



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE
HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

“Estudio de la obtención de TiO_2 nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO_2 ”

TESIS

para obtener el Grado de:

Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

presenta:

I.M. José Antonio Raya Colín.

Asesor

Dra. María Eugenia de la Salud Contreras García.

Co-asesor

Dr. Joel Vargas Ortega.

Morelia, Mich.

Febrero 2020



Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales

Of. Núm. IIM-ST-103-2019.

Morelia, Mich., Noviembre 28 del 2019.

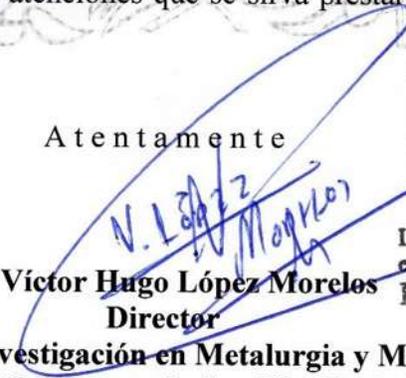
C. ING. JOSE ANTONIO RAYA COLIN
Presente

Por medio de la presente, esta dirección del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, tiene a bien informarle que para presentar su examen de grado de Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales, con la tesis titulada ***“ESTUDIO DE LA OBTENCION DE TiO₂ NANO-ESTRUCTURADO MESOPOROSO Y SU APLICACION EN LA PREPARACION DE MEMBRANAS SOPORTADAS EN LIQUIDO (SLM) UTILIZANDO SOLVENTES EUTECTICOS PROFUNDOS, COMO RELLENO EN MEMBRANAS POLIMERAS Y EN LA PREPARACION DE SORBENTES; PARA SEPARACION Y CAPTURA DE C02 ”***, le ha sido asignada la siguiente mesa sinodal:

7600546-1	DRA. MA. EUGENIA CONTRERAS GARCIA	(Presidente)
18010038	DR. JOEL VARGAS ORTEGA	(Vocal)
1402015-2	DR. JOSE ORTIZ LANDEROS	(Vocal)
9700358-1	DR. JUAN ZARATE MEDINA	(Vocal)
0200157-8	DR. JUAN SERRATO RODRIGUEZ	(Vocal)
1900025-1	DRA. TZARARA LOPEZ LUKE	(Suplente)

Agradeciendo de antemano las atenciones que se sirva prestar a la presente, aprovecho para enviarle un cordial saludo.

Atentamente


Dr. Víctor Hugo López Morelos
Director

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

UMSNH



Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales
DIRECCIÓN

VHLM/yatc

Agradecimientos

Al Fondo Sectorial de Investigación para la Educación SEP-CONACYT a través de la Universidad Michoacana de san Nicolás de Hidalgo (UMSNH) por el financiamiento otorgado mediante el proyecto CB 2017-2018 A1-S-36506.

Investigación apoyada en colaboración con la coordinación de la investigación científica (CIC) de la Universidad Michoacana de san Nicolas de Hidalgo (UMSNH) con el proyecto: CIC 13993.

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y materiales (IIMM) de la Universidad Michoacana de san Nicolas de Hidalgo por las facilidades otorgadas para realizar esta investigación en sus laboratorios de síntesis y caracterización de materiales, así como por los equipos de caracterización empleados a lo largo de esta investigación.

Al departamento de posgrado en metalurgia y materiales (DIMM) por parte de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN) así como también a los laboratorios instalados en el Centro de Procesamiento de Minerales y Materiales (CEPROMIM) por las toda la atención y facilidades otorgadas hacia este proyecto de investigación.

Al Fondo Sectorial de Investigación para la Educación SEP-CONACYT por el financiamiento otorgado a través del proyecto CB 239947 – Incorporación de Materias Primas Renovables en el Desarrollo de Nuevos Polielectrolitos para Celdas de Combustible Tipo PEM.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IN106819 Desarrollo de nuevos polinorborenos iónicos vía ROMP para la adsorción de iones metálicos pesados.

Agradezco especialmente a Gerardo Cedillo Valverde y Karla Eriseth Reyes Morales por su colaboración en las determinaciones de caracterización por RMN y Análisis Térmicos, respectivamente, realizados en la UNAM durante el desarrollo de esta investigación.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Morelia y Campus Ciudad Universitaria, por las facilidades otorgadas para realizar esta investigación en sus laboratorios de síntesis y caracterización de materiales.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Alicia Colín Ávalos y Saul Raya Ávalos por todo lo que me brindaron a lo largo de mi vida, por sus sacrificios, por cuidarme, educarme y brindarme todo lo necesario para poder llegar hasta este punto en mi vida.

A Anel Ivonne Robles Cortes por pasar tanto conmigo, por ser mi fiel compopañante, por apoyarme en mis momentos mas difíciles, por estar conmigo desde hace ya 4 años, por vivir juntos la etepa de estudiantes en el tec de Morelia, por vivir juntos esta etapa de maestría, por abrirme su corazón y estar conmigo en las buenas y las malas, en las victorias y derrotas y por ayudarme cuando mas lo necesité.

A mis asesores el Dr. Joel Vargas Ortega, por apoyarme desde que era estudiante de licenciatura y ahora finalizando un posgrado, por enseñarme el maravilloso mundo de los polímeros y de las membranas, por aguantarme durante ya 4 años de trabajo, de material roto de laboratorio, de horas en el laboratorio, por enseñarme el mundo de los solventes y por las metidas de pata y errores que toda investigación conlleva y decir “así e esto de la investigación” y seguir adelante.

A la Dra maria Eugenia Contreras García por su apoyo económico en la elaboración de este proyecto, por todo el material de laboratorio que me brindo, reactivos y todo su conocimiento en el área de cerámicos y por ser mi asesora en este proyecto.

Al Dr José otriz Landeros por su paciencia, apoyo, conocimiento y por la atención brindada en mi estancia de caracterización de los materiales sintetizados en este trabajo y por darle mayor fuerza a este en la cuestión de experimentación-caracterización y por todo lo brindado en las instalaciones del IPN/ESIQIE en la CDMX. al Dr José Artemio fabian Anguiano por su apoyo en los laboratorios y por su ayuda al momento de caracterizar mis materiales y por su amistad también.

A mis compañeros de maestría nacho, jona y alma por apoyarme y ayudarme en lo que mas pudieron y por brindarme su amistad y darme cuenta que son excelentes personas y seres humanos. A todos los técnicos del instituto tony, reme, sayil, maestro hector, por su apoyo en la caracterización y síntesis de mis materiales.

Al al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales (IIM²) y a la Universidad Michoacana de san Nicolás de Hidalgo por abrirme sus puertas y poder haber sido nicolaita, a sus profesores que me brindaron su conocimiento, paciencia y amistad.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) UNAM campus Morelia por abrirme sus puertas desde hace ya 4 años, a todos sus investigadores que de todos aprendi un poco y de todos me llevo su amistad, así como a mis compañeros de laboratorio los “poli-esclavos” por ayudarme también en todas mis metidas de pata, dudas y en la síntesis de mis materiales.

