.8	0.76	39.8	0.022	8.5
2S15P5	503.5	483.1	0.971	20.3	0.010	8.2

Donde A_{BET} es el área BET, A_{ext} es el área externa, V_T el volumen total, A_{mic} área de microporo, V_{mic} el volumen de microporos y D_{prom} el diámetro promedio de los poros, pero el diámetro modal es 8.1 nm para todos estos sólidos.

Los resultados mostrados para la adsorción de N₂ a 77 K nos indican que la matriz precursora 2S15 modifica sus propiedades texturales directamente en función a la concentración de la solución de NaOH empleada. El tratamiento más agresivo se reporta para el sólido 2S15P1 cuya etiqueta refiere al lote 2 de SBA-15 sometida al tratamiento de hidroxilación con NaOH 0.1 M, ver Figura 4.1 y 4.2. No obstante, la Tabla 4.1 revela que hidroxilar con solución de LiOH·H₂O 0.05 M (1S15P5) también es un experimento agresivo el cual predominantemente inhibe el área de los microporos.

Se observa, también en la Figura 4.1 isothermas tipo IV con ciclo de histéresis HI característico para poros independientes con ordenamiento homogéneo en forma cilíndrica (Sing *et al.* 1985) esto a excepción para el sólido 2S15P1 el cual presento deformación de la estructura mostrando un ciclo de histéresis tipo H2, atribuido a poblaciones más extensas de distintos tamaños poros.

Entonces, someter al sólido precursor 2S15 en el tratamiento de hidroxilación en soluciones de NaOH menores a 0.1 M se garantiza que se siga preservando la forma característica de este tipo de material modelo SBA-15.

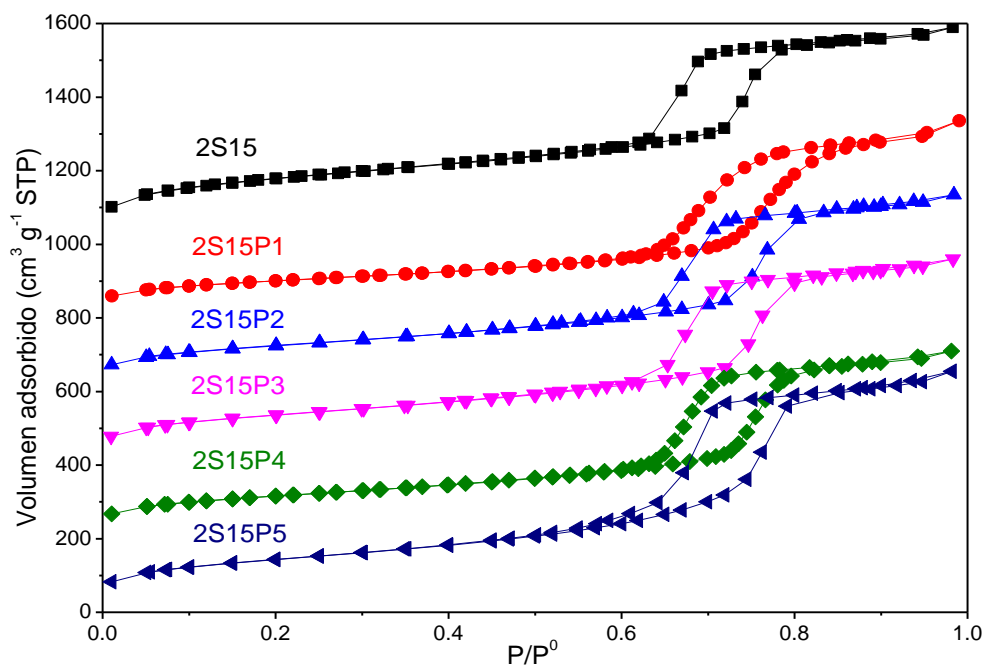


Figura 4.1. Isothermas de SBA-15 en función de la concentración de NaOH (0.1 M 2S15P1, 0.05 M 2S15P2 y 0.025 M 2S15P3), también se muestran los experimentos sobre el material S15 con NaOH 0.025 M a 40 °C (2S15P4) y la hidroxilación con LiOH 0.05 M (2S15P5). Cada curva fue desplazada acumulativamente 200 cm³ g⁻¹ STP a partir de la isoterma 2S15P4.

Este estudio nos corrobora la importancia de la concentración de la solución alcalina empleada y la temperatura en el proceso de hidroxilación ya que estas variables son capaces de generar cambios texturales importantes para la matriz precursora 2S15. Como ejemplo, se pone de manifiesto el incremento en la magnitud promedio de 5 Å para el sólido 2S15P4 en comparación a su material análogo 2S15P3 (ver Tabla 4.1 y Figura 4.2), donde ambos materiales fueron hidroxilados con NaOH 0.025 M. La única diferencia radica en que el sólido 2S15P4 fue calentado a 40 °C durante el tiempo que permaneció en el medio alcalino. Por si fuera poco, la distribución de tamaño de poro para el sólido 2S15P4 es más ordenada que para su material análogo 2S15P3, destacando que la temperatura favorece la lixiviación de sílice homogenizando las cavidades de los mesoporos.

De manera muy evidente se observa en la Figura 4.2 que los tratamientos de hidroxilación alcalina inhiben la población de microporos de manera generalizada. Además, las distribuciones de tamaño de poro más deformadas se reportan para los materiales 2S15P1 y 2S15P5 lo cual no es deseable porque este trabajo desea conservar el arreglo ordenado, pese a los cambios texturales que producen los tratamientos de hidroxilación alcalina sugeridos; por lo tanto, se descartan este par de experimentos. Sin embargo, el experimento 2S15P1, aún se reporta en la difracción de rayos X de la Figura 4.3 con la finalidad de contrastar con el material precursor y el sólido 2S15P4 el cual

destaca por presentar una distribución de tamaño de poro más ordenada en comparación a los demás sólidos.

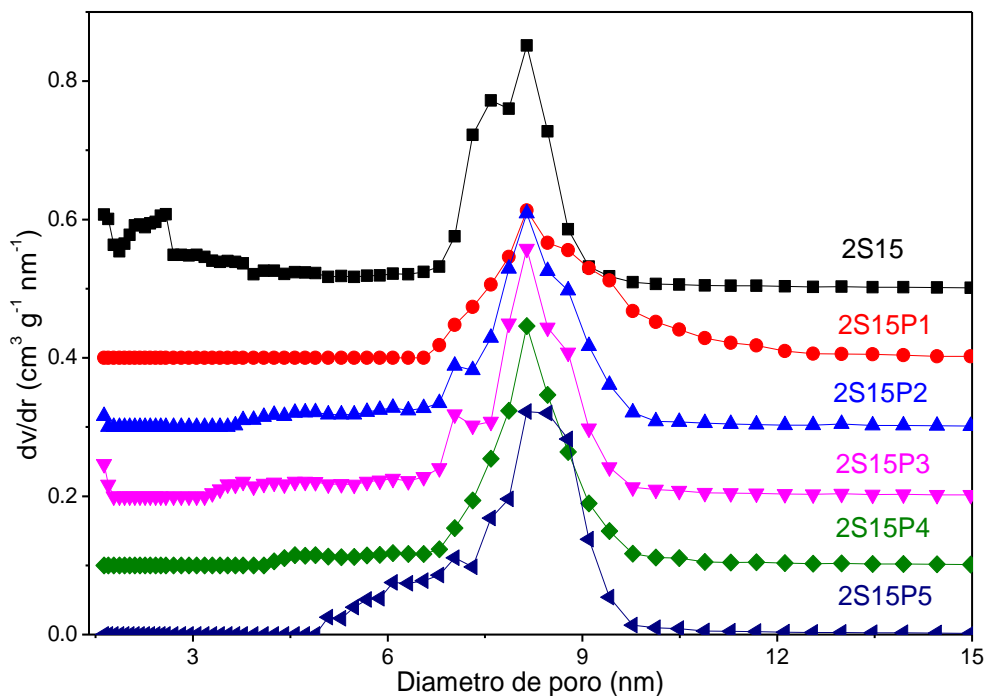
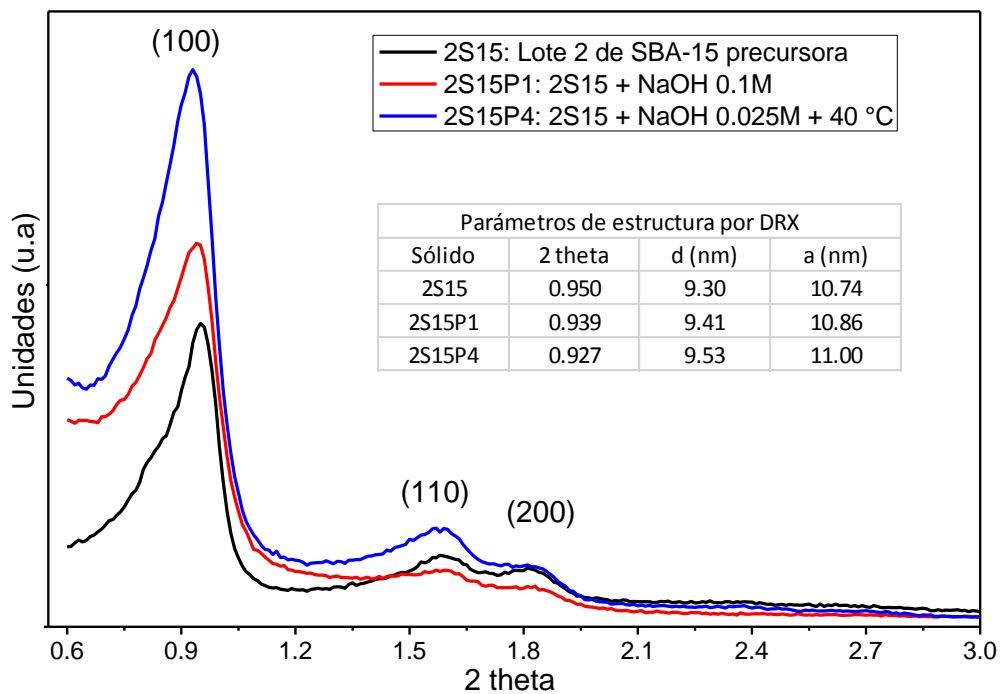


Figura 4.2. Distribuciones de tamaño de poro para las isotermas reportadas en la Figura 4.1

Con la finalidad de observar los cambios estructurales más drásticos generados en estos experimentos se realizaron los análisis de difracción de rayos X del material precursor al igual que para los materiales 2S15P1 y 2S15P4, como se puede observar en la Figura 4.3. Estos difractogramas muestran que el par de tratamientos alcalinos, mencionados aquí, sobre el material 2S15 no generan pérdida del ordenamiento amorfo mesoestructurado de cilindros empaquetados en forma hexagonal ($P6mm$) con planos característicos (100), (110) y (200). No obstante, se puede apreciar un incremento en la distancia interplanar, lo cual se atribuye a tamaños de poros mayores que los del material precursor y, por ende, un espesor de pared de poro más delgado, pero sin perder el ordenamiento original; incluso resulta ser favorable para homogenizar la estructura porosa, ya que ambos tratamientos muestran una mayor intensidad para el plano de difracción principal (100). Se puede apreciar también que, el material 2S15P4 presenta una mayor intensidad en el plano principal (100) que incluso el material precursor, por otra parte, el sólido 2S15 sometido al tratamiento de NaOH 0.1 M (2S5P1) presenta una ligera disminución el plano de difracción (200) lo cual evidencia un efecto de lixiviación de la estructura debido a la agresividad del tratamiento alcalino a esta concentración.



4.3. Difractogramas de Rayos X para los sólidos 2S15, 2S15P1 y 2S15P4

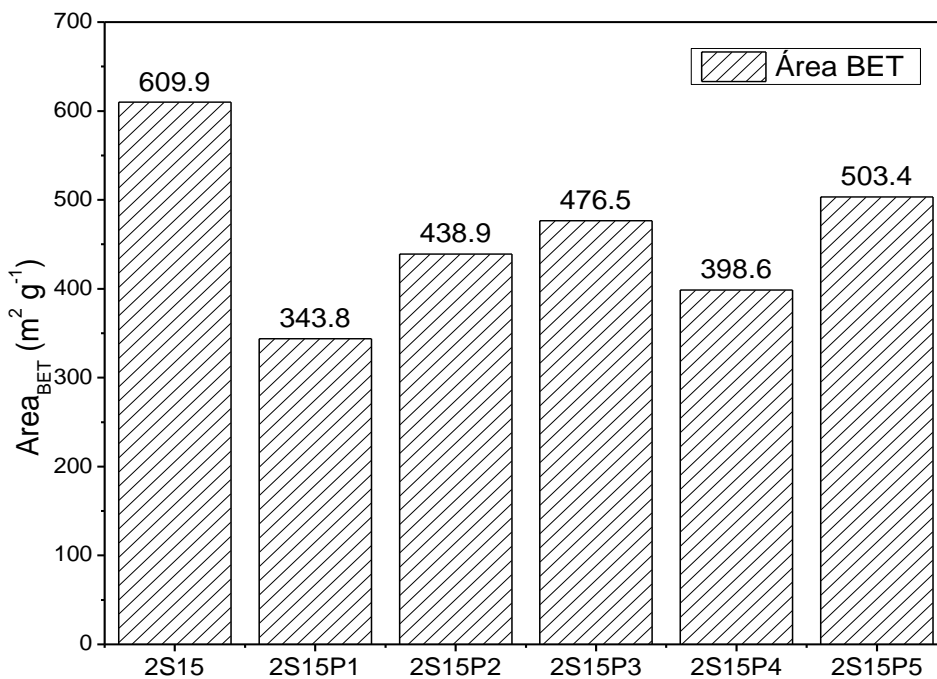


Figura 4.4 Pérdida de área BET en función de la concentración de NaOH para los tratamientos de hidroxilación alcalina a los cuales fue sometida de manera independiente una muestra representativa del sólido 2S15.

En la Figura 4.4 se aprecia para el espécimen 2S15P4 una disminución de área BET con un 9 % por encima del material 2S15P1 lo que indica que el tratamiento alcalino acompañado de la contribución térmica acentúa la pérdida de área porque al hidroxilar al material 2S15 con NaOH 0.1 M se ocasionó una pérdida de área superficial comparable a la hidroxilación de 2S15 con NaOH a 0.025 M calentando a 40 °C.

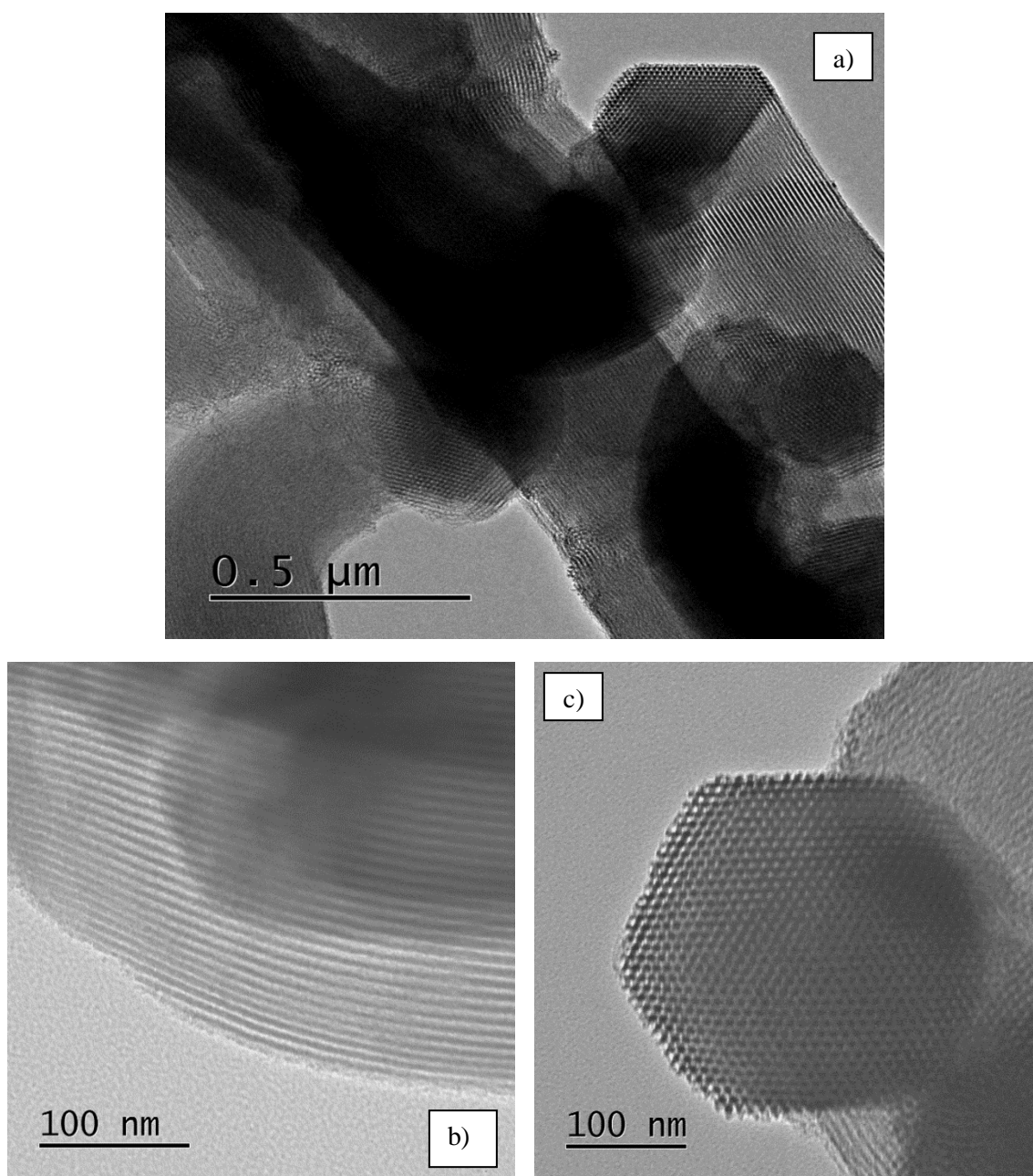


Figura 4.5. Imágenes TEM del sólido 2S15 precursor.

Las evidencias mostradas hasta ahora enfatizan la importancia de la temperatura acompañada en los tratamientos de hidroxilación alcalina, por lo que se realizó una serie de experimentos adicionales para comprender del efecto térmico sobre este material modelo SBA-15 hidroxilado estableciendo la concentración constante con NaOH 0.025 M.

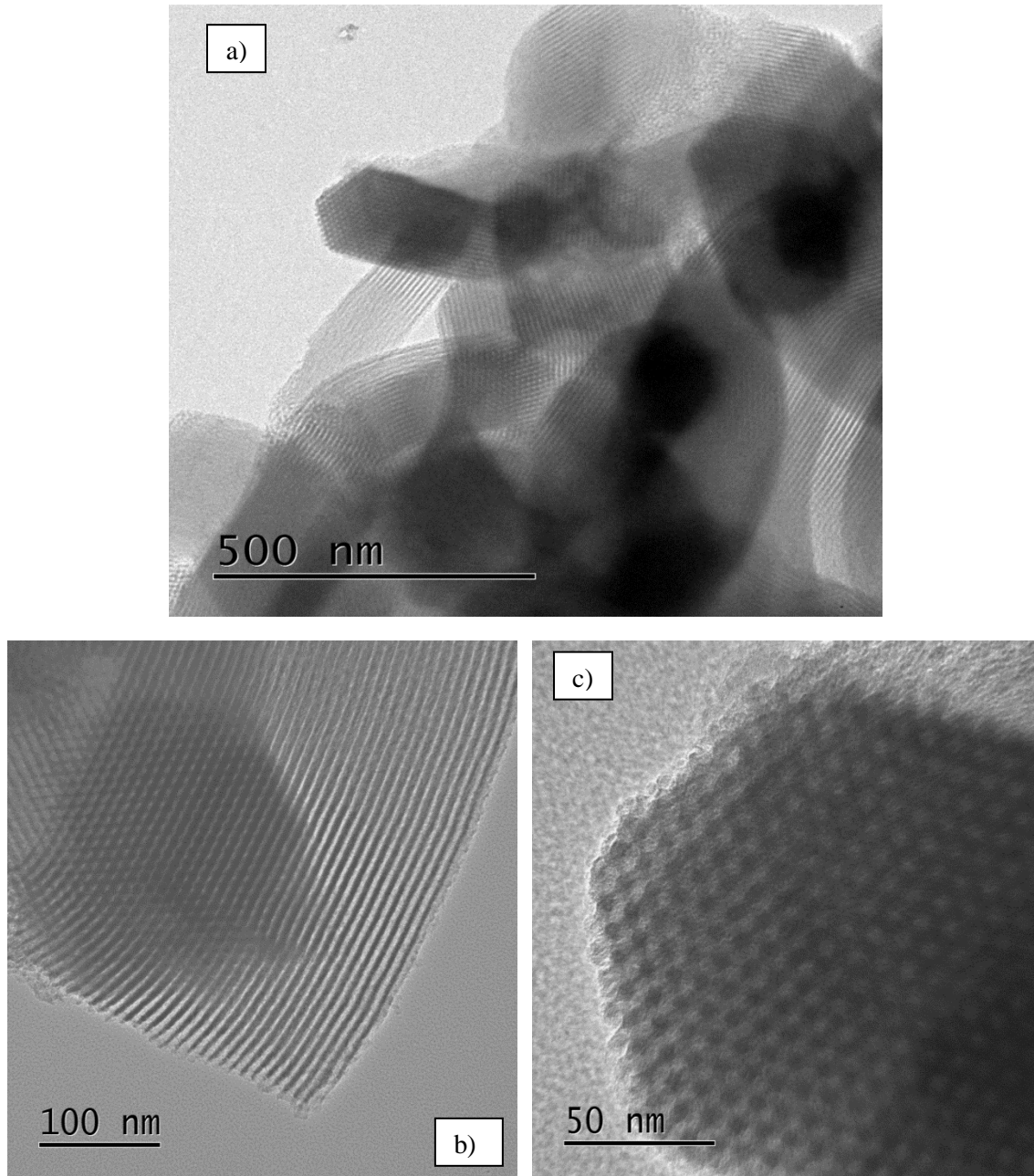


Figura 4.6. Imágenes TEM del sólido S15P4, SBA-15 hidroxilada con NaOH 0.025 M a 40 °C.

También se realizaron imágenes TEM para el material precursor 2S15, así como para el espécimen 2S15P4, tal como se muestra en las Figura 4.5 y 4.6. Como se puede apreciar, incluso a 50 nm es difícil apreciar las diferencias morfológicas, o los defectos ocasionados sobre el material 2S15 precursor debido al tratamiento alcalino.

De cualquier manera, se reportan las imágenes de cada uno de estos materiales para corroborar que el tratamiento de hidroxilación alcalina no presenta daños morfológicos radicales, puesto que ambos sólidos presentan los planos característicos propios de estas estructuras modelo, con canales cilíndricos empaquetados en ordenamiento hexagonal. En ambas Figuras (4.5 y 4.6) se reporta:

- 1) La proyección amplificada del sólido en cuestión.
- 2) La proyección transversal de estos materiales.
- 3) Imágenes perpendiculares a los canales de los poros para el plano [110].

Finalmente, en esta técnica de caracterización se confirma la presencia de canales cilíndricos y poros con geometría hexagonal 2-D para ambos materiales, 2S15 y 2S15P4.

4.1.2 Efecto térmico en la hidroxilación con NaOH 0.025 M sobre SBA-15

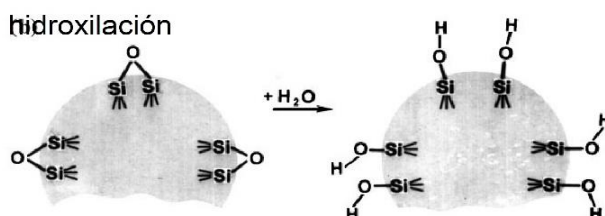
Para esta nueva colección de experimentos se empleó al sólido precursor 7S15 por lo que nuevamente se reportan las propiedades texturales en la Tabla 4.2, donde se puede apreciar una correlación muy estrecha entre el sólido precursor 2S15, reportado en la Tabla 4.1, y el espécimen 7S15, lo cual da validez de la reproducibilidad experimental. Se observa que se presenta una diferencia en área BET menor al seis por ciento entre sí.

Tabla 4.2. Cambios texturales sobre el sólido 7S15 debido a la hidroxilación con NaOH 0.025 M en los intervalos de temperatura ambiente a 80 °C.

°C	Sólido	A_{BET} (m ² /g)	V_t (cm ³ /g)	A_{ext} (m ² /g)	V_m (cm ³ /g)	A_m (m ² /g)	D_m (nm)
25	7S15	647.2	0.850	428.3	0.108	218.9	7.9
25	7S15T1	603.7	0.930	518.8	0.039	84.9	7.9
30	7S15T2	600.2	0.933	519.8	0.037	80.4	7.9
40	7S15T3	497.0	0.789	424.2	0.035	72.8	7.9
50	7S15T4	473.6	0.785	411.7	0.029	61.9	7.9
60	7S15T5	471.3	0.859	413.9	0.027	57.4	8.1
70	7S15T6	420.6	0.801	359.6	0.029	61.0	8.1
80	7S15T7	346.3	0.686	305.3	0.023	41.0	8.1

Donde A_{BET} es el área BET, A_{ext} es el área externa, V_T el volumen total, A_{mic} área de microporo, V_{mic} el volumen de microporos y D el diámetro modal de los poros.

En esta nueva colección de modificaciones superficiales confirman que la temperatura comienza a ser importante a partir de los 40 °C (sólido 7S15T3), temperatura a la cual el área BET presenta una pérdida significativa del 23.2 % en comparación al material precursor 7S15. No obstante, los cambios en área de microporo, así como el diámetro modal son semejantes tanto para la hidroxilación con NaOH 0.025 M a temperatura ambiente, 7S15T1, u otras temperaturas mayores (ver Tabla 4.2). Se pone de manifiesto que los cambios texturales para el sólido precursor 7S15 incluyendo el diámetro de poro, son sinérgicamente atribuidos a la concentración de NaOH y a la temperatura.



Esquema 4.1. Proceso de rehidroxilación de un xerogel de sílice.

De hecho, (Zhuravlev 2000) mostró que un xerogel es capaz de generar grupos OH superficiales mediante un proceso de rehidroxilación en presencia de agua, tal como se muestra en el Esquema 4.1. Esto sugiere, por lo tanto, que la presencia de NaOH y la temperatura catalizan este proceso de hidroxilación. Sin embargo, la finalidad de este capítulo es mostrar los cambios morfológicos ocasionados por los tratamientos de hidroxilación alcalina acompañados de efectos térmicos, para establecer los parámetros texturales y estructurales que mejor convengan para incrementar la magnitud de los poros y con el fin de alojar mayores especies de interés dentro de sus cavidades en futuras modificaciones superficiales. Lo anterior, claro, sin que estos tratamientos resulten en una pérdida del ordenamiento de la estructura porosa modelo de partida. Los cambios de naturaleza química por estos tratamientos se abordarán de manera más extensa en el siguiente capítulo.

La Figura 4.7 muestra las isothermas tipo IV de los materiales SBA-15 sometidos a los tratamientos de hidroxilación con NaOH 0.025 M en el intervalo de 25 a 80 °C, donde se puede apreciar que, a partir del sólido 7S15T5, la curva de adsorción presenta una pendiente menos acentuada como manifestación de que el llenado de poros no es súbito, como el caso de poros homogéneamente ordenados, por lo tanto, se presentan ciclos de histéresis tipo H2. Este fenómeno se acentúa más conforme se incrementa la temperatura, resultando en estructuras porosas SBA-15 con cavidades más amplias y menos ordenadas como se confirma en la Figura 4.8. De cualquier forma, los

tratamientos previos al sólido 7S15T5 muestran ciclos de histéresis tipo H1 bien definidos y asignados a poros cilíndricos.

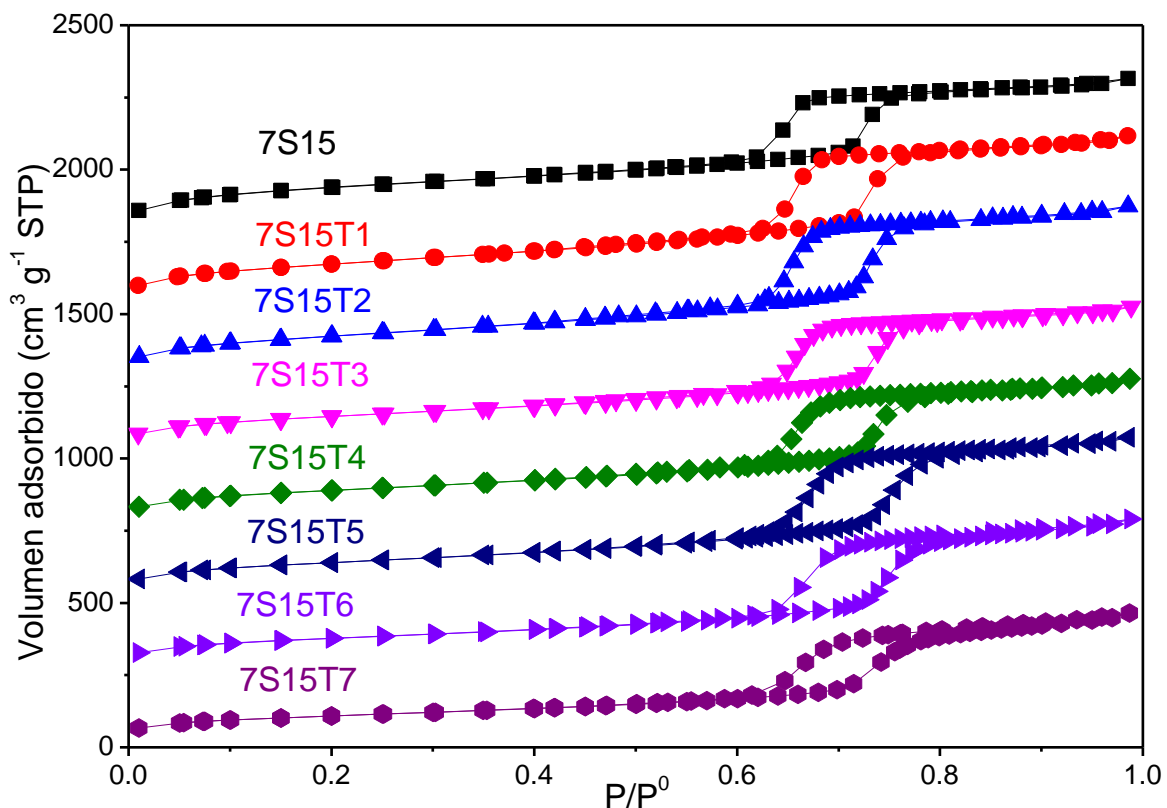


Figura 4.7. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K para la colección de experimentos independientes de hidroxilación en NaOH 0.025 M a en el intervalo de 25 a 80 °C sobre el sólido precursor 7S15.

Es importante resaltar el comportamiento de las distribuciones de tamaños de poros de las Figuras 4.2 y 4.8 donde es evidente que, al comparan los diámetros de poros modales, someter a los sólidos precursores SBA-15 en soluciones de NaOH de distinta concentración genera una amplificación del diámetro de poro hasta llevar a cabo la deformación de este, pero sin mover el diámetro de poro modal. Para el experimento donde una muestra de SBA-15 se hidroxila a la concentración fija de 0.025 M y se monitorean los cambios texturales en función de la temperatura, se aprecia una deformación de los tamaños de los poros, pero también un incremento en el diámetro modal de 2 Å a partir de 60 °C.

Por lo tanto, bajo los criterios establecidos inicialmente de incrementar la población de partida de grupos Si-OH superficiales en las matrices de SiO₂ en estudio a costa de los

inminentes cambios texturales, pero sin destruir el arreglo poroso, se recomienda someter a esto sólidos en soluciones de NaOH 0.025M entre los intervalos de temperatura de 30 a 50 °C.

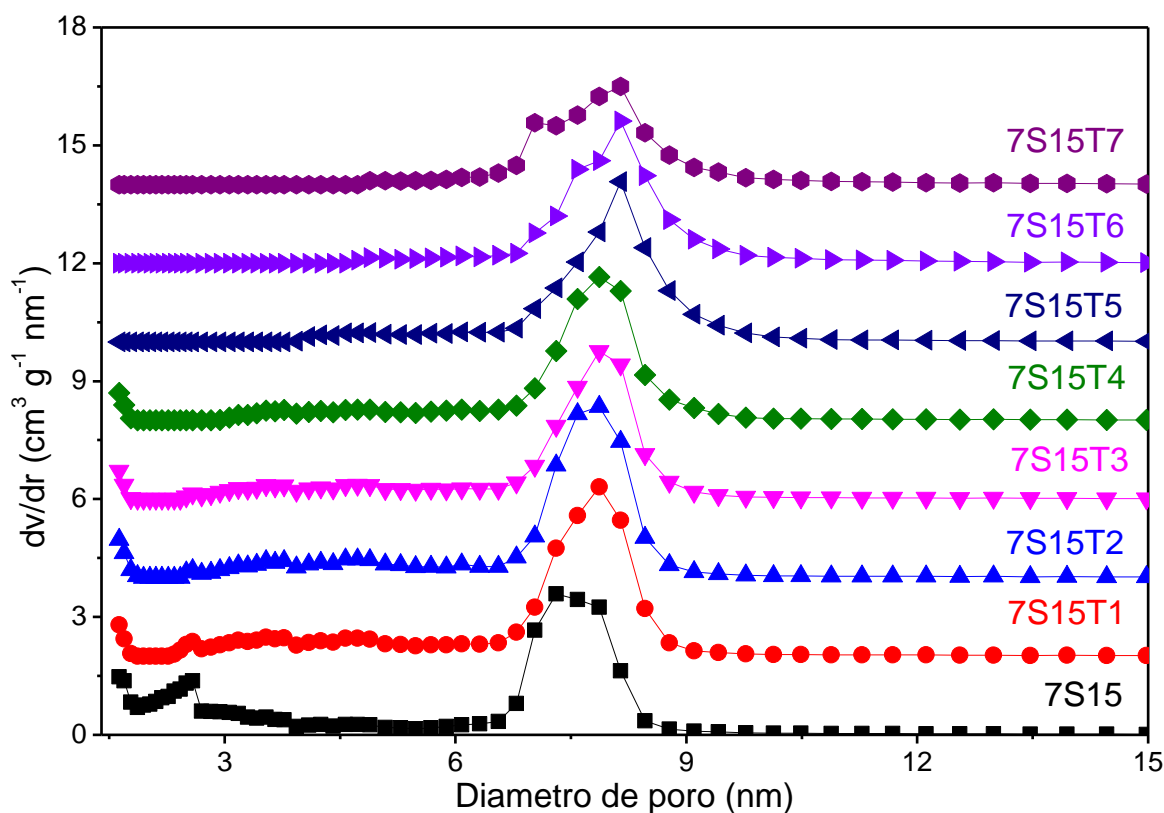


Figura 4.8. Distribuciones de tamaño de poro obtenidas por el método NLDFT modelados para la curva de equilibrio sobre poros cilíndricos de los materiales resultantes de la hidroxilación independiente del espécimen 7S15 con NaOH 0.025 M en función de la temperatura desde el intervalo de 25 a 80 °C.

Para los siguientes experimentos en que se incluyen tratamientos de hidroxilación sumado a condiciones térmicas se estableció que hidroxilar a 0.025 M en 40 °C será el referente para extrapolar a otras matrices, tales como KIT-6. Esto además permite hacer una evaluación de la estabilidad de la estructura, como es el caso de SBA-15, ya que se requieren concentraciones alcalinas relativamente elevadas e influencia térmica para ocasionar cambios a la morfología ordenada de este material o en su defecto, saber cómo se comporta un material que no posee un arreglo ordenado ante este tipo de evaluaciones. Y así finalmente hacer una ponderación de estos materiales para los fines establecidos.

4.2 Tratamientos de hidroxilación alcalina sobre KIT-6

La Figura 4.9 presenta la forma característica de una isoterma tipo IV con ciclo de histéresis tipo I asignada a poros cilíndricos con estructura de mesoporos con magnitudes homogéneas. Asimismo, la Figura 4.10 muestra los planos de difracción característicos reportados por (Kim *et al.* 2005b) y (Wang *et al.* 2014) para un arreglo mesoporoso bicontinuo cúbico en forma de cilindros interpenetrados con simetría $Ia3d$. El plano de difracción principal para este tipo de materiales es (211), seguidos de las señales (220), (321), (420) y finalmente el plano asociado a la reflexión de la simetría cubica (332), donde el desplazamiento del plano d_{211} a menor ángulo es un reflejo del aumento del parámetro de celda unitaria como consecuencia de un mayor espacio entre los poros, esto debido a los tratamientos de hidroxilación alcalina.

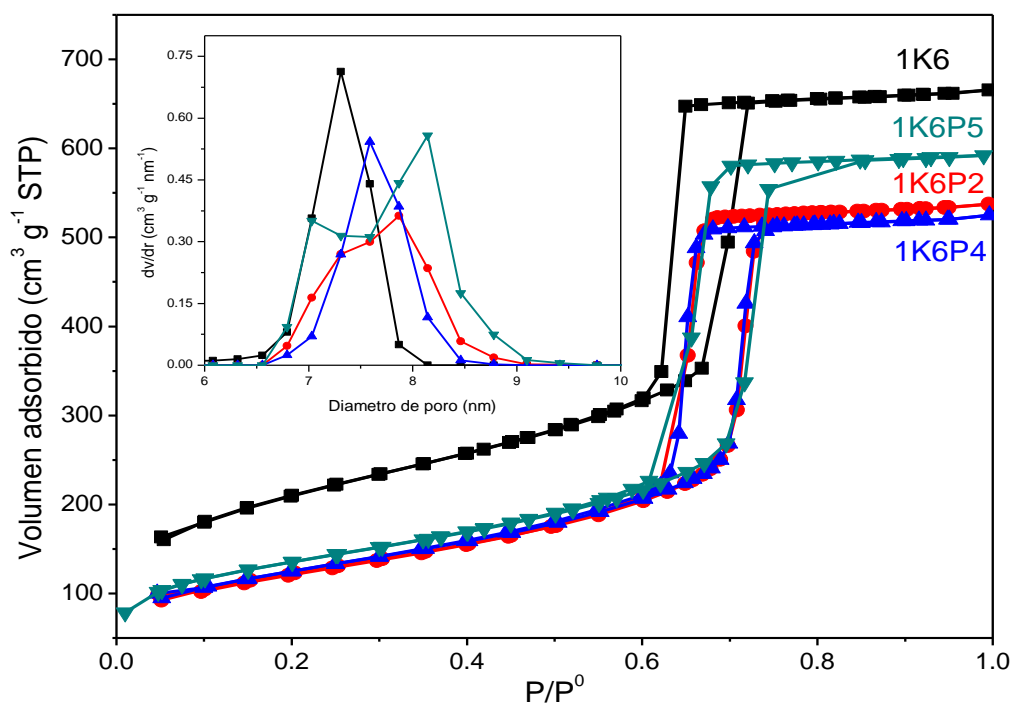


Figura 4.9. Isothermas de N_2 a 77 K y las distribuciones de tamaño de poro obtenidas por el método NLDF modelado para poros cilíndricos con la curva de equilibrio de los materiales 1K6 y sus respectivas hidroxilaciones.

Los difractogramas reportados en la Figura 4.10 para los sustratos de KIT-6 con tratamientos de hidroxilación 1K6P4 y 1K6P5 muestran la presencia de un pequeño hombro alrededor de 0.72 en ángulo 2θ , el cual no está presente en el difractograma del sólido precursor, este además no está reportado en la literatura para este tipo de arreglos ordenados KIT-6, por lo cual se sugiere que es una evidencia de la deformación del

arreglo poroso, tal como se verificó en las distribuciones de tamaños de poros para la Figura 4.9.

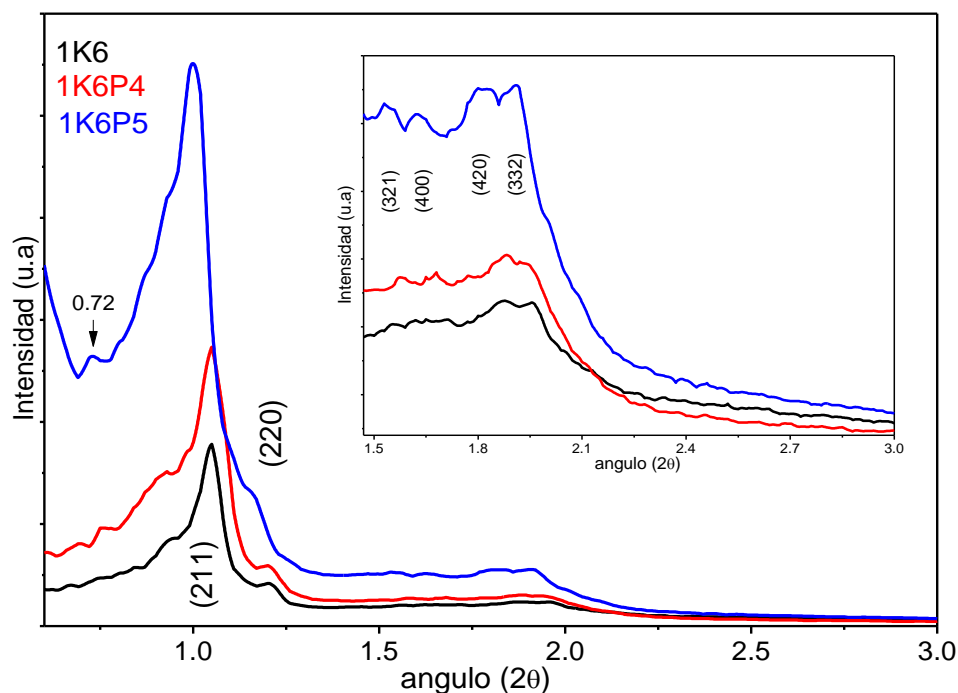


Figura 4.10. Difracción de Rayos X para los sólidos provenientes de KIT-6 lote 1, precursor 1K6 e hidroxilados, 1K6P4 y 1K6P5.

Estos experimentos corroboran la misma tendencia reportada para el material SBA-15, donde la naturaleza de la fuente alcalina, la concentración de esta especie y la temperatura son factores que generan lixiviación en la matriz y este fenómeno es directamente proporcional a la concentración de la fuente alcalina. En general, para ambos sólidos KIT-6 y SBA-15 las soluciones de 0.05 M de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ resulta ser más agresiva que la solución de NaOH 0.05 M como se puede apreciar para sus respectivas distribuciones de tamaños de poros (ver Figura 4.2 y Figura 4.9).

Tabla 4.3. Cambios en las propiedades texturales obtenidas por adsorción de N_2 a 77 K para el sólido 1K6 debido a los tratamientos de hidroxilación alcalina explorados

Sólido	Tratamiento	A_B (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	A_m (m^2/g)	V_m (cm^3/g)	D (modal)
1K6	KIT-6	717.4	1.026	174.2	0.089	7.3
1K6P2	NaOH 0.05M	422.4	0.827	16.6	0.012	7.9
1K6P4	NaOH	420.6	0.806	13.7	0.016	7.6
	0.025M+40 °C					
1K6P5	LiOH 0.05 M	469.1	0.915	58.4	0.029	8.2

Donde A_B es el área BET, V_T el volumen total, A_m área de microporo, V_m el volumen de microporos y D el diámetro modal de los poros.

Los cambios texturales ocasionados por los tratamientos de hidroxilación alcalina para el sólido precursor 1K6 son reportados en la Tabla 4.3 donde se observa que el sólido 1K6P5 parece ser el tratamiento más efectivo para incrementar el diámetro de poro, pero al mismo tiempo el tratamiento menos agresivo con las propiedades texturales de los microporos.

Esto, consecuentemente nos remite a corroborar que los materiales SBA-15 presentan una destacada estabilidad estructural, debido al espesor de sus paredes ya que, por ejemplo, al comparar las pérdidas de área superficial de los sólidos SBA-15 y KIT-6 sometidos a los tratamientos de hidroxilación reportados en la Figura 4.11 se puede apreciar que el sólido KIT-6 muestra una pérdida de área BET porcentual por arriba del 10 % con respecto a su matriz precursora y en comparación con su análogo material SBA-15. Este comportamiento es generalizado para todos estos tratamientos de hidroxilación mencionados (ver la Figura 4.11). Es decir, el material precursor SBA-15 presenta una mayor estabilidad estructural ante los tratamientos de hidroxilación alcalina que el sólido mesoestructurado KIT-6 sometido a los mismos experimentos.

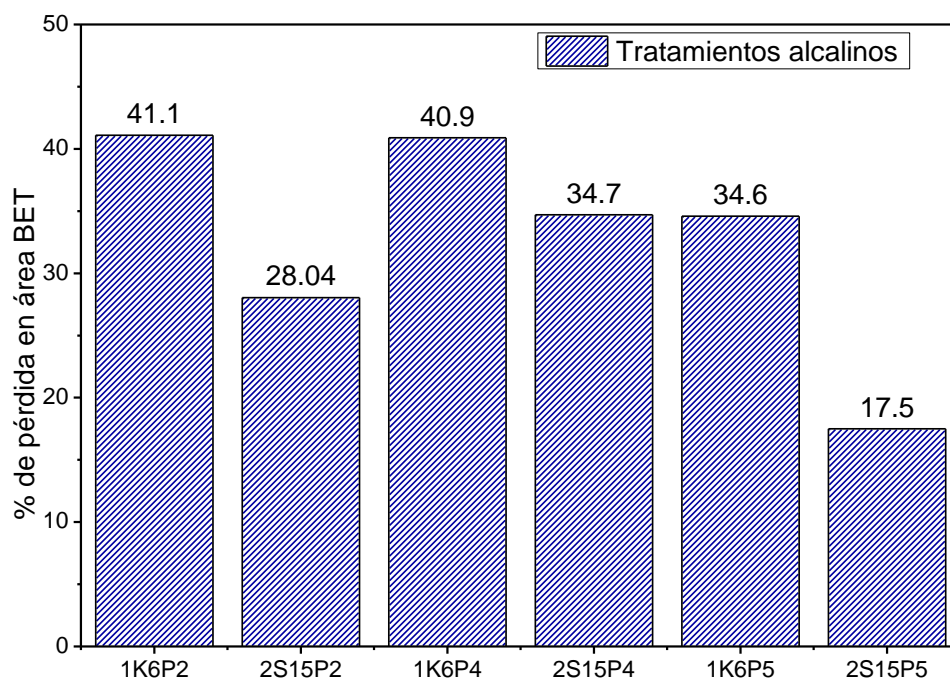


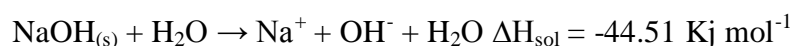
Figura 4.11. Representación en barras para comparar de la pérdida de área BET en función del tratamiento de hidroxilación alcalino realizado para los materiales SBA-15 y KIT-6.