A todos los antes mencionados muchas gracias por su granito de arena, tiempo, conocimiento, amistad, cariño, paciencia y apoyo brindado.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABLAS	xii
Glosario de términos	xiv
Resumen	xviii
Abstract	xix
CAPÍTULO 1.	1
1.1 Introducción.	1
1.2 Justificación.	4
1.3 Objetivos.	10
1.3.1. Objetivo General.....	10
1.3.2. Objetivos Específicos	10
1.4. Metas científicas.	12
1.5. Hipótesis.	13
CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1. Materiales compuestos.	14
2.2 Materiales híbridos.	17
2.3 Materiales nanocompuestos.	20
2.4 Materiales cerámicos.	22
2.4.1 Dióxido de titanio TiO ₂ (titania).....	23
2.5 Tecnología de membranas en la ciencia de separación.	26
2.5.1 Membranas para separación de CO ₂	28
2.5.2 Membranas poliméricas.	30
2.6 Membranas cerámicas	38
2.7 Membranas líquidas soportadas (SLM).	40
2.8 Transporte de gases en membranas poliméricas y cerámicas.	44
2.8.1 Transporte de gases en membranas poliméricas.....	48
2.8.2 Transporte de gases en membranas cerámicas.	52
2.9 Sinterización.	56
2.10 Metátesis de olefinas.	63
2.10.1. Polimerización por metátesis con apertura de anillo.	65

2.11. Método sol-gel.....	73
2.12. Síntesis crioquímica	79
2.13. Spray freeze-dryer	81
2.14. Materiales mesoporosos.....	86
2.15. Método de plantillas suaves (soft-templating method).	87
2.16. Vías de interacción de tensioactivos y precursores de metales inorgánicos.....	95
2.17. captura y Almacenamiento de carbono (CCS).	98
2.18. Solventes eutécticos profundos (Deep eutectic solvents).....	108
Capítulo 3. Desarrollo experimental.....	115
3.1 Reactivos: síntesis de los polímeros.....	116
3.2 Síntesis de NDA (anhídrido norbornen-5,6-dicarboxílico).	118
3.3. Síntesis de monómeros.	118
3.3.1. Síntesis de N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-norbornen-5,6-dicarboximida (1a).	118
3.3.2. Síntesis de N-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida (2a).....	120
3.4. Caracterización de los monómeros 1a y 2a.....	121
3.4.1. Resonancia Magnética Nuclear ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y ^{19}F -RMN.....	121
3.4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	121
3.5. Síntesis de polímeros (Poli-norbornen dicarboximidas).	121
3.5.1. Polimerización de 1a.	122
3.5.2. Polimerización de 2a.	122
3.6. Preparación de membranas poliméricas.	123
3.7. Métodos de caracterización de los polímeros.	124
3.7.1. Resonancia Magnética Nuclear ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y ^{19}F -RMN.....	124
3.7.2. Análisis termo-gravimétrico (TGA).....	124
3.7.3. Difracción de rayos x (XRD).	124
3.7.4. Mediciones de densidad (método de arquímedes).	124
3.7.5. Microscopía de fuerza atómica (AFM-SPM).	125
3.8. Síntesis de agregados nanoestructurados de TiO_2	125
3.8.1. Reactivos de síntesis.	125
3.8.2. Síntesis de Titania mesoporosa nanoestructurada.	126
3.8.3. Síntesis de TiO_2 mesoporoso M1.	126

3.8.4. Caracterización estructural de los agregados nanoestructurados mesoporosos de TiO ₂	128
3.9. Preparación de nanocompuestos polímero-cerámico.	132
3.9.1. Preparación de membranas nanocompuestas.	132
3.9.2. Caracterización de las membranas nanocompuestas.....	133
3.10. Preparación de sorbentes sólidos.	134
3.11. Preparación de membranas cerámicas “ <i>Supported liquid membranes</i> ” (SLM) basadas en solventes eutécticos profundos (DES).	135
3.12. Caracterización de los de sorbentes sólidos mesoporosos impregnados con MEA mediante TGA.	138
3.12.1. Medición de adsorción de CO ₂ mediante análisis termo-gravimétrico (TGA).....	138
3.13. Medición de la permeabilidad de gases en membranas.	139
Capítulo 4. Análisis y discusión de resultados.	141
4.1. Difracción de rayos x (XRD).	141
4.1.1 Agregados nanoestructurados mesoporosos de TiO ₂	141
4.1.2. Membrana macroporosa cerámica de TiO ₂	146
4.1.3. Membranas poliméricas.	149
4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	152
4.2.1. Agregados nanoestructurados mesoporosos de TiO ₂	152
4.2.2. Membrana macroporosa cerámica de TiO ₂	160
4.2.3. Monómeros 1a, 2a y NDA.....	167
4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	176
4.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).	183
4.5. Espectroscopía Raman.	187
4.6. Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis).	190
4.7. Medición de área superficial (BET).....	194
4.8. Medición del potencial Z.	198
4.9. Medición de tamaño de partícula.	202
4.10. Densidad absoluta.	202
4.11. Análisis térmicos mediante dilatometría.....	204
4.12. Medición de ángulo de contacto del DES en el soporte cerámico sinterizado.....	206
4.13. Resonancia magnética nuclear ¹ H-RMN, ¹³ C-RMN y ¹⁹ F-RMN.....	209

4.14. Estudio de adsorción de CO ₂ mediante impregnación húmeda en los agregados nanoestructurados mesoporosos de TiO ₂	215
4.15. Estudio del transporte de gases de las membranas nanocompuestas.	241
4.16. Evaluación del Transporte de gases de las membranas líquidas soportadas (SLM).	256
4.17. Microscopía de fuerza atómica.	264
4.18. Análisis térmicos mediante análisis termogravimétrico (TGA).	270
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	273
REFERENCIAS.....	275

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Función en la tasa de crecimiento del CO ₂ cada año mundialmente con respecto al año 1960 [7].	5
Figura 2. Evolución del aumento de la temperatura global mediante calorimetría infrarroja [7].	5
Figura 3. Evolución del aumento del CO ₂ en ppm [7].	6
Figura 4. (a) Esquema de un material compuesto y (b) Imagen SEM de una membrana polimérica porosa (matriz)/partículas de TiO ₂ (refuerzo).	15
Figura 5. Clasificación de los materiales compuestos según el tipo de matriz y refuerzo	16
Figura 6. Los enfoques de la técnica “bottom-up” (abajo hacia arriba) para la síntesis de materiales nanoestructurados orgánicos-inorgánicos después de un ensamblaje molecular o la forma de montaje estructural en nano-bloques [14].	20
Figura 7. Tres tipos básicos de nanocompuestos. (a) nanocompuesto de partículas de dimensión cero (0D) en una matriz. En el caso ideal, las partículas individuales no se deberían tocar unas a otras. (b) nanocompuesto Unidimensional (1D) que consiste en nanotubos o nanorods distribuidos en una matriz polimérica (c) nanocompuesto bidimensional (2D) compuesto de plaquetas incrustado en la matriz polimérica [14].	22
Figura 8. Células unitarias de (A) rutilo, (B) anatasa y (C) brookita. Las esferas grises y rojas representan el oxígeno y el titanio, respectivamente [17].	26
Figura 9. Clasificación de membranas en función de aspectos morfológicos [22].	28
Figura 10. Representación esquemática de dos monómeros fluorados a partir del anhídrido-norbornen dicarboxílico (NDA).	31
Figura 11. Representación esquemática de dos polímeros fluorados a partir del anhídrido-norbornen dicarboxílico (NDA).	31
Figura 12. Proceso de separación de moléculas de gases en una membrana polimérica a través del volumen libre (FFV) [28].	33
Figura 13. Estructuras químicas de a) poliimida con un grupo éter en el grupo conector, b) poliimida son segmentos fluorados, c) monómeros fluorados derivados del norborneno potencialmente polimerizables mediante ROMP [31].	35
Figura 14. Interacción del CO ₂ en una estructura química de una Celda periódica que contiene 27 cadenas (total de 56,025 átomos y 86.1Å ° de longitud de caja) de una poliimida [31].	37
Figura 15. El efecto del tipo de grupo conector en las propiedades físicas y las características del transporte de gases de poliimidias aromáticas [31].	38
Figura 16. Poros presentes en una membrana cerámica base TiO ₂ fase anatasa [34].	40
Figura 17. Poros y fases presentes en una membrana líquida soportada en cerámico (SLM) con el llenado de los poros con líquido para separación de gases [35].	44
Figura 18. Mecanismos de transporte de especies en membranas porosas y densas [37].	45
Figura 19. Diferencias en el potencial químico en la interfase gas-membrana que permite el proceso de transporte y difusión de un solvente gaseoso en membranas [37].	46
Figura 20. Representación de flujo viscoso o Poiseuille y flujo Knudsen presentes en membranas cerámicas [37].	47
Figura 21. fuerzas impulsoras presentes en membranas porosas y densas y su diferencia en cuanto al transporte de moléculas [31].	48
Figura 22. Mecanismo de permeación en una membrana polimérica densa y los gradientes de concentración presentes.	50
Figura 23. Mecanismo de solución-difusión presente en membranas densas [41].	52
Figura 24. Representación de la difusión Knudsen en mesoporos y el mallado molecular o tamiz molecular en zeolitas.	54
Figura 25. Mecanismo de condensación capilar en mesoporos para materiales porosos	55
Figura 26. Mecanismo y etapas de un proceso de sinterización en la densificación de materiales porosos.	59

Figura 27. Etapas en las cuales la sinterización cierra los poros presentes entre partículas y la coalescencia de partículas en la formación de un material más denso	59
Figura 28. Tipos de poros presentes en una muestra de polvo cerámico a sinterizar indicando los poros entre aglomerados y los poros entre partículas [47].	61
Figura 29. Imágenes gráficas por computadora de sinterización de partículas a nanoescala de tungsteno calculadas usando simulación dinámica molecular Las partículas tienen 20 nm de diámetro, cada una de 33,000 átomos, y durante el calentamiento de la unión de sinterización se da en gran parte por difusión superficial [49].	62
Figura 30. Reacciones de metátesis: (a) ROMP, (b) RCM, (c) CM [54].	65
Figura 31. Reacción de polimerización por metátesis con apertura de anillo [55].	66
Figura 32. Mecanismo de la ROMP de cicloolefinas [54].	67
Figura 33. Tipos de catalizadores desarrollados a partir de 1997 para la metátesis olefínica [56].	70
Figura 34. Catalizador de Grubbs de (a) 1° generación y (b) 2° generación. Cy: ciclohexil [55].	71
Figura 35. Mecanismo de reacción en la síntesis de polinorborenos mediante ROMP y sus posibles reacciones laterales [56]	72
Figura 36. formación de partículas mediante sol-gel a partir del coloide precursor [16].	77
Figura 37. resumen de las rutas típicas de la síntesis sol-gel para nanomateriales cerámicos y monolitos [60].	78
Figura 38. comparación de una forma tridimensional de un aerogel y un xerogel, el cual el aerogel conserva la estructura del gel inicial en el secado [66]	78
Figura 39. esquema de un proceso de síntesis crioquímica convencional [67]	80
Figura 40. Representación esquemática de un proceso de liofilización. las escalas de temperatura y tiempo son aproximadas y son solo para indicación [67].	83
Figura 41. pasos típicos en un proceso de spray-freeze-dryer en el cual la eliminación de solvente se realiza por sublimación para crear un material poroso [71].	83
Figura 42. (a) Modelo de formación de gránulos para una suspensión desfloculada; (b) Modelo de formación de gránulos para una lechada floculada [16].	86
Figura 43. Representación de los tipos de poros presentes en materiales porosos [80].	87
Figura 44. formación y agregación de una micela a partir de una molécula anfifílica y sus partes correspondientes.	88
Figura 45. tipos de moléculas (clasificación) anfifílicas o surfactantes [83].	89
Figura 46. autoensamblaje de surfactantes para formar mesofases o cristales líquidos liotrópicos (CLL) [86].	91
Figura 47. tipos de rutas en la síntesis de materiales mesoporosos (porosos) utilizando plantillas o plantillas [90].	93
Figura 48. mecanismo en la formación de un material mesoporoso mediante el método de plantillas suaves debido a la agregación de moléculas anfifílicas (surfactantes) (1), formación de paredes nanocristalinas al terminar el proceso de calcinación o tratamiento térmico (2) [79].	94
Figura 49. iniciación de las reacciones de hidrólisis y condensación alrededor de las micelas formadas por la adición del surfactante y la posterior eliminación de este para formar una porosidad ordenada [91].	94
Figura 50. estructura de los agregados (clusters) que consisten en nanocristalitas de TiO ₂ [81].	95
Figura 51. Diferentes tipos de interacciones tensioactivas en presencia de cationes metálicos [93].	97
Figura 52. Interacciones entre tensioactivos y precursores de sílice [86].	97
Figura 53. representación gráfica del gas CO ₂ que cruza una interfaz de gas-líquido y experimentando una reacción química con un absorbente [4].	101
Figura 54. mecanismo de adsorción de CO ₂ en un adsorbente poroso [100].	103
Figura 55. Representación esquemática de las interacciones entre las moléculas de dióxido de carbono y el material sorbente. Estos se pueden clasificar como (a) adsorción en la superficie; (b) absorción en el bulto; (c) fisisorción a través de interacciones moleculares no unidas; (d) quimisorción a través de la formación de enlaces químicos entre CO ₂ y el sorbente [99].	103
Figura 56. Tipos de aminas empleadas en la CCS [106].	104
Figura 57. Esquema de reacción para dióxido de carbono con (a) primario, secundario o (b) amina terciaria [108]	106
Figura 58. Reacción general de la MEA con CO ₂ para la formación de un carbamato [109].	106