Como ya se ha mencionado, bajo las mismas condiciones de disolución de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y NaOH la primera base resulta ser más efectiva para ocasionar la desilización de los

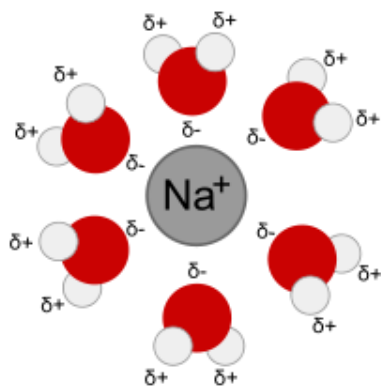
arreglos porosos de ambas estructuras SBA-15 y KIT-6, surge la pregunta: ¿a qué se atribuye dicho fenómeno? Como bien se ha comentado ya, es bien sabido que someter a los sólidos de SiO₂ en agua, estas matrices se hidratan, promoviendo así la presencia de grupos SiOH superficiales, mientras que la adición de SiO₂ en una solución de hidróxido alcalino produce dos efectos:

1) Generación de grupos SiOH superficiales y 2) lixiviación de la matriz de SiO₂ que es directamente dependiente de la concentración de la solución de hidróxido alcalino, pero a su vez, también la habilidad de disolver al SiO₂ depende de la fuente del hidróxido alcalino empleada, de tal forma que el contra ion de los grupos OH⁻ juega un papel importante en este sentido.

Por lo tanto, la primera diferencia evidente entre LiOH·H₂O y NaOH es su solubilidad en agua, se sabe que las especies hidróxido metales alcalinos son deliquescentes, es decir que poseen la habilidad de adsorber la humedad del aire y disolverse en ella misma, no obstante el hidróxido de litio es la única especie alcalina de este grupo I de la tabla periódica que no presenta este comportamiento, además a la misma concentración de las soluciones acuosa el LiOH·H₂O es una base más débil que NaOH. Es decir, NaOH posee una mayor habilidad para disociarse en presencia de agua que el litio, dando lugar a las siguientes especies:



Entonces, la presencia de los hidróxidos metálicos en agua produce cambios estructurales asociados a los fenómenos de hidratación de los iones presentes, específicamente (Imberti *et al.* 2005) demostraron que el grado de perturbación depende de la especie en la disolución y de la concentración de estas. En particular la esfera de hidratación más estable de los cationes Na⁺ es bien característica, y consta de seis moléculas de H₂O para estabilizar un catión de Na⁺ a través de interacciones electrostáticas entre el oxígeno y este catión, ver esquema 4.2.



Esquema 4.2. Primera esfera de hidratación del ion sodio disuelto en agua.

Sin embargo, la esfera de hidratación de LiOH es más compleja ya que se ha mostrado con cálculos teóricos como los reportados por (Veerman *et al.* 2005) que los hidróxidos de $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})_n$, con $n \leq 6$, se encuentran presentes en medio acuoso, pero estas especies no se encuentran disociadas, solo a excepción de $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})_3$. Por si fuera poco, el $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ posee $\Delta H_{\text{sol}} = -6.69 \text{ KJ mol}^{-1}$ y la distancia entre Li-OH se incrementa significativamente cuando acrecienta la presencia de moléculas de H_2O hasta que se disocian completamente en presencia de 7 moléculas de agua. Estos autores además propusieron que; por ejemplo, para $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, la molécula de H_2O actúa como un anfótero capaz de poseer especies que donan (D) y aceptan (A) protones, entre Li^+ y OH^- (i.e. $\text{Li}^+\cdots\text{AD}\cdots\text{OH}^-$). Por lo tanto, sugerimos que la desprotonación de Li^+ enlazado a la molécula de H_2O genera grupos *hidroxil* los cuales actúan como nucleófilos, al igual que los hidroxilos resultantes de la disociación de NaOH, los cuales son capaces de romper los enlaces *siloxanos* de la matriz de SiO_2 dentro del sistema, SiO_2 y solución de hidróxido alcalino.

Finalmente en el proceso de hidroxilación de las matrices de SiO_2 mediante las soluciones de hidróxidos alcalinos de litio o sodio existen dos contribuciones para la generación de los grupos SiOH superficiales, las cuales son: la presencia de H_2O , tal como se muestra en el Esquema 4.1 propuesto por (Zhuravlev 2000) y la presencia de grupos OH^- que actúan como nucleófilos provenientes de la adición del respectivo hidróxido. De cualquier forma, el hecho de que el $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ presente un efecto de lixiviación más apreciable para las matrices de SiO_2 se debe probablemente a la alta densidad iónica del Li^+ que permite una fuerte orientación lineal entre él y un oxígeno de agua adyacente, Li^+-O_w formando un enlace fuerte que inhibe la movilidad de H_2O y Li^+ , esto ocasiona una deslocalización de carga en el medio acuoso. No obstante, estas perturbaciones son de corto alcance y son débiles en comparación a las interacciones entre moléculas de agua (Collins *et al.* 2007).

Respecto a la esfera de hidratación de los iones OH^- es formada por enlaces de hidrogeno enlazados a moléculas de agua alrededor del oxígeno y no depende del contra ion presente pero las moléculas de agua que no pertenecen a esta esfera de hidratación se agotan si el número de hidratación catiónica es elevado, señalando una competencia de enlaces entre moléculas de agua y entre agua e hidroxilos (Imberti *et al.* 2005). En contraste, los iones de Na^+ son más grandes, por lo que poseen una esfera de hidratación menos compacta que permiten la destrucción de los enlaces de hidrogeno de agua produciendo una mayor movilidad entre H_2O y Na^+ .

Dicho de otra manera, las fuerzas de corto alcance no perturban significativamente al medio acuoso pero las soluciones de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ parecen poseer una mayor relevancia para romper los enlaces *siloxano* de la matriz de SiO_2 que las soluciones de NaOH. Esto probablemente es debido a una mayor orientación del agente nucleofílico $\text{Li}^+\cdots\text{AD}\cdots\text{OH}^-$ el cual, además, posee una menor movilidad iónica que Na^+ , lo que mejora el contacto

entre la matriz porosa de SiO_2 sumergida en este sistema de hidroxilación. Adicionalmente, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, en presencia de agua puede existir hidratado de las siguientes posibilidades $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})_n$ con $n \leq 7$ por lo cual no es trivial predecir el tipo de especies que favorecen la aceleración de rompimientos de enlaces *silixanos* de las matrices SiO_2 .

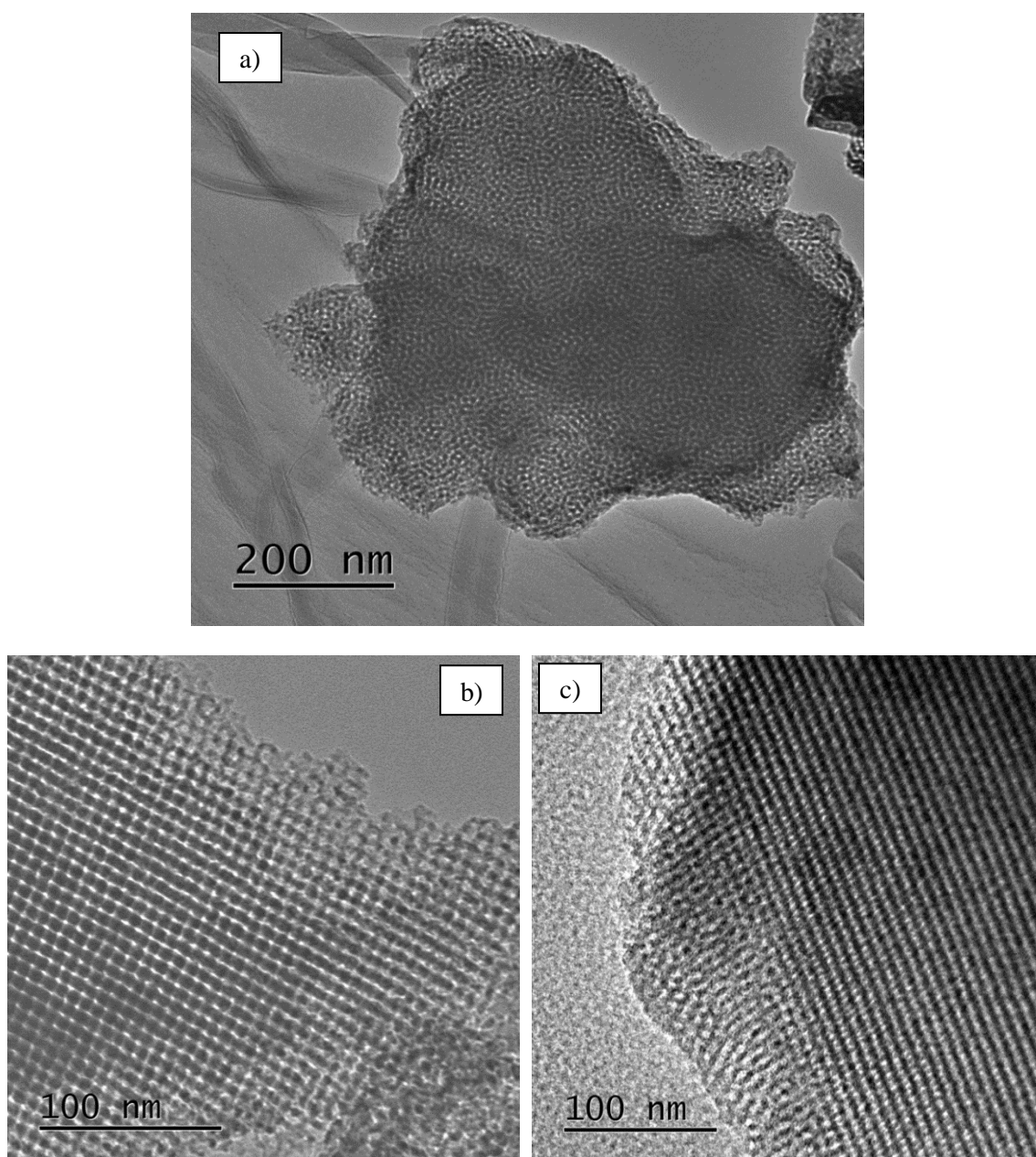


Figura 4.12. Imágenes TEM para lote 1 del sólido KIT-6 precursor, 1K6.

En virtud de corroborar nuevamente que, el tratamiento de hidroxilación alcalina más viable para conservar, e incluso favorecer la homogeneidad porosa de los sólidos prototipo, ocurre cuando estos materiales se hidroxilan en presencia de soluciones de NaOH 0.025 M a 40 °C se reportan las imágenes TEM para los sólidos 1K6 precursor y 1K6P4 hidroxilado en las Figura 4.12 y 4.13. Estas Figuras muestran una estructura cubica $Ia3d$ a lo largo de distintos planos de proyección, mientras que en la Figura 4.13 c) se aprecia la mesoestructura giroscópica doble construida en la matriz 1K6P4. A estas escalas de proyección no se pueden apreciar cambios realmente contundentes.

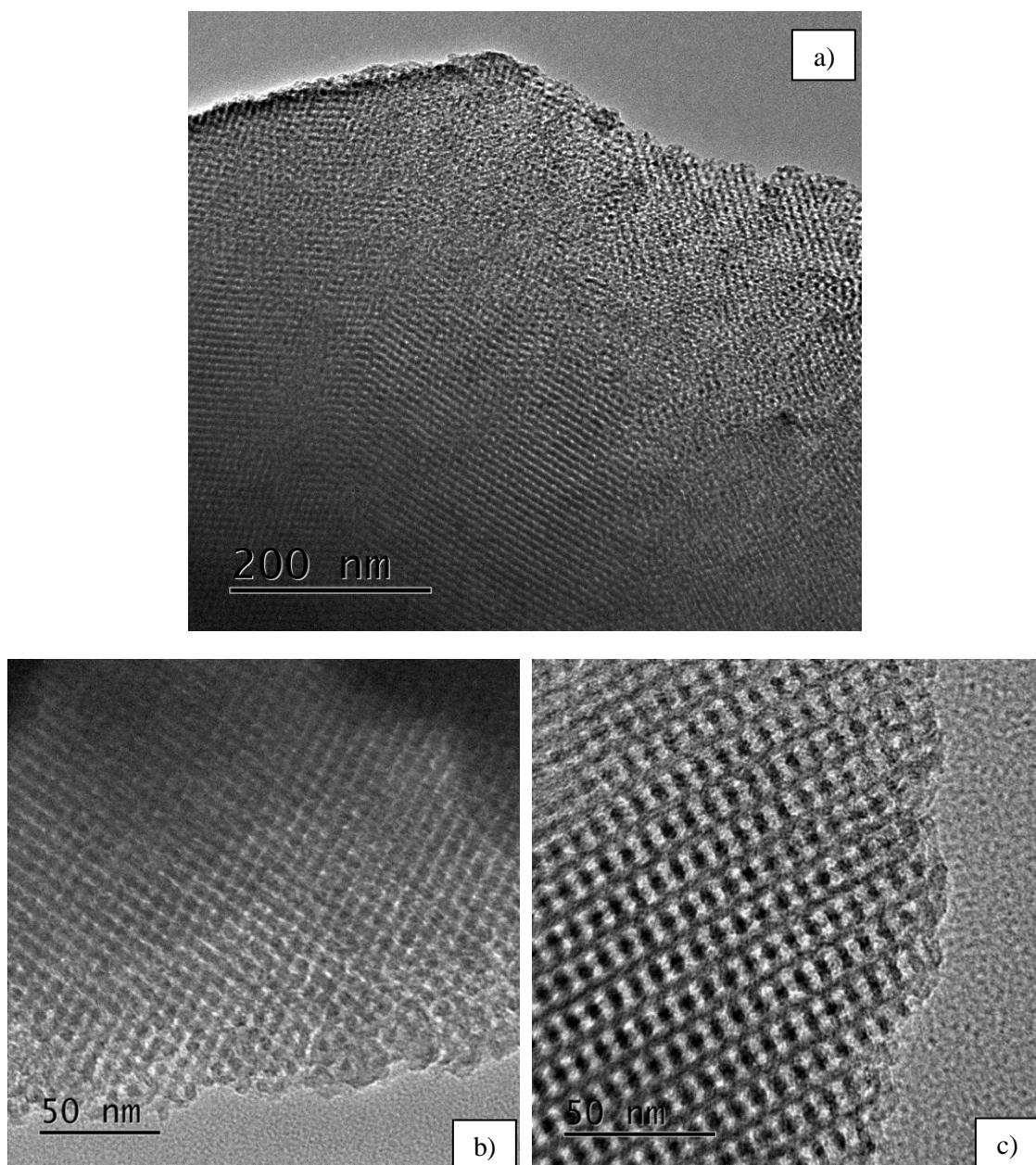


Figura 4.13. Imágenes TEM del sólido 1K6P4, KIT-6 hidroxilado con NaOH 0.025 M a 40 °C.

4.3 Xerogeles de SiO₂

Estos experimentos se realizaron para evaluar la importancia de trabajar con materiales porosos de geometría bien definida y comparar su desempeño con materiales que presentan poros heterogéneos, esto cuando se monitoree la eficiencia de adsorción de CO₂ de todos estos materiales al ser modificados superficialmente con moléculas aminas, como más adelante se abordara.

El sólido poroso XR fue caracterizado por difracción de Rayos X ver Figura 4.14, donde se puede apreciar el carácter amorfo de este material debido al ensanchamiento que presenta su difractograma a lo largo del eje 2θ . Generalmente la teoría de difracción de rayos X atribuye el ensanchamiento de las señales debido a la suma de intensidades difractadas por dominios de cristales vecinos desorientados y a imperfecciones de la red. En particular, se atribuye al carácter amorfo del xerogel de SiO₂ como ya se ha mencionado, pero también se atribuye a dominios porosos desordenados puesto que se trata de un difractograma para un sólido poroso desordenado y amorfo.

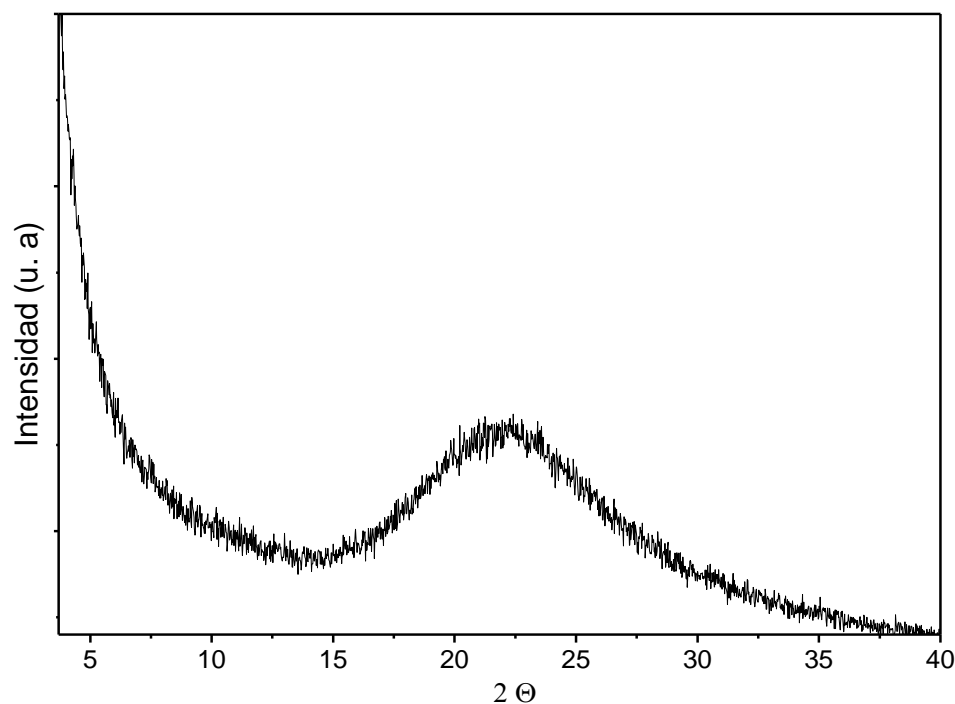


Figura 4.14. Difractograma del sólido poroso Xerogel de SiO₂.

También se analizaron los cambios texturales sobre un sólido xerogel de sílice (XR) debido a los tratamientos de hidroxilación alcalina con NaOH 0.05 M (XRP2) y con NaOH 0.025 M (XRP3), los cuales se reportan en la Tabla 4.4. Es claro que se preserva la tendencia reportada para los materiales estructurados, es decir; el tratamiento de

hidroxilación alcalina promueve la desilización de los poros de menor dimensión e incrementa el tamaño de los poros en la región de mesoporos, pese a que esta última colección de materiales poseen distribuciones de tamaños de poros amplias, esto debido a que no se empleó una plantilla de ahormado para orientar un arreglo poroso en particular. Por lo tanto, se aprecia claramente una disminución de las propiedades texturales en área y volumen, así mismo se muestra también un incremento de los diámetros de poros en función de la concentración de la solución de NaOH empleada. Finalmente, el tratamiento más agresivo XRP2 resulta en una pérdida de área del 45.7 % con respecto al sólido precursor XR.

Tabla 4.4. Propiedades texturales de Xerogeles de SiO₂ obtenidas mediante adsorción de N₂ a 77 K

Muestra	A _{BET} (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)	A _{ext} (m ² /g)	A _{mic} (m ² /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	D _{pr} (nm)
XR	385.1	0.768	373.3	11.8	0.003	10.1
XRP2	214.2	0.559	202.8	0.00	0.000	13.8
XRP3	269.0	0.731	269.0	11.4	0.007	12.0

A_{BET} es el área BET, V_t el volumen total, A_{ext} el área externa, A_{mic} el área de microporos, V_{mic} el volumen de microporos y D_{pr} el diámetro de poro promedio.

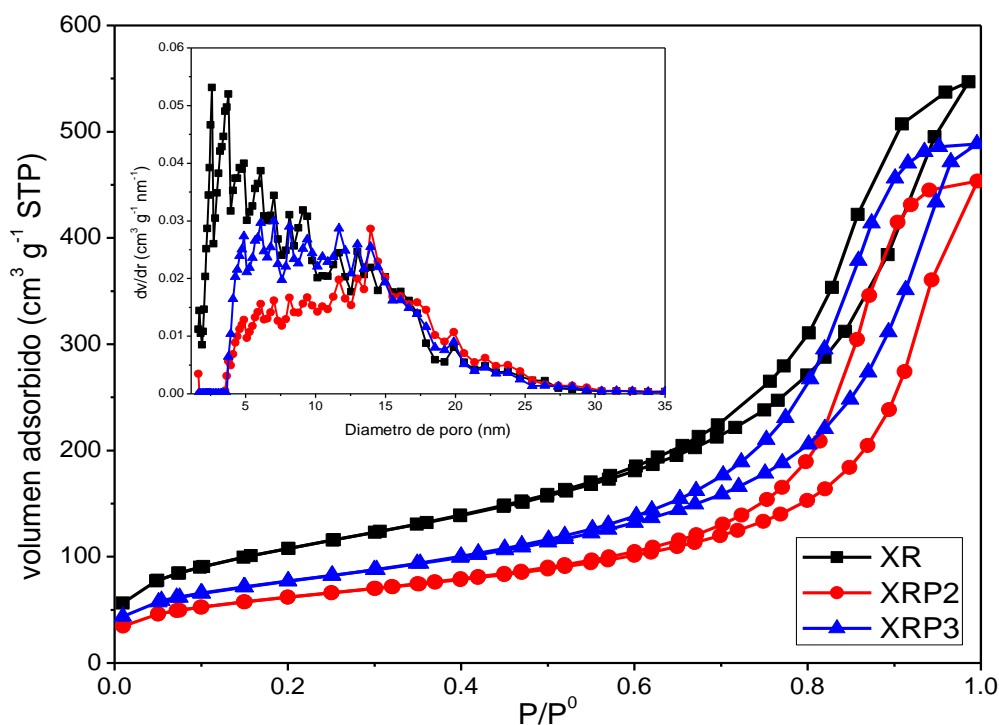


Figura 4.15. Isothermas de adsorción de N₂ a 77 K y sus respectivas distribuciones de tamaños de poros del material xerogel (XR) y sus respectivas hidroxilaciones, XRP2 y XRP3.

Los materiales XR, XRP2 y XP3 presentan isothermas tipo IV con ciclos de Histéresis H3, característico de sólidos porosos dispuestos entre placas, cuya peculiaridad es no presentar un *plateau* a altas presiones, esto como una evidencia de que se trata de mesoporos relativamente grandes, lo cual se puede corroborar en la Tabla 4.4, así como en la amplitud de las distribuciones de tamaños de poros respectivos insertadas en la Figura 4.15. En este sentido, las distribuciones de tamaños de poros, pese a que presentan una amplitud significativa como una expresión de la heterogeneidad de las cavidades porosas, evidencian que los poros más abundantes para el material XR se encuentran alrededor de los 4 nm, mientras que para el sólido XRP3 el tamaño de poro modal se observa cerca de 6 nm y finalmente para el sólido XRP2 el tamaño de poro modal se encuentra cerca de los 15 nm, expresando por lo tanto, nuevamente que el efecto de lixiviación en términos de la estabilidad estructural manifiesta ser vulnerable para el sólido precursor XR.

Resumen del Capítulo IV

La colección de experimentos sobre el sólido SBA-15 nos permitió evaluar los efectos de hidroxilación alcalina, aunado a la contribución térmica, observándose que al someter a este sólido en una solución de NaOH 0.025 M a 40 °C presenta la distribución de tamaño de poro más ordenada con un parámetro de celda unitaria más amplia en comparación a su precursor. Este fenómeno se extrapolo para los materiales KIT-6 y el xerogel de SiO₂.

Además, se mostró que el tratamiento de hidroxilación alcalina para el material SBA-15 o KIT-6 sumergido en solución de LiOH·H₂O 0.05 M resulta ser más agresivo que someter a estos materiales en solución de NaOH 0.05 M. Esto se atribuyó a que el Li⁺ posee una menor movilidad iónica que Na⁺, el cual además tiene una gran densidad de carga capaz de orientar a los grupos hidroxilos que actúan como agentes nucleofílicos (Li⁺···AD···OH⁻) y, por lo tanto, tener la posibilidad de romper más grupos *siloxano* para generar sitios *silanol* superficiales o en su defecto, generar la desilización de la matriz de SiO₂ en cuestión.

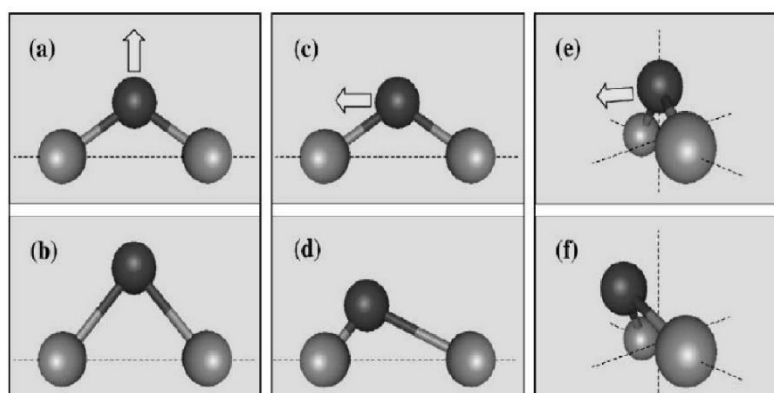
También se observó que el orden de vulnerabilidad para modificar las dimensiones de los tamaños de poros con los tratamientos con soluciones de NaOH es en orden decreciente: matriz de SiO₂ > KIT-6 > SBA-15, esto evidencia que el material SBA-15 resulta ser el que presenta la mayor estabilidad estructural de estos tres materiales. Por lo tanto, de manera general se resume que la naturaleza de la fuente alcalina, la concentración de esta especie y la temperatura son factores que generan lixiviación en la matriz y este fenómeno es directamente proporcional con la concentración de la fuente alcalina, destacando que la temperatura favorece la lixiviación de sílice, pero favoreciendo la homogeneidad dentro de las cavidades de los mesoporos siempre que se lleve a cabo el tratamiento con NaOH 0.025 M entre 30 a 50 °C.

CAPITULO V: Cambios de carácter químico sobre los sólidos modelos SBA-15 y KIT-6 debido al proceso de hidroxilación alcalina

5.1 SBA-15 y tratamientos de hidroxilación alcalina.

5.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo medio con transformada de Fourier (FTIR).

En el espectro FTIR reportado en la Figura 5.1 muestra las bandas asignadas a los siguientes modos vibracionales: aquellas surgidas en 457 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de balanceo de oxígeno perpendicular al plano de los enlaces de los silicios adyacentes a este oxígeno, las cuales se pueden ilustrar en el Esquema 5.1e y 5.1f. Este modo vibracional solamente es apreciable para el espectro del material precursor S15. No obstante, los espectros para los sólidos S15P1 y S15P4 etiquetados así para los procesos de hidroxilación con NaOH 0.1 M y NaOH 0.025 M a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, presentan señales más amplias con respecto al sólido S15 precursor. Este fenómeno será discutido con mayor atención más adelante. En la región cercana a 805 cm^{-1} se identifican las flexiones de vibración simétricas en el plano Si-O-Si (Figuras 5.1a y 5.1b) (Innocenzi 2003), mientras que en 965 cm^{-1} se reportan las vibraciones de extensión para los grupos Si-OH, señal que correlaciona directamente su intensidad con la abundancia de estos grupos en la matriz de estudio según (McMillan and Remmele 1986).



Esquema 5.1. Representación de los modos vibracionales de los enlaces Si-O-Si: donde a y b corresponden a movimientos simétricos de extensión en el plano Si-O-Si, c y d ilustran las vibraciones antisimétricas de estiramiento en el plano Si-O-Si y las figuras e y f se representan a las vibraciones de balanceo perpendiculares al plano Si-O-Si.(Innocenzi 2003).

En la Figura 5.1 se presenta además, una señal prominente y característica de los sólidos SiO_2 en la región de $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ (Aguilar *et al.* 2000), esta región resulta difícil de caracterizar adecuadamente debido a posibles traslapes de señales cercanas entre sí, y por lo tanto, es asignada a varias especies. En general esta banda es atribuida a vibraciones de extensión antisimétricas según lo visto en los Esquemas 5.1c y 5.1d, donde los átomos de oxígeno se mueven en dirección opuesta al silicio adyacente en el mismo plano. Sin embargo, esta banda está compuesta por modos vibracionales híbridos tales como: las vibraciones antisimétricas en anillos cuádruples y rígidos de grupos *siloxano* (Fidalgo and Ilharco 2001): transversal óptica TO_2 (Esquemas 5.1c y 5.1d) y longitudinal óptica (LO, en Esquemas 5.1e y 5.1f). Innocenzi 2003, relaciona los desplazamientos a menores números de onda, para las señales prominentes en la región de los modos de vibración $\nu_{\text{as}} \text{Si-O-Si}$ en 457 cm^{-1} , con la porosidad del material de estudio porque, señales aguadas en esta región, como el caso de los materiales S15P1 y 1S15P4, esta correlacionado con la deformación de los enlaces Si-O-Si dando lugar a ángulos de enlace más extensos y débiles con relación a la matriz precursora S15 y por lo tanto atribuidos a materiales altamente porosos.

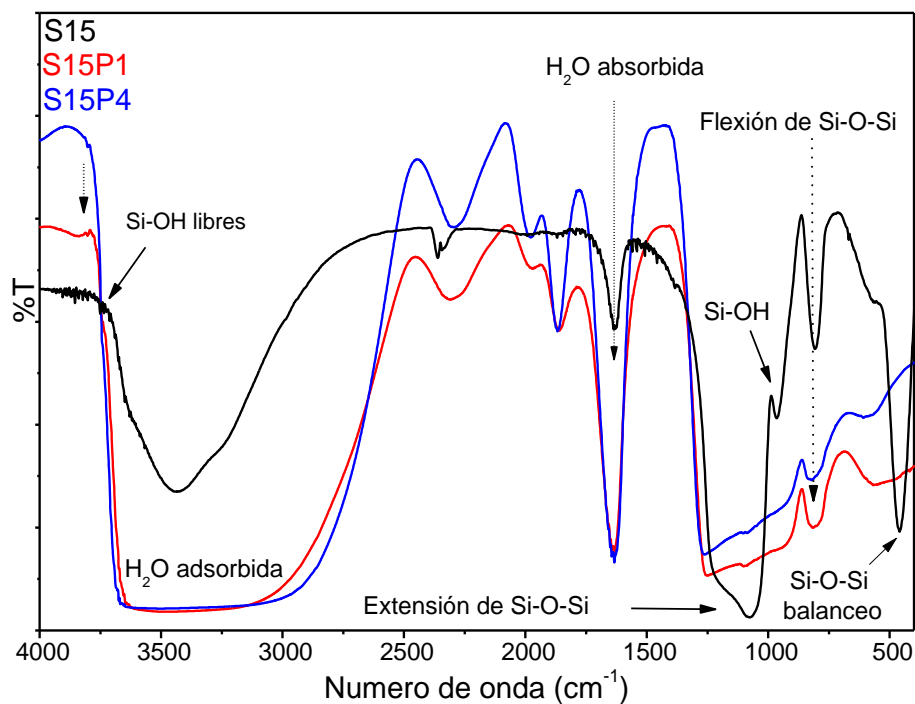


Figura 5.1. Espectros FTIR para las pastillas de los materiales, precursor S15 y precursores sometidos a los tratamientos de hidroxilación con: NaOH 0.1 M (S15P1) y NaOH 0.025M a 40 °C (S15P4). Estos experimentos se realizaron usando pastillas sin presencia de KBr.

Las vibraciones de agua molecular y agua adsorbida se reportan en 1630 cm^{-1} y en la región de $2983\text{-}3689\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. No obstante, para los materiales S15P1 y

S15P4 ambas señales se incrementan en intensidad e incluso la banda de agua adsorbida se amplifica a el intervalo de 2589-3746 cm^{-1} (ver Figura 5.1). En particular, (Aguilar *et al.* 2000) asignan las bandas FTIR entre 3000-3800 cm^{-1} a vibraciones de grupos *hidroxil* de distinta naturaleza, ya que existe un traslape entre los modos de vibración de los grupos Si-OH aislados a 3740 cm^{-1} y los grupos *silanol* vecinales o geminales en 3660 cm^{-1} . Por lo tanto, en los espectros FTIR reportados en la Figura 5.1 no se logran observar los grupos Si-OH libres bajo las condiciones de análisis. De cualquier forma, esto nos permite sugerir que los materiales S15P1 y S15P4 poseen una cantidad relativamente mayor de especies Si-OH en comparación a su material precursor S15, esto como una manifestación del incremento en las vibraciones características de agua molecular, agua adsorbida, incremento y deformación de la banda ν_{as} Si-O-Si.

Ahora bien, el aumento de la abundancia de grupos Si-OH de distinta naturaleza, para los materiales S15P1 y S15P4 puede estar intrínsecamente relacionado con la perturbación de los modos de vibración ν_{as} Si-O-Si, como manifestación de una mayor polaridad produciendo un desplazamiento de densidad de carga hacia el oxígeno del grupo terminal Si-OH e incremento en la amplitud de los enlaces *siloxano* locales. Esta sugerencia resulta coherente con el hecho de que una mayor amplitud de los enlaces *siloxano* disminuye el ángulo de enlace entre el oxígeno central a los sitios *siloxano*, por lo tanto, se manifiestan de manera más espontánea y recurrente los modos vibraciones sobre al plano de los silicios que los modos de vibración perpendiculares a el silicio en los grupos *siloxano*.

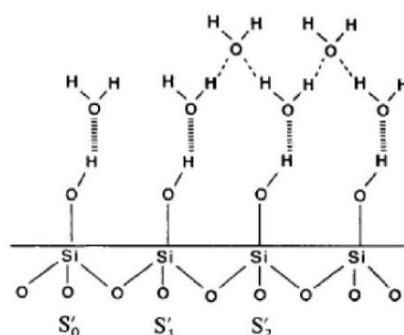
5.1.2 Espectroscopia de Infrarrojo cercano (NIR)

La Tabla 5.1 indica las señales de infrarrojo cercano mostradas para los espectros de la Figura 5.2, señales que son reportadas por (Carole. C and Xiaochun 1991), las cuales son asignadas a los diferentes modos vibracionales para SiOH superficiales, Si-O-Si y también debido a la presencia de agua adsorbida. Estos autores asignaron los modos vibracionales de agua adsorbida sobre una superficie de sílice que interactúa con agua superficial, tan como se muestra en el Esquema 5.2.

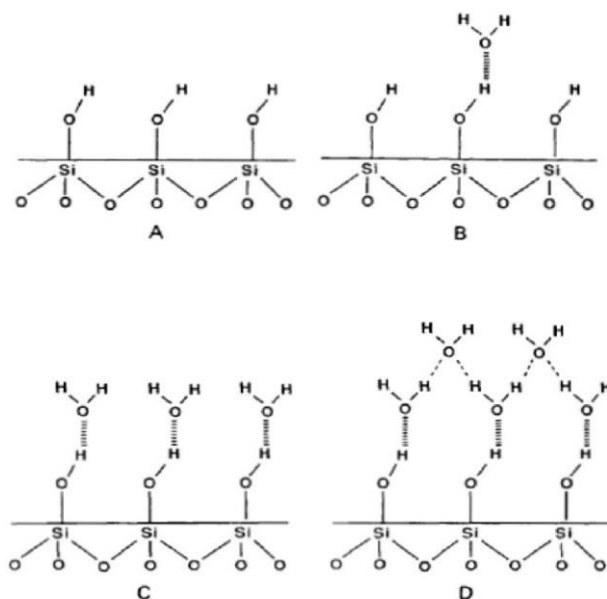
Especies –SiOH en la superficie de un gel (✱)			H ₂ O adsorbida en geles (☆)		
ν/cm^{-1}	λ/nm	asignación	ν/cm^{-1}	λ/nm	asignación
7326	1365	$2\nu_{\text{OH}}$ (F)	5285	1892	$\nu_{\text{OH}}+\delta_{\text{HOH}}(\text{S}_0)$
7143	1400	$2\nu_{\text{OH}}$ (H)	5128	1956	$\nu_{\text{OH}}+\delta_{\text{HOH}}(\text{S}_1+\text{S}_2)$
4562	2192	$\nu_{\text{OH}}+\nu_{\text{S}}(\text{SiOSi})\text{(F)}$			
4405	2270	$\nu_{\text{OH}}+\nu_{\text{S}}(\text{SiOSi})\text{(H)}$			

S₀ = monómero, S₁= hidrógenos parcialmente hidratados, S₂= hidrógenos totalmente enlazados, F= libres, H= hidrógenos enlazados.

Existen además tres bandas adicionales no reportadas para los espectros de las Figuras 5.2, señales que se muestran en regiones alrededor de: 1335, 1387 y 1850 nm. No obstante, la señal a 1387 nm es atribuida nuevamente por (Carole. C and Xiaochun 1991) a grupos internos SiOH y perturbados por la presencia de agua. Por otra parte, la señal reportada a 1850 nm es asignada por (Anderson and Wickersheim 1964) a la combinación de modos vibracionales de flexión y extensión de moléculas de agua lo cual nos indica que secar las muestras a 100 °C durante 3 horas no es suficiente para liberar el agua adsorbida en los materiales de estudio. Adicionalmente la intensidad de esta señal se magnifico con respecto al material precursor (S15) para los sólidos sometidos a la presencia del tratamiento alcalino, siendo más evidente la presencia de agua para el material hidroxilado con NaOH 0.1 M, S15P1.



Esquema 5.2. Sílice en presencia de distintas coberturas de agua adsorbida, denotadas por las etiquetas S₀, S₁ y S₂.



Esquema 5.3. Grupos *silanoles* en presencia de agua adsorbida en cuatro tipos de coberturas: A) libres, B) parcialmente hidratados, C) formación de monocapa y D) formación de multicapas.

Como podemos observar, estos espectros nos permiten monitorear el comportamiento de los grupos SiOH durante la evolución de estos materiales hacia la hidratación. Es importante destacar la intensidad que presentan los espectros NIR para los materiales sometidos a los tratamientos de hidroxilación alcalina, S15P1 y S15P4 con respecto a su muestra precursora S15, esto tanto para los modos correspondientes a la presencia de agua adsorbida, así como para las señales propias de los grupos SiOH en distinta abundancia de H₂O en función de los tiempos expuestos a la hidratación en condiciones ambientales tal como se aprecia en la Figura 5.2.

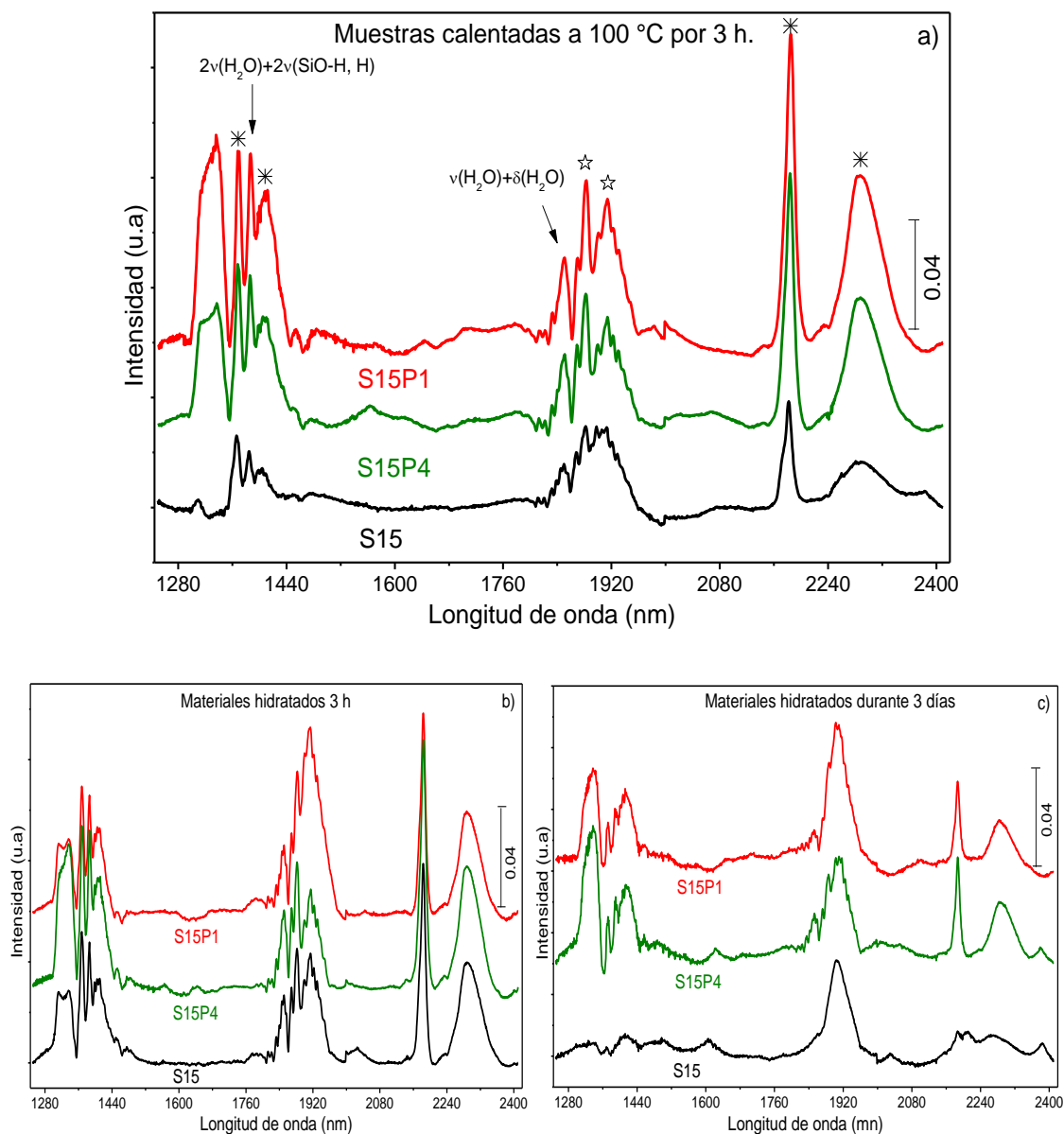


Figura 5.2. Espectros de infrarrojo cercano para los sólidos, precursor S15, hidroxilado con NaOH 0.1, S15P1 y muestra hidroxilada con NaOH 0.025 M a 40 °C, S15P4: a) Muestra seca a 100 °C durante 3 h, b) Muestra hidratada al ambiente 3 h y c) muestra hidratada 3 días.

Las señales observadas en la región de los espectros NIR alrededor de 1849-1910 nm corresponde a la presencia de saturación de agua adsorbida en los materiales, mientras que las señales adicionales son atribuidas a los distintos modos vibracionales de los grupos SiOH interaccionando con agua, como se muestra en el Esquema 5.3 y también mostrado por (Carole. C and Xiaochun 1991).

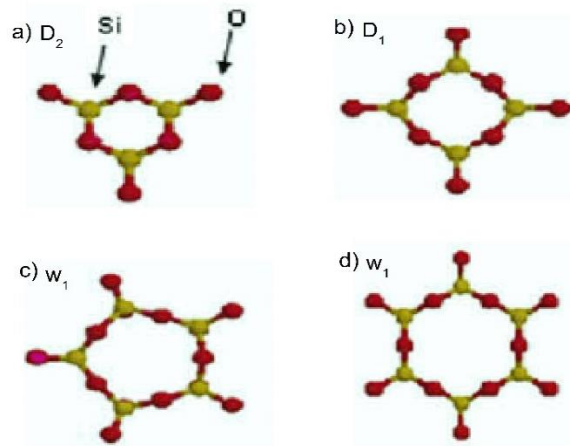
La señal estrecha y pronunciada en 1371 nm corresponde a la presencia de los grupos SiOH libres, es decir Tipo A, mientras que la señal más intensa en la región de 2160-2200 nm mostrada la Figura 5.2a) traslapa los modos vibracionales de SiOH y la presencia de agua del Tipo A y B para grupos Si-OH de la matriz de SiO₂. Mientras que las señales amplias a 2226 nm se asignan a hidrógenos enlazados a grupos SiOH y son desplazadas a mayor longitud de onda como una manifestación de que son hidratados por coberturas del Tipo C y D. Adicionalmente la señal a 1400 nm corresponde al primer armónico de flexión y torsión entre grupos SiOH y H₂O.

La evolución de las señales para los espectros de la Figura 5.2, evidencian un cambio inversamente proporcional en intensidad entre las señales de agua adsorbida y las señales correspondientes a los grupos SiOH, en función de los tiempos de hidratación a los que fueron sometidos los materiales. No obstante, después de 3 días la muestra precursora S15 solamente presenta de manera evidente las señales correspondientes a la presencia de agua en los sólidos. En cambio, para el caso de los sólidos expuestos a los tratamientos alcalinos, S15P1 y S5P4 aún se distingue la presencia de todos los modos vibracionales de grupos SiOH, incluso a esta escala aún es posible apreciar la fina señal a 1370 nm asignada para los grupos SiOH libres.