Figura 59. tipos de líquidos iónicos más comunes estudiados hasta la fecha [115].	109
Figura 60. representación molecular de un líquido iónico y las interacciones entre moléculas [114].	110
Figura 61. Diagrama de fase del cloruro de colina-urea en proporción molar 1:2 [117].	111
Figura 62. tipos de aceptores de hidrógeno y donadores de hidrógeno en la preparación de solventes eutécticos profundos (DES) [117].	112
Figura 63. Montaje de la reacción de síntesis en 2 pasos de: N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-norbornen-5,6-dicarboximida (1a).	119
Figura 64. Montaje de la reacción de síntesis en 1 paso de: N-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida (2a).	120
Figura 65. Montaje general de las reacciones de polimerización de los polímeros 1a y 2a.	123
Figura 66. Procedimiento de preparación de las membranas poliméricas.	124
Figura 67. Montaje para la síntesis orgánica sol-gel de TiO ₂ mesoporoso M1.	127
Figura 68. Montaje para el procesamiento del polvo mediante spray-freeze dryer del TiO ₂ mesoporoso M1 y su respectiva calcinación.	127
Figura 69. Montaje para la preparación de las membranas poliméricas nanocompuestas.	133
Figura 70. Montaje para la impregnación de la monoetanolamina en el soporte cerámico de TiO ₂ .	135
Figura 71. Montaje para la preparación del DES urea:ChCl [2:1] y DES ChCl:D-glucosa [2:1].	136
Figura 72. Montaje para la infiltración por capilaridad del DES urea:ChCl [2:1] y DES ChCl:D-glucosa [2:1] en la membrana cerámica macroporosa.	137
Figura 73. análisis TGA con atmósfera reductora para la medición de captura del CO ₂ de los agregados nanoestructurados mesoporosos impregnados con MEA.	139
Figura 74. equipo experimental utilizado para las mediciones de permeación de gases en membranas.	140
Figura 75. medición a alta temperatura de las membranas preparadas mediante una mantilla térmica cobijada en la celda de permeación.	140
Figura 76. Patrón de XRD del nanocompósito de TiO ₂ anatasa-brookita calcinados a 400°C.	142
Figura 77. Estructuras cristalinas obtenidas a partir de los resultados del ajuste de XRD (refinamiento) realizado a la muestra TiO ₂ M1.	143
Figura 78. Patrón de XRD del nanocompósito de TiO ₂ anatasa-brookita en condiciones de pre-calcinación.	144
Figura 79. Patrón de XRD a bajo ángulo de la muestra TiO ₂ -M1 anatasa-brookita.	146
Figura 80. Patrón de XRD de la muestra TiO ₂ -MM1 sinterizada a 1000°C por 10 h de la membrana cerámica.	146
Figura 81. transiciones de fase en función del pH y la temperatura en la síntesis de dióxido de titanio nanoestructurado [125].	148
Figura 82. patrón de XRD de las membranas poliméricas B-N, B-0.5%, B-1%, y B-2%.	151
Figura 83. patrón de XRD de las membranas poliméricas P-N, P-0.5%, P-1%, y P-2%.	152
Figura 84. Micrografías de SEM a 10,000 x de la muestra TiO ₂ -M1.	153
Figura 85. Micrografías de SEM a 40,000 x de la muestra TiO ₂ -M1.	154
Figura 86. Micrografías de SEM a 100,000 x de la muestra TiO ₂ -M1.	156
Figura 87. Micrografía de SEM de una partícula mesoporosa a 100,000 x de la muestra TiO ₂ -M1.	157
Figura 88. EDS de la muestra TiO ₂ -M1.	158
Figura 89. Mapeo químico de los elementos Ti y O, y su distribución de la muestra TiO ₂ -M1.	159
Figura 90. Micrografías de SEM a 1500 (a y c), 2500 (b), 5000 (d), 10,000x (e), 20,000x (f) de la muestra TiO ₂ -MM1.	161
Figura 91. Micrografía de SEM en modo COMPO de la membrana de la muestra TiO ₂ -MM1.	161
Figura 92. Mapeo químico de los elementos Ti y O, y su distribución de la muestra TiO ₂ -MM1.	166
Figura 93. EDS de la muestra TiO ₂ -MM1.	166
Figura 94. Micrografías de SEM del NDA (anhídrido norbornen dicarboxílico).	169
Figura 95. Micrografías de SEM del monómero 1a (a y b) y 2a (c, d, e).	170
Figura 96. Micrografías de SEM a 500x de a) Bis-N, b) Bis-0.5% c) Bis-1% d) Bis-2%.	171
Figura 97. Micrografías de SEM a 400x de a) PN, b) P-0.5% c) P-1% d) P-2%.	172

Figura 98. EDS de las muestras P-0.5%, P-1%, P-2%.....	173
Figura 99. Mapeo químico de los elementos F, C, Ti y O, y su distribución general en las muestras P-0.5%, P-1% y P-2%.....	175
Figura 100. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) de la muestra TiO ₂ -M1..	178
Figura 101. micrografía de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de campo claro de la muestra TiO ₂ -M1.	178
Figura 102. Micrografías de campo claro de las nanopartículas cerámicas que componen la muestra TiO ₂ -M1.....	179
Figura 103. Nanopartículas cristalinas de diversos tamaños de la muestra TiO ₂ -M1 capturadas mediante HRTEM en zonas centrales del plano imagen.....	180
Figura 104. Nanopartícula cristalina aislada de TiO ₂ de la muestra TiO ₂ -M1, tomada mediante HRTEM en el cual se observa las columnas de átomos.....	181
Figura 105. Nanopartículas aisladas en la muestra TiO ₂ -M1, capturadas mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) provenientes de los bordes del plano imagen.	182
Figura 106. Espectro de FTIR de la muestra TiO ₂ -M1.	183
Figura 107. Espectro de FT-IR de la muestra B-N.....	184
Figura 108. Espectro de FT-IR de la muestra P-N.....	185
Figura 109. Espectro de FT-IR del DES ChCl:Urea [1:2].....	186
Figura 110. Espectro de FT-IR del DES ChCl:D-glucosa [2:1].	187
Figura 111. Espectro de micro-Raman de la muestra TiO ₂ -M1.....	189
Figura 112. Espectro Raman de la muestra TiO ₂ -M1.	189
Figura 113. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis de la muestra TiO ₂ -M1	193
Figura 114. Análisis de Kubelka-Munk del espectro de reflectancia difusa UV-VIS de la muestra TiO ₂ -M1.....	194
Figura 115. Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K de la muestra TiO ₂ -M1.	196
Figura 116. Gráfica del volumen de poro y radio de poro calculados mediante el método BJH.	197
Figura 117. Diagrama esquemático de los efectos del pH en una nanopartícula de óxido metálico. El potencial zeta se mide como el indicador primario del tipo de carga superficial. La carga superficial se altera cuando el pH aumenta o disminuye y es un cambio en estado de aglomeración o dispersión de las partículas [163].....	199
Figura 118. Potencial Z vs pH de la muestra TiO ₂ -M1.	200
Figura 119. Capas iónicas o atómicas presentes alrededor de una partícula en la determinación del potencial Z [164].	201
Figura 120. comportamiento de agregación de dos nanopartículas (a) y de dos agregados (b) [165].	201
Figura 121. Gráfica de tamaño de partícula mediante difracción laser de la muestra TiO ₂ -M1.	202
Figura 122. (a) Comportamiento de contracción de la muestra TiO ₂ -M1 para efectuar una rampa de sinterización, (b) primera derivada de los resultados de contracción.	205
Figura 123. Tipos de ángulo de contacto y el tipo de mojado que presentan los líquidos sobre un sustrato.	207
Figura 124. Medición de ángulo de contacto a 25°C del DES ChCl-Urea [1:2] (a) y a 80°C (b) sobre el sustrato de Titania sinterizada.	207
Figura 125. Medición de ángulo de contacto a 25°C del DES ChCl-D-glucosa [2:1] (a) y 80°C (b) sobre el sustrato de Titania sinterizada.	208
Figura 126. Espectro de RMN ¹ H del monómero 1a.....	210
Figura 127. Espectro de RMN ¹³ C del monómero 1a.....	210
Figura 128. Espectro de RMN ¹⁹ F del monómero 1a.....	211
Figura 129. Espectro de RMN ¹ H del monómero 2a.....	211
Figura 130. Espectro de RMN ¹³ C del monómero 2a.....	212
Figura 131. Espectro de RMN ¹⁹ F del monómero 2a.....	212
Figura 132. Espectro de RMN ¹ H del polímero B-N.	213
Figura 133. Espectro de RMN ¹⁹ F del polímero B-N.....	213
Figura 134. Espectro de RMN ¹ H del polímero P-N.....	214
Figura 135. Espectro de RMN ¹⁹ F del polímero P-N.	214