Pese a que estos resultados no nos proporcionan información sobre los distintos grupos SiOH que pueden existir en la matriz, es una técnica de caracterización relevante para esta investigación porque muestra de manera contundente que someter a los sólidos a tratamientos de hidroxilación alcalina se genera matrices más abundantes en sitios activos para futuros anclajes con otras especies de interés. Lo cual no se podía discernir de manera directa con los estudios de espectroscopia de Infrarrojo medio debido a que la presencia de grupos SiOH a 3740 cm⁻¹ está muy cercana de la señal correspondiente a agua adsorbida.

5.1.3 Espectroscopia Raman

Esta técnica de caracterización es de nuestro interés porque nos permite estudiar el ordenamiento de las matrices de SiO₂ S15 y S15H donde en el Esquema 5.4 se ilustran la unión entre distintos números de grupos *siloxanos* que conforman un anillo.



Esquema 5.4. Conformación de anillos para las especies siloxano donde: a) comprende un anillo con tres grupos *siloxano*, b) anillos con cuatro, c) cinco ó d) seis grupos *siloxano*.

Los espectros reportados en la Figura 5.3 poseen en común el traslape de los modos ópticos longitudinales y transversales LO-TO de Si-O-Si, los modos de vibración característicos para agrupaciones de cuatro grupos *siloxano* que forman un anillo (D_1) y por anillos conformados por cinco o seis grupos *siloxano* (w_1) esto alrededor de 493 cm^{-1} y 430 cm^{-1} respectivamente. Para el sólido S15H se observa un marcado incremento en la intensidad de la señal amplia alrededor de $1110\text{-}590\text{ cm}^{-1}$. Como consecuencia, existe un traslape de los modos de vibración de estiramiento de grupos SiOH libres alrededor de 960 cm^{-1} con los modos LO-TO reportados alrededor de 810 cm^{-1} e incluso este traslape incluye además a la agrupación de tres especies *siloxano* para formar un anillo alrededor de 610 cm^{-1} señal que conjuntamente a los diferentes modos de vibración, aquí mencionados, son reportados en la literatura (Borodko 2005)

Las vibraciones de los sólidos de SiO_2 D_2 alrededor de 600 cm^{-1} y D_1 cerca de 490 cm^{-1} , son calificadas como “señales de defectos” y tienen varias interpretaciones según lo reportado por (McMillan and Remmele 1986). No obstante, los argumentos más consistentes con las otras evidencias experimentales en este trabajo son expuestos por (Stolen and Walrafen 1976) quienes atribuyen la banda w_1 a modos simétricos de vibración en los anillos conformados por cinco o seis grupos *siloxano*, mientras que las señales D_2 y D_1 indican vibraciones simétricas entre Si-O-Si y son relacionadas con defectos por ruptura de enlaces debido a la presencia de agua en la conformación de la matriz de sílice. Como resultado de esto se genera la unión de anillos en tres o cuatro grupos Si-O-Si.

Previamente se ha mostrado en los estudios de infrarrojo que las muestras sometidas al tratamiento de hidroxilación alcalina son predominantemente más vulnerables a la hidratación que su sólido precursor bajo las mismas condiciones ambientales, ahora los

espectros raman nos confirman que la presencia de agua en la matriz S15H produce ruptura de enlaces Si-O donde (Stolen and Walrafen 1976) representan como $-\text{Si}-\text{O}\cdots\text{Si}-$ los cuales generan nuevos sitios Si-OH. Estos autores asumen además que, si la fuerza de enlaces Si-O es igual a la fuerza de enlace de los Si-OH la frecuencia de estos grupos *silanol* oscila alrededor de 1000 cm^{-1} zona que posee una alta intensidad para el espectro S15H, ver Figura 5.3.

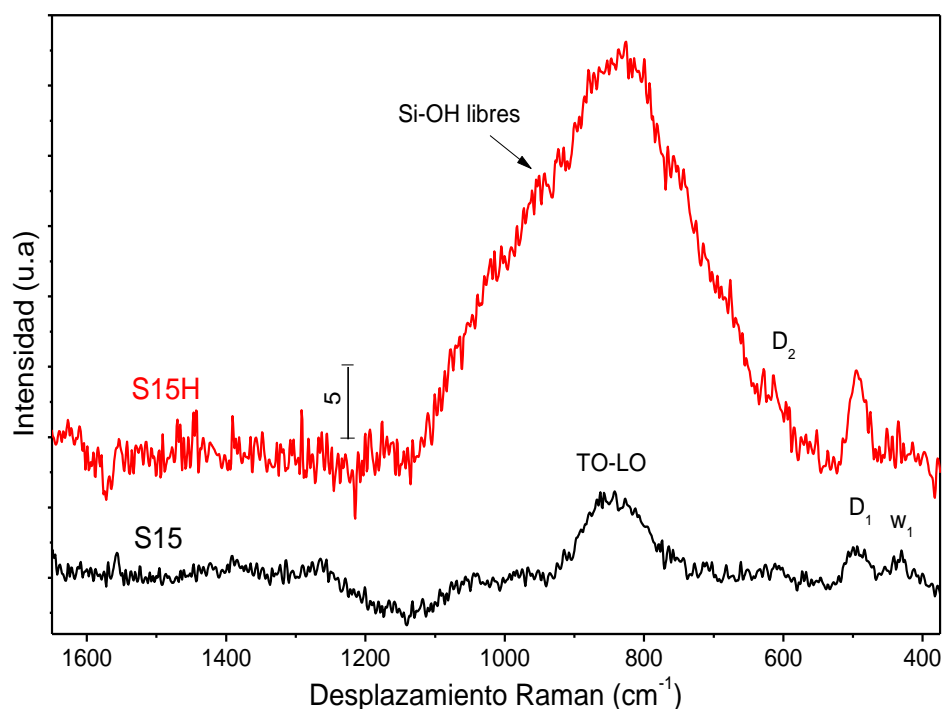


Figura 5.3. Espectro Raman de: S15 precursor y S15H proveniente del sólido precursor sometido al tratamiento de hidroxilación alcalina estandarizado con NaOH 0.025 M a 40 °C.

Cabe destacar que para la muestra precursora S15 no es evidente la presencia de grupos Si-OH y que la conformación de unión w_1 para *siloxanos* es relativamente del mismo orden de magnitud en intensidad que el orden de unión de grupos *siloxano* D_1 . Esto pone de manifiesto que el tratamiento de hidroxilación alcalina genera un sólido más hidratado, donde el agua adsorbida genera los siguientes cambios:

- 1) la ruptura de los arreglos w_1 para producir la población de anillos conformados por cuatro grupos *siloxanos*.
- 2) aparición de anillos constituidos por tres grupos *siloxanos*.
- 3) produciendo un incremento en la población de grupos *silanol*, capaces de perturbar a los modos de vibración de Si-O-Si LO-TO.

5.1.4 Análisis térmico de desorción de amoníaco TPD-NH₃

Después de observar los modos de vibración y los cambios estructurales ocasionados por los tratamientos de hidroxilación alcalina mediante las técnicas espectroscópicas abordadas recientemente, la siguiente inquietud que surgió fue determinar la población de sitios ácidos de los materiales precursores (S15), precursor en solución de NaOH 0.025M a 40 °C (S15H) y también se exploró el tratamiento de hidroxilación alcalina con LiOH·H₂O 0.05M a temperatura ambiente del material S15Li (ver Figura 5.4).

Los resultados TPD-NH₃ de la Figura 5.4 ponen de manifiesto la efectividad del tratamiento alcalino para elevar la población de sitios ácidos atribuidos a los grupos *silanol* libres pese a que se ha reportado extensamente que el silicio no presenta acidez significativa (Earth and Ballou 1961). No obstante en esta caracterización se aprecia un claro incremento en la intensidad de las señales de ácidos de carácter débil y fuerte en las regiones alrededor de 200 °C y cerca de los 500 °C respectivamente (Shirazi *et al.* 2008), esto para los materiales hidroxilados.

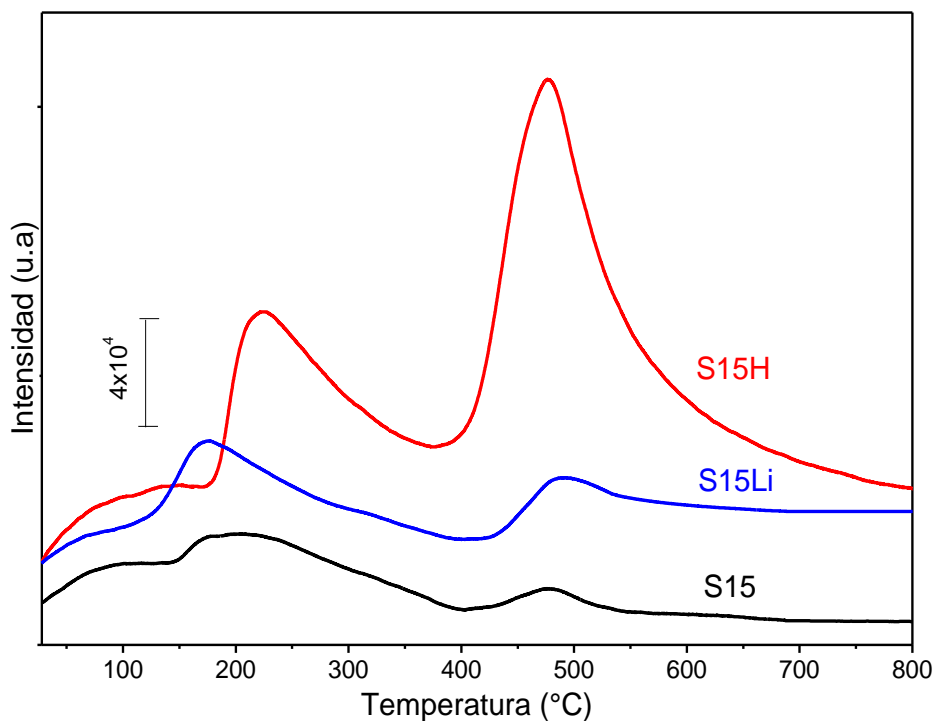
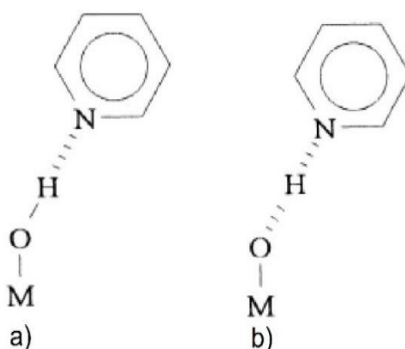


Figura 5.4. TPD de amoníaco (NH₃) para los sólidos: S15 precursor, S15H hidroxilado con NaOH 0.025M a 40 °C y S15Li hidroxilado en solución de 0.05 M de LiOH a temperatura ambiente.

El orden creciente de acidez total es el siguiente: S15 < S15H-Li < S15H lo cual indica que, someter a la muestra precursora en una solución de NaOH 0.025 M a 40 °C, S15H es el tratamiento que provee a la matriz precursora S15 de una mayor población de grupos ácidos con carácter de acidez fuerte. Consecuentemente, mediante esta técnica se pudo asumir que el tratamiento de hidroxilación alcalina genera sobre el material precursor un incremento de la acidez total y al mismo tiempo, se puede diferenciar la fuerza de la acidez en función de la temperatura, pero no es posible mediante esta técnica de caracterización cuantificar ni distinguir la naturaleza de la acidez, como de Bronsted o Lewis. Por lo tanto, se recurrió al estudio de Infrarrojo de desorción de piridina para un estudio más puntual al respecto a la naturaleza del incremento en la acidez para los sólidos hidroxilados.

5.1.5 Evolución de desorción de piridina monitoreado con espectroscopia (FTIR-Pyn)

Varias técnicas han sido exploradas para medir la acidez de los materiales sólidos, incluyendo incluso a valoraciones analíticas en presencia de un indicador, o a través de la medición de cantidad quimisorbida en función de la temperatura. Esto último mediante un espectro IR como el caso del amoníaco o la piridina, entre otras técnicas mencionadas por (Yurdakoc *et al.* 1999).



Esquema 5.5. Modos vibracionales ν_{8a} y ν_{19b} infrarrojo reportados a 1597 cm^{-1} y 1446 cm^{-1} para la adsorción de piridina (Py) interactuando por medio de los hidrógenos superficiales de carácter ácido débil (HPy) (Busca 1998). a) es el caso en que el hidrógeno interactúa débilmente con piridina y b) el hidrógeno está parcialmente compartido entre la matriz y piridina.

Se abordó la información obtenida para la medición de acidez a través de estudios FTIR-Pyn, los cuales se presentan en los espectros de las Figuras 5.5 y 5.6. En un principio, tales espectros ponen de manifiesto las interacciones de carácter débil que existen entre piridina y los protones de las matrices de SiO₂ mediante los modos vibracionales ν_{8a} y ν_{19b} mostrados a 1597 cm^{-1} y 1446 cm^{-1} respectivamente (ver Esquema 5.5). No obstante, a pesar de que estas vibraciones se encuentran extensamente reportadas en la

literatura también la señal alrededor de 1446 cm^{-1} es asignadas a sitios ácidos apróticos por (Parry 1963) y (Zaki *et al.* 2001), indicando así que las interacciones dominantes son los sitios ácidos de Lewis (LPy), así como las coordinación entre piridina y los sitios ácidos Si-OH superficiales sobre los materiales S15 y S15H en cuestión (HPy), pero es clara la ausencia de sitios ácidos de Bronsted (BPy) los cuales se reportarían alrededor de 1540 cm^{-1} .

También se puede apreciar en el espectro infrarrojo de la Figura 5.5, una pronunciada banda correspondiente a la formación de enlaces $\nu\text{C}=\text{O}$ con piridina para formar la especie α -piridona (α -Pyn) reportada en la región de 1680 - 1650 cm^{-1} ; señal que no resulto vulnerable después de elevar la temperatura a $50\text{ }^\circ\text{C}$ como sí ocurrió para las señales $\nu 8a$ y $\nu 19b$, las cuales disminuyeron en intensidad bajo estas condiciones (ver Figura 5.6). No obstante, adicionalmente se puede observar un hombro amplio alrededor de 1626 cm^{-1} el cual es más evidente para el espectro del espécimen S15H con piridina adsorbida a $50\text{ }^\circ\text{C}$, ver Figura 5.6. Ahora bien, (Zaki *et al.* 2001) reportaron además la presencia de dos modos vibracionales tipo LPy esto en las regiones de 1633 - 1600 cm^{-1} y 1460 - 1445 cm^{-1} indicando que las señales del tipo LPy reportadas a 1626 cm^{-1} corresponden a sitios ácidos fuertes de Lewis en comparación a los sitios LPy presentes a menor número de onda.

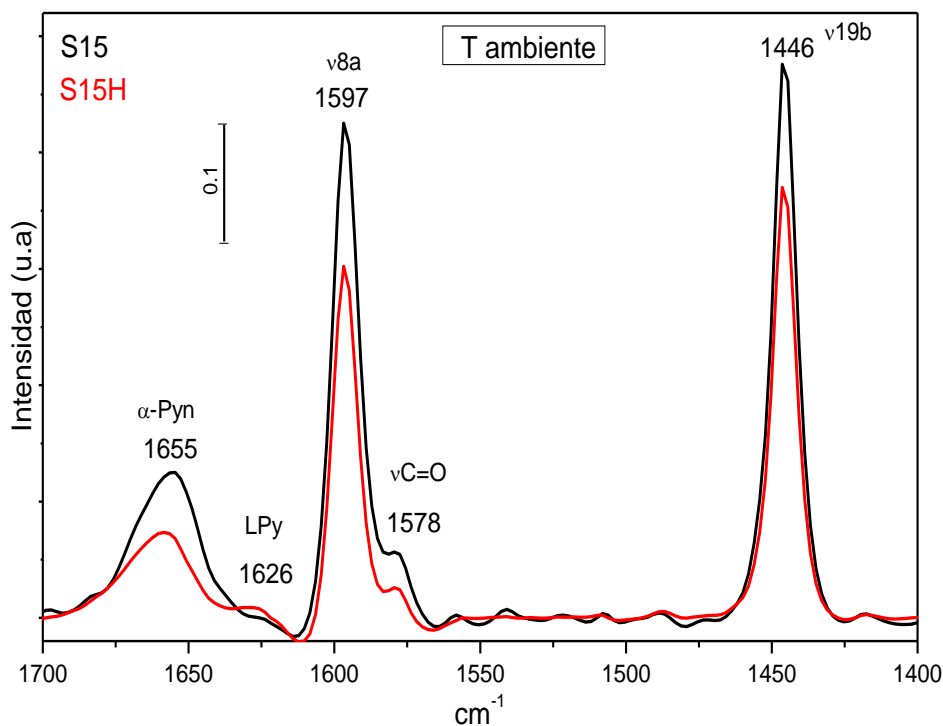


Figura 5.5. Espectros infrarrojos de piridina (Py) a temperatura ambiente en vacío sobre los sólidos SBA15 precursor (S15) y SBA15 hidroxilado (S15H).

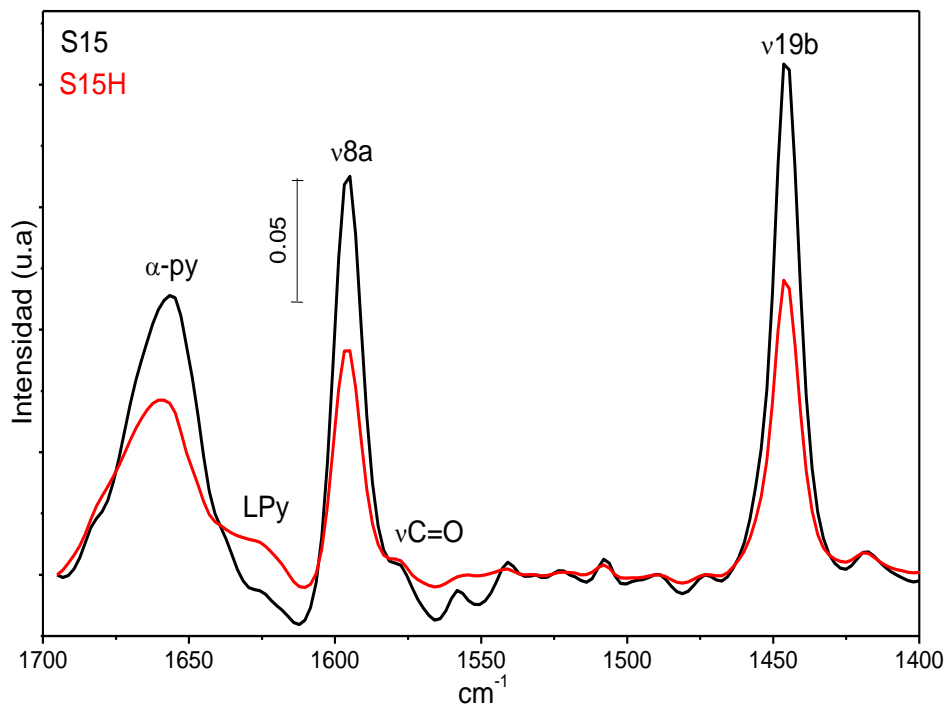
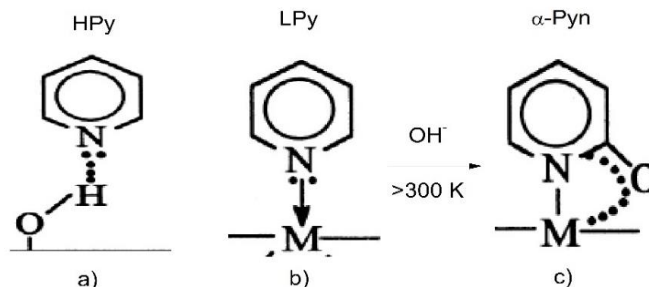


Figura 5.6. Espectros infrarrojos de piridina (Py) sobre los sólidos SBA15 precursor (S15) y SBA15 hidroxilado (S15H) en vacío a 50 °C.

En particular, la formación de las especies α -Py a temperaturas por arriba de los 27 °C son asignadas a los grupos *hidroxilos* laterales de las matrices en cuestión, los cuales actúan como nucleófilos ante las especies LPy observados a 1446 cm^{-1} . Mientras que las vibraciones ν_{8a} a altas frecuencias alrededor de 1630-1600 cm^{-1} son asignadas para superficies que poseen sitios ácidos fuertes de Lewis (LPy) los cuales no son susceptibles a la oxidación a temperaturas alrededor de los 27 °C. Dicho de otra manera, una población de grupos SiO-H superficiales actúan como ácidos de Lewis de distinta naturaleza (fuertes y débiles) en presencia de la piridina y que enseguida, los grupos Si-OH laterales y remanentes actúan como nucleófilos exclusivamente sobre los sitios LPy reportados a bajas frecuencias (1446 cm^{-1}) para generar las especies α -piridona y por lo tanto, evidenciando que las matrices S15 y S15H poseen un carácter ácido-base. No obstante, el material S15H posee una mayor población de sitios LPy fuertes en comparación con el material S15 y este fenómeno es más evidente a 50 °C, porque la señal alrededor de 1626 cm^{-1} permaneció invariable ante estas condiciones, de igual forma como ocurrió para las especies α -piridona. Por el contrario, los modos vibracionales ν_{8a} y ν_{19b} son muy susceptibles a la temperatura y esto, como una manifestación de una interacción débil entre los sitios superficiales SiOH y piridina, ver Figura 5.6.



Esquema 5.6. Modos vibracionales observados para la adsorción de piridina sobre los materiales S15 y S15H. a) ácidos de Bronsted, b) ácidos de Lewis y c) especie alfa-piridonio.

Finalmente, a 100 °C ya no se apreciaron señales significativas de piridina interactuando con ninguno de los dos sólidos en estudio. Esto es normal debido a que la Py en presencia de matrices de SiO₂ no es estable a temperaturas alrededor de los 100 °C, lo que se atribuye a que el silicio es un metaloide capaz de reaccionar con oxígeno dando lugar a matrices de SiO₂ enlazadas de manera covalente donde predominan esencialmente, la unión fuerte entre los grupos *siloxano* (Si-O-Si) y las interacciones de los grupos *silanol* superficiales (Si-OH) tal como se indica en el Esquema 5.7.

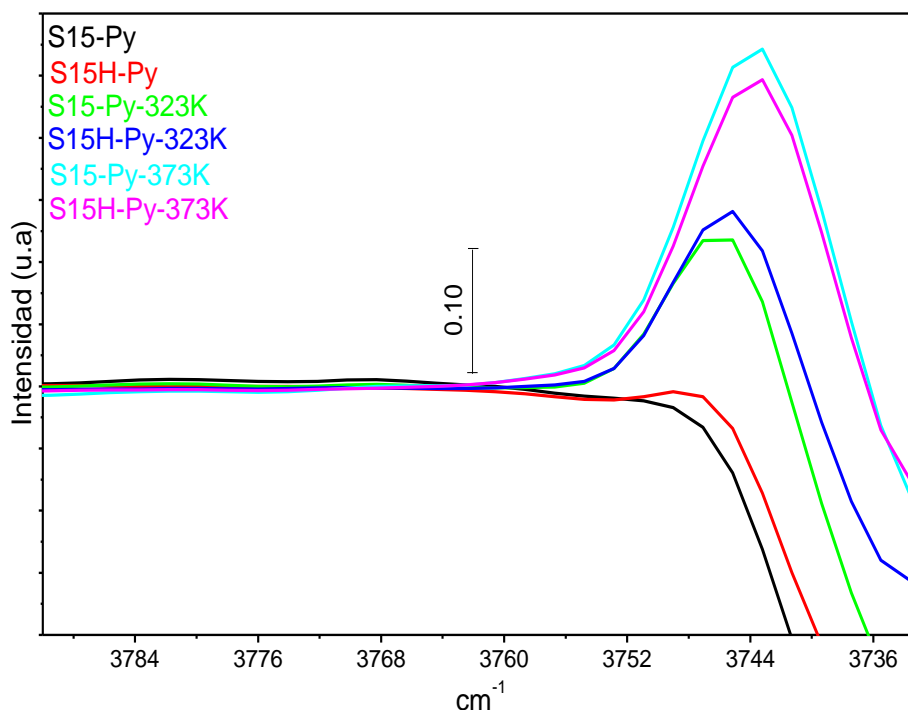
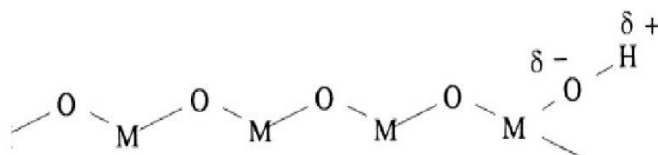


Figura 5.7. Evolución de las señales IR para los grupos *silanol* alrededor de 3745 cm⁻¹ en presencia de piridina en función de la temperatura. Las muestras S15 y S15H corresponden a la saturación de Py a temperatura ambiente y los otros espectros evidencian la evolución del espectro IR por la desorción de la Py a 50 °C y 100 °C para los mismos materiales.

Como se comentó anteriormente, la Py se enlaza a las matrices amorfas de SiO₂, S15 y S15H mediante los grupos Si-OH (ver el Esquema 5.5), ya que en condiciones ambientales su presencia se refleja a través de las bandas ν_{8a} y ν_{19b} alrededor de 1597 cm⁻¹ y 1446 cm⁻¹ respectivamente. Sin embargo, en estas condiciones no se observan grupos Si-OH debido a que han sido dispuestos para coordinar a la piridina a través los hidrógenos de SiOH tal como se corrobora en la Figura 5.5. Entonces, al incrementar la temperatura existe una relación inversamente proporcional entre las intensidades de los modos vibracionales a 1597 cm⁻¹, 1446 cm⁻¹ y la banda de Si-OH libres a 3745 cm⁻¹, esto es evidente en conjunto con las Figuras 5.5, 5.6 y 5.7.



Esquema 5.7. Formación del enlace covalente en una matriz de SiO₂.

A continuación se reportan las cantidades de sitios LPy en 1446 cm⁻¹ para los sólidos S15 y 5S15H a temperatura ambiente y a 50 °C mediante los cálculos del coeficiente de extinción molar reportado por (Emeis 1993) y (Jentys *et al.* 1999) ver Figura 5.8. En esta Figura se puede apreciar de manera cuantitativa que el material S15 posee un 54.6% más de sitios LPy débiles en comparación con su análogo S15H. No obstante, además el sólido S15H al ser sometido a 50 °C en vacío perdió un 11.8% más de sitios de adsorción LPy iniciales a temperatura ambiente, en comparación a su análogo S15. Es decir, el material S15H posee menos sitios LPy los cuales además son más sensibles a la temperatura en comparación al espécimen S15. En contraste, el sólido S15H posee una presencia notable de sitios LPy fuertes en 1626 cm⁻¹ incluso a 50 °C, ver Figura 5.6. Esto indica que, someter al sólido precursor S15 al tratamiento de hidroxilación genera sobre el sólido resultante S15H sitios SiOH de distinta naturaleza a los que inicialmente se tenían. Sin embargo, en estas condiciones de análisis no es posible distinguir puesto que el sistema empleado no cuenta con una bomba que genere alto vacío.

Hasta ahora se ha indicado que el tratamiento de hidroxilación aporta un carácter más ácido al material precursor sometido a este tratamiento como se comentó para las caracterizaciones previas. Asimismo, son evidentes las diferencias en estados vibracionales entre los sólidos S15 y S15H las cuales han sido señaladas mediante infrarrojo medio (FTIR), cercano (NIR) y espectroscopia Raman. Estas tres técnicas respaldan la idea de que el tratamiento de hidroxilación alcalina genera una mayor abundancia de grupos Si-OH los cuales son afines para hidratarse fácilmente vía puentes de hidrogeno. Sin embargo, se recurrieron a experimentos de RMN para consolidar los argumentos mostrados hasta ahora.

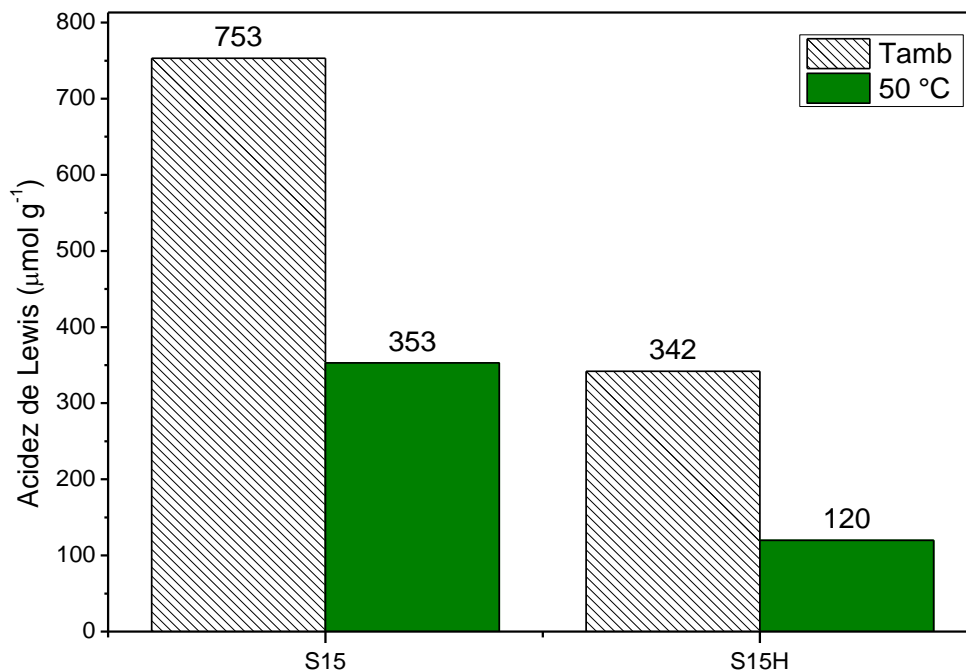
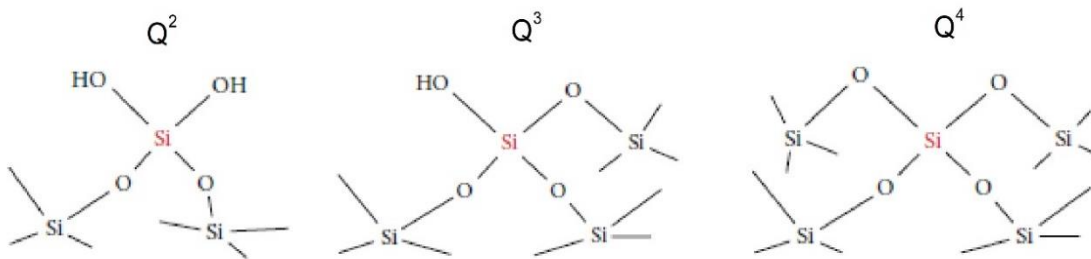


Figura 5.8. Cuantificación de los sitios ácidos tipo Lewis sobre los sólidos S15 y S15H obtenidos por termodesorción de piridina seguida por FTIR a 1446 cm^{-1} cuyos pesos respectivos de las pastillas son 6.7 mg y 10.9 mg.

5.1.6 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La información obtenida mediante espectros de RMN de Si^{29} para las matrices de SiO_2 SBA-15 precursora denotada como S15 y para el material hidroxilado, S15H se representa en el Esquema 5.8 donde se pueden apreciar estas señales características asignadas a una estructura de sílice, denotadas con las asignaciones Q^4 , Q^3 , y Q^2 en -112, -103 y -93 ppm en la Figura 5.9. Estos desplazamientos químicos son correspondientes a grupos *siloxano* Q^4 y *silanoles libres* Q^3 y Q^2 los cuales pueden ser agrupados como *silanoles vecinales* y *silanoles geminales* (Nassar 2002).

En los espectros de RMN, mostrados en la Figura 5.9 se puede apreciar para el material S15H una banda de grupos Q^3 más intensa y mejor definida en comparación con su precursor S15. Esto sugiere una mayor abundancia de grupos *silanol* libres, por lo tanto, se realizó la deconvolución de estos espectros para estimar de manera semicuantitativa las relaciones en la población de grupos *silanol* y *siloxanos* mostrados para este par de materiales.



Esquema 5.8. Esquema de grupos *siloxano* y *silanol* enlazados a átomos de sílice central y reportados a través de resonancia magnética nuclear como grupos Q (Lowe and Baker 2014).

En resumen, en la Tabla 5.2 se observan las relaciones en porcentajes de área para las señales de cada muestra en estudio analizada por RMN y obtenidas a partir de sus respectivas deconvoluciones realizadas, tal como se ejemplifica en la Figura 5.9 para el espectro de RMN del material precursor S15.

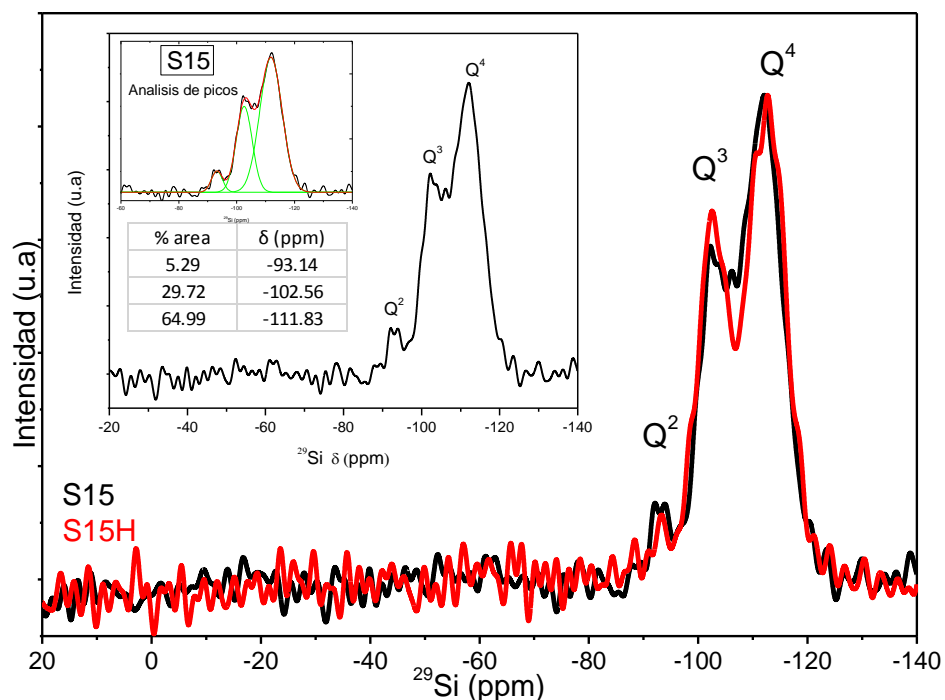


Figura 5.9. Espectros de RMN (HPDEC) de ^{29}Si para SBA-15 lote 3 de: a) las muestras 3S15, 3S15H y en el recuadro, el análisis de picos realizado por deconvolución para el sólido S15.

Esta técnica de caracterización nos proporciona información relevante en el sentido de que, hasta ahora, incluso con las técnicas espectroscópicas de infrarrojo o Raman no ha

sido posible discernir entre los tipos de grupos *silanol* presentes para el material S15 o generados para el sólido S15H.

Tabla 5.2. Porcentajes de áreas para las señales de los espectros de RMN obtenidas a partir de las deconvoluciones de las señales para los materiales tipo SBA-15.

Material	% Área de Q ²	% Área de Q ³	% Área de Q ⁴
S15	5.29	29.72	64.99
S15H	2.87	35.28	61.85

No obstante, a pesar de que las proporciones en área para las señales Q entre estos materiales no son realmente tan distintas unas de otras, son consistentes con los estudios de caracterización previamente realizados; por si fuera poco, nos sugieren que la disminución de grupos Q² para el sólido S15H con respecto a su precursor S15 no solo pone de manifiesto la ruptura de los grupos *siloxano* como lo elucidado en los espectros Raman, sino que además aquí se evidencia también la ruptura de grupos *silanol geninales*, para generar así matrices ricas en grupos *silanol aislados*. Esto además está íntimamente relacionado con el hecho de que el tratamiento de hidroxilación al generar ruptura de grupos siloxano también ocasiona una matriz menos condensada que el material precursor S15, esto se puede verificar en la Tabla 5.2 comparando la población de grupos Q⁴ para ambos sólidos.

5.1.7 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Ambos materiales presentan la misma tendencia en pérdida de peso conforme evoluciona el análisis a mayores temperaturas, tal como se muestra en la Figura 5.10. Pese a ello, la muestra S15H presenta una mayor disminución de peso con respecto al material S15. En principio la pérdida de peso mostrada al redor de 150 °C se atribuye a desalajo de agua fisisorbida, enseguida ocurre una ligera pendiente decreciente conforme incrementa la temperatura, este fenómeno es asociado al proceso de deshidroxilación o condensación de grupos Si-OH de la matriz de SiO₂ pasando los 300 °C. No obstante, se requieren temperaturas superiores a los 400 °C para obtener grupos *siloxano* estables tal como lo reportado por (Zhuravlev 2000).

Estos análisis solamente comprenden hasta los 550 °C por lo que no es posible estudiar los fenómenos asociados a la deshidratación de agua molecular adsorbida en los microporos, debido a que generalmente el agua molecular es de dimensiones semejantes a los ultramicroporos y en consecuencia se requiere de altas temperaturas para desalojarla de estas cavidades. Sin embargo, recordemos que el tratamiento de hidroxilación alcalina genera predominantemente vulnerabilidad para los poros más pequeños principalmente generando la lixiviación de estos, o en su defecto la formación de cavidades más grandes para poros de mayores dimensiones, como ya se ha mostrado para las distribuciones de tamaños de poros reportados en el Capítulo 4.

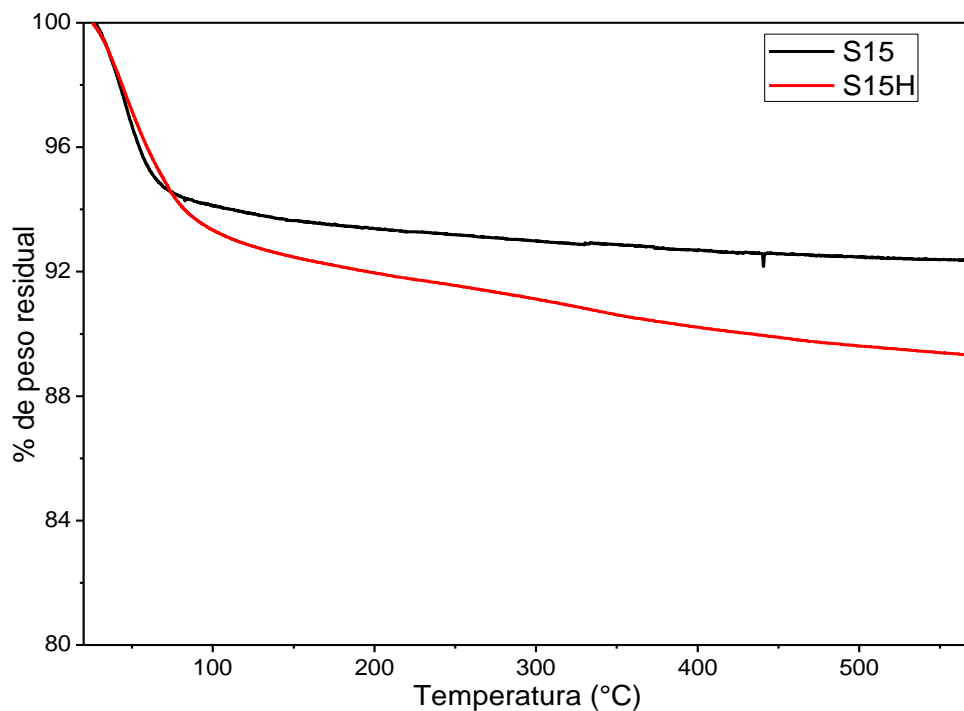


Figura 5.10. Análisis termogravimétricos en atmósfera de N_2 para la muestra precursora S15 y el sólido sometido al tratamiento de hidroxilación con NaOH 0.025 M a 40 °C, S15H.

La evolución del termograma reportado en la Figura 5.10 muestra una pérdida de peso global del 8 % para el material S15 con respecto a una pérdida en peso del 11 % para el sólido S15H lo cual refleja que esta última muestra se encontraba más hidratada que el sólido precursor. Esto en principio es un reflejo de que el tratamiento de hidroxilación genera la ruptura de grupos *siloxano* creando una mayor abundancia de grupos *silanol* los cuales fácilmente se hidratan de manera directamente proporcional y al mismo tiempo, al incrementar la temperatura, se deshidratan nuevamente, promoviendo así la condensación, ya que como sabemos que el proceso de hidratación y condensación de sílice es reversible (Zhuravlev 2000). Hasta aquí se ha mostrado coherentemente la eficiencia del tratamiento alcalino para generar grupos *silanol* más abundantes en comparación con el material precursor que no fue sometido a este proceso, por lo tanto, en seguida fue importante monitorear la captura de CO_2 de estos materiales.

5.1.8 Entalpías isostéricas de adsorción de CO_2 para los materiales S15 y S15H

En principio para obtener los perfiles de entalpías de adsorción para los sólidos S15 y S15H en distintas coberturas de CO_2 , tal como se muestra en la Figura 5.12, se realizaron los siguientes cálculos para poder graficar cada punto de esta grafica se eligió

monitorear la capacidad de captura de CO₂ a cinco diferentes temperaturas (273 K, 298 K, 313 K y 318 K) para cada material, después se determinó la región de volumen límite inferior y superior que comprende a las 5 isothermas (ver Figura 5.11). A continuación, se realizaron cortes dentro de esta región para obtener una gráfica del ln P en función de 1/T. Esto bajo el principio de que para un sistema en equilibrio es posible determinar la entalpia de adsorción según la pendiente de esta grafica mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron (Ecuación 1). Es decir, cada punto de la Figura 5.12 corresponde a la pendiente multiplicada por la constante de los gases (R) de un corte a una determinada cobertura de CO₂ adsorbido para la colección de isothermas para cada material de estudio.

$$\frac{d \ln P}{1/T} = -\frac{\Delta H}{R} \quad \text{Ecuación 1}$$

Los procesos de adsorción son estrictamente exotérmicos, de tal forma que la cantidad adsorbida en equilibrio decrece al incrementa la temperatura de acuerdo al principio de Le Chatelier, tal como lo expuso (Brunauer 1943). Por lo tanto, a bajas temperaturas es posible observar una mayor cantidad de captura de los gases involucrados en este estudio tal como se describe en la Figura 5.11. Además, también se puede apreciar que las isothermas reportadas en la Figura 5.11b parecen mostrar a bajas presiones una curvatura siendo más evidente a menores temperaturas, hecho que no se manifestó para la colección de isothermas correspondientes al sólido precursor 5.11a, las cuales poseen tendencias lineales bien definidas. La presencia de esta curvatura para las isothermas 5.11b del material S15H se atribuye a interacciones más fuertes adsorbato-adsorbente en comparación al sólido S15, fenómeno que se manifiesta más claramente en la Figura 5.12 donde se muestran los perfiles de entalpias isostéricas de adsorción de CO₂ para estos materiales S15 y S15H.

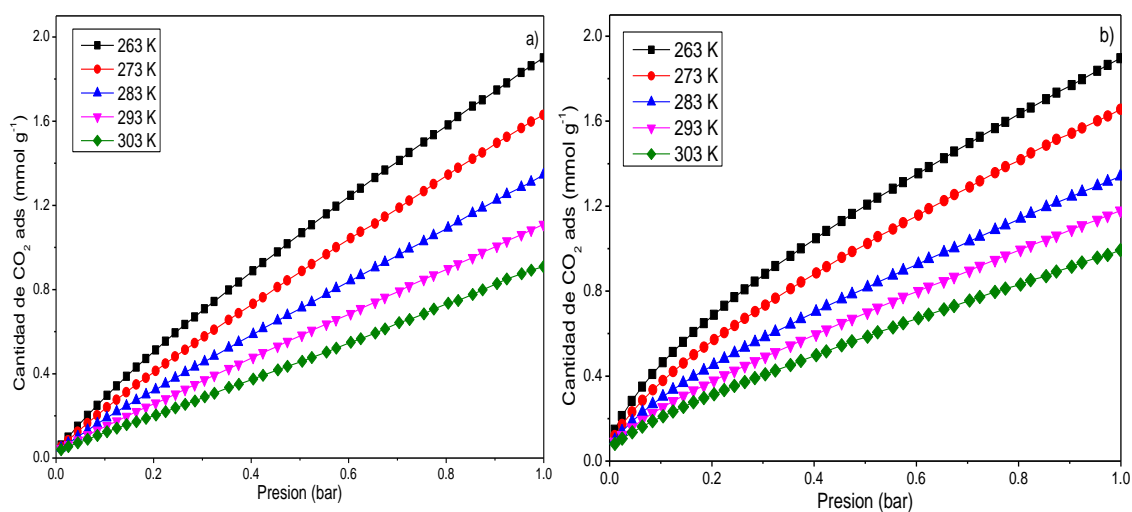


Figura 5.11. Isothermas de adsorción de CO₂ de 263 a 303 K para los materiales: a) SBA-15 precursor etiquetado como S15 y b) SBA-15 hidroxilado con NaOH 0.025 M a 40 °C, S15H.

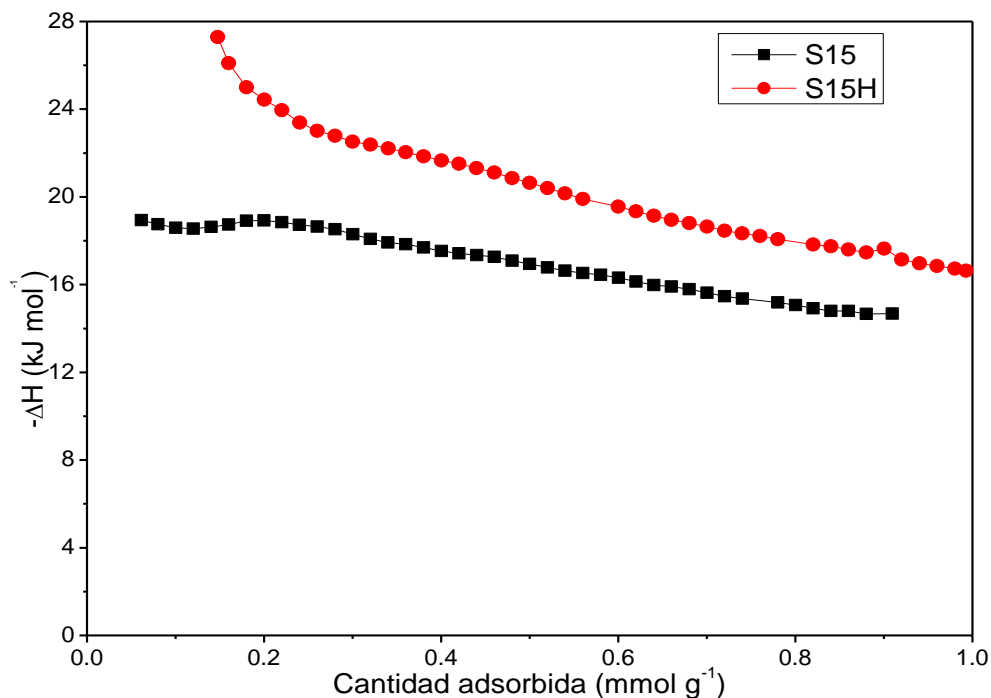


Figura 5.12. Perfiles de entalpías isotéricas de adsorción de CO₂ para el sólido precursor S15 y el sólido hidroxilado con NaOH 0.025 M a 40 °C, S15H.

En virtud de que los resultados para la captura de CO₂ del material S15H son energéticamente más afín a adsorber este gas en comparación a su sólido precursor S15, como se indica en Figuras 5.11 y en la Figura 5.12, en las que se evidencia que el sólido S15H presenta fenómenos de heterogeneidad energética donde a bajas presiones dominan las fuerzas adsorbato-adsorbente, a mayores coberturas las fuerzas débiles adsorbato-adsorbente, en contraste para el sólido precursor S15 prácticamente predominan las interacciones débiles entre este adsorbente y el CO₂. Por lo tanto, es oportuno mencionar que el soporte S15H es idóneo para ser modificado por especies químicas de carácter polar de manera más eficiente que el sólido modelo S15. Estos experimentos se abordarán en el siguiente capítulo, por el momento, el efecto de carácter químico que ocasiona el tratamiento de hidroxilación a las matrices de SiO₂ también se extrapoló para algunas pruebas experimentales para el sólido modelo KIT-6 como a continuación se muestra.

5.2 Sólido KIT-6 y los tratamientos de hidroxilación alcalina estandarizado

En esta sección se muestran algunas de las caracterizaciones para los sólidos KIT-6 y su respectivo sólido resultantes del tratamiento de hidroxilación con NaOH 0.025 M a 40 °C (K6H), el cual demostró, ser el vehículo más adecuado para conservar las propiedades morfológicas y generar una mayor población de grupos Si-OH

superficiales en comparación a su precursor que no fue sometido a este tratamiento. Esto se realiza con la finalidad de respaldar o destacar las semejanzas y diferencias que existen en comparación a los resultados previos para los materiales tipo SBA-15 abordados con mayor detalle recientemente.

5.2.1 Espectroscopia de infrarrojo medio para los sólidos tipo KIT-6, (FTIR)

Como se puede corroborar en el espectro FTIR, en 457 cm^{-1} se identifica una señal pronunciada asignada a los modos de vibración asimétricos de balanceo de los sitios *siloxano* (ν_{as} Si-O-Si) los cuales se ilustradas en el Esquema 5.1e y 5.1f. La intensidad de esta señal es directamente relacionada con el grado de porosidad y deformación de enlaces *siloxano* (Innocenzi 2003), esta deformación implica enlaces Si-O-Si extensos. Es seguida se reportan las señales ν_{sim} Si-O-Si alrededor de $836\text{-}752\text{ cm}^{-1}$ ejemplificadas en el Esquema 5.1a y 5.1b.

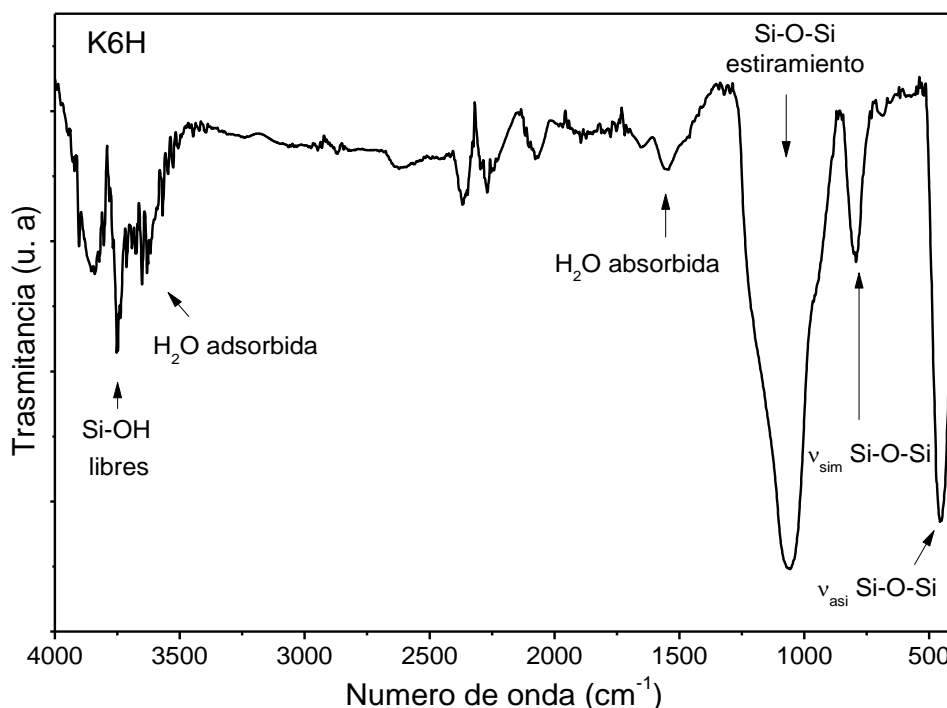


Figura 5.13. Espectro de infrarrojo medio con transformada de Fourier para el sólido KIT-6 lote 3 hidroxilado con NaOH 0.025 M a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3K6H. Estos espectros se realizaron usando el aditamento de ATR por sus siglas en inglés *Attenuated Total Reflectance*.

Alrededor de $1255\text{ a }889\text{ cm}^{-1}$ se observa sin ninguna dificultad la banda atribuida a vibraciones de extensión antisimétricas de los grupos *siloxano* ilustrada en el Esquemas 5.1c y 5.1d, No obstante, dentro de esta región se observa la señal de vibraciones de extensión de los grupos Si-OH en 965 cm^{-1} , por lo cual el traslape de estas señales

posiblemente se debe a una mayor perturbación de los modos de vibración de extensión asimétrica de los grupos *siloxano* en presencia de los modos vibracionales de extensión para los grupos Si-OH.

La otra región importante en este espectro FTIR (Figura 5.13) se identifica para las señales de H₂O absorbida alrededor de 1600 cm⁻¹ y H₂O adsorbida en la región de 3600-2980 cm⁻¹. Como ya se mencionó para los espectros FTIR de los sólidos tipo SBA-15 (Figura 5.1), los grupos Si-OH superficiales (3740 cm⁻¹) están estrechamente relacionados con las bandas de vibración de H₂O. (Aguilar *et al.* 2000) atribuyen las señales en la región entre 3000-3800 cm⁻¹ a vibraciones de grupos *hidroxil* de distinta naturaleza provenientes de agua adsorbida o grupos Si-OH superficiales de distinta naturaleza donde, por ejemplo, si los espectros se realizaran para los materiales secos y en condiciones de ausencia de humedad se podría apreciar a los grupos vecinales o geminales alrededor de 3660 cm⁻¹.

En el espectro 5.13 se muestra una señal en 3650 cm⁻¹, posiblemente atribuida a grupos geminales, sin embargo, también se aprecia una señal aguda en la región de 3900 a 3810 cm⁻¹ la cual posiblemente se deba también a agua adsorbida. Esencialmente se corrobora aquí también que la pronunciada banda de grupos Si-OH superficiales está estrechamente relacionada con un incremento de la polaridad generando perturbación sobre los modos vibracionales de los grupos *siloxano* y una prominente banda de H₂O adsorbida, lo cual es una evidencia de la presencia de grupos Si-OH abundantes de distinta naturaleza.

5.2.2 Temperatura programada de desorción de NH₃ sobre KIT-6, (TPD-NH₃)

A continuación, se muestran los experimentos de TPD-NH₃ de los materiales SBA-15 y KIT-6 precursores y sus respectivas hidroxilaciones con NaOH 0.025 M a 40 °C y adicionalmente se reporta la hidroxilación de SBA-15 con LiOH·H₂O 0.05 M, previamente etiquetada como 2S15P5 (ver Figura 5.14).

Estos experimentos de TPD-NH₃, mostrados en la Figura 5.14, ponen de manifiesto el beneficio de someter a los materiales precursores al tratamiento de hidroxilación alcalina pese a que este, genera cambios en las propiedades texturales de las matrices precursoras. Donde, el sólido que presenta la población de sitios ácidos más fuerte y abundante es el sólido S15H, en seguida el espécimen K6H y finalmente el material 2S15P5.

Estos resultados demuestran que hidroxilar con la solución de LiOH·H₂O 0.05 M no se asegura una mayor población de sitios superficiales activos. Por si fuera poco, si generan

una mayor lixiviación de las matrices de SiO_2 en comparación con los tratamientos de hidroxilación con NaOH , tal cómo se mostró a detalle en el capítulo 4.

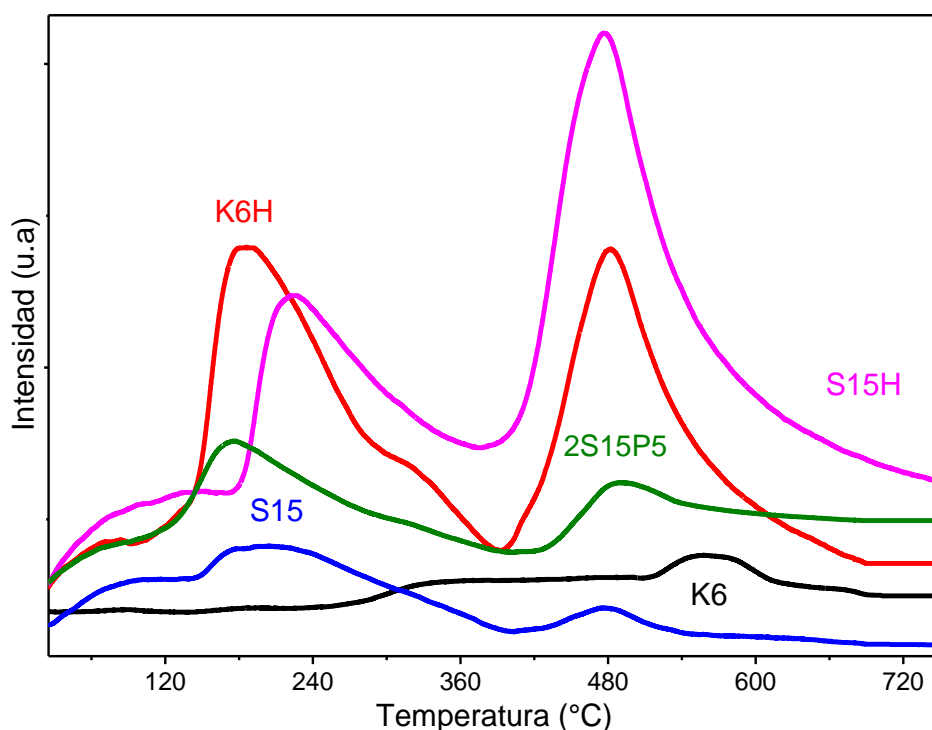


Figura 5.14. Determinación cualitativa de sitios ácidos totales para los sólidos precursores S15, K6 y sus tratamientos de hidroxilación alcalina a: 0.025 M de NaOH a 40°C S15H, K6H, así como la hidroxilación con LiOH 0.05 M para el sólido 2S15P5. Estos experimentos se realizaron mediante la técnica experimental de temperatura programada de desorción de NH_3 (TPD- NH_3).

Finalmente realizar los tratamientos de hidroxilación alcalina con soluciones de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ no es adecuado para conservar el arreglo poroso 2S15P5 por efecto de la desilización, como ya se demostró en el capítulo anterior, pero además ahora se evidencia que tampoco proporciona una destacada población de grupos Si-OH , en comparación al material precursor, S15. Esto debido probablemente a las propiedades descritas a detalle en el Capítulo 4, donde las soluciones de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ son bases más débiles que las soluciones de NaOH , por lo cual no se disocian con facilidad de tal forma que, parece ser que las especies nucleofílicas del tipo $\text{Li}^+\cdots\text{AD}\cdots\text{OH}^-$ resultan ser más agresivas que los hidroxilos resultantes de la disociación de NaOH , generando una destrucción de los enlaces *siloxanos* para los sólidos sumergidos en esta solución de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 0.05 M que por si fuera poco, además genera la disolución de sílice en el medio acuoso.

5.2.3 Espectros FTIR para la desorción de piridina sobre KIT-6, (FTIR-Py)

Para este par de experimentos de FTIR-Py sobre los sólidos K6 y K6H, Figura 5.15 y 5.17 se reporta, de igual forma que para los espectros de Py adsorbida en los materiales S15 y S15H mostrados en las Figuras 5.5 y 5.6 la misma tendencia. Esto era de esperarse, puesto que se trata también de una matriz de SiO_2 en la cual predominan las uniones de carácter covalente entre los grupos *siloxano* que conforman la matriz y las interacciones de los grupos *silanol* superficiales (Esquema 5.7). Lo anterior implica esencialmente el dominio de las interacciones de carácter débil entre la Py y las matrices mesoporosas ordenadas tipo KIT-6 mediante los grupos silanol (*HPy*), esto sin efectuarse la protonación total de la Py que se asume a partir de las señales observadas en 1597 cm^{-1} y 1446 cm^{-1} para los modos vibracionales ν_{8a} y ν_{19b} , respectivamente. Esto implica, además, la presencia de sitios ácidos de Lewis (*LPy*), ver el Esquema 5.5.

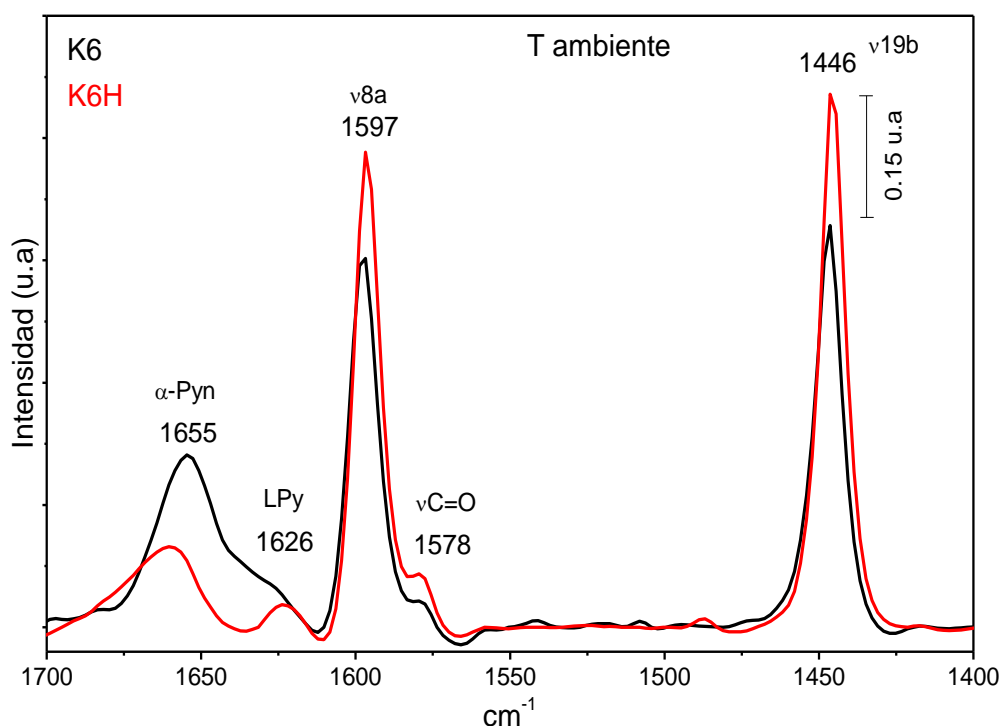


Figura 5.15. Espectros infrarrojos de piridina (Py) a temperatura ambiente en vacío sobre los sólidos KIT-6 precursor (K6) y KIT-6 hidroxilado (K6H).

No obstante, cabe destacar que una de las diferencias entre los espectros de Py sobre las pastillas de los materiales tipo SBA-15 y KIT-6 son las intensidades de las señales *HPy*, las cuales no parecen presentar una tendencia general, ya que el sólido K6H reporta una mayor intensidad para la señal de sitios *LPy* en comparación al sólido K6. Lo anterior pese a que el peso de la pastilla para este último material es mayor, y sucede

exactamente lo contrario con relación a las intensidades de las señales LPy entre S15 y S15H como se puede apreciar en la Tabla 5.3 para los sitios LPy en función de la temperatura y en presencia de vacío para estas matrices.

Tabla 5.3. Reporte a 1446 cm^{-1} de la acidez de Lewis cuantificados en $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{cat}}$ para los sólidos SBA-15, KIT-6 y sus respectivas hidroxilaciones alcalinas con NaOH 0.025 M a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

sólidos	K6	K6H	S15	S15H
Peso _{pastilla} (mg)	16.3	11.0	6.7	10.9
25 °C	327.0	485.0	753.0	342.0
50 °C	260.0	385.0	353.0	120.0
100 °C	49.0	73.0	28.0	6.0

En la gráfica de barras del porcentaje de sitios LPy residuales en función de la temperatura se muestra en general que los materiales tipo SBA-15 fueron más susceptibles a la pérdida de sitios LPy que los materiales tipo KIT-6 (Figura 5.16). Pese a que el material K6H posee una intensidad mayor de sitios LPy en un 32.6 % en comparación con el sólido K6, ambos materiales presentan la misma cantidad de sitios LPy residuales en función del incremento de temperatura. El material S15 posee una señal de sitios LPy reportada en 1446 cm^{-1} en un 54.6 % más intensa y relativamente más estable ante el incremento de temperatura que su análogo S15H.

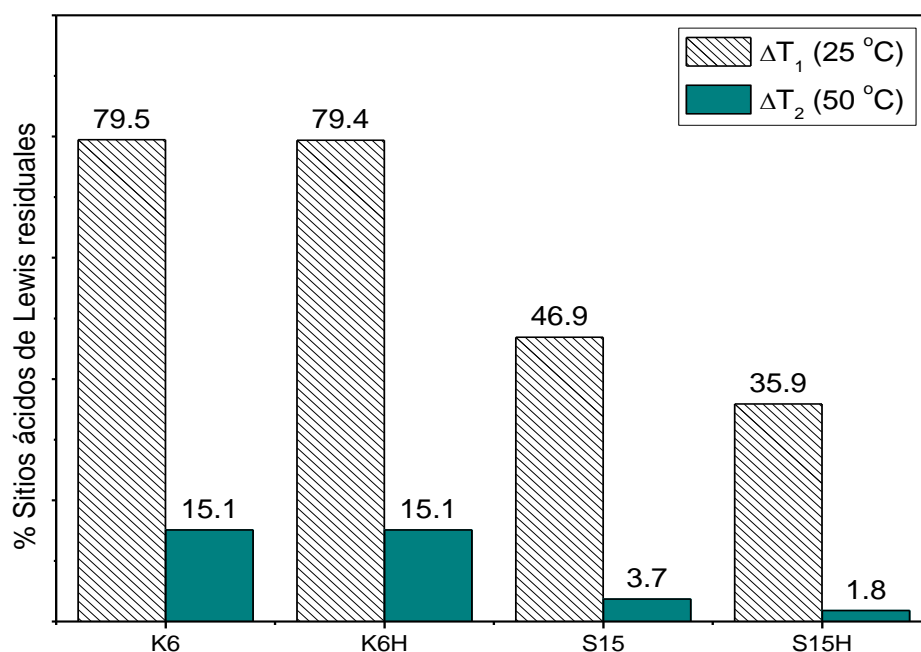


Figura 5.16. Barras de porcentaje residual de sitios ácidos de Lewis para los sólidos SBA-15, KIT-6 y sus respectivas hidroxilaciones con NaOH 0.025 M a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ en función de los cambios de temperatura de la desorción de Piridina ΔT_1 (50-25) °C, ΔT_2 (100-50) °C.

De cualquier forma, estos cálculos son una aproximación realizada mediante los parámetros del coeficiente de extinción molar reportado por (Emeis 1993) los cuales poseen un margen de error de alrededor del 15 %. Por si fuera poco, el peso de las pastillas es del orden de los miligramos y por lo tanto, existe una incertidumbre significativa asignada al peso de las pastillas a estas escalas. Entonces, estos resultados son el reflejo de una tendencia donde al parecer existe una diferencia en la abundancia de grupos SiOH superficiales debido a las condiciones de síntesis de los materiales precursores S15 y K6, ya que la temperatura de calcinación también es responsable de la abundancia de grupos SiOH, sin embargo, es un parámetro establecido para ambas síntesis.

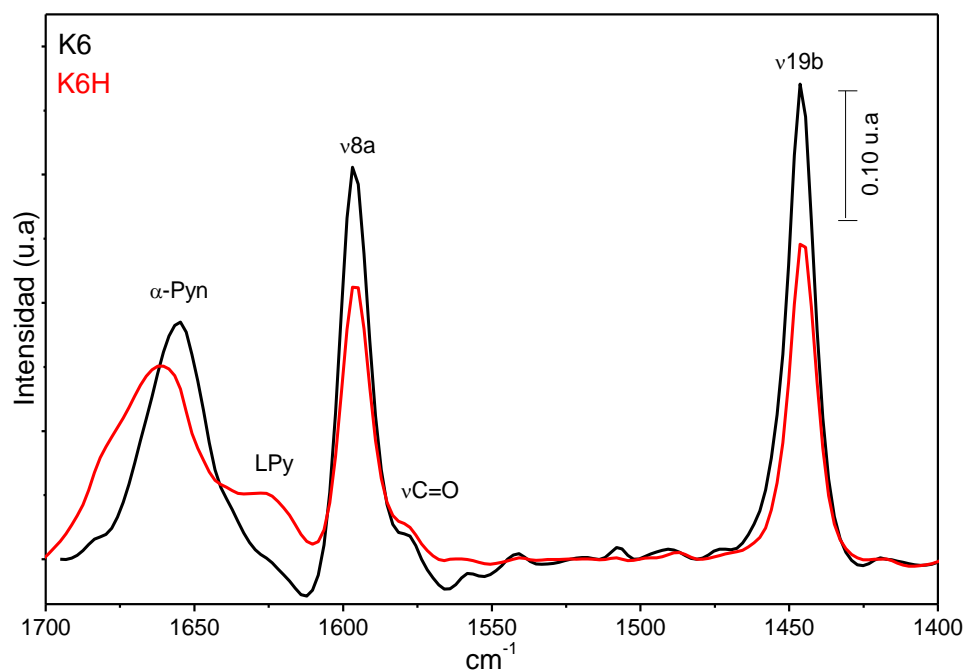


Figura 5.17. Espectros infrarrojos de piridina (Py) sobre los sólidos KIT-6 precursor (K6) y KIT-6 hidroxilado (K6H) en vacío a 50 °C.

Por el contrario, si existe una clara evidencia de que el tratamiento de hidroxilación alcalina genera sobre ambos sólidos, SBA-15 y KIT-6 sitios LPy fuertes reportados en 1626 cm^{-1} (Zaki *et al.* 2001) los cuales son más evidentes para espectros infrarrojos de Py sobre estos materiales a 50 °C en comparación a sus materiales precursores (Figuras 5.5 y 5.17).

En los anteriores espectros también se observa una banda en el intervalo de $1680\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ menos pronunciada para los materiales hidroxilados, S15H y K6H en comparación a los precursores S15 y K6. Dicha banda corresponde a la formación de las especies α -piridona (α -Pyn) debido a la formación de enlaces $\nu\text{C}=\text{O}$ con piridina. Estos mismos autores reportaron que la formación de las especies α -Pyn es consecuencia del ataque

nucleofílico sobre los sitios LPy más débiles observados en 1446 cm^{-1} y mediante los grupos Si-OH laterales y remanentes que no reaccionaron con Py, dando lugar a un carácter acido-base de Lewis. Sin embargo, la intensidad de la banda α -Pyn reportada a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ para los sólidos S15H y K6H es menos pronunciada en comparación a la de sus precursores S15 y K6 lo que sugiere:

- 1) Los materiales precursores, S15 y K6 en comparación a los sólidos S15H y K6H poseen más sitios Si-OH sin reaccionar ante la presencia de Py, por lo tanto, se comportan como bases apróticas sobre los sitios LPy reportados en 1446 cm^{-1} .
- 2) Que el tratamiento de hidroxilación alcalina genera sitios ácidos de Lewis alrededor de 1626 cm^{-1} más estables a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ en comparación a los materiales precursores, los cuales además no son susceptibles a la oxidación en presencia de grupos laterales y remanentes SiOH superficiales.

5.2.4 Resonancia Magnética Nuclear (RMN), sobre KIT-6

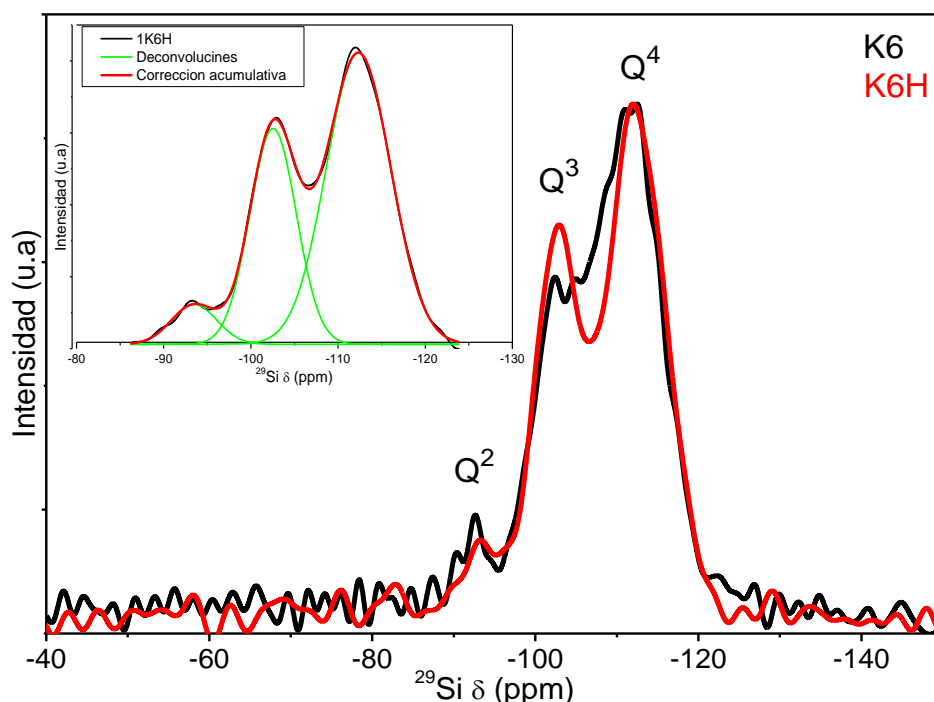


Figura 5.18. Espectros de RMN (HPDEC) de ^{29}Si para los especímenes K6 y K6H.

Las señales típicas de una matriz de SiO_2 Q^4 , Q^3 , y Q^2 en -112 , -102 y -92 ppm mostradas en la Figura 5.18 y representadas en el Esquema 5.8, son correspondientes a grupos *siloxano* Q^4 y *silanol libres* Q^3 y Q^2 los cuales pertenecen a grupos *silanol* vecinales y *silanoles geminales* (Nassa *et al.* 2002) indistintamente detectados a -92

ppm, así como se comentó para los espectros de RMN de los materiales tipo SBA-15 abordados previamente en la Figura 5.9. Los espectros de RMN en la Figura 5.18 son consistentes de igual forma con los estudios de RMN para los materiales tipo SBA-15, donde nuevamente aquí se corrobora para el sólido hidroxilado con una clara señal intensa y mejor definida para los grupos Si-OH libres localizada en -102 ppm para las señales Q³, en comparación al material precursor, K6.

En la Tabla 5.4 se reportan las proporciones en área para grupos Q, evidenciando que el tratamiento de hidroxilación si posee un porcentaje de alrededor del 5.6 % más destacado para los grupos Si-OH libres a costa de generar una matriz ligeramente menos condensada. También es consistente en el hecho de que estos resultados respaldan de manera general para los materiales hidroxilados S15H y K6H el hecho de que el tratamiento de hidroxilación disminuye en las matrices de SiO₂ la pequeña población de grupos *silanol* geminales y vecinales Q².

Tabla 5.4. Porcentajes de áreas para las señales de los espectros de RMN obtenidas a partir de las deconvoluciones de las señales para los materiales tipo KIT-6.

Materiales	% Área Q ²	% Área Q ³	% Área Q ⁴
K6	3.54	30.11	66.35
K6H	2.91	35.72	61.36

Por lo tanto, el tratamiento de hidroxilación con NaOH 0.025 M a 40 °C promueve el incremento de la presencia de grupos SiOH superficiales, mayoritariamente atribuidos a los grupos Si-OH libres; pese a que este incremento es pequeño, es suficiente para provocar cambios en el ambiente químico con respecto a su precursor como ya se ha ido mostrando a lo largo de todas las caracterizaciones hechas en este trabajo, hasta ahora.

5.2.5 Entalpias isostéricas de adsorción de CO₂ sobre KIT-6, (-ΔH_{ad})

Se realizaron los perfiles de entalpias isostéricas de adsorción de CO₂ para las matrices de estudio tipo SBA-15 y KIT-6. Esto se llevó acabo de manera independiente para cada uno de estos materiales a partir de una colección de cinco isothermas obtenidas en el intervalo de -10 °C a 30 °C empleando la ecuación de Clausius-Clapeyron mostrada en la Ecuación 1 y descrito a detalle en la sección 5.1.8 para los perfiles de entalpia isostérica de adsorción de los materiales SBA-15. Estas funciones se presentan en una misma grafica para evidenciar las diferencias, tal como se aprecia en la Figura 5.19, donde se observa que el tratamiento de hidroxilación favorece interacciones más fuertes entre las matrices porosas S15H y K6H y el CO₂, esto se manifiesta porque los perfiles de adsorción son más elevados que los obtenidos por sus respectivos materiales precursores S15 y K6, comportamiento que se atribuye al incremento de sitios *silanol* de los materiales hidroxilados quienes presentan efectos sinérgicos de adsorción más favorables en comparación a los materiales precursores.

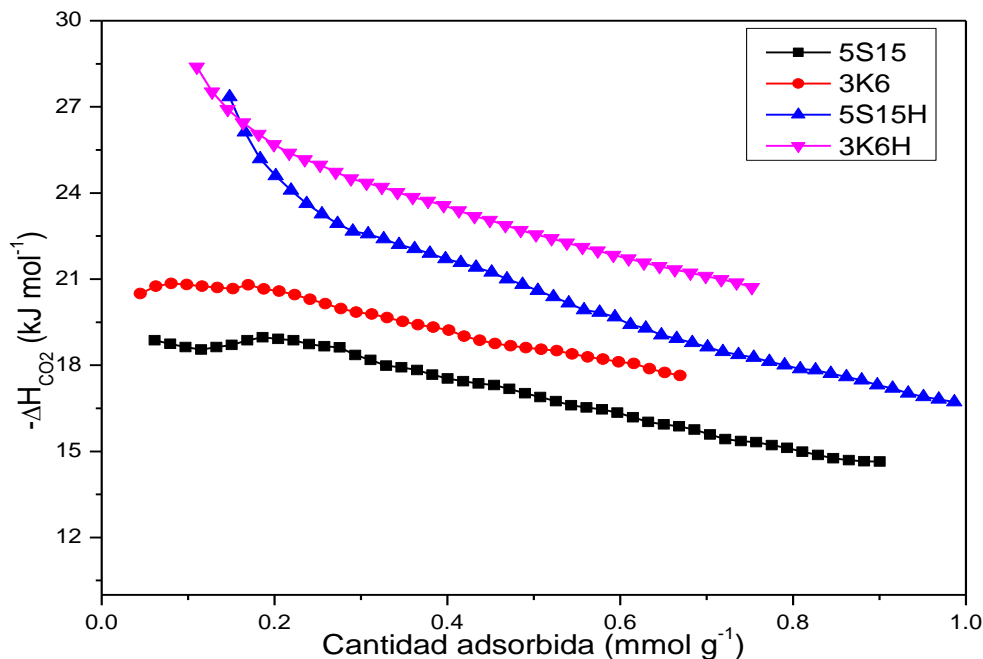


Figura 5.19. Perfiles de entalpía isostérica de adsorción para las matrices: SBA-15 (S15), KIT-6 (K6), sus respectivas hidroxilaciones con NaOH 0.025 M a 40 °C, S15H y K6H.

En resumen, el incremento de los perfiles de entalpía isostérica de adsorción de los materiales hidroxilados se atribuye al incremento de la polaridad por una mayor población de sitios SiOH libres sobre las matrices expuestas al tratamiento alcalino, como se ha mostrado en los estudios de RMN. No obstante, para los soportes de SiO₂ el orden de afinidad energética decreciente hacia el CO₂ es: 3K6H > 5S15H > 3K6 > 5S15.

Observaciones finales del Capítulo V

La tendencia en los perfiles de entalpías isostéricas de adsorción de CO₂ para los sólidos tipo SBA-15 y KIT-6 son congruentes con los resultados de:

- 1) TPD-NH₃ para los sitios ácidos débiles y globales alrededor de 200 °C (Figura 5.14). El material K6H presenta en esta región una señal más pronunciada que para el material S15H pese a que el espécimen S15H presenta una acidez total más fuerte alrededor de 400 °C que su matriz análoga K6H.
- 2) FTIR-Py para los sitios LPy residuales en función de la temperatura (Figura 5.16). Estos resultados evidencian que los sitios ácidos responsables de la captura de CO₂ sobre los sólidos soportes sin funcionalizar, son los sitios ácidos débiles.

Aunada a esto, se mostró en los espectros de FTIR-Py que los tratamientos de hidroxilación alcalina generan sitios LPy de distinta fuerza; débiles en 1446 cm^{-1} y relativamente fuertes en la región de 1626 cm^{-1} , ver por ejemplo la Figura 5.17, lo cual

nos permite sugerir, en apoyo de los estudios de FTIR-Py, que el tratamiento de hidroxilación promueve un incremento de la polaridad entre los enlaces de Si-OH como consecuencia, el silicio posee una deficiencia de carga mejorando la habilidad de estos para que se comporten como ácidos de Lewis de distinta naturaleza, lo que por definición implica que el CO₂ es capaz de coordinar con la matriz de SiO₂, cuyas interacciones también son perturbadas por estos grupos hidroxilos que como también se ha mostrado, solamente son capaces de generar interacciones débiles ante la presencia de un grupo nucleofílico.

Como se ha mostrado, el tratamiento de hidroxilación no genera deterioro en el ordenamiento estructural, como lo sugieren las técnicas de TPD-NH₃, FTIR, NIR, Raman y RMN.

Este tratamiento confiere a la matriz precursora un carácter más ácido debido a la presencia de una mayor cantidad de grupos Si-OH generando así una matriz más polar que además es altamente hidratada en condiciones ambientales. No obstante, los estudios de RMN mostrados recientemente indican que hidroxilar por el método descrito anteriormente genera una matriz menos condensada a costa de generar rompimiento de enlaces *siloxano* para crear grupos *silanol*, por lo tanto, también se obtiene una matriz más amorfa como se reporta para los espectros Raman. Lo cual, además, este tratamiento de hidroxilación mejora la coordinación de las matrices SiO₂ con el CO₂ confiriendo, por lo tanto, un mayor potencial para anclar moléculas de carácter polar para diversos fines.

CAPITULO VI: Modificaciones superficiales sobre algunos sólidos mesoporosos para capturar CO₂

Hasta ahora se han mostrado las diferencias texturales y de carácter químico ocasionadas sobre los sólidos precursores tipo SBA-15 y KIT-6 debido al tratamiento de hidroxilación, además esta cuestión experimental se exploró para el Xerogel de SiO₂ con la finalidad de analizar los fenómenos de adsorción sobre sólidos sin estructura porosa definida. Las contribuciones inmediatas de estos tratamientos de hidroxilación alcalina, en comparación a los sólidos previos que no fueron sometidos a estas pruebas, consisten en:

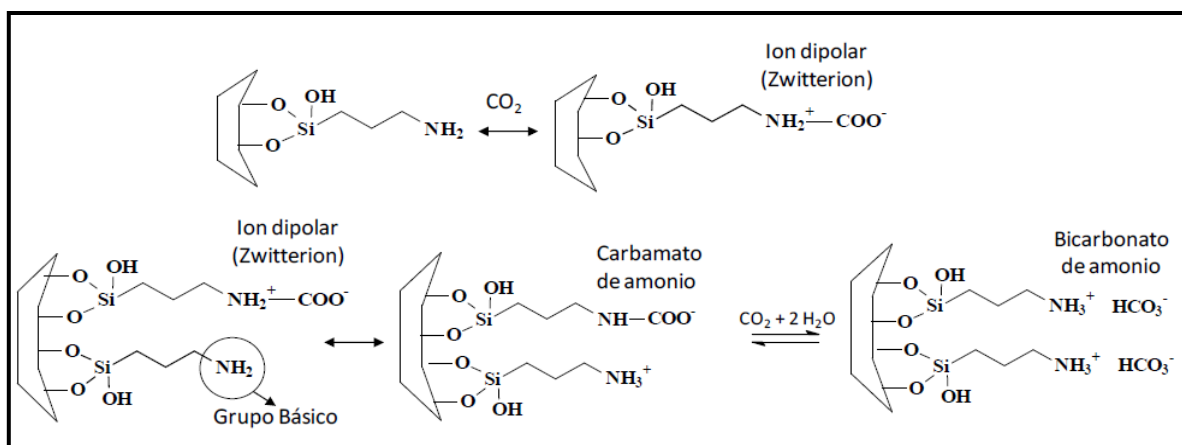
- i) Generar superficies con dimensiones de poros mayores, contrarrestando significativamente la población de los microporos.
- ii) Crear superficies energéticamente más heterogéneas, las cuales presentan perfiles de entalpías isostéricas de adsorción mayores.

No obstante, las matrices de SiO₂ no presentan una destacada afinidad hacia la captura de CO₂, por lo cual se recurre a realizar la modificación superficial de estos sustratos con aminas para generar en estos soportes un carácter básico con las aminas actuando como nucleófilos ante la presencia de CO₂ que posee un carácter ácido de Lewis. Por ejemplo, el mecanismo de reacción de CO₂ en medio acuoso o por inmovilización de una amina primaria puede ocurrir mediante dos pasos (Vilarrasa-García *et al.* 2014), ver Esquema 6.1.

- 1) Proceso de adición nucleófila 1 mol de R-NH₂ al carbón de un mol de CO₂ formando un mol de amonio-carbamato zwitterión intermediario.
- 2) Un mol de un grupo amina libre produce un mol de ion par amonio-carbamato. Alternativamente un mol de CO₂ puede reaccionar con otro mol de R-NH₂ para formar un enlace *zwitterión* seguido de un ácido carbámico (HN-COOH) el cual es estabilizado como dímero o por puentes de hidrogeno con sus grupos amino vecinos. Finalmente, en presencia de agua se forman las especies bicarbonato de amonio.

La primera inquietud consistió en sondear la captura de CO₂ de los materiales precursor e hidroxilados y modificados superficialmente con 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES), esta funcionalización se ha documentado extensamente sobre diversos materiales mesoporosos. Por ejemplo; anclar diversas especies activas y conferir a estos sólidos propiedades fotoluminiscente ya que la encapsulación covalentemente de tales moléculas dentro de las cavidades porosas les otorga una mejor estabilidad química que en solución (Serratos *et al.* 2013). Así mismo, también se emplean tales sustratos como

vehículos de liberación de fármacos, donde la especie amina ancladas a los mesoporos, poseen fuertes interacciones electrostáticas con el ácido carboxílico de ibuprofeno, como reporta (Vallet-Regí 2006), por si fuera poco también se ha abordado encapsular al CO_2 dentro de las cavidades de sus poros.



Esquema 6.1. Mecanismo de reacción entre mesoporos funcionalizados con una amina primaria ante la presencia de CO_2 y H_2O (Sanz *et al.* 2013).

El punto medular de este trabajo sugiere que elevar la cantidad de grupos Si-OH libres en los materiales mesoporosos a través del tratamiento de hidroxilación alcalina permite incrementar la cantidad de especies de interés mediante la modificación superficial en estudio. Esto permitirá poseer matrices más afines a modificaciones superficiales para diversas aplicaciones de interés, y la coordinación de CO_2 es una prueba sonda que puede respaldar la aportación del proceso de hidroxilación alcalina propuesto el cual puede ser extrapolado a diversas aplicaciones, siempre y cuando se desee modificar a los sólidos hidroxilados con moléculas con carácter polar.

6.1 Modificaciones superficiales en función del solvente empleado para los sólidos mesoporosos en estudio y su desempeño para capturar CO_2

En particular, en principio se realizó la modificación superficial con APTES para los sólidos precursores, SBA-15, KIT-6 y los xerogeles de SiO_2 . Esto también se llevó a cabo para algunos de los tratamientos de hidroxilación de estos materiales usando etanol como agente de dispersión en la reacción, tal como se describe en detalle en la parte experimental correspondiente. En seguida se obtuvo la isoterma de adsorción de CO_2 a 20°C para cada uno de estos materiales. Finalmente se efectuó un único experimento de funcionalización superficial para el sólido 2S15P4 con APTES usando tolueno como agente dispersante en lugar de etanol, tal como se reporta en la Tabla 6.1.

Como se observa, la reacción hecha usando tolueno como agente de dispersión etiquetada como, 2S15P4A-T resulta ser muy destacada por su elevada capacidad de adsorción de CO₂ a bajas presiones, lo cual nos indica que existe una interacción fuerte entre el adsorbato y el adsorbente. Recordemos, el sólido etiquetado como 2S15P4A-T resulta de la hidroxilación con NaOH a 0.025 M a 40 °C y posteriormente funcionalizado con APTES en tolueno como solvente. Adicionalmente, en la Tabla 6.1 podemos discernir, existe una diferencia radical en la capacidad de captura de CO₂ entre el sólido 2S15P4A-T y su material análogo 2S15P4A, cuya única diferencia radica en que para este último material se empleó etanol como solvente dispersante para la reacción de anclaje. Esto nos confirma que, la naturaleza del solvente es determinante para llevar a cabo un enlace covalente eficiente entre los sólidos mesoporosos y las especies aminas de interés.

Tabla 6.1. Capacidad de adsorción de CO₂ en 0.15 bar y 1 bar a 20 °C de algunos de los sólidos bajo estudio

Etiquetas	Experimentos	V (mmol/g)	
		0.15 bar	1 bar
Materiales	Presión		
2S15	SBA-15 Lot 2	0.16	1.94
2S15P2	NaOH 0.05 M	0.30	1.07
2S15P5	LiOH·H ₂ O 0.05 M	0.21	0.99
2S15P2A	NaOH 0.05 M+APTES	0.29	1.00
2S15P4A	NaOH 0.025 M+40 °C +APTES	0.25	0.86
2S15P4A-T	2S15P4+APTES-Tolueno	1.08	1.61
1K6	KIT-6 Lot 1	0.10	0.42
1K6A	1K6+APTES	0.26	0.71
1K6P2A	NaOH 0.05 M +APTES	0.29	0.68
1K6P3A	NaOH 0.025 M+APTES	0.30	0.77
XR	Xerogel	0.07	0.37
XRP2A	NaOH 0.05 M+APTES	0.18	0.47
XRP3A	NaOH 0.025 M+APTES	0.17	0.46

Estando de acuerdo en que los fenómenos de adsorción más fuertes ocurren predominantemente a bajas presiones, podemos observar en la Tabla 6.1 para los estudios de adsorción de CO₂ a 20 °C y 0.15 bar los siguientes comportamientos:

- 1) La muestra precursora SBA-15 resulta ser más afín para adsorber CO₂ que el sólido KIT-6; pero una vez que estos sólidos son hidroxilados empleando la misma concentración de NaOH, como en los casos de las muestras 2S15P2A y 1K6P2A que curiosamente presentan la misma capacidad de adsorción de CO₂. Sin embargo, el sólido XRP2A revela un 37.9% de menor de cantidad adsorbida, en comparación a los sólidos 2S15P2A y 1K6P2A, lo que corrobora que los

materiales *meso*-estructurados presentan un mayor desempeño hacia la captura de CO₂ con respecto al xerogel de SiO₂ que no presenta un ordenamiento poroso homogéneo, esto incluso a pesar de que estas cantidades adsorbidas de CO₂ no son destacadas.

2) La muestra de SBA-15 hidroxilada con LiOH·H₂O 0.05 M y etiquetada como 2S15P5, presenta el mayor desplazamiento en la distribución de tamaño de poro de todos los experimentos con SBA-15, sin embargo, resulta ser un 30 % menos eficiente para capturar CO₂ a 0.15 bar, que su material análogo hidroxilado con NaOH 0.05 M, 2S15P2. Estos resultados respaldan las evidencias discutidas en los capítulos anteriores, donde se confirmó que hidroxilar con NaOH es más adecuado que hacerlo con LiOH·H₂O y que el tamaño de las cavidades porosas es importante pero la abundancia de sitios de anclaje es determinante.

Es evidente que el simple hecho de hidroxilar a los sólidos precursores se eleva la cantidad de CO₂ adsorbido el cual incluso es comparable con las muestras funcionalizadas con APTES, esto para los casos en que se empleó etanol como solvente. Sin embargo, realizar el anclaje del APTES sobre los sustratos empleando un solvente de baja polaridad, se promueve una destacada eficiencia respecto a la capacidad de adsorción de CO₂, incluso mayor que los valores reportados en algunas referencias.