Figura 136. Isotermas a 60, 50, 40 y 30 °C del incremento en peso de la muestra TiO ₂ meso.	215
Figura 137. Diferentes modos de interaccion del CO ₂ con el TiO ₂ (etiquetas con 1-M o 2M se refiere al numero de centros metálicos involucrados en la interacción) [171].	217
Figura 138. (A) interacción del CO ₂ con la red cristalina del rutilo, (B) interacción de la molécula de agua con la red cristalina del rutilo; (C) interacción combinada de la molécula de CO ₂ y H ₂ O con la red cristalina; (a), (b), (c), (d), (e) interaccion del CO ₂ con la red cristalina de la anatasa [173].	218
Figura 139. Acercamiento en la Interacción del átomo de oxígeno con el catión titanio de la red de la anatasa (a) y (b) interaccion combinada del H ₂ O y el CO ₂ en la red cristalina [172].	218
Figura 140. Ilustración de la interaccion del CO ₂ con la mesoporosidad presente en los agregados nanoestructurados cristalinos [173].	219
Figura 141. Mecanismos de reacción en la formación de carbamatos [181].	222
Figura 142. Interaccion del CO ₂ con la MEA (a) interaccion de la MEA con la red cristalina de la anatasa (b) [9].	224
Figura 143. Interaccion del CO ₂ con la MEA anclada a la red cristalina (a) (c), interaccion frontal del CO ₂ con la MEA mediante enlace de hidrógeno (b), (d), interaccion multimolecular de moléculas de CO ₂ con una molécula de MEA (A), (B), (C); Código de color: rojo O; azul N; gris oscuro C; blanco H y gris Ti [9].	224
Figura 144. Esquema para mostrar cómo la adición de sitios de asociación conduce a la formación de productos de reacción esperados para CO ₂ en una solución acuosa de MEA: el par de bicarbonato (zwitterion) y par carbamato [184]	225
Figura 145. Interaccion de la amina con el CO ₂ a alta y baja concentracion de amina en la superficie del óxido metálico (TiO ₂) [189].	228
Figura 146. Interaccion de la MEA con la superficie de los mesoporos en el soporte cerámico (polvo).	228
Figura 147. Llenado progresivo de los poros con la amina en donde conforme aumenta el contenido de amina hay mayor obstrucción en los poros (mesoporos) [192].	230
Figura 148. Isotermas a 60, 50, 40 y 30 °C del incremento en peso de la muestra: amina 30%.	231
Figura 149. Isotermas a 60, 50, 40 y 30 °C del incremento en peso de la muestra: amina 40%.	232
Figura 150. Isotermas a 60, 50, 40 y 30 °C del incremento en peso de la muestra: amina 50%.	233
Figura 151. Isotermas a 60, 50, 40 y 30 °C del incremento en peso de la muestra: amina 60%.	234
Figura 152. Isotermas a 60, 50, 40 y 30 °C del incremento en peso de la muestra: amina 70%.	235
Figura 153. Isotermas a 60, 50, 40 y 30 °C del incremento en peso de la muestra: amina 80%.	236
Figura 154. Isotermas de incremento en peso a 30°C de todas las muestras preparadas para absorción química. ...	237
Figura 155. Isotermas de incremento en peso a 40°C de todas las muestras preparadas para absorción química. ...	238
Figura 156. Isotermas de incremento en peso a 50°C de todas las muestras preparadas para absorción química. ...	239
Figura 157. Isotermas de incremento en peso a 60°C de todas las muestras preparadas para absorción química. ...	240
Figura 158. Movimiento de una molécula de CO ₂ en una membrana polimérica densa[31].	244
Figura 159. Membrana nanocompuesta con nano-vacios no selectivos por influencia de la aglomeración de nanopartículas y la baja interaccion partícula-polímero [200].	247
Figura 160. Representación esquemática del concepto de tortuosidad (τ) [207].	247
Figura 161. Estructura típica de tipos de irregularidades (defectos) en los polímeros; izquierda: defectos supramoleculares, derecha: defectos macromoleculares[204].	248
Figura 162. Influencia de la morfología de un refuerzo cristalino (impermeable) en la membrana y su orientación en el incremento de la tortuosidad (τ) del material [202].	249
Figura 163. Mecanismo de solvatación de moléculas de agua con el anion cloro (presentes en el DES) y algunos cationes sodio como impurezas [222].	259
Figura 164. Interaccion de los hidrógenos presentes en la urea con el anion cloro presente en la sal de colina [227].	260
Figura 165. Micrografía en 3-D de AFM (SPM) de la muestra B-N.	265
Figura 166. Micrografía en 3-D de AFM (SPM) de la muestra B-0.5%.	266
Figura 167. Micrografía en 3-D de AFM (SPM) de la muestra B-1%.	266
Figura 168. Micrografía en 3-D de AFM (SPM) de la muestra B-2%.	267

Figura 169. Micrografía en 3-D de AFM (SPM) de la muestra P-N.....	268
Figura 170. Micrografía en 3-D de AFM (SPM) de la muestra P-0.5%.....	268
Figura 171. Micrografía en 3-D de AFM (SPM) de la muestra P-1%.....	269
Figura 172. Micrografía en 3-D de AFM (SPM) de la muestra P-2%.....	269
Figura 173. TGA de la muestra 1a (B-N).....	270
Figura 174. TGA de la muestra polimérica 2a (P-N).....	271
Figura 175. TGA de la muestra del polímero 1a nanocompuesta al 2%wt (B-2%).....	272
Figura 176. TGA de la muestra del polímero 2a nanocompuesta al 2%wt (P-2%).....	272

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntesis del anhídrido exo (90%)-endo (10%)-norbornen-5,6-dicarboxílico, NDA.....	118
Esquema 2. síntesis de N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-norbornen-5,6-dicarboximida (1a).....	119
Esquema 3. síntesis de N-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida (2a).....	120
Esquema 4. Catalizador de Grubbs de 2° generación (II). Cy: ciclohexil.....	122
Esquema 5. Polimerización del monómero 1a vía ROMP.....	122
Esquema 6. Polimerización del monómero 2a vía ROMP.....	123
Esquema 7. Representación esquemática de la formación de un solvente eutéctico profundo con ChCl y urea.....	137
Esquema 8. Representación esquemática de la formación de un solvente eutéctico profundo con ChCl y D-glucosa.....	137