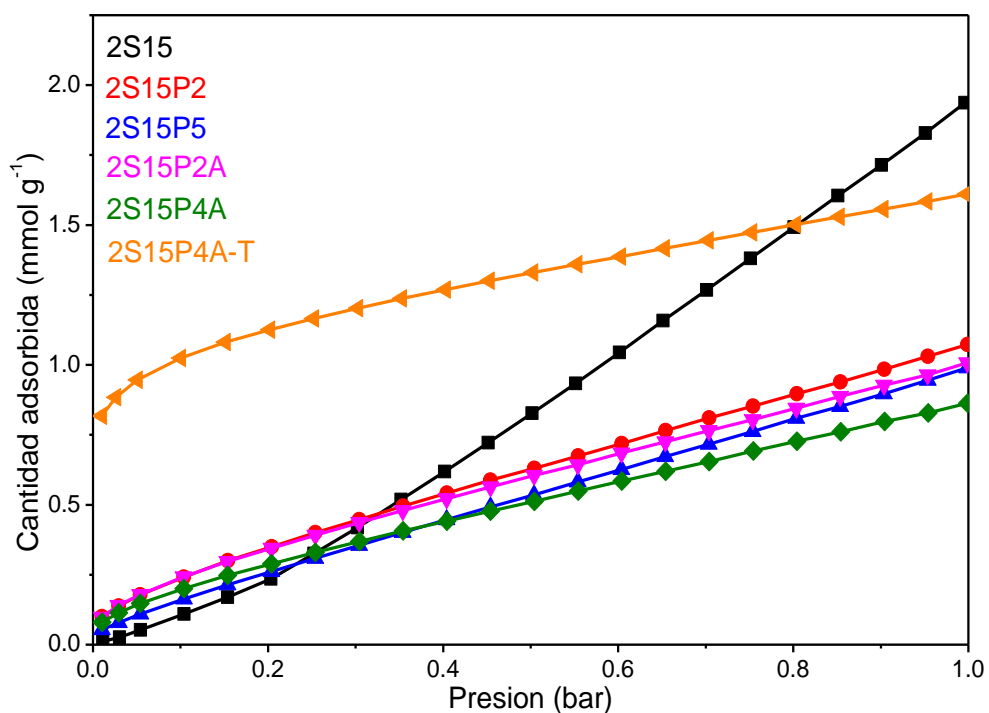


Figura 6.1. Isothermas de adsorción de CO₂ a 20 °C del conjunto de muestras: 2S15 precursora, 2S15 precursora expuesta a algunos de los tratamientos alcalinos explorados, 2S15P2, 2S15P5 y algunos de estos sólidos funcionalizados con APTES; 2S15P2A, 2S15P4A y 2S15P4A-T.

Los resultados de adsorción de CO₂ a 20 °C sobre los sólidos porosos explorados en la Tabla 6.1 se obtuvieron a partir de las isothermas mostradas en las Figuras 6.1, 6.2 y 6.3. La tendencia a bajas presiones para las isothermas 2S15, 1K6 y XR reportadas en las Figuras recientemente mencionadas, son una evidencia infalible de la poca afinidad que existe entre las matrices de SiO₂ y el CO₂. Sin embargo, la diferencia a presión ambiente para el sólido 2S15 en comparación a los especímenes 1K6 y XR se atribuye a una buena formación de multicapas de adsorción de CO₂ interaccionando débilmente sobre los canales cilíndricos en comparación a la matriz porosa con arreglo mesoporoso bicontinuo cúbico en forma de cilindros interpenetrados con simetría *Ia3d* del KIT-6, o incluso para cavidades porosas de diversos tamaños.

Es decir, el ordenamiento poroso desempeña un importante papel dentro de los fenómenos sinérgicos de adsorción de CO₂, como se puede apreciar en las Figuras mencionadas recientemente. De cualquier forma, modificar a las matrices porosas con APTES ante la presencia de etanol no se observa un mejor desempeño hacia la captura de CO₂ para estos materiales al ser comparados con los sólidos hidroxilados.

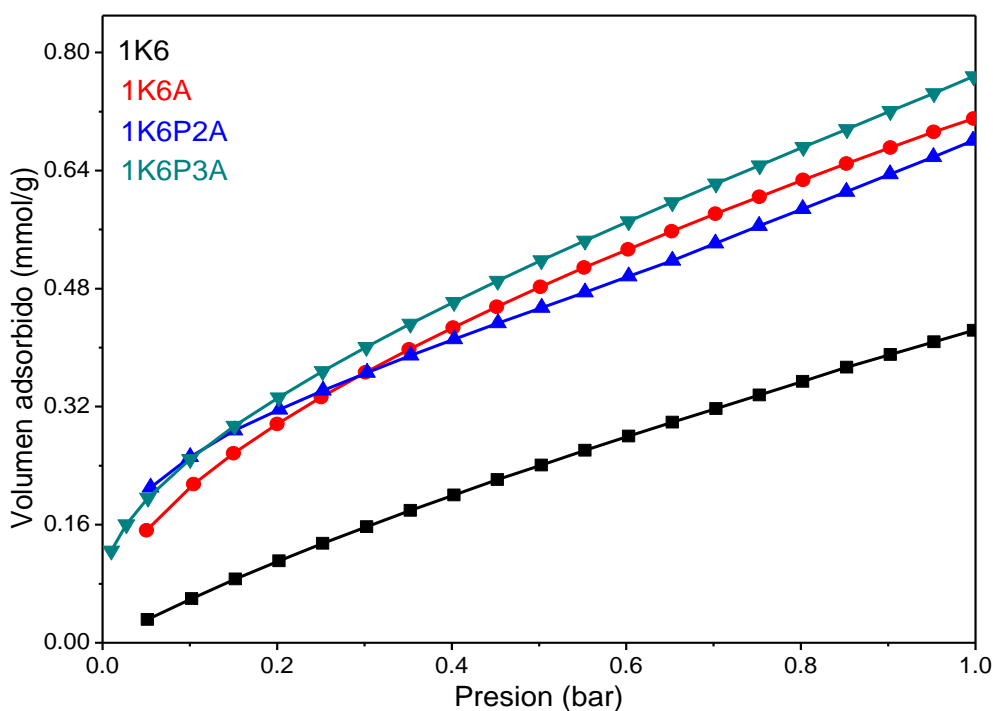


Figura 6.2. Isothermas de adsorción de CO₂ a 20 °C de: 1K6 precursora, 1K6A modificada con APTES y el par de tratamientos alcalinos funcionalizados con APTES; 1K6P2A y 1K6P3A.

El argumento que explica porque la adsorción de CO₂ para los materiales funcionalizados con APTES en presencia de etanol no superen la afinidad de CO₂ en comparación a los sólidos hidroxilados lo atribuimos a la polaridad de los solventes, (índice de polaridad: 2.3 Tolueno y 5.2 etanol). Por lo tanto, es coherente pensar que el etanol induce la formación de puentes de hidrógeno con los grupos Si-OH superficiales, lo cual en principio entorpece el proceso de unión entre los sitios superficiales y las especies aminas provenientes del alcóxido APTES. Esto no ocurre con el tolueno, ya que debido a su baja polaridad los grupos *silanol* reaccionan preferentemente con las especies amina en lugar de realizar interacciones periféricas con el solvente mediante fuerzas de Van der Waals.

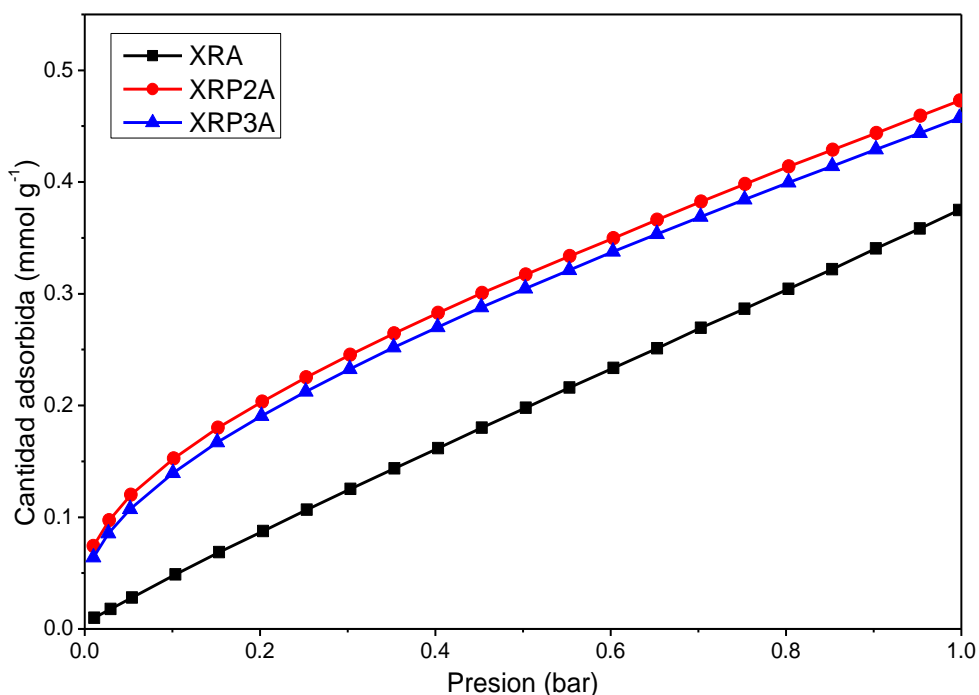


Figura 6.3. Isotermas de adsorción de CO₂ a 20 °C del conjunto de muestras: XR precursora, XR expuesto a tratamientos alcalinos y modificadas con APTES; XRP2A y XRP3A.

La destacada captura de CO₂ por parte del material 2S15P4A-T en comparación a los otros sólidos se puede respaldar también mediante los estudios de adsorción de N₂ a 76 K donde se obtienen sus propiedades texturales en la Tabla 6.2.

Al correlacionar cada análisis de adsorción de N₂ a 76 K (Tabla 6.2) con cada muestra y su correspondiente funcionalización con APTES, y poniendo atención en los cambios ocasionados al tamaño de poro, se asumió que el anclaje más eficiente de APTES es el que se realizó para la muestra S15P4A-T. Enseguida, esto se confirmó para los estudios de adsorción de CO₂ mostrados en la Figura 6.1.

En general, la tendencia en orden descendente en los cambios de tamaños de poros, con respecto a sus precursores respectivos es: 2S15P4A-T (1.7 nm) > XP3A (1.0 nm) > 2S15A (0.8 nm) > XRP2A (0.7 nm) > 1K6P2A (0.6 nm) > 2S15P4A (0.4 nm) > 1K6A (0.3 nm) > 2S15P2A = 1K6P3A (0.0 nm).

Los cambios en tamaños de poros reportados para los materiales XR no se reducen porque existen una distribución de tamaños de poros amplia, siendo así que un incremento en tamaños de poros se adjudica a que el APTES se anclo a los poros de menor tamaño, como se puede verificar para distribución de tamaños de poros reportada en la Figura 6.4 del sistema XRP2A.

De cualquier forma, pese a los cambios que presentaron las dimensiones porosas de los sólidos tipo XR debido al anclaje de las moléculas APTES en la superficie de estos materiales, no parecen presentarse cambios significativos en A_{BET} ni en V_t ; además son los materiales que exhiben la menor captura de CO_2 en 0.15 bar, afirmando una vez más que la adsorción en cavidades porosas se lleva cabo preferencialmente en poros ordenados.

Tabla 6.2. Cambios texturales debido a la modificación superficial con APTES obtenidos por adsorción de N_2 a 76K sobre los sólidos mesoporosos de SiO_2 en estudio

Muestra	A_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	A_{micr} (m^2/g)	D (nm)
2S15	609.9	0.882	161.9	8.1
2S15A	387.0	0.662	22.4	7.3
2S15P2	438.9	0.798	48.0	8.1
2S15P2A	390.5	0.719	14.6	8.1
2S15P4	398.6	0.760	0.760	8.5
2S15P4A-T	208.2	0.369	1.0	6.8
2S15P4A	392.3	0.720	4.5	8.1
1K6	717.4	1.026	174.2	7.3
1K6A	423.9	0.658	3.3	7.0
1K6P2	422.3	0.827	16.6	7.9
1K6P2A	311.9	0.620	12.9	7.3
1K6P3	420.3	0.806	13.7	7.6
1K6P3A	352.8	0.696	13.4	7.6
XR	385.1	0.768	11.8	10.1
XRP2	214.2	0.632	11.4	13.8
XRP2A	206.3	0.559	0	14.5
XRP3	269.0	0.731	0	12.0
XRP3A	230.1	0.660	0	13.0

A_{BET} es el área BET, V_t el volumen de poro total, A_{micr} el área de microporo y D es el diámetro modal de la distribución de tamaño de poro obtenida por el método NLDFT para adsorción de N_2 en poros cilíndricos al emplear la curva límite de desorción. Para los sólidos tipo XR el diámetro (D) denota el diámetro promedio, siendo que se trata de una distribución de tamaños de poros extensa.

Adicionalmente, para los otros materiales porosos, SBA-15 y KIT-6 se muestran reducciones en los tamaños porosos alrededor de los mismos ordenes de magnitud para las superficies modificadas por la presencia de APTES en comparación a su sólido de referencia (ver la Tabla 6.2), además también se verifican similitudes en las cantidades de adsorción de CO₂ a 0.15 bar expuestas en la Tabla 6.1. Por lo tanto, realizar la síntesis de anclaje de APTES en las superficies porosas tipo SBA-15 y KIT-6 mediante etanol como agente de dispersión, resulta ser poco favorable para lograr un anclaje abundante del APTES, esto indistintamente del ordenamiento poroso de cada material mesoestructurado.

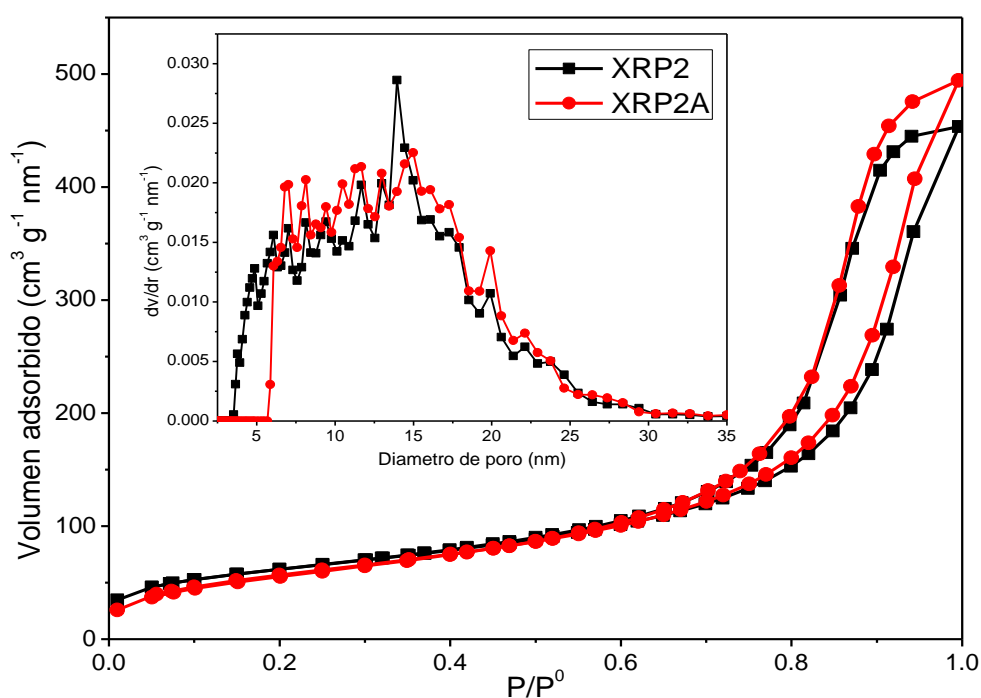


Figura 6.4. Isotherma de adsorción de N₂ a 77 K de los sólidos: Xerogel de SiO₂ hidroxilado con NaOH 0.05 M, XRP1 y el mismo sólido modificado superficialmente con la presencia de APTES usando etanol como medio de dispersión, XRP1A.

Hasta el momento se ha mostrado sólidamente que el método de hidroxilación más adecuado para generar una mayor población de sitios SiOH libres en comparación a los sólidos prototipos precursores, es el tratamiento de hiroxilación con NaOH 0.025 M a 40 °C.

También se mostró que usar un solvente de baja polaridad, como tolueno es más favorable para realizar la síntesis de anclaje químico que usar etanol, por consiguiente, los experimentos reportados en adelante se denotaran con la letra **H** para indicar que son

hidroxilados por NaOH 0.025 M a 40 °C y al referirnos a los sólidos mesoestructurados modificados superficialmente por la presencia de una alcoxiamina se asume que la síntesis se realizó con tolueno como vehículo de dispersión.

Los experimentos mencionados recientemente ya no se realizaron para los xerogeles de SiO₂ debido a que, bajo las mismas condiciones reportadas para los sólidos mesoestructurados indicados en la Tabla 6.1, reportaron la menor cantidad de CO₂ adsorbido. Este fenómeno por lo tanto nos confirma que la adsorción de CO₂ se favorece en los sólidos estructurados en comparación a los que poseen diámetros de poros heterogéneos.

6.2 Caracterizaciones de SBA-15 precursor y SBA-15 hidroxilado por el método estandarizado y sus respectivas modificaciones con APTES para monitorear la adsorción de CO₂

6.2.1 Adsorción de N₂ a 77 K para determinar propiedades texturales

En la Tabla 6.3 se presentan los parámetros texturales del sólido precursor 3S15 debido a la hidroxilación (3S15H) así como también los cambios superficiales de las respectivas funcionalizaciones con APTES: 3S15A y 3S15HA. Mediante esta caracterización, se confirma nuevamente que el efecto de hidroxilar al sólido precursor, S15 ocasiona una pérdida de área significativa de microporos y al mismo tiempo un aumento en el diámetro de poro. Esto ocurre porque hidroxilar en presencia de la solución de NaOH 0.025 M a 40 °C ocasiona un efecto de lixiviación moderada y homogénea de la sílice.

Tabla 6.3. Propiedades texturales obtenidas por adsorción de N₂ a 76 K

Muestra	A _{BET} (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)	A _{ext} (m ² /g)	A _{mic} (m ² /g)	D _{moda} (nm)
3S15	696.4	0.899	456.4	240	7.30
3S15H	466.9	0.818	439.7	27.2	7.59
3S15A	360.9	0.534	335.8	25.1	6.56
3S15HA	260.9	0.441	260.9	0.0	6.56

Donde A_{BET} es el área BET, V_t el volumen total, A_{ext} el área externa, A_{mic} el área de microporo y D_{moda} es el diámetro modal de poro usando el método NLDFT para un kernel que utiliza la curva límite de desorción de N₂ a 77 K en poros cilíndricos.

Los comportamientos antes comentado también se confirman mediante las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K mostradas en la Figura 6.5; el tratamiento de hidroxilación genera un incremento en el tamaño de poro para el sólido 3S15H con respecto a su precursor 3S15 pero cuando ambos materiales son funcionalizados con APTES, el material 3S15HA presenta una mayor disminución en el tamaño de poro que el material no hidroxilado 3S15A, evidenciando así un aumento en densidad de especies aminas

ancladas a la matriz 3S15HA en comparación al sólido 3S15A.

Además, también se puede observar que el proceso de hidroxilar a los materiales lixivia a la sílice correspondiente al área de microporos, como se puede apreciar en la gráfica de las distribuciones de tamaños de poros insertada en la Figura 6.5. Intrínsecamente esto también está relacionado con una ligera disminución en las paredes de los mesoporos, pero de manera favorable para obtener así una matriz porosa más ordenada y con tamaños de poros más grandes con respecto a su material precursor. Aunado a esto, el tratamiento alcalino no solamente preserva la forma característica de una isoterma tipo IV con ciclo de histéresis tipo I asignada para poros cilíndricos ordenados de manera homogénea, sino que además posee la habilidad de anclar más moléculas aminas, 3S15HA que el sólido 3S15A.

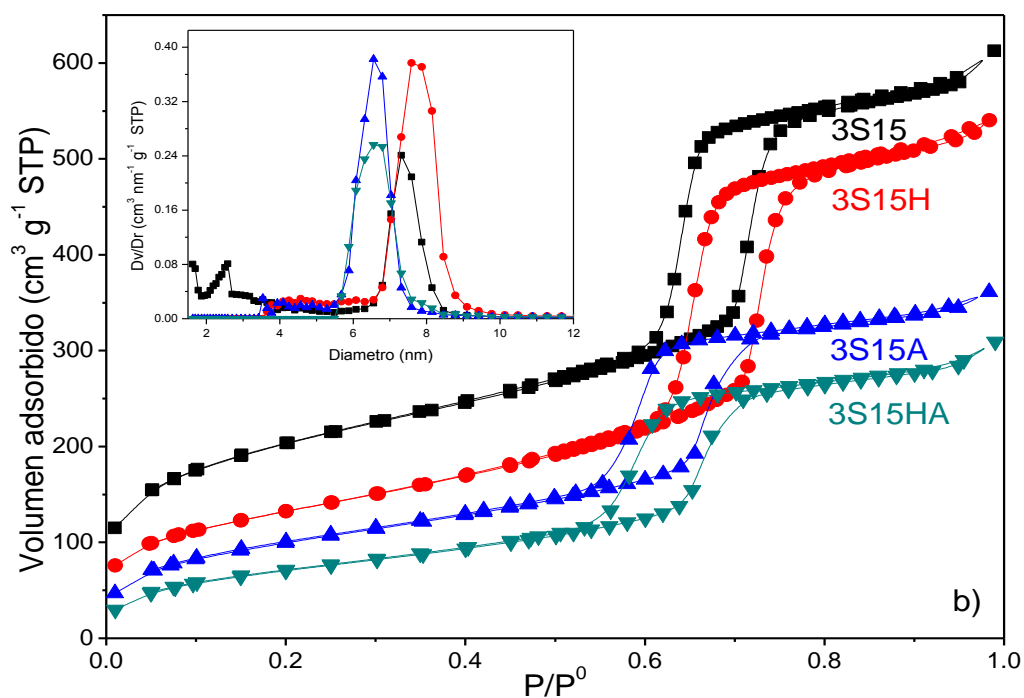


Figura 6.5. Isothermas y distribución de tamaño de poro de los materiales SBA-15: S15, S15H, S15NH2 y S15HNNH2.

6.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Partiendo de un nuevo lote de SBA-15, 3S15 se tomó una porción de este sólido para hidroxilar, 3S15H y ambos materiales se funcionalizaron de manera independiente con APTES (A) resultando en los dos nuevos sólidos 3S15A y 3S15HA. Estos cuatro materiales presentaron, los parámetros de una red porosa estructurada para un poro

cilíndrico característico, esto debido a la presencia de los índices cristalográficos (100), (110) y (200). Sin embargo, como se puede apreciar en la Figura 6.6, no existen cambios en la distancia interplanar (100) entre la muestra precursora 3S15 y el sólido funcionalizado S15A, por lo que no es evidente en este caso la presencia de APTES dentro de los poros en este material. Sin embargo, al comparar con el tamaño de poro W_d estimado a partir de la Ecuación 2 propuesta por (Cao *et al.* 2009), se puede observar la reducción del poro por la presencia de APTES.

$$W_d = 1.213 \cdot d_{100} \left(\frac{V_p}{\frac{1}{\delta} + V_p + V_{mic}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Ecuación 2

Donde V_p es el volumen de mesoporos, V_{mic} el volumen de microporos, δ la densidad de sílice y d_{100} la distancia interplanar.

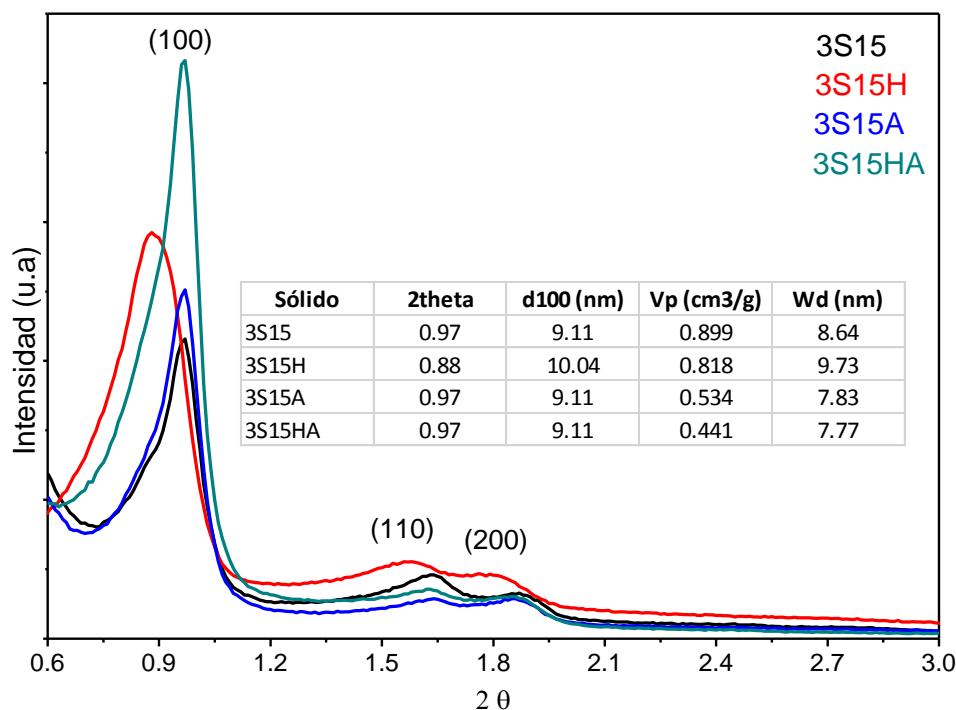


Figura 6.6. Difracción de Rayos X para: el sólido hidroxilado, 3S15H y los sólidos funcionalizados con APTES (A), 3S15A y 3S15HA, provenientes de SBA-15 precursora, 3S15.

Los difractogramas correspondientes a los experimentos involucrados en esta sección confirman lo obtenido con anterioridad, en la Figura 6.6; el tratamiento de hidroxilación incrementa la distancia entre los centros de los poros, evidenciando así también un aumento en los tamaños de poros, pero sin comprometer la estructura porosa. Conjuntamente los parámetros texturales dados por adsorción de N_2 a 77 K reportados

en la Tabla 6.3 y las distancias entre centros porosos d_{100} , (mediante la Ecuación 2) se deduce una reducción del tamaño de poro con respecto a sus materiales de partida, 3S15 y 3S15H respectivamente de ΔW_d del 9.4 % para el material 3S15A y un 20.1 % para el sólido 3S15HA. Por lo tanto, se confirma así, que existe un 10.5 % mayor espesor de especies anclada (alcóxidos funcionalizados) en el material 3S15HA con respecto al material 3S15A.

6.2.3 Espectroscopia de infrarrojo medio con trasformada de Fourier (FTIR)

En los espectros FTIR para los materiales funcionalizados con APTES, mostrados en la Figura 6.7, se puede apreciar que ambos materiales presentan los modos vibracionales de una amina primaria indicando así la presencia de APTES en las matrices denotadas, S15A y S15HA. Sin embargo, las bandas de vibración correspondientes al material previamente hidroxilado, S15HA son en general más intensas que para el material S15A, pero principalmente la banda más perturbada corresponde a los modos vibracionales de extensión antisimétrica de los grupos *siloxano* (Si-O-Si), como sucedió para los espectros FTIR de los materiales S15 y S15H, mostrados en el capítulo 4. Finalmente, el anclaje de las especies órgano-sustituyentes de APTES sobre la superficie de sílice es el enlace C-H reportado en la región de 2850 cm^{-1} (Vandenberg *et al.* 1991).

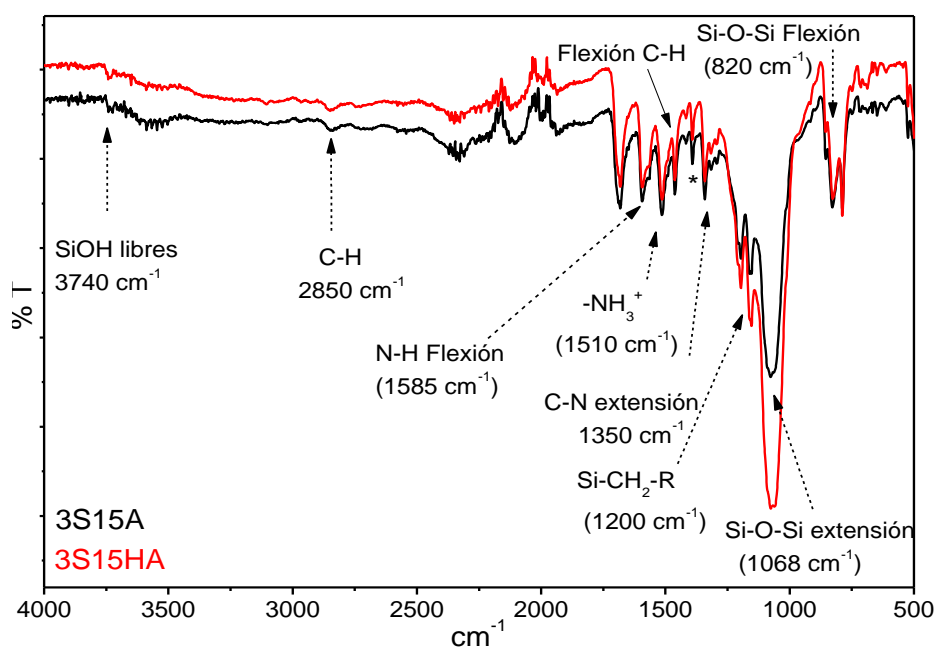
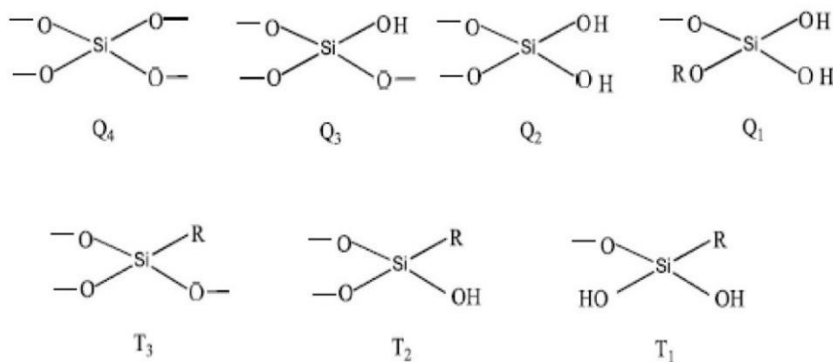


Figura 6.7. Espectros FTIR de los sólidos funcionalizados con 3-aminopropiltrióxido de silano APTES, 3S15A y 3S15HA.

6.2.4 Resonancia Magnética Nuclear

En la Figura 6.8 se aprecian las señales características asignadas a una estructura de sílice, en los desplazamientos químicos en -112, -103 y -93 ppm correspondientes a grupos *siloxano* (Q^4) y *silanoles libres* (Q^3 y Q^2) los cuales pueden ser agrupados como *silanoles vecinales* y *silanoles geminales*, respectivamente.

Los picos observados a desplazamientos químicos alrededor de -69 y -59 ppm corresponden a anclaje de especies orgánicas, básicamente enlaces del tipo Si-C en la superficie del sólido 3S15A y 3S15HA nombrados T^3 y T^2 . Es decir, la presencia de estos grupos T^3 y T^2 evidencian la modificación superficial de la superficie de sílice debido a la incorporación de APTES produciendo así la formación de enlaces del tipo: O-Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂ (Nassa *et al.* 2002) y (Chong *et al.* 2004). Ver el Esquema 6.2 para ilustrar los tipos de enlaces involucrados.



Esquema 6.2. Esquema de grupos *siloxano* y *silanol* enlazados a átomos sílice reportados a través de resonancia magnética nuclear como: Q, así como también, se representa a los grupos de sílice modificados por la presencia de grupos orgánicos mediante la etiqueta T los cuales representan a silicio enlazado a átomos de carbono ($R = (CH_2)_3-NH_2$) (Nassa *et al.* 2002).

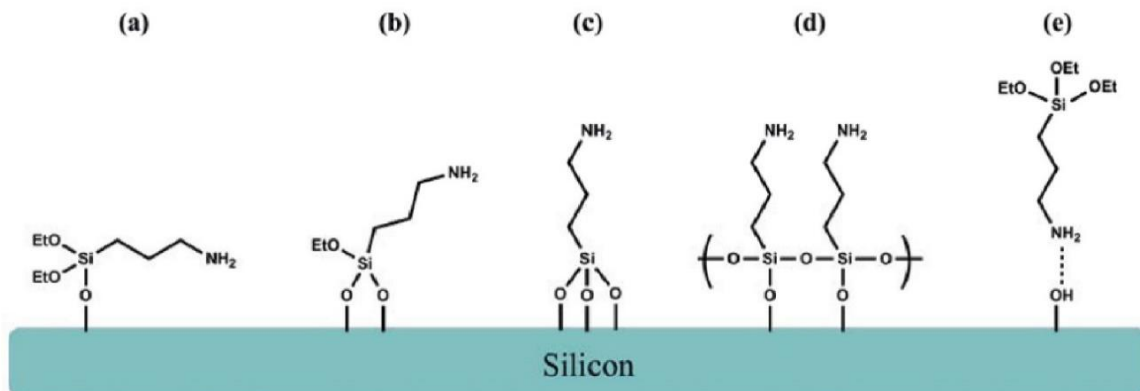
En los espectros de RMN de la Figura 6.8 se pueden apreciar las siguientes diferencias entre ambos materiales:

- 1) Para el sólido 3S15A se aprecia la señal Q^3 más intensa con respecto al material 3S15HA, mientras que para los espectros de los sistemas sin funcionalizar se invierten las intensidades. Esto se puede confirmar en los espectros de RMN mostrados en el Capítulo 4, pero también reportados en la Tabla 6.4 para las deconvoluciones de las señales en todo el intervalo espectral reportado. Por lo tanto, esto nos confirma que el material 3S15HA que previamente a la funcionalización, poseía una mayor población de grupos SiOH, dispuso de una

porción significativa de estos sitios para anclar a los ligandos alcóxidos del APTES de manera más efectiva que su material análogo que no fue sometido al tratamiento de hidroxilación alcalina.

2) El material 3S15HA presenta un traslado de las señales a desplazamiento químico alto de un promedio de 4 ppm con respecto al sólido 3S15A. Este desplazamiento podría estar ocasionado por un incremento en la polaridad para el sólido 3S15HA atribuido principalmente a mayor densidad de especies APTES, acompañado de una distinta orientación y modo de anclaje de las especies alcóxido funcionalizado soportadas en SiO₂ (Acres *et al.* 2012), con respecto a al material análogo 3S15A.

Además, las moléculas, aminas primarias y secundarias son altamente polares y, por lo tanto, tienden a formar puentes de hidrogeno entre sí. Esto muestra que los desplazamientos químicos son muy sensibles al ambiente químico y pueden ser distintos, incluso para mismas moléculas en un mismo soporte dependiendo de la densidad y orientación de los grupos alcóxido dentro de las cavidades.



Esquema 6.3. Anclaje químico de APTES sobre un soporte de SiO₂. El caso a) y b) refiere a la reacción con un o dos grupos etoxi con grupos SiOH libres para llevar a cabo el enlace superficial con SiO₂, c) los tres grupos etoxi reaccionan para formar el enlace superficial, d) enlace reticular de APTES sobre SiO₂ y e) interacciones débiles entre grupos SiOH superficiales y aminas terminales de las moléculas de APTES (Acres *et al.* 2012).

Las señales: T¹, T² y T³ son ilustrativas de los casos a), b) y c) del Esquema 6.3 suponiendo que en el proceso de la reacción de anclaje químico se realizó la hidrólisis y la condensación de los tres grupos *etoxi* (T³) o los casos en que se llevó a cabo la hidrólisis, pero no la condensación de uno (T²) o dos (T¹) grupos *etoxi*. Los casos d) y e) no se ejemplifican mediante este tipo de señales en RMN.

En la Tabla 6.4, se muestran las porciones en área correspondientes a los grupos Q^3 para los materiales 3S15 y 3S15H, los cuales solamente poseen una diferencia entre sí del 5.6 % pero se aprecia un incremento en área de las señales Si-C del 41.6% para los grupos T^3 y un 30.6 % de señales T^2 para el material 3S5HA con respecto a su análogo 3S15A. En ambos casos parece ser más favorable la formación de enlaces en las que se requieren tres grupos *silanol* para anclar una molécula de APTES (T^3).

Así mismo existen moléculas APTES enlazadas tan solo por dos grupos Si-OH libres, esto significa que los tres grupos *alcóxi* de la molécula de APTES han sido eficientemente hidrolizados y condensados, pero uno de ellos no reacciona con un grupo Si-OH *libres*, este caso ejemplifica al tipo de formación de enlaces tipo T^2 , ver Esquema 6.2.

Estas observaciones, implican que el material 3S15HA posee sitios de anclaje más densos que el material 3S15A enfatizando que un ligero incremento en la presencia de grupos *silanol* favorece significativamente la eficiencia de anclaje entre la superficie de estudio y la molécula de interés.

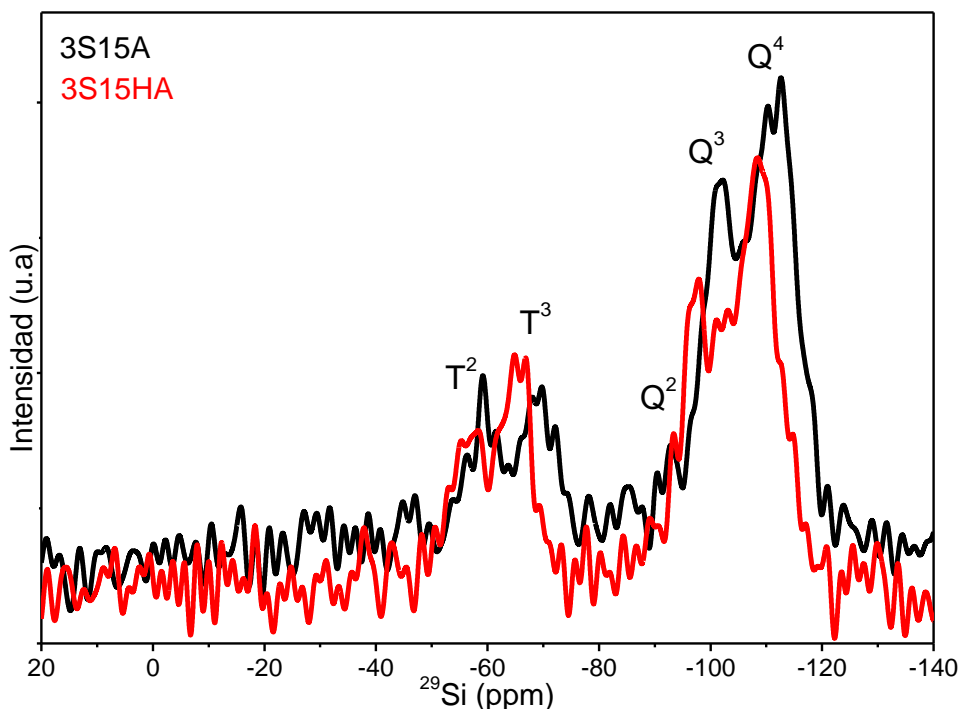


Figura 6.8. Espectros de RMN (HPDEC) de ^{29}Si para los sólidos tipo SBA-15 modificados por la presencia de APTES, 3S15A y 3S15HA.

En resumen, en la Tabla 6.4 se observan las relaciones en porcentajes de área para las señales de cada muestra en estudio analizada por RMN y obtenidas a partir de sus respectivas deconvolución realizadas a partir de los espectros reportados en la Figura 6.8.

Adicionalmente, las relaciones en área obtenidas para las deconvoluciones en los espectros de RMN para los sólidos se reportan en la Tabla 6.4 y haciendo uso de las relaciones molares empleadas para realizar las reacciones de anclaje químico, descritas en la parte experimental (relación molar de 3SiO_2 : 2APTES para cada sólido), se obtiene de manera semicuantitativa que se han anclado 1.85 mmoles de APTES para el sólido 3S15A y 3.3 mmoles para el espécimen 3S15HA. Consecuentemente, el tratamiento de hidroxilación estandarizado genera un incremento contundente del 43.8% de especies APTES ancladas en comparación al material prototipo sin ser hidroxilado.

Tabla 6.4. Porcentajes de áreas para las señales de los espectros de RMN obtenidas a partir de las deconvoluciones para las señales de los materiales precursores y sus respectivas funcionalizaciones con APTES.

Material	% Área de Q ²	% Área de Q ³	% Área de Q ⁴	% Área de T ²	% Área de T ³
3S15	5.29	29.72	64.99	-	-
3S15H	2.87	35.28	61.85	-	-
3S15A	0.16	32.84	48.75	7.91	10.34
3S15HA	5.30	21.25	45.00	13.54	14.90

6.2.5 Análisis Termogravimétrico para los sólidos tipo SBA-15 modificados por la presencia de APTES.

Por lo tanto, la siguiente inquietud fue estudiar la estabilidad térmica de las moléculas ancladas a las superficies 3S15A y 3S15HA, lo cual se realizó mediante el estudio de análisis termogravimétrico (TGA), como a continuación se muestra en la Figura 6.9.

El estudio termogravimétrico correspondiente a las muestras modificadas por la presencia de APTES de la Figura 6.9 muestran la misma tendencia: en la primera región la pérdida de peso del 3 % corresponde a agua fisisorbida y ocurre cerca de los 100 °C para 3S15A y del 5% para el sólido 3S15HA. Sin embargo, el mayor cambio ocurre a partir de 270 °C. Esto debido a la degradación de APTES provocando así una disminución de peso total del 14.1 % para el sólido 3S15A y el 17.5 % evidenciando de nuevo una mayor cantidad de APTES anclada en los poros de la muestra hidroxilada, 3S15HA. Esta muestra resulta ser además la más hidratada como se aprecia debido a una

pendiente pronunciada para la pérdida de agua fisisorbida para temperaturas cercanas a los 100 °C.

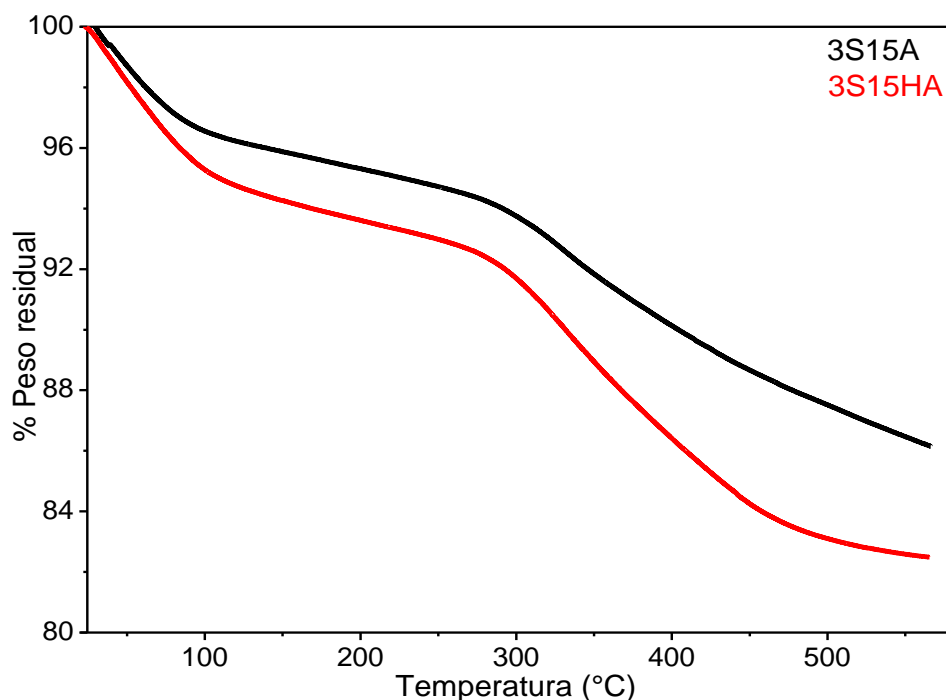


Figura 6.9. Análisis termogravimétricos en atmósfera de N₂ para las muestras 3S15 y 3S15H modificadas por la presencia de APTES, y denotadas como 3S15A y 3S15HA respectivamente.

Recordemos que el material precursor de todos estos materiales se calcina a 450 °C por lo que para nuestros fines esta región de análisis es la relevante, no sin antes mencionar que la suave pérdida de peso ocurrida alrededor de los 550 °C se atribuye a fenómenos de sinterización de estos sólidos, como reflejo del desalojo de agua sobre las cavidades porosas para obtener matrices más condensadas y por ende más hidrofóbicas. Sin embargo, se requieren temperaturas mayores para observar el desalojo de agua molecular dentro de las cavidades microporosas.

6.2.6 propiedades importantes para estimar la adsorción de CO₂ sobre los materiales tipo SBA-15 funcionalizados por la presencia de APTES

Se realizó un estudio integral sobre adsorción de CO₂ sobre los materiales tipo SBA-15 que comprende los siguientes puntos:

6.2.6.1 Selectividad

Se exploró la selectividad de los materiales funcionalizados con APTES para la captura de CO₂ a 0 °C comparando, bajo las mismas condiciones y de manera

independientemente, la captura de CH_4 tal como se muestra en la Figura 6.10. Se eligió esta temperatura porque se sabe que los fenómenos de adsorción son exotérmicos, es decir que a bajas temperaturas es posible observar una mayor cantidad de captura de los gases involucrados en este estudio (Brunauer 1943) y poder así evaluar si estos materiales poseen selectividad hacia la captura deseada en particular (CO_2), ya que en condiciones reales los fenómenos de efecto invernadero ocasionados después de la combustión contienen mezclas de CO_2 , CH_4 y vapor de H_2O .

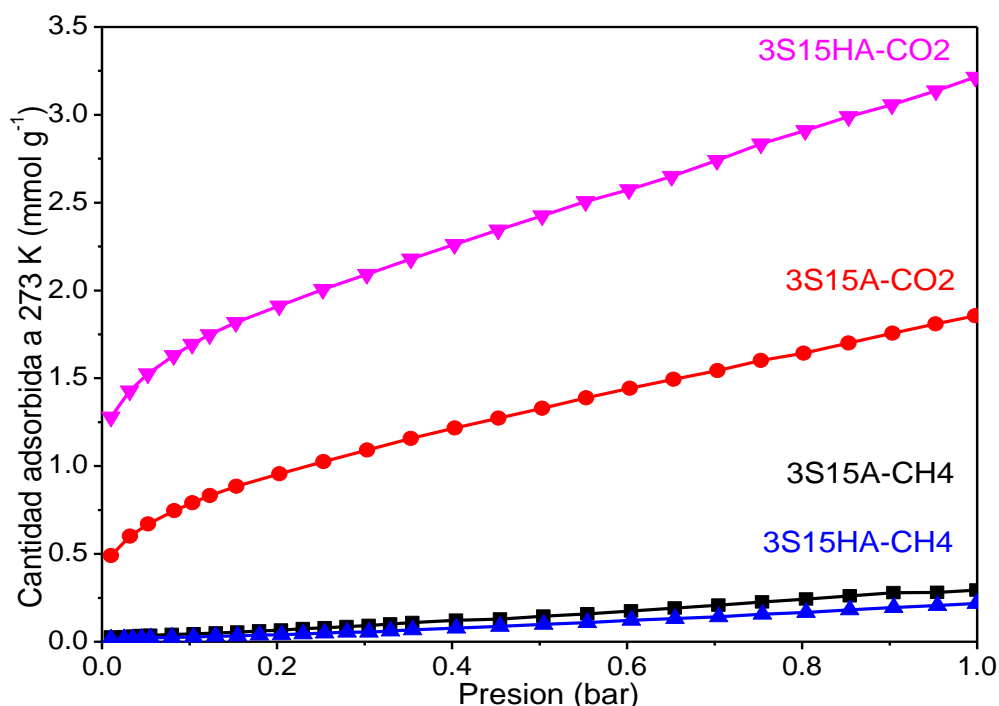


Figura 6.10. Isothermas de adsorción para los sólidos SBA-15 funcionalizadas con APTES, denotadas como 3S15A y 3S15HA para la adsorción selectiva entre CO_2 o CH_4 a 273 K.

Este análisis nos permitió valorar la viabilidad, de nuestros materiales para adsorber selectivamente CO_2 , ya que las cantidades adsorbidas de CH_4 son despreciables en comparación a la captura de CO_2 (Figura 6.10). Este hecho no es extraño ya que a pesar de que ambos gases poseen un carácter no polar si presentan propiedades diferentes, por una parte, el CO_2 posee un carácter ácido capaz de interactuar con un medio acuoso y alcalino mientras que el CH_4 no es soluble en agua, por ejemplo. Estas diferencias favorecen la captura de uno de estos gases y limitan la captura del otro según las propiedades de las matrices que actúan como adsorbente. Aunado a esto, esta grafica además permitió valorar la importancia del tratamiento alcalino ya que presenta una capacidad de captura de CO_2 mayor en un 42.4 % para la muestra 3S15HA con respecto a el sólido 3S15A a 25 °C y 1 bar.

Por si fuera poco, pese a que las cantidades de captura de CH₄ son despreciables en comparación a las de CO₂, se reporta para el sólido 3S15HA una menor cantidad adsorbida de este gas, en comparación con el material 3S15A, lo cual respalda el argumento de que el tratamiento de hidroxilación genera para la matriz 3S15HA mayor polaridad que el para el sólido precursor 3S15A. Lo anterior porque un adsorbible no polar en presencia de un adsorbente polar se desfavorece el fenómeno de adsorción y el sólido 3S15HA es menos afín a la adsorción de CH₄ como se puede corroborar en la Figura 6.10.

6.2.6.2 Captura de CO₂ en función de la temperatura

Por consiguiente, se realizó otra comparación entre ambos materiales 3S15A y 3S15HA, pero ahora a 25 °C y se obtuvo nuevamente una mayor eficiencia de captura de CO₂ para el material 3S15HA, comparado con su análogo 3S15A, pero ahora solamente se observó una diferencia entre ambos del 19.7 % a 1 bar. A continuación, se realizó una nueva isoterma para el material 3S15HA ahora a 40 °C y se comparó con las anteriores, así como se muestra en la Figura 6.11. El material 3S15HA presentó un mejor desempeño hacia la captura de CO₂ incluso a 40 °C en comparación a su análogo 3S15A a 25 °C a 0.15 bar. Nótese que la estabilidad térmica para la captura de CO₂ se refleja a 0.15 bar en un cambio del 8.4 % en cantidad adsorbida de CO₂ para el material 3S15HA a 40 °C en comparación a este mismo material con su isoterma a 25 °C.

Además, el hecho de que existe una cantidad apreciable de CO₂ adsorbida a bajas presiones (*e.g.* 0.15 bar) para el sólido 3S15HA, es una manifestación de que existen centros específicos de adsorción, los cuales además son los más activos. Dicho de otra manera, diámetros de poros pequeños son capaces de adsorber más fuertemente al adsorbato (Domínguez *et al.* 2010). En contraste; el sólido 3S15A reporta un 36.1 % menor cantidad adsorbida que el material que si fue sometido al tratamiento de hidroxilación estandarizada, previo a la modificación superficial con APTES, 3S15HA. Lo que pone de manifiesto que, pese a que el material 3S15A posee una población de tamaños de microporos más extensa que el sólido 3S15HA, el primer material posee menores sitios específicos de adsorción de CO₂.

Estas evidencias son relevantes porque hablan de cierta estabilidad del material 3S15HA hacia la captura de CO₂ al incrementar la temperatura porque a bajas presiones no se observan cambios muy significativos entre las curvas experimentales a 25 °C y 40 °C para el mismo material, como se aprecia en la Figura 6.11. Esta evidencia destaca contundentemente el aporte del tratamiento de hidroxilación propuesto.

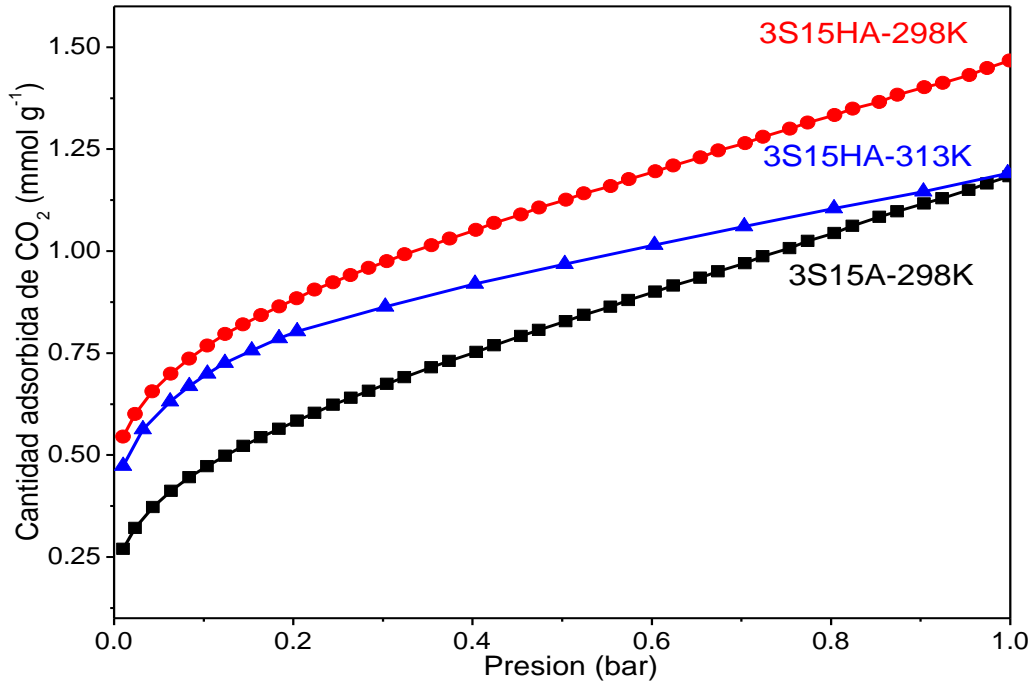


Figura 6.11. Isotermas de adsorción de muestras SBA-15 lote 3 funcionalizadas con APTES, denotadas 3S15A y 3S15HA para contrastar la eficiencia de captura de CO₂ a 298 K o 313 K.

Por lo tanto, estos resultados fueron la clave para sustentar nuestra hipótesis y objetivos, lo cual nos sirvió de referente para la publicación del artículo que respalda esta tesis (Medina-Juárez *et al.* 2016). No obstante, las aplicaciones de materiales para la captura de CO₂, entre otras cosas, son valiosos a 0.15 bar e intervalos de temperatura que comprende de los 45 °C a 75 °C (Sanz *et al.* 2013). Además, a estas alturas estábamos interesados en seguida en estimar las propiedades energéticas de adsorción de CO₂ sobre estos materiales de estudio, 3S15A y 3S15HA.

6.2.6.3 Estudio de entalpías isostéricas de adsorción de CO₂ de los materiales tipo SBA-15 modificados con APTES.

En virtud de lo comentado para la Figura 6.11, la siguiente tarea fue analizar las fuerzas que dominan la adsorción de CO₂ en los materiales de estudio involucrado. Esto se realizó a través del perfil de entalpías de adsorción entre adsorbente-adsorbato a distintas coberturas de CO₂, tal como se muestra en la Figura 6.12. Para poder graficar cada punto de cada grafica se eligió evaluar la capacidad de captura de CO₂ a cinco diferentes temperaturas (273 K, 298 K, 313 K y 318 K) empleando la ecuación de Clausius-Clapeyron (Ecuación 1), como se describió anteriormente para estimar las entalpías isostéricas de adsorción de los materiales de partida 3S15 y 3S15H.

Los perfiles de entalpías isostéricas de adsorción de CO₂ de los materiales 3S15A y 3S15HA muestran la misma tendencia en el desempeño de estos adsorbentes hacia la captura de CO₂. En ellos dominan básicamente las interacciones adsorbato-adsorbente y a medida que incrementa la cantidad adsorbida, la entalpía isostérica de adsorción disminuye como reflejo de heterogeneidad superficial de estos materiales (Figura 6.12). No obstante, para estas curvas, inicialmente el sólido 3S15HA posee la capacidad de capturar 0.72 mmol g⁻¹ de CO₂ mientras que el sólido 3S15A, bajo estas mismas condiciones, captura 0.44 mmol g⁻¹ del mismo gas.

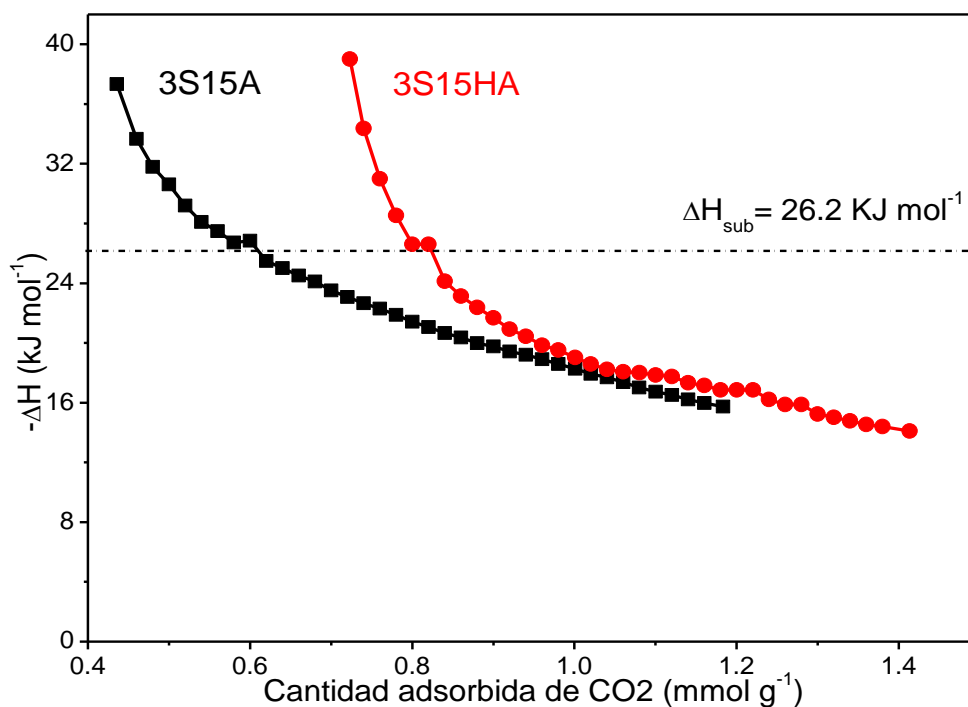


Figura 6.12. Entalpías isostéricas de adsorción de los sólidos SBA-15 lote 3 funcionalizados con APTES (3S15A y 3S15HA).

A continuación, las entalpías isostéricas de adsorción menores a la entalpía de sublimación de CO₂ en condiciones ambientales (26.2 kJ mol⁻¹) sugieren ser manifestación de interacciones netamente de carácter físico entre el adsorbato y el adsorbente. En el límite superior de esta región se determinó, aún una diferencia del 26.8 % en capacidad de captura de CO₂ entre los especímenes 3S15A y 3S15HA. Esto confirma, para los materiales funcionalizados y que previamente se sometieron al tratamiento de hidroxilación, son eficientes para anclar mayor cantidad de APTES, como se ha mostrado con anterioridad a través de las caracterizaciones realizadas. Por ende, se dispone de más sitios de coordinación de CO₂ sobre la superficie 3S15HA en comparación al material 3S15A. Por lo tanto, se confirma para el sólido 3S15HA una

mayor cantidad de CO₂ adsorbido a bajas presiones en comparación al espécimen 3S15A. Finalmente para las entalpías isostéricas de adsorción de estos materiales, a mayores coberturas, las funciones disminuyen suavemente como reflejo de homogeneidad superficial para las regiones de los poros de mayor tamaño.

6.2.6.4 Ciclos de captura y liberación de CO₂ para el sólido 3S15HA a 40 °C

Ya se ha mostrado que el material 3S15HA es más destacado que el material 3S15A en cuanto a estabilidad térmica y capacidad de captura de CO₂ a bajas presiones (*e.g.* 0.15 bar). Por lo que a continuación se evaluó la cantidad de ciclos estables de captura de CO₂ a 45 °C. Este proceso implica que después de cada análisis de captura de CO₂, la muestra se someter a alto vacío (10⁻⁶ torrs) a 115 °C por 2 h para desalojar el CO₂ y entonces, continuar con el siguiente experimento. Los resultados de esta última sección se encuentran reportados en la Figura 6.13 y la Tabla 6.5.

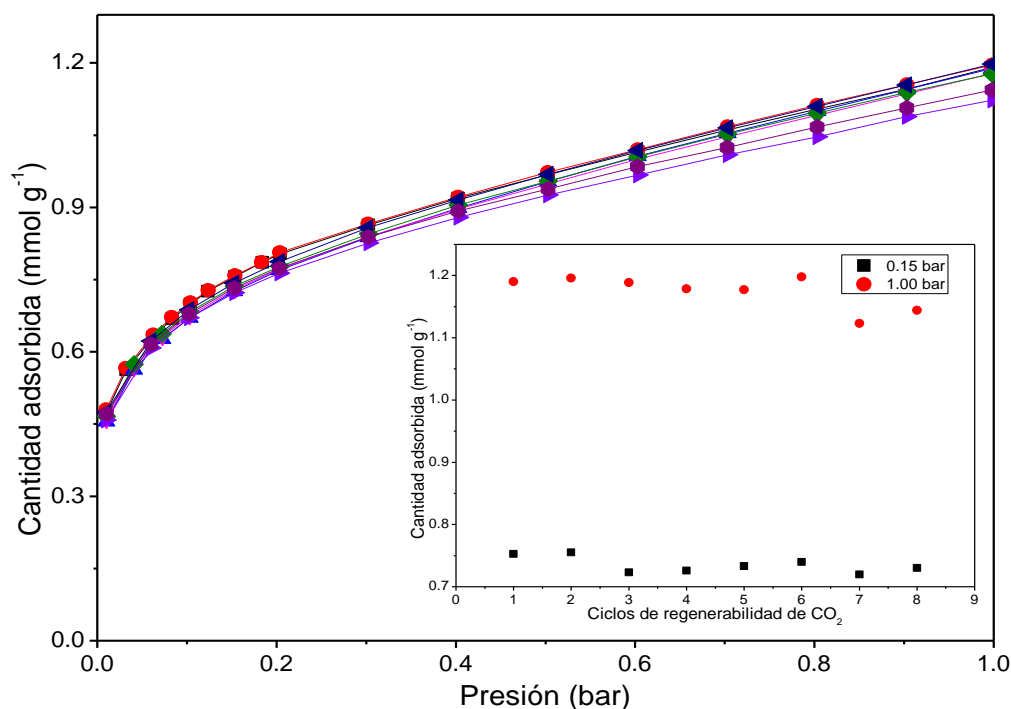


Figura 6.13. Estudios de ciclos de regenerabilidad (captura y liberación de CO₂) para el sólido 3S15HA a 45 °C.

Los primeros dos ciclos de captura de CO₂ se realizaron a 40 °C y los seis consecutivos ciclos siguientes se realizaron a 45 °C, por lo que en la Tabla 6.5 descarta aquel primer par de curvas para estimar la media (\bar{X}) y su desviación estándar (σ) obtenida mediante valores estadísticos t de Student en un valor de confianza del 99 % y 5 grados de libertad. Además, es evidente en este reporte que a partir del séptimo ciclo de

regenerabilidad la cantidad adsorbida de CO₂ ha disminuido ligeramente a 1 bar y que a 0.15 bar sigue preservando la eficiencia (Tabla 6.5).

Cabe destacar que este material fue también empleado para realizar las isotermas de CO₂ a diferentes temperaturas para calcular su entalpia isostérica de adsorción por lo que, de igual forma, para la obtención de este conjunto de isotermas, los sistemas se sometieron al proceso de liberación del adsorbato bajo las mismas condiciones de alto vacío a 115 °C durante 2 h. Entonces, el material ya ha sido sometido a 5 tratamientos de regenerabilidad previos a los reportados ahora. Esto permite sugerir que el material es adecuado para ciclos de captura y regenerabilidad de CO₂, ya que es útil para preservar su eficiencia de captura y regeneración de CO₂ al menos hasta lo reportado hasta el momento y por arriba de diez ciclos de captura y liberación de CO₂. Sin embargo, no se exploraron más estudios para conocer la aplicabilidad límite de este material hacia la captura y regeneración de CO₂.

Tabla 6.5. Cantidad adsorbida de CO₂ en mmol g⁻¹ en función de la presión a 45 °C

Presión	Promedio, X_{prom}	Desviación estándar, σ
0.15 bar	0.729	0.012
1.0 bar	1.168	0.047

La desviación estándar se calculó por el método t de Student para valores de confianza del 99 %.

Todos los resultados mostrados, confirman que el material sometido al tratamiento de hidroxilación y posteriormente funcionalizado con APTES (3S15HA) posee un mejor desempeño para capturar una cantidad significativa de CO₂ en comparación a la muestra precursora directamente funcionalizada, 3S15A. Los estudios de RMN confirman que las moléculas alcóxi-aminas no requieren necesariamente de tres grupos Si-OH para enlazarse los grupos alcóxi del APTES, por lo que los grupos Si-OH sin reaccionar están disponibles para unirse a otra molécula de APTES en el medio de reacción. Aunado a esto, una mayor abundancia de grupos Si-OH podrían agudizar este fenómeno, por lo cual existen poblaciones más densas de APTES dentro de las paredes de la estructura porosa. Además, en presencia de una mayor población de especies aminas con CO₂, se lleva a cabo la reacción *zwitteriónica* de carbonato de amonio más estable que en el caso donde existen superficies de especies aminas aisladas.

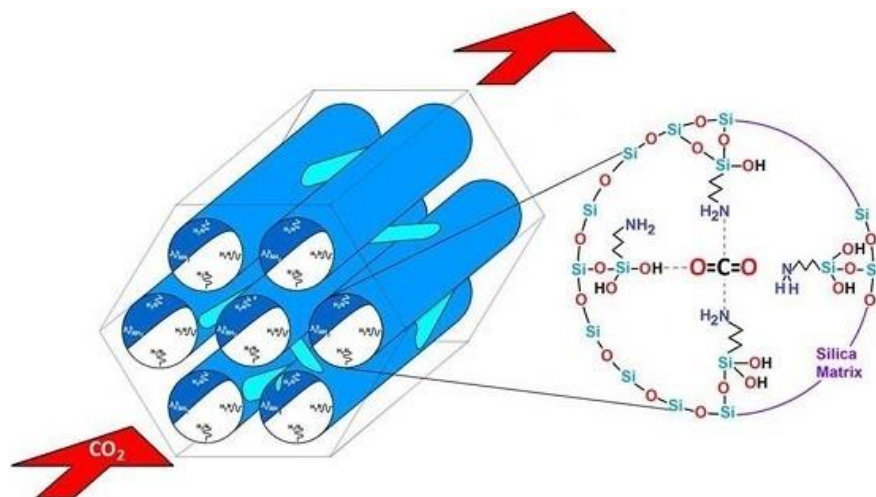
Otro valor agregado sobre el material SBA-15 expuesto al tratamiento de hidroxilación es la estabilidad reportada a través de los ciclos de regeneración, como ya se ha mencionado. Además la cantidad de APTES empleada para la reacción fue pequeña (0.4 ml de APTES para 150 mg de SBA-15) comparada con otros reportes encontrados en la literatura; pese a ello, nuestro trabajo resulta ser comparable con ellos a bajas presiones (e.g 0.15 bar) y en diferentes intervalos de temperaturas (L. *et al.* 2007), (Ojeda-López *et al.* 2015), (Wang *et al.* 2014) ya que algunos de estos materiales presentan una disminución significativa de captura de CO₂ conforme va aumentando la temperatura.

Sin embargo, el trabajo presente indica que el material 3S15HA a presión de 0.15 bar y 25 °C adsorbe 0.82 mmol g⁻¹ y a 45 °C 0.73 mmol g⁻¹ respectivamente.

Además, estos resultados son muy cercanos a los valores reportados por (Sanz *et al.* 2013) para la primera impregnación de especies aminas en SBA-15 con poro expandido. Lo anterior es relevante porque las especies aminas impregnadas son favorables para adsorber CO₂ que por el método de anclaje. El problema del método de impregnación es la vulnerabilidad ante cambios de temperatura, por lo tanto, reporta pocos ciclos de captura y regeneración de este gas. De cualquier forma, la mayoría de las veces es relativo hacer comparaciones con respecto a la captura de CO₂ porque depende de muchos factores, pero específicamente para matrices porosas, estas variables comprenden:

- a) Las condiciones de síntesis y el método empleado para eliminar al surfactante que actuó como plantilla del ensamble poroso, y además dicho proceso esta intrínsecamente relacionado con la población de grupos Si-OH en la superficie (Ojeda-López *et al.* 2015) y (Wang and Yang 2011).
- b) El método de depósito de especies amina en la superficie, ya sea *insitum* o *exsitum* (Yokoi *et al.* 2004) y (Huh *et al.* 2003a).
- c) La naturaleza de la molécula amina empleada, primaria, secundaria, poliaminas, etc, (Danon *et al.* 2011) y (Chen *et al.* 2014).
- d) La cantidad del compuesto amina empleado para funcionalizar a la superficie porosa (Chong and Zhao 2003)
- e) El método de funcionalización (*e.g.*, impregnación, anclaje químico o combinación de ambos) (Olea *et al.* 2013) realizaron una interesante investigación que abarca casi todos los factores mencionados aquí.
- f) Las condiciones experimentales establecidas para la captura de CO₂ (*e.g.* temperatura, presión, flujo de velocidad de CO₂, etc.).

De cualquier modo, el trabajo mostrado recientemente indica que el tratamiento de hidroxilación es adecuado para favorecer una mayor polaridad a la matriz convencional SBA-15 logrando así, que este substrato llegue a ser más apropiado para posteriores modificaciones superficiales por la presencia de especies amina sin comprometer la estabilidad de la estructura porosa en las condiciones de trabajo descritas. Además, la razón de usar bajas coberturas de APTES en la superficie de los sustratos de estudio consiste primordialmente en elucidar como se lleva a cabo interacción entre las moléculas de APTES y la superficie porosa. Donde con ayuda de los espectros de RMN se encontró que existen grupos T³ y T² (Figura 6.8), asignadas a especies aminas interaccionado estequiométricamente (3SiOH:1APTES) con la matriz de SiO₂, pero, además, existen moléculas de APTES donde uno de sus grupos *etoxi* hidratado no reaccionó con algún grupo Si-OH.



Esquema 6.4. Sistema propuesto para el sólido SBA-15 sometido al tratamiento de hidroxilación alcalina, modificado por la presencia de APTES para la captura de CO₂.

Incluso creemos que posiblemente pueden existir además pocos grupos T¹ donde una molécula de APTES se encuentra enlazada a la matriz de SiO₂ mediante un solo grupo Si-OH, pero que este caso no es evidente en estas condiciones de análisis, posiblemente debido a que son pocas las moléculas de APTES ancladas por la sustitución de solo un grupo *etoxi*, que por lo tanto, esta señal es pequeña y puede confundirse con ruido, Por lo tanto, la coordinación de CO₂ dentro de los poros del material SBA-15 hidroxilado se describe en el Esquema 6.4 en respaldo de los resultados obtenidos en el espectro de RMN.

Eventualmente surgió otra inquietud, estudiar la afinidad de capturar CO₂ sobre una matriz SBA-15 hidroxilada y con una mayor cantidad de APTES para llevar a cabo la reacción de anclaje en condiciones ambientales, tal como se describe a continuación.

6.2.6.5 Influencia de la temperatura en la reacción de anclaje de APTES sobre el sólido mesoestructurado SBA-15 hidroxilado

Se efectuó una reacción de anclaje químico entre un nuevo sólido SBA-15 lote 5, hidroxilado con NaOH 0.025 M a 40 °C y posteriormente modificado superficialmente por la presencia de APTES usando la relación molar 3:4 de SiO₂:APTES y tolueno como medio de dispersión. La reacción se realizó a temperatura ambiente y etiquetada como 5S15HA2. Enseguida se realizaron las 5 isotermas a distintas temperaturas en los intervalos de (-10 a 30) °C para realizar los cálculos necesarios para obtener el perfil de entalpia isostérica de adsorción y se comparó con las gráficas respectivas de los sólidos 3S15A y 3S15HA, los cuales fueron funcionalizados bajo la relación molar (3SiO₂:2APTES), Ver Figura 6.14.

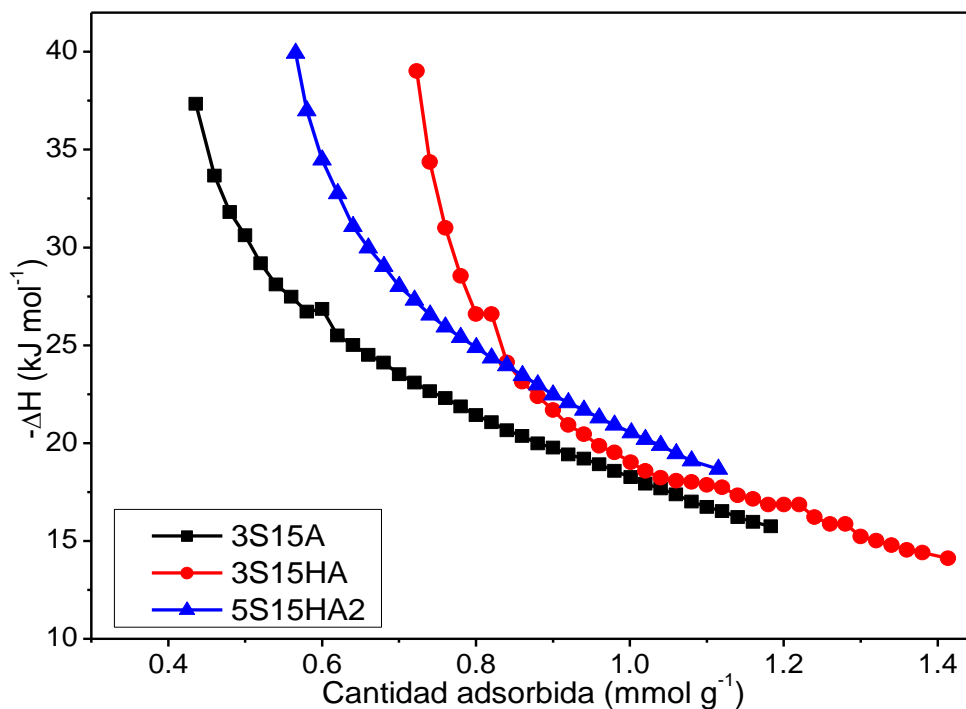


Figura 6.14. Perfil de Entalpías isostéricas de adsorción para SBA-15 lote 3 funcionalizadas bajo la relación molar $3\text{SiO}_2:2\text{APTEs}$ para los sólidos precursores e hidroxilados, 3S15A y 3S15HA, la etiqueta 5S15HA2 indica que se trata del lote 5 de SBA-15 funcionalizado con Tolueno con la relación molar $3\text{SiO}_2:4\text{APTES}$, cuya reacción se realizó a temperatura ambiente.

La Figura 6.14 muestra que la temperatura es esencial para un anclaje eficiente entre el medio poroso de estudio y las moléculas APTES. Además, asumiendo a la captura de CO_2 responsable del ambiente básico de los soportes, esto debido a la incorporación de las especies aminosilanos, se obtiene para el sustrato 3S15HA un perfil de entalpia de adsorción de CO_2 más significativo con respecto al material 5S15HA2, pese a que éste último se hizo reaccionar con el doble de APTES que el primero. Sin embargo, también se destaca la importancia de hidroxilar al sólido SBA-15 precursor porque el material 5S15HA2 fue capaz de adsorber 0.57 mmol g^{-1} de CO_2 con una entalpia de adsorción de 40 kJ mol^{-1} en comparación al material sin hidroxilar 3S15A, el cual presentó su máxima cantidad de CO_2 adsorbido con 0.44 mmol g^{-1} en 37 kJ mol^{-1} , esto incluso pese a que para el material 5S15HA2 no se empleó temperatura para realizar la reacción de unión entre el sólido 5S15H y APTES.

Por lo tanto, esto sugiere un efecto sinérgico entre la temperatura y la abundancia de grupos Si-OH para realizar anclajes abundantes de moléculas APTES sobre superficies porosas de SiO_2 . Por lo tanto, la temperatura parece desempeñar un papel importante en el proceso de condensación de los sustituyentes hidrolizables, como los grupos *alcoxi*,

que son los más factibles de originar enlaces con las superficiales mediante su condensación con los grupos *silanol* en el medio de dispersión, incluso en condiciones ambientales.

6.4 Caracterizaciones para los sólidos SBA-15 y KIT-6 precursores, hidroxilados y sus respectivos sistemas funcionalizados con NAEPTES para analizar la adsorción de CO₂

En esta colección de caracterizaciones y pruebas experimentales se realizaron para evaluar el desempeño hacia la captura de CO₂ de los materiales SBA-15 y KIT-6 precursoras e hidroxiladas con NaOH 0.025 M a 40 °C. Como resultado se obtuvieron cuatro sólidos que fueron modificados superficialmente por la presencia de N´-(3-trimetoxisililpropil)diethylentriamina (NAEPTES) bajo las condiciones anteriores establecidas para el caso de APTES. Idealmente de manera estequiométrica se requieren tres grupos Si-OH del sólido soporte de SiO₂ para anclar una molécula de NAEPTES, sin embargo, ahora la diferencia radica en que esta molécula posee en su arreglo una amina primaria pero también otra amina secundaria de tal forma que, por molécula anclada se incrementa la cantidad de especies aminas capaces de interactuar con CO₂.

6.4.1 Difracción de Rayos X para los sólidos SBA-15 y KIT-6

Los difractogramas mostrados en la Figura 6.15 presentan los planos (100), (110) y (200) propios de un arreglo cilíndrico empaquetado en forma hexagonal (*P6mm*). Las distancias interplanares entre el sólido 5S15 y 5S15H en este caso resultan ser del mismo orden de magnitud, donde la incorporación de APTES en la matriz 5S15H presenta una disminución del tamaño de poro.

Los sólidos 5S15 y 5S15H modificados con NAEPTES presentan parámetros de celda unitaria más amplios sugiriendo que la intrusión de la molécula NAEPTES dentro de los poros de SBA-15 no se llevó a cabo de manera homogénea dentro de estas cavidades y esto se asoció con las dimensiones de esta molécula. De igual forma, esto también asume que el mecanismo de anclaje entre las moléculas APTES y NAEPTES es distinto dentro del mismo soporte.

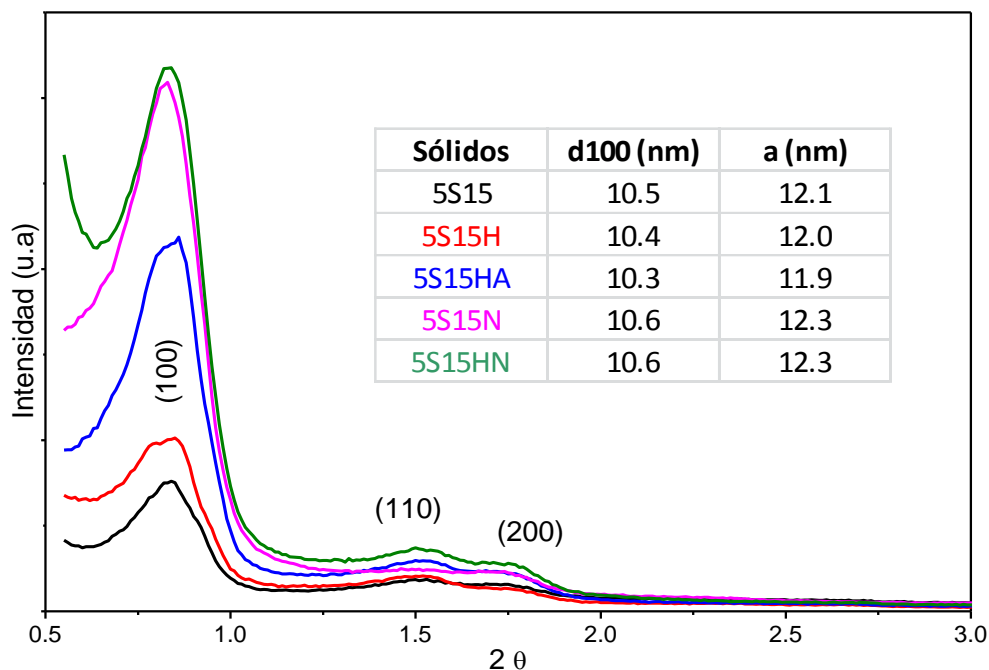


Figura 6.15. Difracción de Rayos X para los sólidos SBA-15 lote 5, precursor, 5S15 e hidroxilado, 5S15H y sus respectivos sólidos funcionalizados con APTES (A) o NAEPTES (N), 5S15HA, 5S15N y 5S15HN, con $a = (2/\sqrt{3}) \cdot d_{100}$.

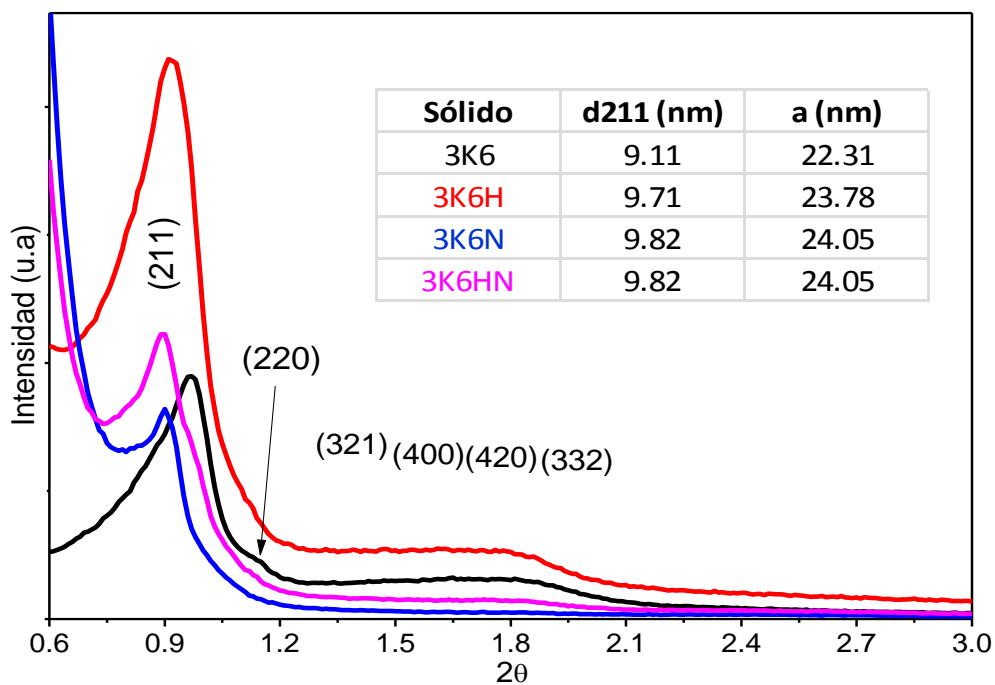
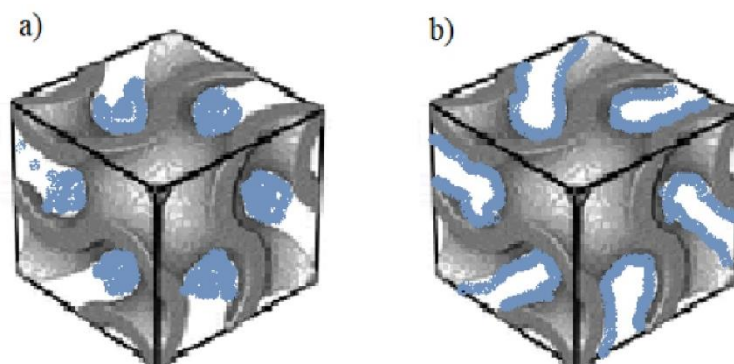


Figura 6.16. Difracción de Rayos X provenientes del sólido KIT-6 lote 3, precursor, 3K6 e hidroxilado, 3K6H y sus respectivos sólidos funcionalizados con NAEPTES (N), 3K6N y 3K6HN, donde a es el parámetro de celda unitaria es $a = \sqrt{6} \cdot d_{211}$.

El estudio análogo para los materiales KIT-6 funcionalizados con NAEPTES podemos apreciar en la Figura 6.16 los planos de simetría asignados a cilindros interpenetrados con simetría $Ia3d$, con el plano principal de difracción (211). Sin embargo, en este caso es evidente que existe una deformación relevante, para el sólido que no fue hidroxilado y modificado por la presencia de NAEPTES que se denota como, 3K6N con respecto a su material de partida 3K6. Lo curioso es que la distancia entre centros de poros (211) no se reduce por la presencia de NAEPTES sino más bien se incrementa 7 Å, mientras que, de manera análoga, para el caso de los materiales 3K6H y 3K6HN, se aprecia un incremento en d_{211} del orden de 1 Å.

Los resultados mostrados en la Figura 6.16 indican que el mecanismo de anclaje de las moléculas de NAEPTES es distinto entre los sólidos 3K6N y 3K6HN evidenciando así, que el tratamiento de hidroxilación genera un espesor de pared menos denso como resultado, seguramente, de la homogeneidad de anclaje de las moléculas de NAEPTES dentro de los poros de este sólido y por el contrario, el sólido 3K6N posiblemente ancle a las moléculas de NAEPTES preferencialmente dentro de las cavidades más internas, recubriendo la superficie de este material tal como se sugiere para el caso a) del Esquema 6.5. Lo anterior genera aglomerados heterogéneos de especies ancladas que incluso podrían estar bloqueando los poros y esto se ve también como un reflejo de la disminución global de los planos de difracción característicos (Li *et al.* 2017).

De esta manera lo anterior justifica el incremento de la distancia interplanar d_{211} para el sólido 3K6N, sin embargo, las propiedades energéticas serán más adelante relevantes para complementar esta información. Asimismo, recordemos que estos poros cilíndricos son más bien como ramificaciones entrecruzadas y que el mecanismo de anclaje no necesariamente es trivial.



Esquema 6.5. Posibles recubrimientos de las moléculas de NAEPTES sobre las superficies tipo KIT-6, donde a) describe el aglomerado de moléculas NAEPTES dentro de las cavidades y b) una distribución homogénea de las moléculas NAEPTES dentro de las cavidades de este sólido.

6.4.2 Adsorción de N₂ a 77 K sobre los sólidos mesoestructurados SBA-15 y KIT-6

La figura 6.17 muestra las isothermas tipo IV, con ciclos de histéresis tipo H2 b) (Thommes and Katei 2014) para el lote 5 de materiales tipo SBA-15 funcionalizadas con NAEPTES, 5S15N y 5S15HN y se comparan con sus respectivos sólidos de partida 5S15 y 5S15H, cuyo ciclo de histéresis es H1. A simple vista se puede observar un cambio en volumen adsorbido más significativo entre los sólidos 5S15 y 5S15N en comparación a los sólidos 5S15H y 5S15HN, no obstante, las distribuciones en tamaño de poro indican que los cambios entre estos son de los mismos ordenes de magnitud, por lo cual se requiere de los datos texturales obtenidos en la Tabla 6.6 para hacer los análisis cuantitativos. Sin embargo, la tendencia muestra un ciclo de histéresis menos acentuado conforme se incrementa la presión y se atribuye a la presencia de las moléculas de NAEPTES que poseen distintas magnitudes de poro.

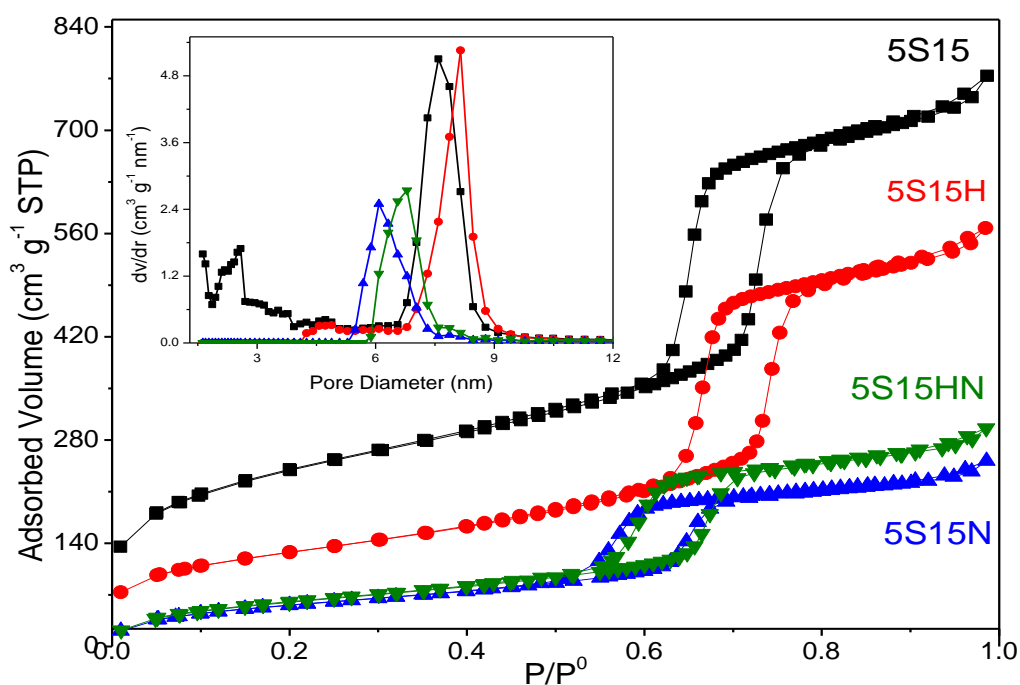


Figura 6.17. Isothermas de N₂ a 77 K y sus respectivas distribuciones de tamaño de poro obtenidas por el método NLDF modelando poros cilíndricos para la curva de equilibrio las cuales son provenientes del sólido SBA-15 lote 5, precursor, 5S15 e hidroxilado, 5S15H y sus respectivos sólidos funcionalizados con APTES (A) ó NAEPTES (N), 5S15HA, 5S15N y 5S15HN.

En base a la Tabla 6.6 se observa en particular un área de microporos del 35.4 % para el sólido precursor 5S15, de tal forma que las moléculas de NAEPTES alojadas en estos

poros obedecen otro potencial de adsorción diferente a los mesoporos. En cambio, el sólido 5S15H posee un área BET predominantemente mesoporosa donde solamente el 8 % de su área es de microporos, por lo cual resulta ser más homogénea la forma en que se anclan las moléculas de NAEPTES a la matriz hidroxilada.

Además, existe una reducción del tamaño de poro de 2 Å mayor por la presencia de NAEPTES para el sólido 5S15N en comparación al 5S15HN, esto nos indica que el espesor de moléculas NAEPTES soportadas a la superficie porosa es mayor para el sólido sin hidroxilar, 5S15N en comparación al sólido 5S15HN. No obstante, el espécimen 5S15 posee microporos y mesoporos desordenados de menor dimensión al diámetro modal mesoporo, los cuales ya no son apreciables para la distribución de tamaño de poros del sólido 5S15N y esto resulta en bloqueos de poros por la presencia de NAEPTES sobre los poros de menor dimensión.

Adicionalmente se reportan las propiedades texturales para el sólido SBA-15 hidroxilado y funcionalizado con APTES, 5S15A. Lo anterior se hizo para contrastar solamente el cambio de las propiedades texturales por la dimensión de las especies de anclaje, ya que todas estas funcionalizaciones se realizaron bajo las mismas relaciones molares entre SiO₂ y moléculas de anclaje. Indicando así que como era de esperar, debido a una mayor magnitud para NAEPTES en comparación a APTES existe una reducción más pronunciada en cuanto a las propiedades texturales para la primera alcoxiamina.