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físicas y cristalográficas del rutilo, anatasa y brookita [15].....	25
Tabla 2. Transformaciones alotrópicas y sus diferentes temperaturas en el TiO ₂ [15].....	26
Tabla 3. Tipos de interacción entre el grupo principal de plantilla y el precursor inorgánico [92].....	96
Tabla 4. Clasificación Principal de los solventes eutécticos profundos (DES) [115].....	113
Tabla 5. Resumen de propiedades de 2 solventes eutécticos profundos empleados en este estudio [115].....	114
Tabla 6. Diagrama de flujo de los pasos seguidos de este trabajo en la síntesis y caracterización de los materiales elaborados.....	116
Tabla 7. Reactivos requeridos en la síntesis de polinorbornén dicarboximidias.....	117
Tabla 8. Disolventes requeridos en la síntesis de polinorbornén dicarboximidias.....	117
Tabla 9. Reactivos requeridos en la síntesis de agregados nanoestructurados de TiO ₂	125
Tabla 10. Disolventes requeridos en la síntesis de agregados nanoestructurados TiO ₂ fase anatasa.....	126
Tabla 11. Zonas espectrales del infrarrojo.....	128
Tabla 12. Comportamiento de estabilidad de un coloide dependiendo del potencial zeta.....	131
Tabla 13. Parámetros de red cuantificados mediante refinamiento de la muestra TiO ₂ -M1.....	143
Tabla 14. Resultados de cuantificación de fases realizado a la muestra TiO ₂ M1.....	144
Tabla 15. Porcentaje atómico y en masa del microanálisis a partir del EDS de la muestra TiO ₂ -M1.....	158
Tabla 16. Porcentaje atómico y en masa del microanálisis a partir del EDS de la muestra TiO ₂ -MM1.....	167
Tabla 17. Porcentaje atómico y en peso del microanálisis a partir del EDS de las muestras P-0.5%, P-1%, P-2%.....	173

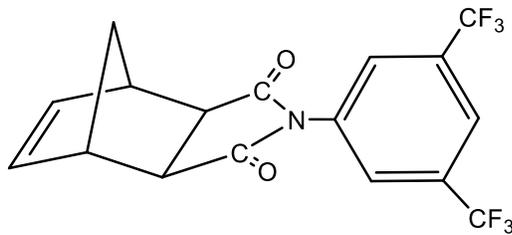
Tabla 18. Bandas de vibración Raman y las asignaciones correspondientes de la muestra TiO ₂ -M1, a una longitud de onda de excitación de 532 nm.	190
Tabla 19. Resumen de las propiedades texturales de la muestra mesoporosa TiO ₂ -M1.	197
Tabla 12. Densidad de las muestras sintetizadas por sol-gel y membranas preparadas mediante ROMP.	203
Tabla 21. Coeficientes de permeación (GPU), Permeabilidad (barrer), a 30 °C y 1 atm para las membranas vírgenes y nanocompuestas (1 barrer = 3.348E ⁻¹⁶ mol/m ⁻² *S ⁻¹ *pa ⁻¹).	249
Tabla 22. Diámetros cinéticos de las moléculas de gases estudiados.	251
Tabla 23. Coeficientes de permeación (GPU), Permeabilidad (barrer), a 60 °C y 1 atm para las membranas vírgenes y nanocompuestas.....	253
Tabla 24. Coeficientes de permeación (GPU), Permeabilidad (barrer), de las membranas vírgenes y nanocompuestas, a 80 °C y 1 atm.	254
Tabla 25. Resultados de las propiedades de transporte a 30°C de la muestra TiO ₂ MMDES-1.	256
Tabla 26. Resultados de las propiedades de transporte a 25°C de la muestra TiO ₂ MMDES-2.	257
Tabla 27. Resultados de las propiedades de transporte a 60°C de la muestra TiO ₂ MMDES-1.	261
Tabla 28. Resultados de las propiedades de transporte a 80°C de la muestra TiO ₂ MMDES-1.	262
Tabla 29. Resultados de las propiedades de transporte a 60°C de la muestra TiO ₂ MMDES-2.	263
Tabla 30. Resultados de las propiedades de transporte a 80°C de la muestra TiO ₂ MMDES-2.	263

Glosario de términos

CCS	Captura y almacenamiento de carbono
ROMP	Polimerización por metátesis con apertura de anillo
ATR	Reflectancia total atenuada
eV	Electrón-volt
NDA	Anhidrido-norbornen dicarboxílico
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de fourier
^1H -RMN	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno
^{13}C -RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono
^{19}F -RMN	Resonancia magnética nuclear de fluor
XRD	Difracción de rayos x
AFM-SPM	Microscopía de fuerza atómica
UV/VIS/NIR	Espectroscopía ultravioleta-visible en el infrarrojo cercano
TGA	Análisis termo-gravimétrico
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
HAADF	Campo oscuro de alto ángulo anular
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
EDS	Espectroscopía de rayos x de energía dispersiva
FFV	Fracción de volumen libre
SLM	Membranas líquidas soportadas

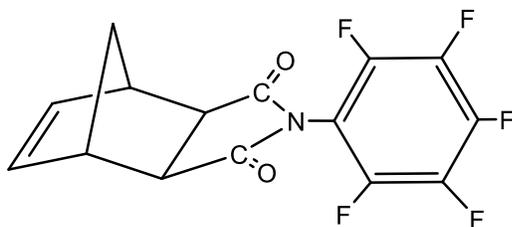
J	permeacion
P	Permeabilidad
α	Selectividad
ρ	Densidad
τ	Tortuosidad
pH	Potencial hidrógeno
DES	Solventes eutécticos profundos
NADES	Solventes eutécticos naturales profundos
HBD	Donador de enlaces de hidrógeno
HDA	Áceptor de enlaces de hidrógeno
ART	Reflectancia total atenuada
ppm	Partes por millon
% wt	Porcentaje en peso
SFD	Spray-freeze dryer
ChCl	Cloruro de colina
°C	Grado centígrado
nm	nanómetro
T_d	Temperatura de descomposición
ART	Transición anatasa-rutilo

Lista de compuestos sintetizados



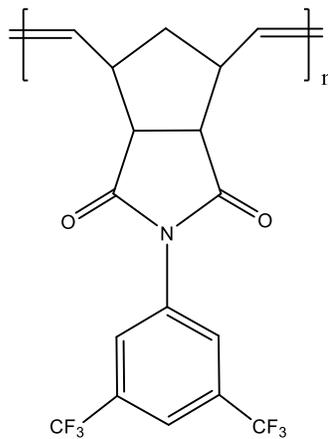
1a

N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-norbornen-5,6-dicarboximida (**1a**).



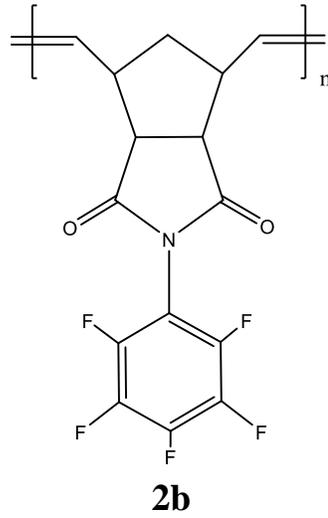
2a

N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-norbornen-5,6-dicarboximida (**2a**)



1b

poli(N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-norbornen-5,6-dicarboximida) (**1b**).



poli (N-pentafluorofenil-norbornen- 5,6-dicarboximida) (**2b**).



M1

Dióxido de titanio (anatasa-brookita)



Resumen.

En el presente trabajo se reporta la elaboración de membranas poliméricas nanocompuestas a partir de la síntesis de monómeros *N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil-norbornen-5,6-dicarboximida y *N*-pentafluorofenil-exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximida, y su posterior polimerización, que fué efectuada mediante ROMP utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación para su estudio en membranas de separación de gases, que, en este estudio, se combinará una membrana polimérica densa y la adición/dispersión de agregados nanoestructurados de TiO₂ obtenido por síntesis sol-gel.

Se reportó la síntesis de agregados nanoestructurados mesoporosos de TiO₂ fase anatasa mediante sol-gel por el método de plantillas suaves (síntesis asistida por plantillas) en presencia de un surfactante no iónico con la variante de síntesis crioquímica utilizando un secado por aspersión mediante congelación, que serán caracterizados mediante difracción de Rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman, espectroscopía UV/Vis/NIR, microscopía electrónica (SEM, TEM), área superficial BET, así como también el método BJH (Barrett–Joyner–Halenda).

Se prepararon posteriormente membranas poliméricas vírgenes y nanocompuestas, las nanocompuestas mediante una dispersión ultrasónica con diferentes porcentajes de carga de TiO₂ mesoporoso de 0.5%, 1% y 2% wt (porcentaje en peso) y se evaluó el transporte de gases tales como: He, O₂, N₂, CO₂ y CH₄ a las membranas poliméricas vírgenes, nanocompuestas a 30, 60 y 80 °C.

Se prepararon una serie de absorbentes líquidos/sólidos mediante la inmovilización de una amina líquida en la Titania mesoporosa (soporte) utilizando el método de impregnación húmeda con cargas de amina del 30, 40, 50, 60, 70 y 80% en peso a temperaturas de 30-60°C, las muestras se caracterizarán mediante TGA.

Se Prepararon igualmente membranas cerámicas sinterizadas a partir de los agregados previamente sintetizados y se impregnó con los DES urea:ChCl [2:1] y ChCl:D-glucosa [2:1] capilarmente para finalmente, evaluar el transporte de gases tales como: N₂, CO₂ y CH₄ a 30, 60 y 80°C.

Palabras clave: Permeación, Polimerización, Membrana, Nanopartícula, Mesoporosidad.



Abstract.

In the present work, the elaboration of nanocomposite polymeric membranes from the synthesis of N-3,5-bis (trifluoromethyl) phenyl-norbornen-5,6-dicarboximide monomers and N-pentafluorophenyl-exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximide, and subsequent polymerization, which was carried out by ROMP using the second generation Grubbs catalyst for study in gas separation membranes, which, in this study, a dense polymeric membrane and the addition / dispersion of nanostructured aggregates of TiO₂ obtained by sol-gel synthesis was combined.

The synthesis of mesoporous nanostructured aggregates of TiO₂ in anatase phase synthesized by sol-gel method was reported by using of mild templates method (soft-templating method) in the presence of a non-ionic surfactant with the cryochemical synthesis variant of spray freeze-drying synthesis, which will be characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, UV / Vis / NIR spectroscopy, electron microscopy (SEM, TEM), BET surface area, as well as the BJH method (Barrett - Joyner - Halenda).

Virgin and nanocomposite polymer membranes were subsequently prepared, the nanocomposites by means of an ultrasonic dispersion with different loading percentages of 0.5%, 1% and 2% wt (weight-percent) TiO₂ and the transport of gases such as: He, O₂, N₂, CO₂ and CH₄ to virgin polymer membranes, nanocomposites at 30, 60 and 80 °C.

A series of liquid / solid absorbents were prepared by immobilizing a liquid amine in the mesoporous Titania (support) using wet impregnation method with amine charges of 30, 40, 50, 60, 70 and 80% by weight at temperatures 30-60 °C, the samples were characterized by TGA.

Sintered ceramic membranes were also prepared from the previously synthesized aggregates and impregnated with the urea: ChCl [2:1] and ChCl: D-glucose [2:1] capillary, to finally evaluate the gas transport properties such as: N₂, CO₂ and CH₄ at 30, 60 and 80 °C respectively.



CAPÍTULO 1.

1.1 Introducción.

Los efectos ambientales causados por las emisiones de CO₂ y otros gases que contribuyen al efecto invernadero están estimulando la búsqueda de métodos para eliminar estos gases de la atmósfera o para reducir su emisión sin un impacto severo en el desarrollo actual industrial y social.

La captura y almacenamiento de carbono (CCS) se presenta como la principal opción para la mitigación de emisiones CO₂ [1]. En la actualidad, debido al alza en contaminación del ambiente por el uso desmedido de combustibles fósiles, el ser humano ha optado por investigar fuentes de energía alternas que sean amigables con el ambiente. Las membranas se están volviendo populares para la separación del CO₂ como una tecnología amistosa con el medio ambiente. La separación de dióxido de carbono de varias fuentes de emisión, tales como los gases de combustión de las plantas de energía y las industrias químicas, ha estado recibiendo más atención debido a las preocupaciones ambientales como resultado del calentamiento global. Se ha predicho que para el año 2100 la cantidad de CO₂ puede aumentar hasta las 600 ppm en la atmósfera, actualmente nos encontramos en 420 ppm. Este aumento puede causar un aumento en la temperatura global de aproximadamente 4 °C y un aumento en el nivel del mar de 50 m, así como la pérdida y extinción de muchas especies botánicas [2].

Dado que los nanomateriales poseen propiedades excepcionales, serán utilizados conjuntamente con un material polimérico, que actúa como una matriz para mejorar sus propiedades. Por definición, un nanocompuesto es un material compuesto o multifásico donde una de las fases tiene una, dos o tres dimensiones de menos de 100 nanómetros (nm). En el más amplio sentido de esta definición, se pueden incluir más comúnmente nanopartículas, nanoestructuras core-shell, nanofibras, nanocintas, zeolitas (arcillas), óxido de grafeno, grafeno, nanotubos de carbono que actúan como una fase (o más) nano-dimensional dispersada en la matriz [3].

En este estudio los nanocompositos difieren de los materiales compuestos convencionales debido a la excepcionalmente alta relación entre la superficie y el volumen de la fase dispersada en la matriz. Los nanocompuestos son materiales novedosos con propiedades significativamente



mejoradas debido a la integración de una pequeña cantidad (<5% en peso) de nanopartículas, como nanopartículas metálicas, nanoestructuras de óxidos metálicos, y nanoestructuras de carbono como nanotubos de carbono, grafeno y óxido de grafeno en una matriz polimérica. Esto hace que una cantidad relativamente pequeña de refuerzo a escala nanométrica pueda tener un efecto observable a escala macroscópica en las propiedades del compuesto, ya que se busca combinar las propiedades intrínsecas de las partículas nanométricas con las propiedades de la matriz polimérica, para así dar propiedades combinadas únicas que por sí solos los materiales no poseen si son tomados como entidades individuales; que, en el caso de este estudio, se usarán las nanopartículas cerámicas. Recientemente, los procesos basados en membranas poliméricas también se han usado recientemente para la separación CO₂. Su bajo consumo de energía y su síntesis amigable con el medio ambiente así como su naturaleza fueron las principales razones para el enfoque de una gran cantidad de investigación y estudios sobre la tecnología de membranas[4]. Así mismo, la polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) de olefinas cíclicas usada en este estudio, ha sido ampliamente usada para la síntesis de polímeros insaturados. Esta ruta de síntesis hace posible la obtención de nuevos materiales poliméricos que no pueden ser preparados por métodos de polimerización convencionales.