Tabla 6.6. Propiedades texturales de los materiales tipo SBA-15 lote 5 medidas por adsorción de N₂ a 77 K.

Material	A _{BET} (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)	A _{ext} (m ² /g)	A _{mi} (m ² /g)	V _{mi} (cm ³ /g)	D (nm)
5S15	817.9	0.949	579.0	238.9	0.119	7.6
5S15H	448.0	0.830	418.8	29.2	0.015	8.2
515HA	280.1	0.524	208.1	0.0	0.000	7.0
5S15N	209.2	0.367	209.2	0.0	0.000	6.3
5S15HN	226.6	0.436	226.6	0.0	0.000	6.8

Donde A_{BET} es el área BET, V_t el volumen total, A_{ext} el área externa, A_{mi} el área de microporo y D es el diámetro modal de poro usando el método NLDFT para un kernel que utiliza la curva límite de desorción de N₂ a 77 K en poros cilíndricos.

Posteriormente se abordan las propiedades texturales para los materiales tipo KIT-6 lote 3 funcionalizados con NAEPTES y reportadas en la Figura 6.18, donde se presentan las isotermas tipo IV, con ciclos de histéresis tipo HI para los sólidos sin funcionalizar y nuevamente ciclos H2 b) (Thommes and Katei 2014) para los materiales 3K6N y 3K6HN.

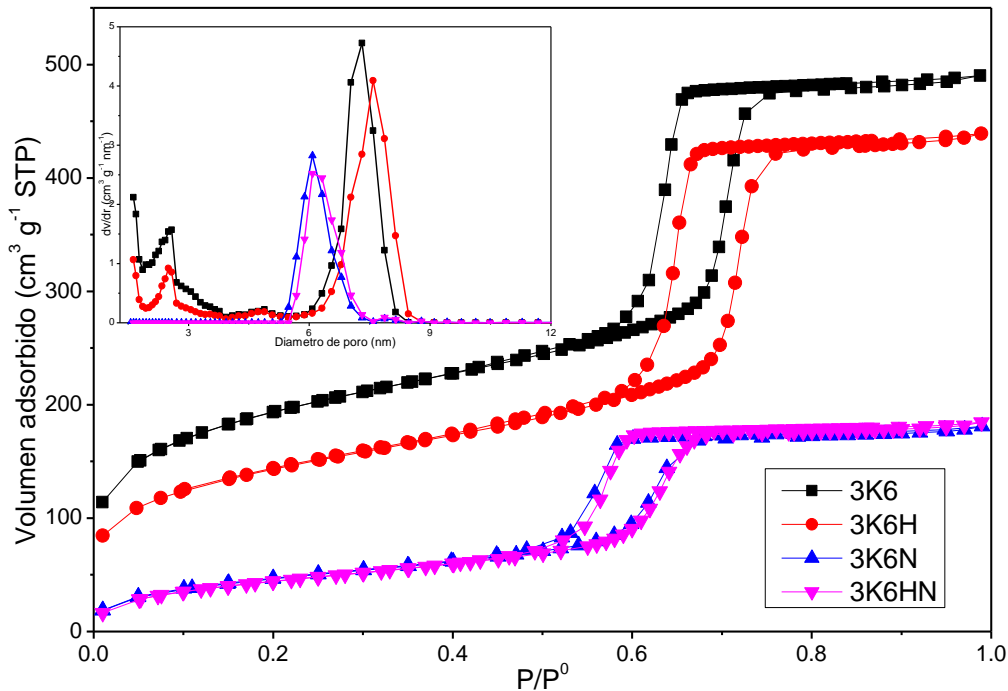


Figura 6.18. Isothermas de N_2 a 77 K y distribuciones de tamaño de poro obtenidas por el método NLDFT para poros cilíndricos usando la curva de equilibrio: KIT-6 lote 3, precursor, 3K6 e hidroxilado, 3K6H y sus sólidos funcionalizados con NAEPTES (N), 3K6N y 3K6HN.

Las isothermas mostradas en la Figura 6.18 muestran claramente que el mecanismo de anclaje es distinto para las moléculas de NAEPTES en la superficie de la muestra precursora 3K6 que para este material KIT-6 hidroxilado. Esto es de esperar debido a que las propiedades texturales reportadas en la Tabla 6.7 indican que el sólido 3K6 presenta un 53.2% de área de microporos, en contraste al espécimen 3K6H el cual reporta un 31.6 % de área de microporos. Por lo tanto, las cavidades de menor dimensión se recubren o bloquean totalmente con especies NAEPTES, e incluso bloquean poros iguales o menores a 3.5 nm como se observa para las distribuciones de tamaños de poros. Lo anterior podría estar intrínsecamente relacionado con la deformación de los planos de difracción reportados para el material 3K6N, ver Figura 6.16.

Tabla 6.7. Propiedades texturales de los materiales tipo KIT-6 lote 3 medidas por adsorción de N_2 a 77 K.

Sólido	A_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	V_{mi} (cm^3/g)	A_{mi} (m^2/g)	A_{ext} (m^2/g)	D_{moda} (nm)
3K6	669.8	0.752	0.149	313.8	356.0	7.3
3K6H	492.6	0.675	0.076	155.8	336.7	7.6
3K6N	170.3	0.274	0.000	0.0	170.3	6.1
3K6HN	166.3	0.282	0.000	0.0	166.3	6.3

Donde A_{BET} es el área BET, V_t el volumen total, A_{ext} el área externa, A_{mi} el área de microporo y D_{moda} es el diámetro modal de poro usando el método NLDFT para un kernel que utiliza la curva límite de desorción de N_2 a 77 K en poros cilíndricos

En resumen, el área externa es la más viable para generar sitios de anclaje de NAEPTES con afinidad para capturar CO₂ más abundante que dentro de los microporos y además con potenciales de adsorción adecuados para su regenerabilidad. Bajo esta observación al comparar el V_t, A_{ext} y D_{moda} para los sólidos 3K6N y 3K6HN parece ser que estas propiedades están en el mismo orden de magnitud, ver Tabla 6.7.

6.4.3 Análisis térmico sobre los sólidos mesoestructurados SBA-15 y KIT-6

Los resultados expuestos en la Figura 6.19a sugieren el mismo comportamiento en cuanto a la pérdida de masa para los cuatro materiales funcionalizados por la presencia de NAEPTES, donde la pérdida de peso comprende tres regiones:

- 1) A temperaturas menores a 120 °C existe una pérdida de alrededor de 6% asignado a liberación de agua fisisorbida para los sólidos 5S15HN y 5S15N, en cambio para los materiales tipo KIT-6 se observa un cambio ligeramente más acentuado del orden de 8 % atribuido en particular al encapsulamiento de CO₂ dentro de estos materiales, y esta liberación de peso se debe a agua fisisorbida y desprendimiento de CO₂ adsorbido conjuntamente.
- 2) A temperatura entre 120 y 250 °C para la degradación de NAEPTES, la cual resulta ser ligeramente más acentuada para los sólidos sin hidroxilar 5S15N y 3K6N en comparación a los hidroxilados 5S15HN y 3K6HN.
- 3) Aquella región en la cual comienzan a condensar los grupos Si-OH mediante la liberación de H₂O donde alrededor de los 400 °C ya se han removido prácticamente la mitad de los sitios *silanol* de cada superficie (Voort *et al.* 1990).

En la Figura 6.19b se muestran los análisis de calorimetría diferencial de barrido obtenidos de la misma técnica experimental, donde se aprecia un hombro amplio de carácter endotérmico alrededor de 60 °C para los sólidos 3K6N-CO₂ y 3K6HN-CO₂, el cual no se observa en el sólido 5S15N y ligeramente se sugiere para el material 5S15HN. Esto podría deberse, posiblemente, a la liberación del CO₂ físicamente adsorbido. Esto implica que el material 5S15HN posee la habilidad de adsorber ligeramente CO₂ en condiciones ambientales.

En seguida, se observa una señal endotérmica ancha alrededor de 110 °C para los sólidos KIT-6 asignada a liberación de agua adsorbida la cual interacciona con el CO₂ soportado más establemente sobre esta matriz. El siguiente pico prominente y endotérmico mostrado en los cuatro materiales es atribuido a la degradación de NAEPTES. Sin embargo, el material 3K6HN-CO₂ es ligeramente más estable hacia la degradación que el sólido 3K6N-CO₂ ya que su máximo se desplaza aproximadamente 10 °C hacia temperaturas mayores que su análogo. Finalmente, la última señal exotérmica es asignada a la condensación de las matrices por liberación de agua de estabilidad media, dentro de los poros de los materiales en cuestión.

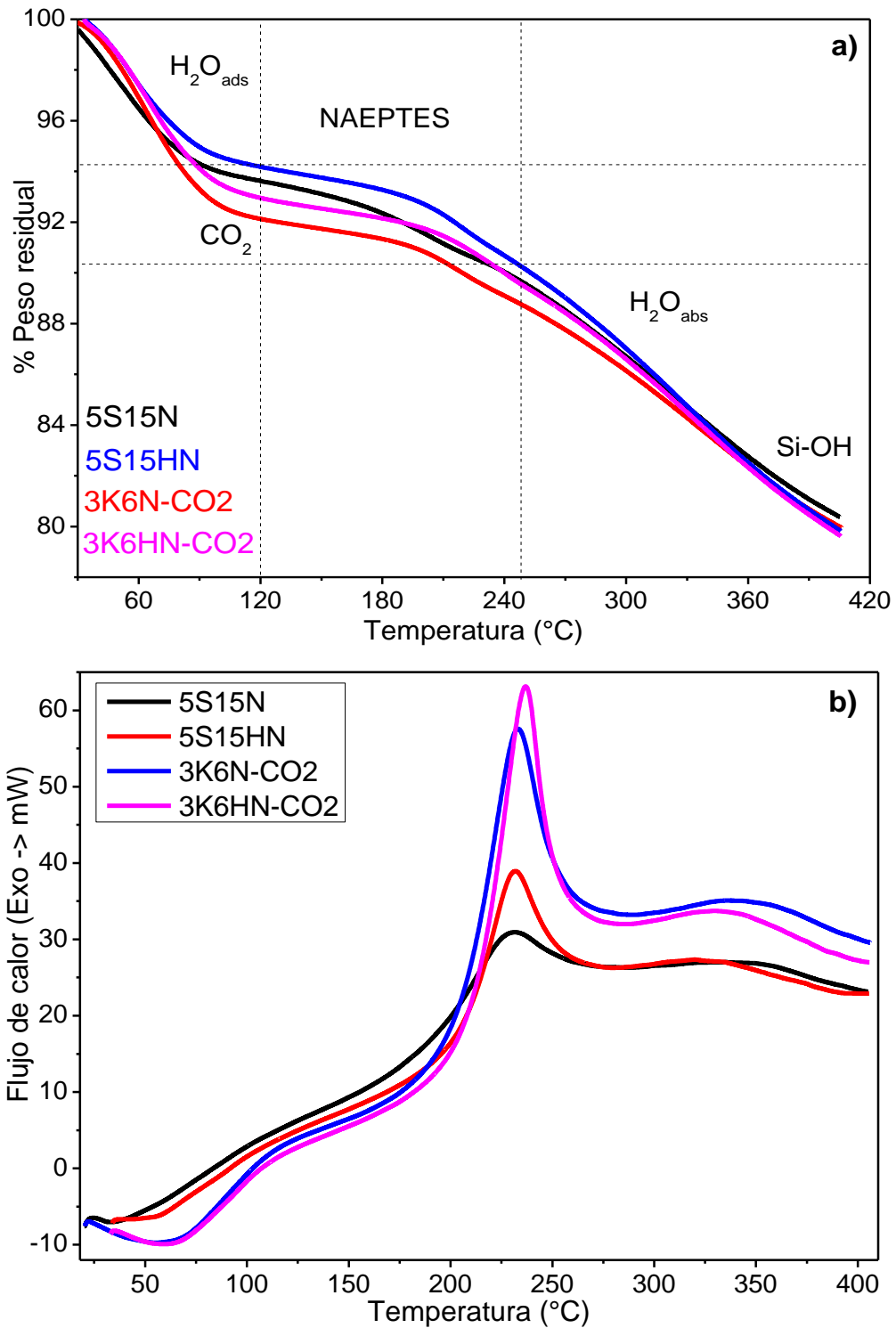


Figura 6.19. a) Análisis termogravimétricos y b) Calorimetría diferencial de barrido sobre los sólidos SBA-15 y KIT-6, precursores, hidroxilados y funcionalizados por la presencia de NAEPTES. Los experimentos se realizaron en atmósfera de N_2 con flujo de 20 ml min^{-1} .

Debido a que estos materiales ya han sido caracterizados a detalle en anteriores experimentos, en esta sección en particular se omitieron algunos análisis considerando que los mostrados son adecuados para comprender los fenómenos implicados hasta ahora, sin embargo, se considera que los espectros de RMN son relevantes por lo que enseguida se muestran.

6.4.4 Espectros de RMN de los sólidos mesoestructurados SBA-15 y KIT-6

Los espectros de RMN-CP-MAS ^{13}C de los anteriores sistemas se muestran en la Figura 6.20 donde se observan señales a desplazamientos químicos de 47, 39, 20 y 9 ppm asignados a los carbonos alifáticos de NAEP TES anclados a las matrices porosas en estudio (Zakharova *et al.* 2018). Adicionalmente se aprecia una señal bien definida en 164 ppm corroborada para la presencia de especies *carbamato* debido a la reacción entre CO_2 con los grupos aminos anclados a las matrices de SiO_2 en estudio (Pinto *et al.* 2011).

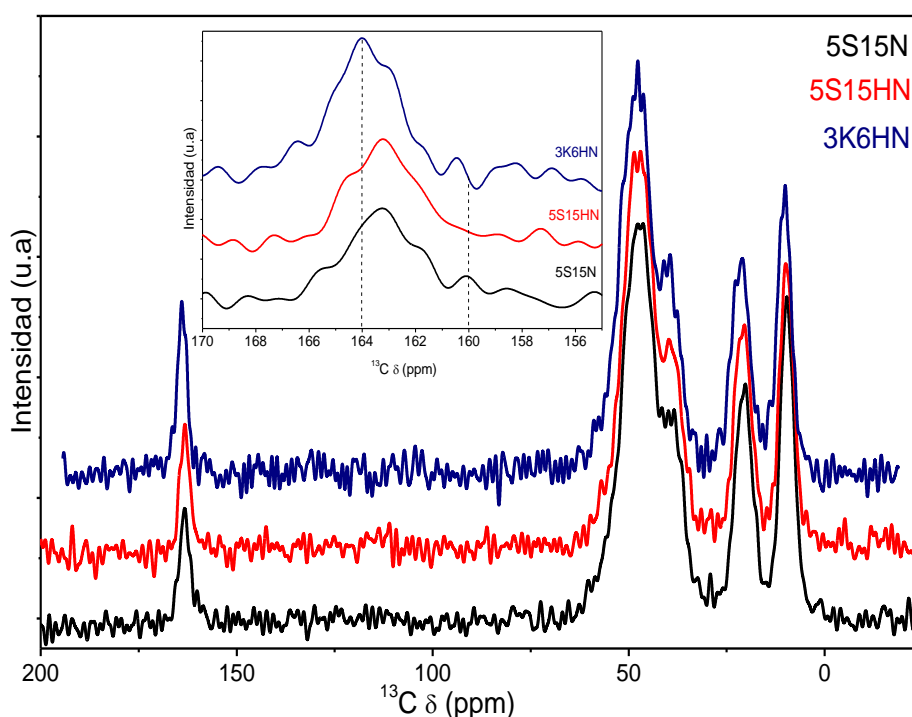


Figura 6.20. Espectro de RMN CPMAS de ^{13}C para los sólidos mesoporosos ordenados y funcionalizados por la presencia de NAEP TES: 5S15N, 5S15HN y 3K6HN.

Los reportes mostrados por (Pinto *et al.* 2011) indican que la señal en 160 ppm pertenece a la formación de *ácido carbámico* ocasionado por la reacción entre una especie amina y el CO_2 sin ninguna reacción subsiguiente con otra especie amina. Por lo tanto, se realizó el gráfico insertado para amplificar la región de las señales de 164-160

ppm en la Figura 6.20, donde se observa claramente que el material 5S15N presenta una señal en 160 ppm, sugiriendo que las cavidades porosas están saturadas de CO₂, pero que ya no existen especies aminas adjuntas a la formación del ácido carbámico. Esto implica, que al no existir moléculas aminas adyacentes capaces de aceptar el protón de *ácido carbámico* no se estabiliza este enlace hacia la formación del *carbamato*. Esta misma señal se sugiere para el sólido 3K6HN, pero prácticamente es comparable en intensidad al ruido espectral, no obstante no se aprecia para el sólido 5S15HN indicando que las especies hidroxiladas y posteriormente funcionalizadas con NAEPTES presentan especies aminas densas capaces de formar el enlace carbamato en presencia del CO₂ presente en el ambiente.

Adicionalmente se realizó el análisis de picos para obtener las proporciones en área bajo las señales de ²⁹Si para los espectros HPDEC reportados en la Tabla 6.8 donde se puede corroborar lo que ya se ha comentado anteriormente para el tratamiento de hidroxilación:

- 1) Se generan sólidos menos condensados y grupos *silanol* Q³ más abundantes en comparación a los materiales precursores sin hidroxilar.
- 2) Se favorece la formación de los enlaces empleando tres grupos SiOH superficiales para anclar una molécula NAEPTES, por tanto, su unión es más estable y no permite condensación posterior de grupos alcóxi remanente y la superficie de SiO₂.
- 3) Se inhibe la formación de enlaces tipo T² entre el alcóxido funcionalizado y las superficies de SiO₂ hidroxiladas.

Tabla 6.8. Porcentajes en área para las deconvoluciones de las señales de los espectros HPDEC de ²⁹Si para los sólidos mesoestructurados tipo SBA-15 y KIT-6 funcionalizados con NAEPTES.

Enlaces	²⁹ Si (ppm)	5S15N	5S15HN	3K6HN
Q ⁴	-112.3	71.0	59.6	66.2
Q ³	-102.5	13.1	16.6	18.3
Q ²	-93.8	0.7	9.7	0.7
T ³	-70.6	1.7	4.8	4.3
T ²	-66.6	4.6	1.0	0.0
T ¹	-59.4	9.0	8.3	10.6

Anteriormente se mostraron los resultados de entalpías isostéricas de adsorción para los sólidos sin modificaciones superficiales donde se observó el siguiente orden de afinidad hacia la captura de CO₂ en orden descendiente: 3K6H > 5S15H > 3K6 > 5S15, ver Figura 5.19 del capítulo 5.

6.5 Captura de CO₂ sobre los sólidos mesoestructurados SBA-15 y KIT-6

A continuación, se realizó un diagrama de barras de capacidad de captura de CO₂ a 0.15 bar y 1.0 bar para los materiales funcionalizados con APTES ó NAEPTES a partir de las isotermas a 0 °C y 45 °C (Figuras 6.21 y 6.22).

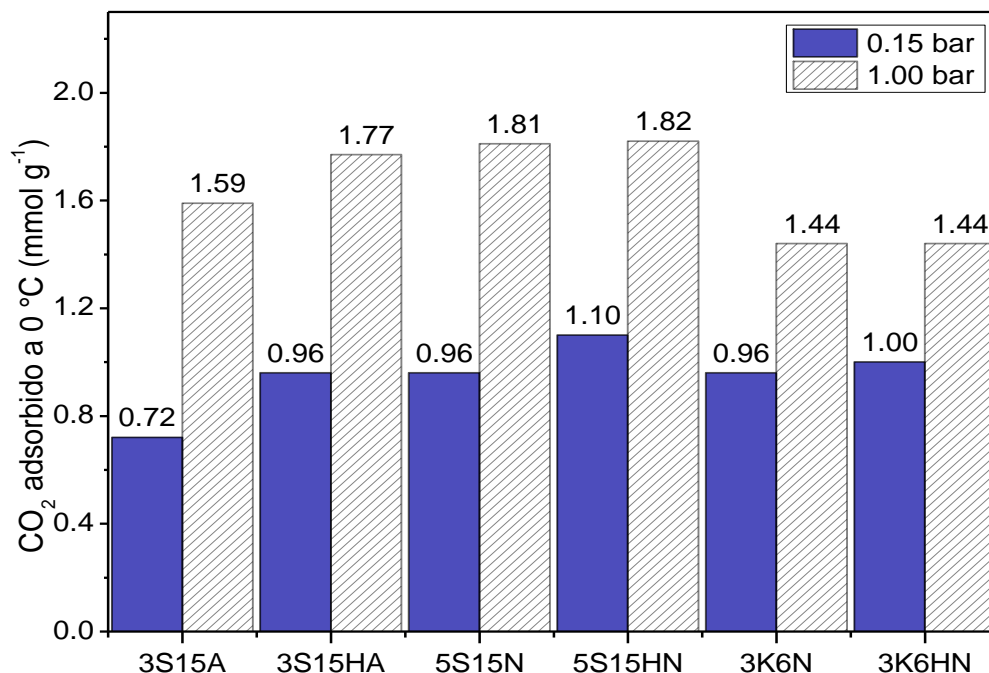


Figura 6.21. Cantidad adsorbida de CO₂ a 0.15 y 1.0 bar a 0 °C a partir de las isotermas de captura de estos adsorbatos para los sólidos SBA-15 y KIT-6 precursores, hidroxilados y modificados por la presencia de APTES o NAEPTES.

En la Figura 6.21 se aprecia a 0 °C para los materiales tipo SBA-15 funcionalizados con NAEPTES una mayor captura de CO₂, seguido de los materiales SBA-15 funcionalizados con APTES, e incluso contrastantemente el espécimen sin hidroxilar y funcionalizado con APTES, 3S15A posee una captura de CO₂ más elevada que los materiales KIT-6 modificados por la presencia de NAEPTES. No obstante, en estas condiciones no existen cambios significativos entre las muestras hidroxiladas o precursoras y modificadas por la presencia de NAEPTES, K6N y K6HN. Incluso tampoco se muestran cambios apreciables a 45 °C para estos materiales, como se observa en la Figura 6.22.

Cabe mencionar que es importante la cantidad de captura de CO₂, pero además también lo es la fuerza con que se adsorbe el CO₂ en el sustrato de estudio, ya que esto a su vez está vinculado con la cantidad y efectividad del anclaje de las moléculas aminas.

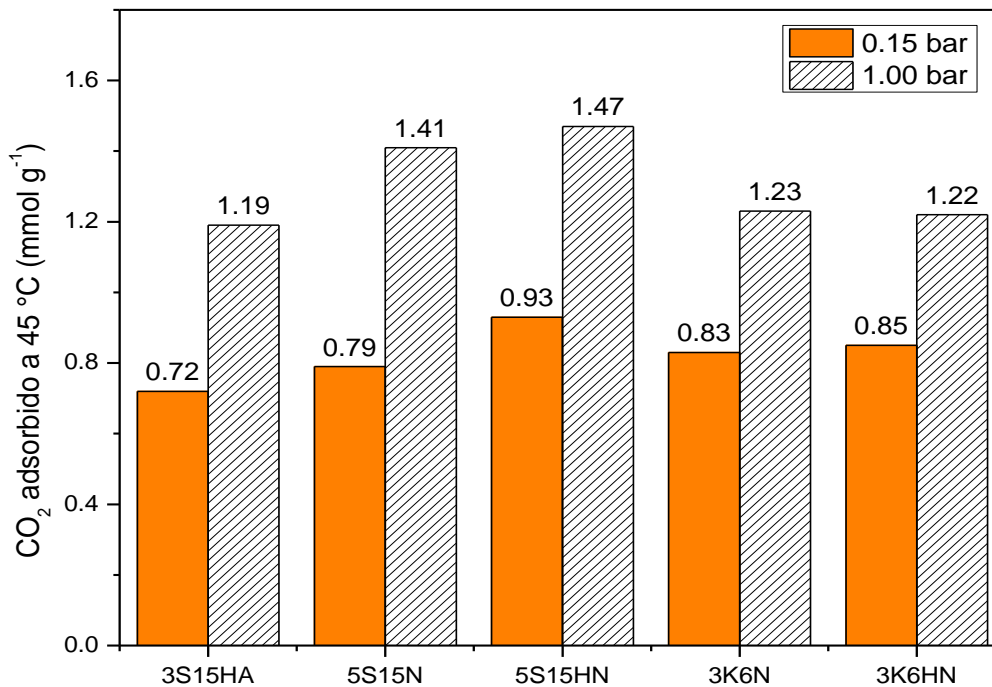


Figura 6.22. Cantidad adsorbida de CO₂ a 0.15 y 1.0 bar a 45 °C obtenidas de las isotermas de captura de estos adsorbatos para los sólidos SBA-15 y KIT-6 precursores, hidroxilados y modificados por la presencia de APTES o NAEPTES.

A continuación, se muestran los perfiles de entalpías isostéricas de adsorción sobre los sólidos funcionalizados en cuestión, estos fueron calculados usando los mismos parámetros indicados para estimar las entalpías isostéricas de adsorción de los sustratos sin funcionalizar reportados en el capítulo 5, los cuales ahora se pueden apreciar en las Figuras 6.23 y 6.24.

La Figura 6.23 compara los perfiles de entalpías isostéricas de adsorción para los sólidos SBA-15 lote 3 funcionalizados con APTES con los sustratos SBA-15 lote 5 modificados por la presencia de NAEPTES. Recordemos que la diferencia entre ambas moléculas radica en que APTES es una molécula que posee una amina primaria como especie terminal, en cambio la molécula NAEPTES contiene un par de aminas secundaria intermedia y adicionalmente una amina primaria terminal, de tal forma que esta última posee más especies nitrógeno capaces de coordinar con CO₂ por molécula anclada en comparación con APTES. No obstante, en esta grafica es evidente que a pesar de que las matrices de SBA-15 lote 5 funcionalizadas con NAEPTES adsorben más CO₂, los sustratos SBA-15 lote 3 hidroxilados con APTES muestran una mejor afinidad y estabilidad con respecto a la adsorción de CO₂.

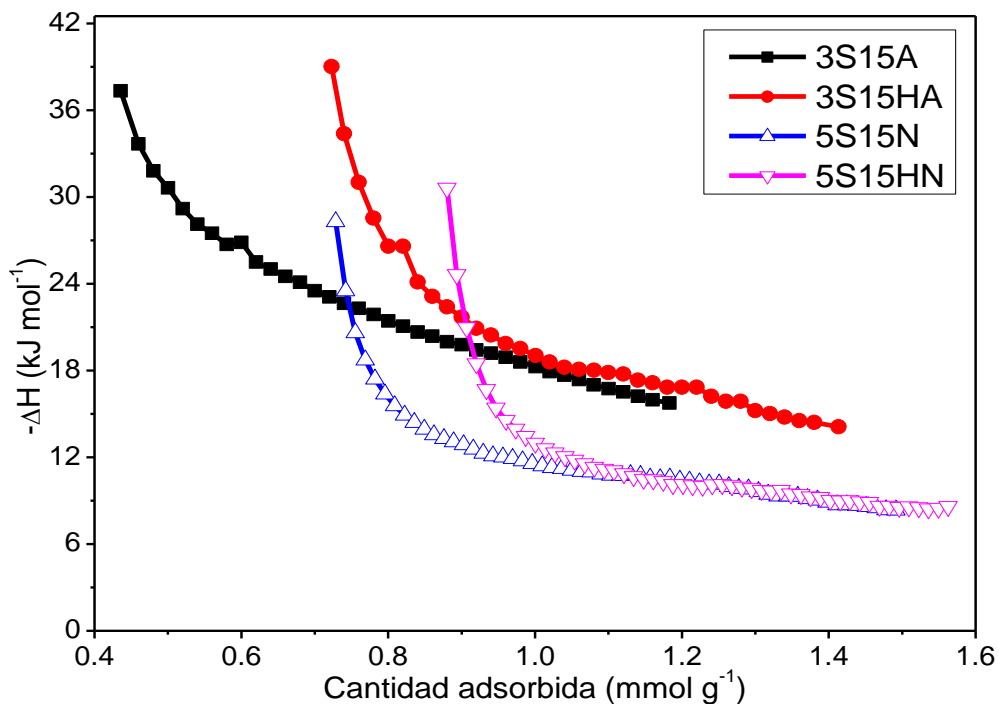


Figura 6.23. Entalpías isostéricas de adsorción de los sólidos: a) SBA-15 lote 3 y SBA-15 lote 5 precursores e hidroxilados con NaOH 0.025 M a 40 °C y modificados por la presencia de APTES (A) o NAEPTES (N).

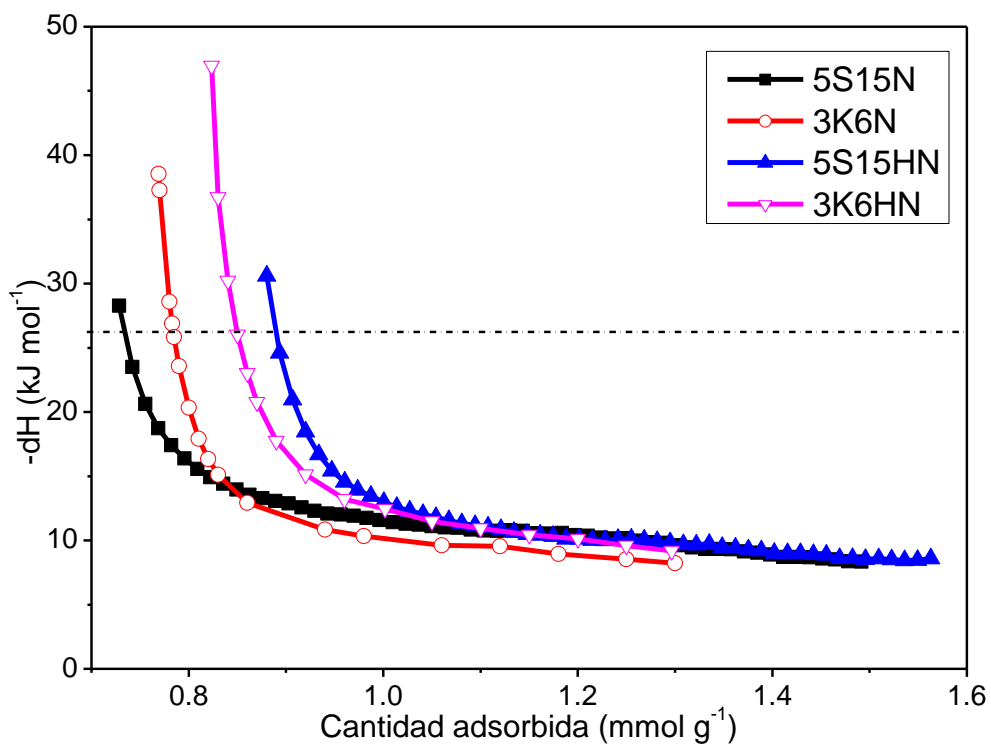


Figura 6.24. Entalpías isostéricas de adsorción entre los sólidos: SBA-15 lote 5 y KIT-6 lote 3 precursores e hidroxilados con NaOH 0.025 M a 40 °C y modificados con NAEPTES.

En general, para ambos alcóxidos amínicos (APTES y NAEPTES) son más destacada las propiedades energéticas para los materiales que fueron previamente sometidos al tratamiento de hidroxilación en comparación a los materiales que no fueron sometidos a este tratamiento de hidroxilación.

También se realizó una comparación de entalpías isostéricas de adsorción para los cuatro materiales funcionalizados con NAEPTES, y se obtuvieron los desempeños mostrados en la Figura 6.24, donde el material 5S15HN posee la mayor cantidad de adsorción de CO_2 que es 0.88 mmol g^{-1} interaccionado por arriba de la entalpía isostérica de sublimación de CO_2 estimada a 26.2 kJ mol^{-1} . A su vez en estas mismas condiciones, el material 3K6HN es el que presenta la estabilidad más elevada de 46.9 kJ mol^{-1} para una cobertura de 0.82 mmol g^{-1} pero este último material muestra un decaimiento muy pronunciado en cuanto a la estabilidad entre este sustrato conforme se incrementa ligeramente la cantidad adsorbida de CO_2 , siendo que a coberturas de 0.88 mmol g^{-1} ya solo dominan las fuerzas de adsorción débiles ($19.06 \text{ kJ mol}^{-1}$).

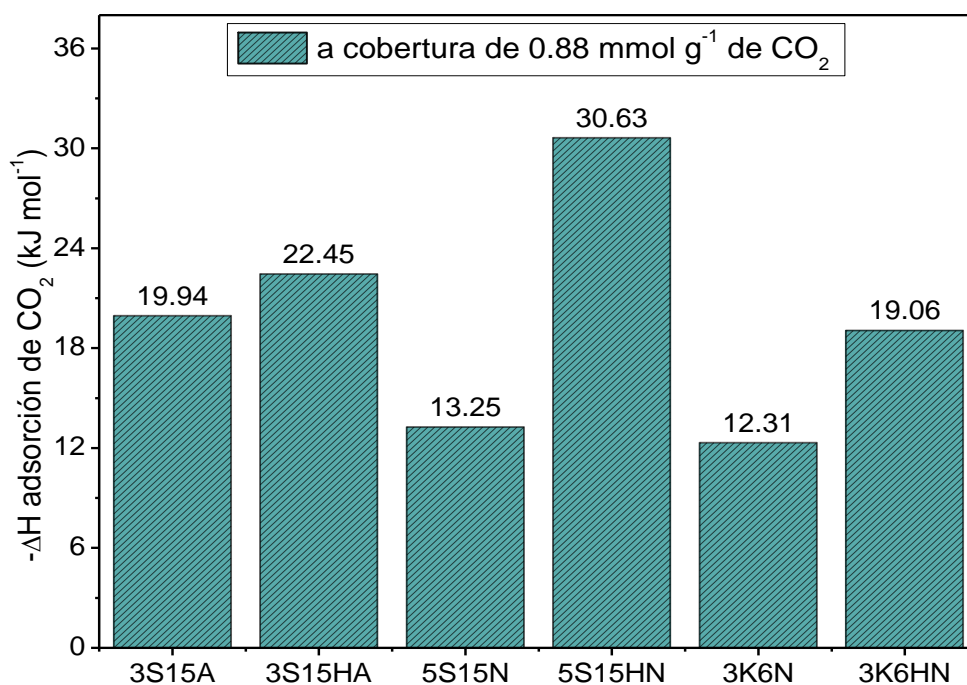


Figura 6.25. Barras de entalpía isostérica de adsorción de CO_2 a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ y 0.88 mmol g^{-1} para los sólidos SBA-15 y KIT-6 precursores e hidroxilado con NaOH 0.025 M a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ y ambos modificados por la presencia de NAEPTES y SBA-15 precursor e hidroxilado con NaOH 0.025 M a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ y ambos funcionalizados por la presencia de APTES.

Para ilustrar más claramente las diferencias mencionadas previamente se realizó un esquema de barras el cual se reporta en la Figura 6.25, donde se revela de manera destacada el alcance del tratamiento alcalino y la importancia del ordenamiento mesoporoso para obtener las condiciones óptimas para capturar CO_2 , ya que las

caracterizaciones previas no manifiestan diferencias entre estos aspectos cuando se funcionalizó a los sólidos con NAEPTES.

Recordemos que las caracterizaciones hechas por DRX, adsorción de N₂ y por el análisis térmico sugieren que, existen más especies NAEPTES soportadas en los sustratos precursores 5S15N y 3K6N, que en los materiales hidroxilados. Sin embargo, la funcionalización de estos materiales sin hidroxilar es heterogénea, presentando potenciales de adsorción distintos, y que predominantemente son de carácter físico. Por el momento, estas evidencias sugieren que un anclaje homogéneo de especies aminas dentro de los poros posee mayor valor agregado que incluso un anclaje más denso de estas moléculas dispuestas en las cavidades porosas del soporte de manera heterogénea. Dicho de otra manera, un anclaje de especies aminas ordenado produce un efecto cooperativo de adsorción eficiente y estable que se ve además favorecido por el incremento de la polaridad de las matrices de partida debido al tratamiento de hidroxilación.

En la Figura 6.25 se reporta, en esas condiciones, que el tratamiento de hidroxilación alcalina es más favorable para el anclaje de NAEPTES que para APTES, indistintamente del soporte mesoestructurado empleado, porque se eleva significativamente más la fuerza con que interaccionan estas superficies modificadas en presencia de CO₂ a 0 °C, no obstante, al existir unas mayores coberturas, dominan las fuerzas de carácter físico como se observó en la Figura 6.24. Así como también revela que la forma de la mesoestructura es determinante para crear poblaciones efectivas de especies de NAEPTES en la superficie de los sustratos. Posiblemente, estos enlaces no se lleven a cabo de manera eficiente por impedimentos estéricos asociados con el tamaño y polaridad de las cadenas de las moléculas alcoxiaminas, aunado al ordenamiento del soporte poroso. Esto se corrobora adicionalmente, en este esquema de barras para una captura de 0.88 mmol g⁻¹ de CO₂ adsorbido, donde el material 3K6HN esta interaccionando débilmente en comparación del material SBA-15 que no fue hidroxilado y que además fue funcionalizado con APTES, 3S15A.

Resumen del capítulo VI

En este Capítulo se comprobó que el ordenamiento poroso, el agente dispersante y la temperatura son parámetros que favorecen el enriquecimiento de especies aminas en los soportes de estudio en una reacción de anclaje químico. Por lo tanto, materiales abundantes en especies aminas son adecuados para una eficiente captura de CO₂, fenómeno que se favorece cuando los soportes tipo SBA-15 y KIT-6 son sometidos a los tratamientos de hidroxilación alcalina, antes de su funcionalización con las especies aminas. Esto se corrobora mediante los análisis de RMN de ²⁹Si y ¹³C, así como a través de los experimentos de adsorción de CO₂.

CAPITULO VII: materiales de SiO₂ mesoestructurados e hidroxilados para las pruebas de reducción fotocatalítica mediante un agente dopante

La primera cuestión recurrente es preguntarse ¿Por qué elegir a SiO₂ mesoporoso para conversión de CO₂ si requieres de una energía elevada para poseer actividad fotocatalítica? Es una realidad que las matrices de SiO₂ se comportan como un aislante y no como un semiconductor, sin embargo; vale la pena abordar esta temática recurriendo a estrategias para reducir su banda prohibida (E_g) de estos materiales, ya que estos óxidos poseen las siguientes características:

- Al igual que TiO₂ es un material no tóxico, ni corrosivo y estable.
- Presenta una apreciable área superficial con respecto a TiO₂.
- La presencia de especies soportadas (*e.g.* Cobre) confiere un menor requerimiento energético para la promover la actividad fotocatalítica en presencia de luz de la longitud de onda igual o mayor a la E_g.
- La obtención de SiO₂ vía sol-gel es sencilla y, por lo tanto, abundante, barata y de bajo impacto ambiental.

En particular, se realizaron los espectros UV-Vis de los sólidos SBA-15 precursor (2S15) y sus respectivos sólidos resultantes cuando este material precursor se sometió al proceso de hidroxilación con NaOH 0.1 M (2S15P1) y NaOH 0.025 M a 40 °C (2S15P4), ver la Figura 7.1. En estos espectros, aunque presentan bandas de absorción en la región del espectro UV se presenta un desplazamiento de las señales de absorción a mayores longitudes de onda para los materiales precursores sometidos a los tratamientos de hidroxilación descritos con respecto al sólido precursor, 2S15. Por lo tanto, estos resultados confirman que la presencia de grupos *silanol* promueven desplazamientos electrónicos del estado basal a estados de excitación menos energéticos, esto en comparación a una matriz pobre en estas especies. Esto es coherente si asumimos que es más favorable excitar estados electrónicos donde existe polaridad de carga, tales como en los grupos *silanol* que en los casos donde los electrones se comparten de manera covalente como sucede con los grupos *siloxano*. Adicionalmente otra razón que podría favorecer este fenómeno es que los tratamientos de hidroxilación generan defectos estructurales resultando en matrices más amorfas que presentan bandas de absorción más amplias en comparación al sólido precursor, 2S15P.

Enseguida para estimar los valores de E_g de los materiales en este estudio se realizaron las gráficas de Kubelka-Munk reportadas en la Figura 7.2, Estos cálculos de obtuvieron de la intersección en el eje x para las tendencias lineales de las funciones graficadas. Donde los valores E_g finalmente son reportados en la Tabla 7.1.

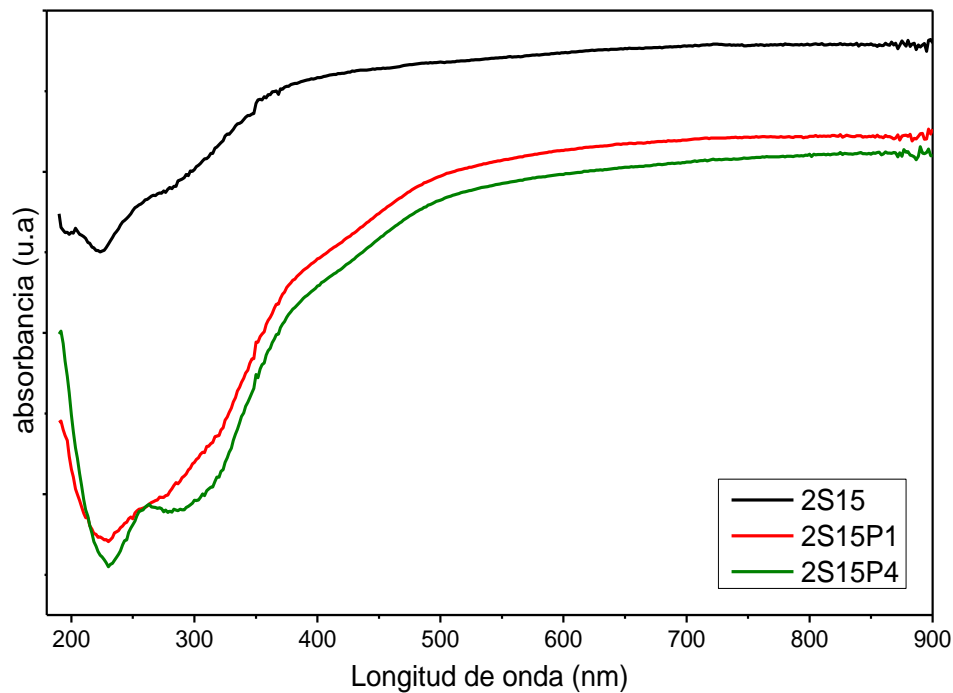


Figura 7.1. Espectros UV-Vis para los sólidos: SBA-15 lote 2 (2S15), SBA-15 lote 2 hidroxilada con NaOH 0.1 M (2S15P1) y SBA-15 lote 2 hidroxilada con NaOH 0.025 M a 40°C.

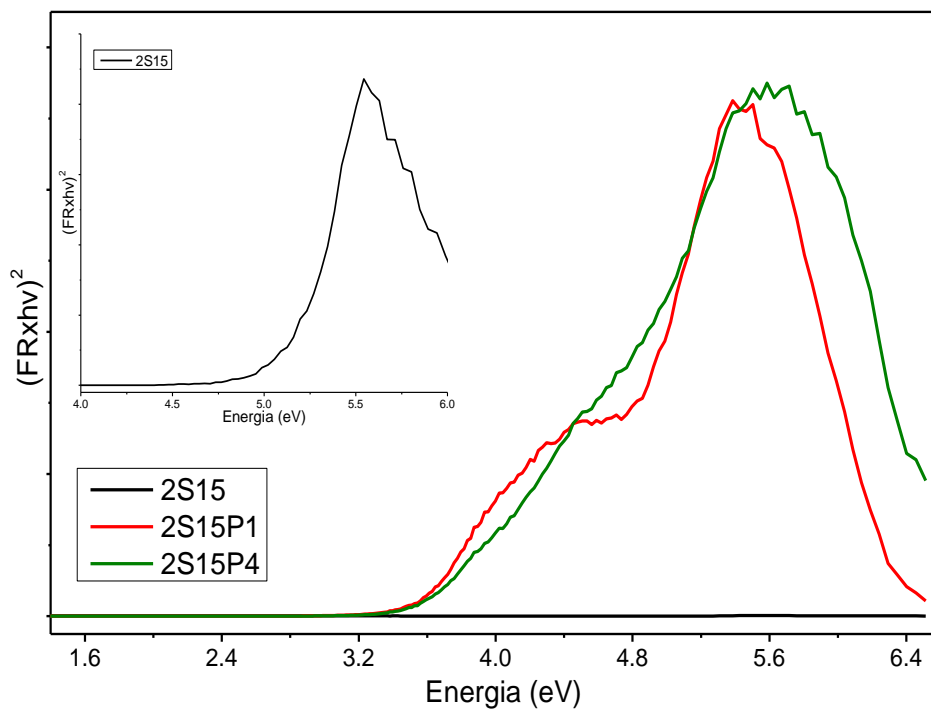


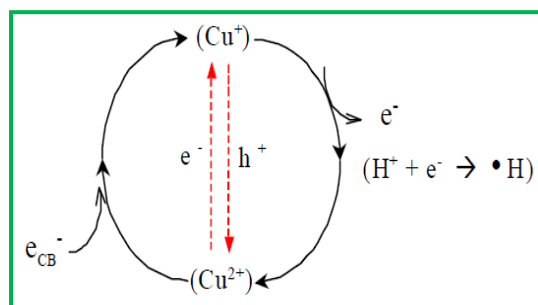
Figura 7.2. Graficas de Kubenka-Munk para determinar las energías de banda prohibida del sólido precursor 2S15 y los sólidos obtenidos de los tratamientos de hidroxilación 2S15P1 y 2S15P4.

Los valores E_g repostados en la Tabla 7.1 confirman una vez más la relevancia de someter al sólido precursor a los tratamientos de hidroxilación alcalina, a su vez se corrobora también que el tratamiento de hidroxilación alcalina más favorable es el realizado sobre el sólido precursor SBA-15 en solución de NaOH 0.025 M a 40 °C, el cual reporta una reducción de la magnitud E_g del 5.9 % mayor en comparación a la magnitud E_g reportada para tratamiento de hidroxilación con NaOH 0.1 M sobre la matriz 2S15. Los resultados aquí reportados reafirman que el método de hidroxilación estandarizada es favorable para generar matrices porosas ordenadas y con una población de grupos *silanol* más abundantes. Donde la temperatura favorece los fenómenos de hidroxilación de los soportes nanoestructurados de SiO_2 y concentraciones elevadas del agente alcalino generan grupos *silanol* abundantes, pero, además se promueve mayoritariamente la desilización de las matrices de SiO_2 .

Tabla 7.1. Valores E_g de los sólidos SBA-15, precursor, e hidroxilados calculados por la metodología Kubenka-Munk.

Material	E_g (eV)	% ΔE_g
2S15	5.1	-
2S15P1	4.5	11.7
2S15P4	4.2	17.6

A continuación, se reportan en la Figura 7.3 los espectros de absorbancia para la fotoreducción de 4-Nitrofenol (4-NF) a 4-aminofenol en presencia de Na_2SO_3 que actuó como agente de sacrificio y el catalizador SBA-15 dopado con la presencia de Cu (II), S15Cu. La modificación superficial del soporte se realizó con una sal de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en lugar de CuCl_2 , ya que el cloro puede actuar como un inhibidor de la actividad del catalizador.



Esquema 7.1. Representación del ciclo de $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ en un sistema de reducción fotocatalítica.

Emplear al material S15Cu para pruebas de reducción fotocatalítica parte de la idea de que dispersar impurezas de Cu (II) sobre un soporte que posee alta área superficial puede favorecer la capacidad de reducir moléculas en presencia de una lámpara UV. En

principio, el Cu podría actuar como un inhibidos de la recombinación del par electrón-hueco y al mismo tiempo permitiría la transición de los electrones de la banda de valencia hacía la de conducción con un menor costo energético. Tal como se muestra en el esquema 7.1

Como ya se ha comentado, en este capítulo se explora la viabilidad de reducción de los soportes de SiO₂ obtenidos por el método sol-gel para modificar su superficie con la presencia de impurezas de cobre. Esta finalidad se abordó con los experimentos de fotoreducción de una solución de 10 ppm de 4-Nitrofenol (4-NF) hacia 4-aminofenol (4-AF) con 100 mg del catalizador y empleando adicionalmente Na₂SO₃ como agente de sacrificio, como se describe a detalle en la sección experimental 3.2.1 y 3.2.2.

La evolución de los espectros de absorbancia en ausencia de catalizador se reporta en la Figura 7.3 donde se aprecia que la adición del agente de sacrificio (Na₂SO₃) favorece la formación del ion 4-tritrofenolato (4-NFT) reportada a 400 nm, obsérvese para los espectros de 4-NFT existe un efecto batocrómico conforme evoluciona el tiempo, así como también una abrupta disminución en la banda característica del 4-NF reportada a 316 nm (Castañeda *et al.* 2016). No obstante, en ausencia de catalizador no se lleva a cabo la formación de 4-AF como se puede verificar.

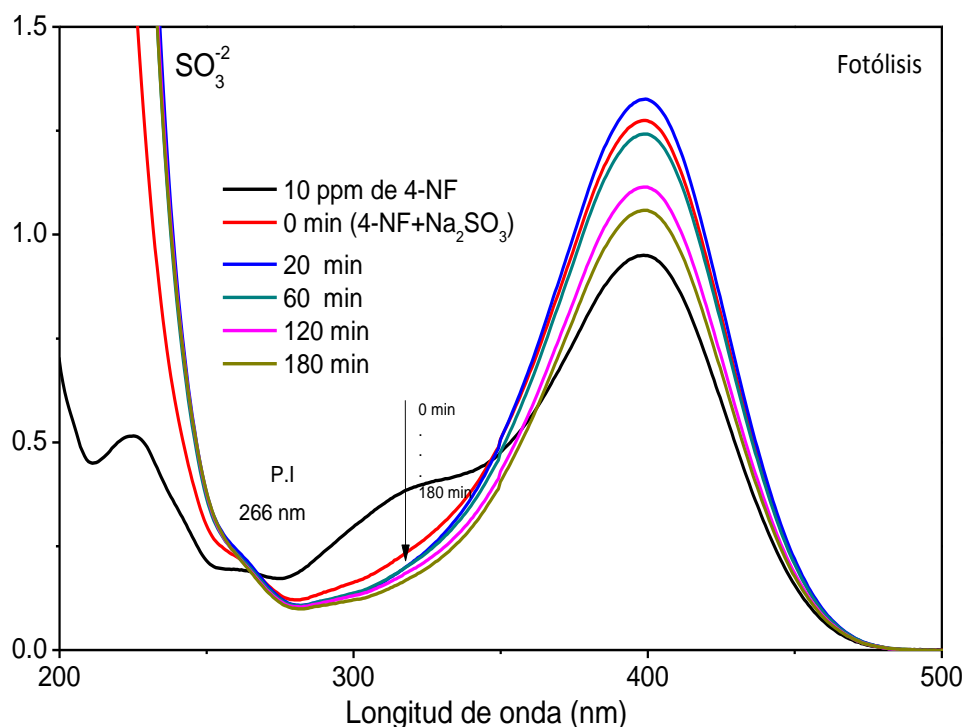


Figura 7.3. Medición de espectros UV-Vis de 4-NF en el intervalo de 200 a 500 nm en función del tiempo en presencia de Na₂SO₃ como agente de sacrificio.

A continuación los espectros reportados en las Figuras 7.4, 7.5 y 7.6 poseen el mismo comportamiento al inicio como para los espectros reportados en la Figura 7.3 para la fotólisis, es decir; la adición de Na_2SO_3 incrementa la señal del espectro para 4-NFT y una disminución de la banda de 4-NF reportada a 315 nm pero conforme evoluciona la reacción la señal del 4NFT a 400 nm disminuye, pero al mismo tiempo ahora en presencia de los catalizadores se observan dos puntos isosbéticos alrededor de 364 nm y 335 nm (Mancipe *et al.* 2017) , esto podría estar estrechamente relacionado con un incremento tenue para las señales de 4-aminofenol (4-AF) repostada en 300 nm conforme sigue avanzando la reacción fotocatalítica. Esta evidencia confirma que el depósito de 0.5 % de cobre sobre las superficies de los materiales mesoestructurado SBA-15, SBA-15 Hidroxilada y KIT-6 es capaz de promover la reducción fotocatalítica de 4NF a 4-AF en presencia del agente de sacrificio Na_2SO_3 .

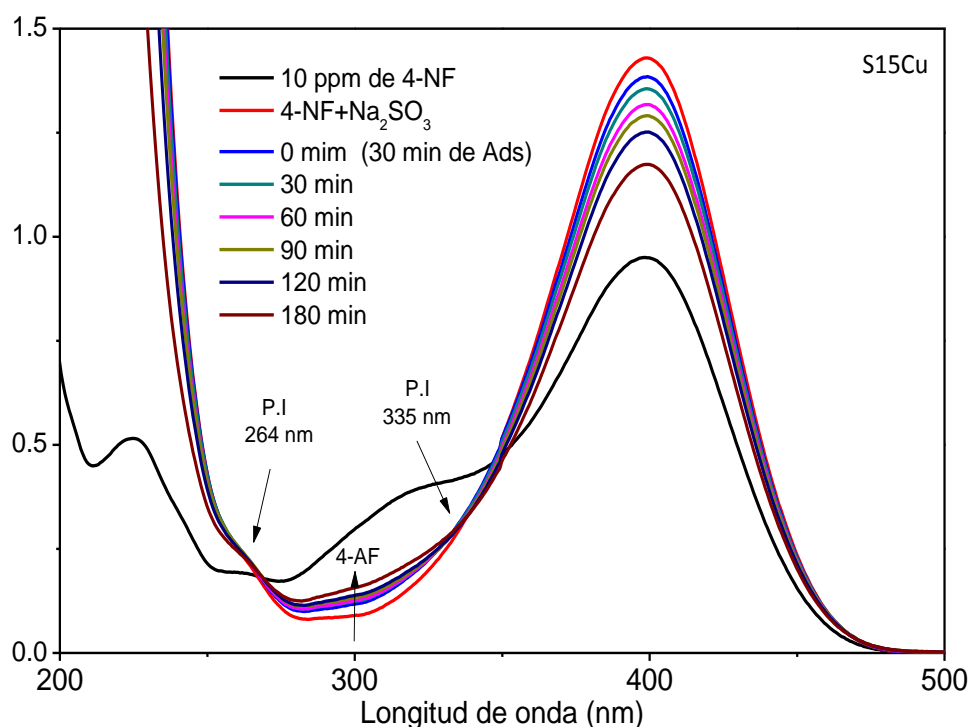


Figura 7.4. Medición de espectros UV-Vis de 4-NF en función del tiempo en presencia del catalizador SBA-15 dopado con 0.5 % en peso de cobre, S15Cu.

Obsérvese que la intensidad de las señales en los espectros UV-Vis son del mismo orden de magnitud para la formación de la especie 4-AF en las reacciones fotocatalíticas reportadas en las Figuras 7.5, 7.6 y 7.7 para los materiales S15Cu, K6Cu y S15HCu respectivamente. Por lo tanto, sería interesante explorar una mayor cantidad de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ depositado para estos materiales y poder así comparar a otra escala las eficiencias de la reducción de 4-NF a 4-AF entre estos materiales.

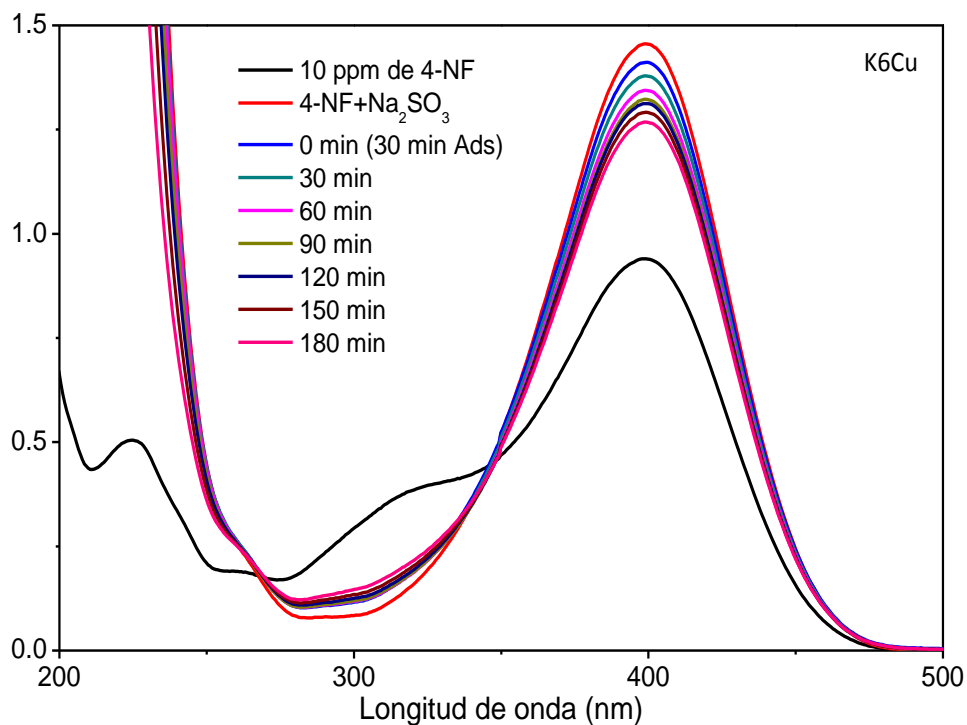


Figura 7.5. Medición de espectros UV-Vis de 4-NF en función del tiempo en presencia del catalizador KIT-6 dopado con 0.5 % en peso de cobre, K6Cu.

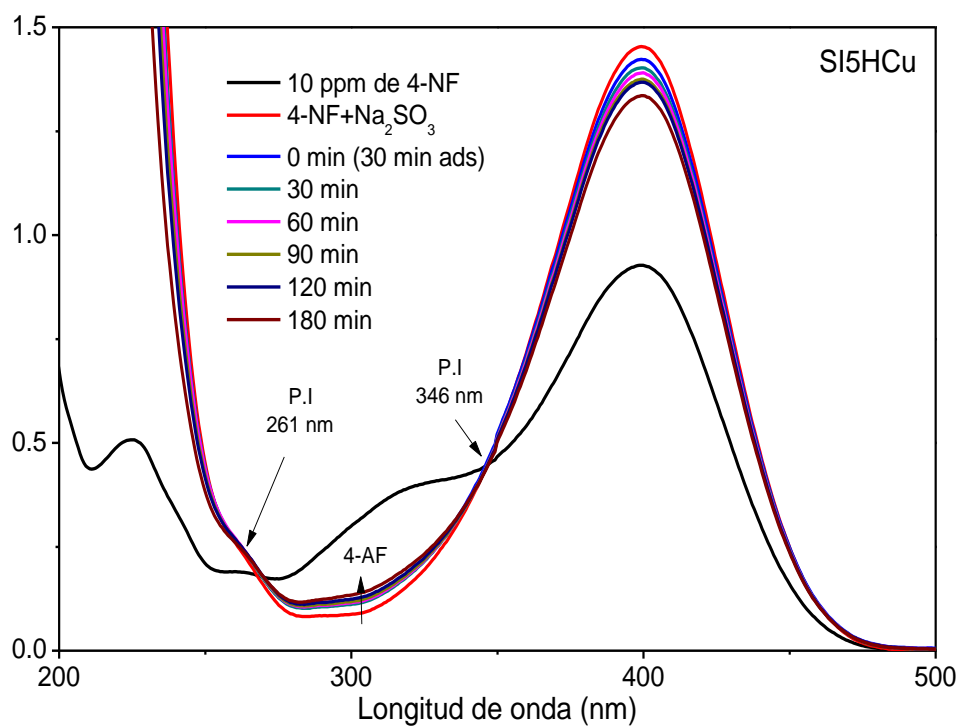


Figura 7.6. Medición de espectros UV-Vis de 4-NF en función del tiempo en presencia del catalizador SBA-15 hidroxilado y dopado con 0.5 % en peso de cobre, S15HCu.

Posteriormente, pese a la tenue intensidad reportada al alrededor de 315 nm en los espectros reportados en las Figuras 7.4, 7.5 y 7.6 y atribuida a la presencia de la especie 4-AF se observó son del mismo orden de magnitud y además, comparables con algunos reportes tales como (F. A. Al-Marhaby 2016), (Ramírez-Rave *et al.* 2015) y (Mancipe *et al.* 2017). Por lo tanto, en la Figura 7.7 se observa una gráfica de barras con la magnitud de la señal reportada para la especie 4-AF en porcentaje, donde se toma como referente el 100 % corresponde a la máxima absorbancia reportada para el sólido S15Cu y comprende 0.16 u.a.

La Figura 7.7 respalda la evolución de las reacciones de fotoreducción de 4-NF hacia la formación de 4-AF en presencia de Na_2SO_3 en presencia de los fotocatalizadores. Sin embargo, para la fotólisis solamente se reporta en la Figura 7.3 un punto isobéptico y esto sugiere indicar que la reacción no se lleva a acabo de manera estequimétrica como lo reporta (Ramírez-Rave *et al.* 2015). Es decir, los materiales S15Cu, K6Cu y S15HCu son favorables para la fotoreducción de 4-NF hacia 4-AF en las condiciones detalladas en la sección experimental 3.2.

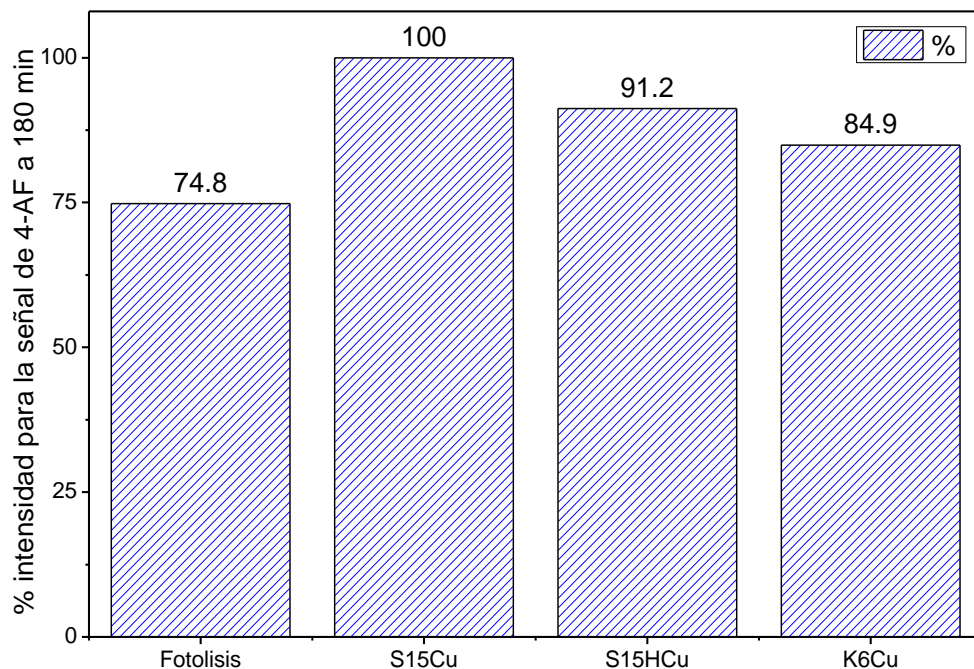


Figura 7.7. Diagrama de barras de intensidad de las señales Uv-Vis en 315 nm durante las reacciones de fotoreducción de 4-NF a 180 min para: la fotólisis, y en presencia de los catalizadores S15Cu, S15HCu y K6Cu.

Resumen del Capítulo VII

Las gráficas de Kubelka-Munk reportadas en la Figura 7.2 para estimar los valores de E_g de los materiales 2S15, 2S15P1 y 2S15P4 confirman que al hidroxilar a la superficie prototipo 2S15 se reduce la E_g de los materiales resultantes 2S15P1 y 2S15P4. Este fenómeno posiblemente se debe a los defectos estructurales ocasionados al romper algunos de los enlaces SiO_2 para generar las especies Si-OH durante este proceso de hidroxilación. De cualquier manera, el proceso de hidroxilación alcalina reportado para el material 2S15P4 resulta ser el más eficiente para reducir la E_g reportando 4.2 eV en comparación a su precursor, sin hidroxilar, 2S15 con E_g igual a 5.1 eV. Por lo tanto, para las reacciones de fotodeposito de cobre para los materiales SBA-15 y KIT-6 fueron hidroxilados de la misma forma que para el sólido 2S15P4.

Finalmente los reportes para las fotoreducciones de 4-NF hacia la formación de 4-AF resultaron ser favorables para los materiales que contienen 0.5% de cobre, siendo o no sometidos a los tratamientos de hidroxilación alcalina, lo que confirma que este dopaje de cobre es eficiente para generar actividad hacia reacciones de fotoreducción y que posiblemente un porcentaje de cobre mayor sobre estos materiales que poseen elevada área superficial favorezca la dispersión de este para generar una mejor evolución hacia las reacciones de reducción de especies de interés, lo cual se sugiere para futuros trabajos extrapolar la viabilidad de llevar a cabo reacciones de fotoreducción de CO_2 para este tipo de materiales.

CAPITULO VIII: Conclusiones

El método de hidroxilación propuesto es sencillo y eficiente para promover incremento de la población de grupos *silanol* propios de las matrices de SiO₂ precursoras, esto incluso a pesar de una pérdida de área superficial significativa de microporos para los sólidos sometidos a este proceso.

El proceso de hidroxilación más agresivo fue con LiOH·H₂O 0.05 M, esto se atribuyó a que el Li⁺ posee una menor movilidad iónica que Na⁺, también una gran densidad de carga capaz de romper más grupos *siloxanos* para generar sitios *silanoles* superficiales o en su defecto generar la desilización de las matrices de SiO₂. Entonces, la naturaleza de la fuente alcalina, la concentración de esta especie y la temperatura son factores que generan lixiviación en la matriz y este fenómeno es directamente proporcional con la concentración de la fuente alcalina

Se observó que el orden de vulnerabilidad para modificar las dimensiones de los tamaños de poros con los tratamientos con soluciones de NaOH son en orden decreciente xerogel de SiO₂ > KIT-6 > SBA-15, esto evidencia que el material SBA-15 resulta ser el que presenta la mayor estabilidad estructural de estos tres materiales.

El tratamiento de hidroxilación más adecuado para anclar especies que adsorber eficientemente CO₂, es el realizado sobre los sólidos precursores hidroxilado con NaOH 0.025 M a 40 °C (tratamiento de hidroxilación alcalina estandarizado) y posteriormente funcionalizados con especies alcóxi-aminas. Esto se favorece cuando la reacción de anclaje entre las especies alcóxi-aminas y el soporte se lleva a cabo empleando temperatura y un solvente de baja polaridad como vehículo de dispersión de la reacción, tal como el tolueno.

Un anclaje de especies aminas ordenado produce un efecto cooperativo de adsorción eficiente y estable que se ve además favorecido por el incremento de la polaridad de las matrices de partida debido al tratamiento de hidroxilación.

Los espectros HPDEC de RMN para ²⁹Si y ¹³C reportaron un incremento significativo de especies aminas ancladas para el sólido SBA-15 sometido al tratamiento de hidroxilación estandarizado en comparación al material prototipo sin hidroxilar. Entonces, una superficie densa en especies aminas para el sólido sometido al tratamiento de hidroxilación alcalina es capaz de estabilizar el enlace carbamato en presencia de CO₂, mientras que los sólidos que no fueron hidroxilados presentan moléculas aminas aisladas incapaces de estabiliza el enlace hacia la formación del carbamato.

Las transiciones energéticas E_g reportadas para los soportes hidroxilados, 2S15P1 y 2S15P4 resultan favorables para disminuir la banda de energía prohibida del material mesoporoso 2S15 precursor en un 11.7 % y 17.6% respectivamente. Adicionalmente el

fotodeposito de 0.5 % en peso de cobre sobre las superficies estructuradas de SiO₂ favorecen la fotoreducción de 4-NF a 4-AF. Las cuales son una evidencia de la viabilidad de estos materiales para reacciones de reducción fotocatalítica que eventualmente podrían ser explorados para reacciones de reducción de CO₂.

Perspectivas

Bajo el argumento de que someter a los sólidos precursores a procesos de hidroxilación se obtienen sólidos con una mayor abundancia de grupos *silanol*, los cuales previamente a este tratamiento son limitados, se sugiere explorar los tratamientos de hidroxilación alcalina sobre superficies porosas de SiO₂ o incluso extrapolar este método para matrices de TiO₂ con otras sales alcalinas tales como el caso de NH₄OH, KOH y Al(OH)₃ por ejemplo.

Realizar estudios de análisis termogravimétrico en atmósfera de argón para cuantificar la cantidad de grupos *silanol*.

Explorar para los materiales resultantes del proceso de hidroxilación óptimo el anclaje de diversas moléculas alcóxi-aminas y dopantes con aluminio, por ejemplo, para generar grupos ácidos de Bronster y comparar el impacto que pueden generar para adsorber CO₂.

Realizar estudios cinéticos de adsorción para elucidar en que sistemas se favorece la velocidad de adsorción de CO₂ entre los sólidos prototipo y los sólidos sometidos a los tratamientos de hidroxilación, así como realizar un balance de esta propiedad con los fenómenos energéticos entre adsorbato-adsorbente.

Realizar estudios de adsorción de CO₂ con equipos de adsorción a presiones altas y al mismo tiempo estudiar ciclos de regeneración de los soportes que sean sondeados para la captura de CO₂ en mezclas de gases tales como vapor de agua, N₂ y CH₄.

Explorar especies dopantes sobre los soportes de SiO₂ abundantes en especies *silanol* para monitorear su capacidad reductora en sistemas fotocatalíticos para reducción de 4-nitrofenol y eventualmente monitorear la viabilidad de realizar pruebas de reducción de CO₂ *insitum* mediante un sistema fotocatalítico. Por lo tanto, resulta alentador explorar la vía de soportes metálicos en óxidos, particularmente de SiO₂ obtenido por el método sol-gel para la reducción de CO₂ de manera selectiva para obtener CH₃OH.

Bibliografía

1. Acres, R.G., Ellis, A.V., Alvino, J., Lenahan, C.E., Khodakov, D.A., Metha, G.F. and Andersson, G.G. (2012) Molecular Structure of 3-Aminopropyltriethoxysilane Layers Formed on Silanol-Terminated Silicon Surfaces. *J. Phys. Chem. C* 116, 6289-6297.
2. Aguilar, H., Serr, J., González, P. and León, B. (2000) Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies. *Journal of Non-Crystalline solid* 355, 475-480.
3. Anderson, J.H. and Wickersheim, K.A. (1964) Near infrared characterization of water and hydroxyl groups on silica surfaces. *Surface Science* 2, 252-260.
4. Anpo, M., Aikawa, N., Kubokawa, Y., Che, M., Louis, C. and Giamello, E. (1985) Photoluminescence and Photocatalytic of Highly Dispersed Titanium Oxide Anchored on Porous Vycor Glass. *Jour. Phys. Chem.* 89(23).
5. Anpo, M., Yamashita, H., Ichihashi, Y. and Ehara, S. (1995) Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on various titanium oxide catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 396, 21-26.
6. Aresta, M., Dibenedetto, A. and Angelini, A. (2014) Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: from CO₂ to Chemicals, Materials, and Fuels. *Technological Use of CO₂*. *Chem. Rev.* 114, 1709-1742.
7. Benjelloun, M., Van Der Voort, P., Cool, P., Collart, O. and Vansant, E.F. (2001) Reproducible synthesis of high quality MCM-48 by extraction and recuperation of the gemini surfactant. *Physical Chemistry Chemical Physics* 3(1), 127-131.
8. Bonilli, P., Choi, S., Drese, J.H. and Jones, C.W. (2011) Oxidative Degradation of aminosilica Adsorbents Relevant to Postcombustion CO₂ Capture. *Energy Fuels* 25, 2416-2425.
9. Borodko, Y., Ager, J. W., Marti, E., Song, H., Niesz, K. and Somorjai, G. A. (2005) Structure Sensitivity of Vibration Spectra of Mesoporous Silica SBA-15 and Pt/SBA-15. *J.Phys. Chem. B* (109), 17386-17390.
10. Brunauer, S. (1943) The adsorption of gases and vapors, Oxford University Press London: Humphrey Milford, Chemist, Bureau of Plant Industry United States Department of Agriculture.
11. Busca, G. (1998) Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts. *Catalysis Today* 41(1), 191-206.
12. Cao, L., Man, T. and Kruk, M. (2009) Synthesis of Ultra-Large-Pore SBA-15 Silica with Two Hexagonal Structure Using Triisopropylbenzene as Micelle Expander. *Chem. Mater.* 21, 1144-1153.
13. Carole, C. P. and Xiaochun, L. (1991) Structural Studies of Gel Phases. Part 2. Infrared Spectroscopic Study of Silica Monoliths; the Interaction on of Water with Surface Species. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 3857-3862.
14. Castañeda, C., Tzompantzi, F. and Gómez, R. (2016) Photocatalytic reduction of 4-nitrophenol on in situ fluorinated sol-gel TiO₂ under UV irradiation using Na₂SO₃ as reducing agent. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 80(2), 426-435.
15. Chen, C., Kim, J. and Ahn, W.-S. (2014) CO₂ capture by amine-functionalized nanoporous materials: A review. *Korean Journal of Chemical Engineering* 31(11), 1919-1934.
16. Chen, C., Yang, S.-T., Ahn, W.-S. and Ryoo, R. (2009) Amine-impregnated silica monolith with a hierarchical pore structure: enhancement of CO₂ capture capacity. *Chemical Communications* (24), 3627-3629.
17. Chong, A.S.M., Zhao, X.S., Kustedjo, A.T. and Qiao, S.Z. (2004) Functionalization of large-pore mesoporous silica with organosilanes by direct synthesis. *Microporous Mesoporous mater.* 72, 33-42.

18. Chong, M.A.S.M. and Zhao, X.S. (2003) Functionalization of SBA15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials. *J. Phys. Chem. B.* 107, 12650-12657.
19. Collins, K.D., Neilson, G.W. and Enderby, J.E. (2007) Ions in water: Characterizing the forces that control chemical processes and biological structure.
20. Danon, A., Stair, P.C. and Weitz, E. (2011) FTIR Study of CO₂ Adsorption on Amine-Grafted SBA-15: Elucidation of Adsorbed species. *J. Phys. Chem. C.* 115, 11540-11549.
21. Das, S. and Wau, W.M.A. (2014) Photocatalytic CO₂ transformation into fuel: A review on advances in photocatalyst and photoreactor. *Daud. Renew and Sustain Energ Rev* 39, 765-805.
22. Domínguez, G., Hernández-Huesca, R. and Aguilar-Armenta, G. (2010) Isosteric Heats of Adsorption of N₂O and NO on Natural Zeolites. *J. Mex. Chem.* 2(54), 111-116.
23. Earth, R.T. and Ballou, V. (1961) Determination of Acid Sites on Solid Catalysts by ammonia Gas adsorption. *Analytical Chemistry* 33(8), 1080-1084.
24. Emeis, C.A. (1993) Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid acid Catalysts. *Journal of catalysis* 141, 347-354.
25. F. A. Al-Marhaby, R.S. (2016) Preparation and Characterization of Silver Nanoparticles and Their Use in Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2016 6, 29-37.
26. Fidalgo, A. and Ilharco, L.M. (2001) The defect structure of sol-gel-derived silica/polytetrahydrofuran hybrid films by FTIR. *Journal of Non-Crystalline Solids* 283(1), 144-154.
27. Galarneau, A., Driole, M., Petitto, C., Chiche, B., Bonelli, B., Armandi, M., Onida, B., Garrone, E., Renzo, F. and Fajula, F. (2005) Effect of Post-Synthesis Treatment on the Stability and Surface properties of MCM-48 Silica. *Microporous and Mesoporous Materials.* 83, 172-180.
28. Gobin, O.C., Wan, Y., Zhao, D., Kleitz, F. and Kaliaguine, S. (2007) Mesostructured Silica SBA-16 with Tailored Intrawall Porosity Part 1: Synthesis and Characterization. *J. Phys. Chem.* 111, 3053-3058.
29. Han, Y., Lee, S. and Ying, Y. (2007) Spherical Siliceous mesocellular Foam particles For High-Speed Size Exclusion Chromatography. *Chem. Mater.* 19, 2292-2298.
30. Hech, L.L. and West, J.K. (1900) The sol-Gel Process. *Chem. Rev.* 93, 33-72.
31. Huh, S., Wiench, J.W., Yoo, J., Pruski, M. and Lin, V.S.Y. (2003a) Organic Functionalization and Morphology Control of Mesoporous Silica via Co-Condensation Synthesis Method. *Chem. Mater.* 15, 4247-4256.
32. Huh, S., Wiench, W., Yoo, J., Pruski, M. and Lin, V.S.Y. (2003b) organic Functionalization and Morfpology Control of mesoporous Silicas via a Co-Condensation Synthesis method. *Chem. Mater.* 4247-4256., 15.
33. Imberti, S., Botti, A., Bruni, F., Cappa, G., Ricci, M.A. and Soper, A.K. (2005) Ions in water: The microscopic structure of concentrated hydroxide solutions. *The Journal of Chemical Physics* 122(19).
34. Innocenzi, P. (2003) Infrader spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview. *Journal of non-Crystalline Solids* 316, 309-319.
35. Janicke, M.T., Landry, C.C., Christiansen, S.C., Birtalan, S., Stucky, G.D. and Chmelka, B.F. (1999) Low Silica MCM-41 Composites and mesoporous Solids. *Chem. Mater.* 11, 1342-1351.
36. Jaroenworarluck, A., Pijarn, N., Kosachan, N. and Stevens, R. (2012) Nanocomposite TiO₂-SiO₂ gel for UV absorption. *Chem. Eng. Journ.*, 45-55.
37. Jentys, A., Kleestorfer, K. and Vinek, H. (1999) Concentration of surface hydroxyl groups on MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials* 27, 321-328.

38. Kim, T.-W., Kleitz, F., Paul, B. and Ryoo, R. (2005a) MCM-48-Like Large Mesoporous Silicas with Tailored Pore Structure: Facile Synthesis Domain in a Ternary Triblock Copolymer-Butanol-Water System. *J. Am. Chem. Soc.* 7601, 7601-7610.
39. Kocí, K., Obalová, L. and Lancý, Z. (2008) Photocatalytic reduction of CO₂ over TiO₂ based catalysts. *Chemical Papers* 62(1), 1-9.
40. kumar, S. and Saxena, S.K. (2014) A comparative study of CO₂ sorption properties for different oxides. *Mater Review Sustain Energy* 3(30), 1-15.
41. L., W., Ma, L., Wang, A., Liu, Q. and Zhang, T. (2007) Co₂ adsorption on SBA-15 modified by aminosilane. *Chin. J. Catal.* 28, 805-810.
42. Lee, Z.H., Lee, K.T., Bhatia, S. and Mohamed, A.R. (2012) Post-combustion carbon dioxide capture: Evolution towards utilization of nano materials. *Review. Susta. Energ.* 16, 2599-2609.
43. León, M., Díaz, E., Bennici, S., Vega, A., Ordoñez, S. and Auroux, A. (2010) Adsorption of CO₂ on Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides: Sorption Mechanisms and Consequences for Adsorption irreversibility. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 3663-3671.
44. Li, J., McCarthy, M.C., Sculley, J., Yu, J., Jeong, H., Balbuena, P.B. and Zhou, H. (2011) Carbon Dioxide Capture-Related Gas Adsorption and Separation in Metal-Organic Frameworks. *Coord. Chem. Rev.* 255, 1791-1823.
45. López, R. and Gómez, R. (2012) Band-Gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. *J. Sol-Gel Technol* 61, 1-7.
46. Lowe, J.B. and Baker, R.T. (2014) Deformation of Ordered Mesoporous Silica Structures on Exposure to High Temperatures. *Journal of Nanomaterials* 2014, 1-13.
47. Lu, C., Bai, H., Wu, B., Su, F. and Hwang, J.F. (2008) Comparative Study of CO₂ by Carbon nanotubes, Activated carbons, and Zeolites. *Energy&Fuels* 22, 3050-3056.
48. M. Kato, S.Y.a.K.N. (2002) Carbon dioxide adsorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations. *Journal of Materials Science Letters* 21, 485-487.
49. Mancipe, S., Tzompantzi, F. and Gómez, R. (2017) Photocatalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over CdS/MgAl layered double hydroxide catalysts under UV irradiation. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 122(1), 625-634.
50. Martínez, M.F. (2004) Cambio climático: una visión desde México, Adrián Fernández Bremauntz, Instituto Nacional de Ecología, 2004.
51. McMillan, P.F. and Remmele, R.L. (1986) Hydroxyl sites in SiO₂ glass: A note on infrared and Raman spectra. *American Mineralogist* 71(5-6), 772-778.
52. Medina-Juárez, O., García-Sánchez, M.Á., Ulices, A.-S., Kornhauser-Straus, I. and Rojas-González, F. (2016) Optimal Surface amino-Functionalization Following Thermo-Alkaline Treatment of nanostructured silica adsorbents for Enhanced CO₂ Adsorption. *Materials* 9(898), 1-24.
53. Nassa, E.J., Messaddeq, Y. and Ribeiro, S.J.L. (2002) Base and acid catalysis in the preparation of functionalized silica obtain by sol-gel method. *Quim. Nova* 25, 27-31.
54. Nassar, E.J. (2002) INFLUÊNCIA DA CATÁLISE ÁCIDA E BÁSICA NA PREPARAÇÃO DA SÍLICA FUNCIONALIZADA PELO
55. MÉTODO SOL-GEL *Quim. Nova* 25(1), 27-31.
56. Ojeda-López, R., Pérez-Hermosillo, I.J., Esparza-Schulz, J.M., Cervantes-Uribe, A. and Domínguez-Ortiz, A. (2015) SBA-15 materials: Calcination temperature influence on textural properties and total silanol ration. *Adsorption* 21, 659-669.

57. Ojeda, M.L., Campero, A., López-Cortés, J.G., Ortega, M.C., Velásquez, C. and Alvarez, C. (2008) Covalent binding of Fischer-type metal carbene in ordered mesoporous MCM-41 functionalized silica. *Jour. Molec. catal. Chem.* 281, 137-145.
58. Olea, A., Sanz-Pérez, E.S., Arencibia, A., Sanz, R. and Calleja, G. (2013) Amino-functionalized pore-expanded SBA-15 for CO₂ adsorption. *Adsorp.* 19, 589-600.
59. Parry, E.P. (1963) An Infrared Study of Pyridine Adsorbed on Acidic Solids Characterization of Surface Acidity. *Journal of Catalysis* 2, 371-379.
60. Pérez-Ramírez, J., Abelló, S., Bonilla, A. and Groen, J.C. (2009) Tailored mesoporosity Development in Zeolite Crystals by Detemplation and Desilication. *Adv. Funct. Mater.* 19, 164-172.
61. Pinto, M.L., Mafra, L., Guil, M.J., Pires, J. and Rocha, J. (2011) Adsorption and Activation of CO₂ by Amine-Modified Nanoporous Materials Studied by Solid-State NMR and ¹³CO₂ adsorption. *Chemistry of Materials* 23, 1387-1395.
62. Qi, G., Wang, Y., Estevez, L., Duan, X., Anako, N., Park, A.A., Li, W., Jones, W. and Grannelis, E.P. (2011) High efficiency nanocomposite sorbents for CO₂ capture based on amine-functionalized mesoporous capsules. *Ener. Envir. Scie.* 4, 444-452.
63. Ramírez-Rave, S., Hernández-Gordillo, A., Calderón, H.A., Galano, A., García-Mendoza, C. and Gómez, R. (2015) Synthesis of new ZnS–Bipy based hybrid organic–inorganic materials for photocatalytic reduction of 4-nitrophenol. *New Journal of Chemistry* 39(3), 2188-2194.
64. Sanz, R., Calleja, G., Arencibia, A. and Sanz-Pérez, E. (2013) CO₂ Uptake and adsorption Kinetics of Pore-Expanded SBA-15 Double-Functionalized with Amino Groups. *Energy and Fuels* 27, 7337-7644.
65. Schlesinger, H.W. (1997) *Biogeochemistry: An Analysis of Global Change*, National academy Press, New York.
66. Serratos, N., Rojas-González, F., Sosa-Fonseca, R., Esparza-Schulza, J.M., Campos-Peña, V., Tello-Solís, S.R. and García-Sánchez, M.A. (2013) Fluorescence optimization of chlorophyll covalently bonded to mesoporous silica synthesized by the sol-gel method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 272, 28-40.
67. Shirazi, L., Jamshidi, E. and Ghasemi, M.R. (2008) The effect of Si/Al ration of ZSM-5 zeolite on its morphology acidity and crystal size. *Cryst. Res. Technol.* 43(12), 1300-13006.
68. Sierra, L., López, B. and Guth, J.-L. (2000) preparation of mesoporous silica particles with controlled morphology from sodium silicate solutions and nonionic surfactant at pH values between 2 and 6. *Microporous and Mesoporous materials* 39, 519-527.
69. Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J. and Siemieniowska, T. (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem* 57, 603-619.
70. Son, W., Choi, J. and Ahn, W. (2008) Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials. *Micr. Mesop. Mat.* 113, 31-40.
71. Songolzadeh, M., Ravanchi, M.T. and Soleimani, M. (2012) Carbon Dioxide capture and storage: A General Review on Adsorbents. *World academ. Scien. Engie. Techn.* 6, 10-24.
72. Stolen, R.H. and Walrafen, G.E. (1976) Water and its relation to broken bond defects in fused silica. *The Journal of Chemical Physics* 64(6).
73. Subha, P.V., Nair, B.N., Hareesh, P., Mohamed, A.P., Yamaguchi, T., Warriar, K.G.K. and Hareesh, U.S. (2014) Enhanced CO₂ absorption kinetics in lithium silicate platelets synthesized by a sol-gel approach. *Journal of Materials Chemistry A* 2(32), 12792-12798.

74. Thommes, M. and Klotz, A.C. (2014) Physical adsorption characterization of nanoporous material: progress and challenges *Adsorption* 20, 233-250.
75. Vallet-Regí, M. (2006) Ordered mesoporous Materials in the Context of Drug Delivery Systems and Bone Tissue Engineering. *Chem. Eur. J.* 12, 5934-5943.
76. Vandenberg, E.T., Bertilsson, L., Liedberg, B., Uvdal, K., Erlandsson, R., Elwing, H. and Lundström, I. (1991) Structure of 3-aminopropyltriethoxysilane on silicon oxides. *J. Colloid Interface Sci.* 147, 103-118.
77. Veerman, A., Lee, H.M. and Kim, K.S. (2005) Dissolution nature of the lithium hydroxide by water molecules. *The Journal of Chemical Physics* 123(8), 084321.
78. Vilarrasa-García, E., Cecilia, J.A., Santos, S.M.L., Cavalcante, C.L., Jiménez-Jiménez, J., Azevedo, D.C.S. and Rodríguez (2014) CO₂ adsorption on APTES functionalized mesoporous foams obtained from mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials* 187, 125-134.
79. Voort, P.V.D., Gillis-D'Hamers, I. and Vansant, E.F. (1990) Estimation of Distribution of Surface Hydroxyl groups on Silica Gel, using Chemical Modification with Trichlorosilane. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86(22), 3751-3755.
80. Wang, L. and Yang, R.T. (2011) Increasing Selective CO₂ Adsorption on Amine-Grafted SBA-15 by Increasing Silanol Density. *J. Phys. Chem.* 115, 21264-21272.
81. Wang, W., Qi, R., Shan, W., Wang, X., Jia, Q., Zhao, J., Zhang, C. and Ru, H. (2014) Synthesis of KIT-6 type mesoporous silica tunable pore, wall thickness and particle sizes via the partition cooperative self-assembly process. *Microp. and Mesop. Mater.* 194, 167-173.
82. Wang, X., Ma, X., Song, C., Locke, D.R., Siefert, S., Winans, R.E., Möllmer, J., Lange, M., Möller, A. and Glöser, R. (2013) Molecular basket sorbents polyethylenimine SBA-15 for CO₂ capture from flue gas: characterization and sorption properties. *Microp. Meso. Mater.* 169, 103-111.
83. White, J.C., Wendy, H.P. and William, R.W. (1996) *Evaluating Climate Change Action Plans: National Actions for International Commitment*, Plenum Publishing Corporation, New York.
84. Xu, X., Song, C.S., Andresen, J.M., Miller, B.G. and Scaroni, A.W. (2003) Preparation and characterization of novel CO₂ "molecular basket" adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials* 62, 29-45.
85. Yaghi, O.M., O'Keeffe, M., Ockwig, N.W., Chae, H.K., Eddaoudi, M. and Kim, J. (2003) Reticular synthesis and design of new materials. *Nature* 423.
86. Yang, H., Lin, H., Chien, Y., Wu, J.C. and Wu, H. (2009) Mesoporous TiO₂/SBA-15 and Cu/tiO₂/SBA-15 Composite Photocatalysts for Photoreduction of CO₂ to Methanol. *Catal Lett* 387, 131-381.
87. Yokoi, T., Yoshitake, H. and Tatsumi, T. (2004) Synthesis of amino-functionalized MCM-41 via direct co-condensation and post-synthesis grafting methods using mono-, di-, and tri-amino-organoalkoxysilanes. *J. Mater. Chem.* 14, 951-957.
88. Yurdakoc, M., AKC_AY, M., Tonbul, Y. and Yurdakoc, K. (1999) Acidity of Silica-Alumina Catalysts By Amine Titration Using Hammett Indicators and FT-IR Study of Pyridine Adsorption. *Turk J Chem* 23, 319-327.
89. Zakharova, M.V., Masoumifard, N., Hu, Y., Han, J., Kleitz, F. and Frédéric-Georges, F. (2018) Designed Synthesis of Mesoporous Solid-Supported Lewis Acid-Base Pairs and Their CO₂ Adsorption Behaviors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 13199-13210.
90. Zaki, M.I., Hasan, M.A., Al-Sagheer, F.A. and Pasupulety, L. (2001) In situ FTIR Spectra of pyridine adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. *Colloids and Surfaces* 190, 261-274.

91. Zhang, X., Zheng, X., Zhang, S., Zhao, B. and Wu, W. (2012) AM-TEPA Impregnated Disordered Mesoporous Silica as CO₂ Capture Adsorbent for Balanced Adsorption-Desorption Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 15163-15169.
92. Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B.F. and Stucky, G.D. (1998a) Nonionic triblock and diblock copolymer and oligomeric surfactant synthesis of highly ordered, hydrothermally stable mesoporous silica structures *J. Am. Chem. Soc.* 120, 6024-6036.
93. Zhao, D., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F. and Stucky, G.D. (1998b) Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* 279, 546-552.
94. Zhuravlev, T.L. (2000) The surface chemistry of amorphous silica zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochem.* 173, 1-38.
95. Li Baitao, Luo Xin, Huang Jing, Wang Xiujun, (2017) Zhenxing Liang. One-pot synthesis of ordered mesoporous Cu-KIT-6 and its improved catalytic behavior for the epoxidation of styrene: Effects of the pH value of the initial gel. *Chin J of Catal* 38, 518-528.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00156

Matrícula: 2121800497

DISEÑO DE ADSORBENTES NANOESTRUCTURADOS Y MODIFICADOS SUPERFICIALMENTE PARA EXPLORAR LA ADSORCIÓN DE CO₂ Y SU APLICACIÓN PARA REACCIONES DE REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 8 del mes de enero del año 2019 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS
- DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS
- DRA. MARIA LUISA OJEDA MARTINEZ
- DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ
- DR. SALOMON CORDERO SANCHEZ



OBDULIA MEDINA JUAREZ
ALUMNA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: OBDULIA MEDINA JUAREZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA
SECRETARIO GENERAL

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS

VOCAL

DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS

VOCAL

DRA. MARIA LUISA OJEDA MARTINEZ

VOCAL

DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ

SECRETARIO

DR. SALOMON CORDERO SANCHEZ