La ROMP utiliza catalizadores de metátesis de nueva generación con base en metales de transición (Ru, W, etc.) conocidos como metal-alquilideno cuyo uso conduce a la obtención de polímeros lineales con alto peso molecular y una distribución de pesos moleculares muy estrecha.

Los enlaces polares C=O y C-N de las polinorbornen dicarboximidias originan fuertes interacciones intermoleculares que dificultan la difusión de moléculas gaseosas en la matriz polimérica. Para superar esta limitación serán introducidos sustituyentes laterales con átomos de flúor, los cuales se espera que incrementen la permeabilidad de gases sin afectar muy negativamente la selectividad de la membrana [5]. En la búsqueda por determinar cómo la presencia de estos grupos fluorados y aunado a esto la modificación de la estructura de las cadenas con una estructura amorfa de los polímeros en forma de membrana con la posterior carga de TiO₂ mesoporoso, liofílico por naturaleza, en diferentes porcentajes en peso, influyen en las características de selectividad de los polinorbornenos y como estas partículas submicrónicas de agregados nanoestructurados ayudan a la permeabilidad de la molécula no polar de gas de CO₂ en la membrana, ya que la superficie de



las partículas de titania generalmente está terminada con grupos OH unidos con un átomo de titanio, unidades de Ti-OH en donde la concentración de grupos OH en la superficie es aproximadamente $5-6 \times 10^{18}$ OH/m², y es casi independiente de las condiciones o rutas de síntesis de la titania mesoporosa [6]. Estos grupos Ti-OH son particularmente reactivos con H₂O y otras moléculas polares y no polares, como HS₂, CO, N₂O, HCl y NH₃ entre otros. Es probable que estas moléculas se adsorban físicamente para formar una capa de múltiples enlaces de hidrógeno, porque cuando una molécula contacta con una superficie sólida, se ve sometida a diversos campos de energía caracterizados por diferentes potenciales. Estos incluyen: 1. dispersión (ϕ_D), repulsión (ϕ_R) 2. polarización (ϕ_P), energía dipolar de campo y momento dipolar ($\phi_{E\mu}$) 3. energía de interacción sorbato-sorbato (ϕ_{AA}) 4. interacciones ácido-base (ϕ_{AB}), si la superficie contiene sitios de hidroxilos (OH). En el caso de H₂O, CO₂ y N₂O, la evidencia experimental ha demostrado que el principal mecanismo de interacción es también el enlace de hidrógeno de Ti-OH con el extremo del C del CO₂, al extremo del O del N₂O, y al átomo O en H₂O [6]. Debido a estas propiedades, nanopartículas de titania podrían servir como buenos adsorbentes para gases contaminantes. En este trabajo se evaluará el proceso de captura y sorción de un gas ácido como el dióxido de carbono mediante el uso de agregados nanoestructurados mesoporosos de titania cargados en una membrana polimérica fluorada y de igual forma. Aunado al uso de las membranas poliméricas en la ciencia de separación en este trabajo se estudiaron las membranas conocidas como membranas líquidas soportadas (SLM) en donde el líquido orgánico está infiltrado en pequeños poros de un soporte cerámico o polimérico y se mantiene allí por fuerzas capilares; los líquidos también pueden ser utilizados para separar gases y estos deben cumplir la condición de ser inmiscibles con las fases de alimentación y entonces el líquido solo actúa como un facilitador en el mecanismo de transporte, separación y difusión de los gases permeantes en donde como líquido infiltrado se utilizó una nueva gama en la variante de los líquidos iónicos conocidos como solventes eutécticos profundos (DES). En un mundo con concentraciones de CO₂ incrementándose día con día, La captura y separación de CO₂ es considerada como una de las Investigaciones más importantes en el campo de la CCS. Actualmente, los métodos de captura y separación de CO₂ incluyen principalmente la adsorción mediante aminas y la adsorción en sólidos porosos (zeolitas, óxidos y carbón activado), La adsorción mediante aminas (solventes) es muy utilizada industrialmente para captura de CO₂ por



su alta selectividad, que en este estudio será utilizada; y en el ámbito de la separación selectiva el uso de membranas orgánicas e inorgánicas es la base en la ciencia de la separación.

1.2 Justificación.

La temperatura del planeta se ha ido incrementando a través de los años como se puede observar en la Figura 1. Una de las principales causas es el uso desmedido de combustibles fósiles los cuales desprenden grandes cantidades de gases de efecto invernadero: CO_2 , SO_2 , NO_x , SF_6 y otros gases contaminantes.

El dióxido de carbono (CO_2) ha sido designado como el principal gas de efecto invernadero antropogénico y también el principal responsable de la variación climática y así el aumento exponencial en la temperatura del planeta. La disminución de la liberación de CO_2 así como la disminución de la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera terrestre es actualmente un problema ambiental de máxima prioridad que se debe de atender en la figura 1 se observa el incremento en el índice anual de gas CO_2 el cual Según el Índice Anual de Gases de Efecto Invernadero de la NOAA (Administración Nacional Oceánica y Atmosférica) en los estados unidos de américa, la influencia combinada del calentamiento de todos los principales gases de efecto invernadero ha aumentado en un 83% con respecto a 1960 y por ende este efecto ha contribuido a una mayor temperatura global en donde hay una tendencia a que todo el planeta esta calentándose gradualmente (Figura 2).

La concentración del CO_2 en la atmósfera se mide en ppm (partes por millón) y en los últimos años este ha aumentado de forma alarmante debido a la mano desmedida del hombre [7] [8] (Figura 3).



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

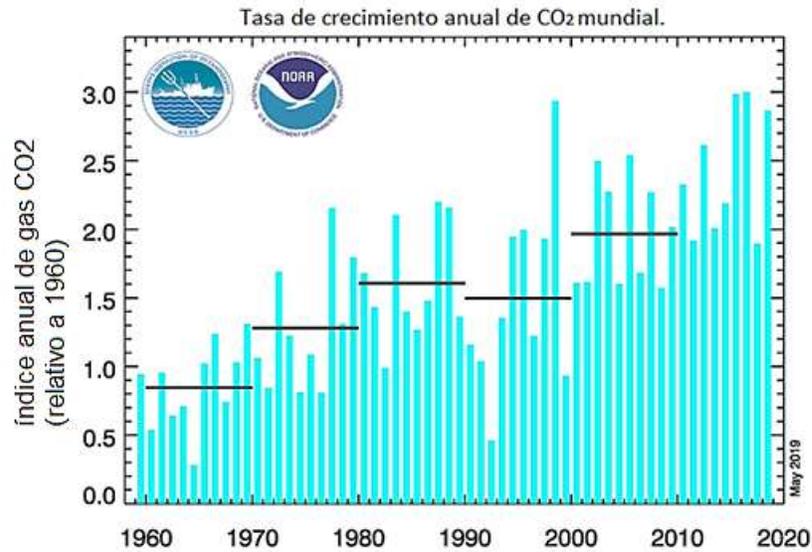


Figura 1. Función en la tasa de crecimiento del CO₂ cada año mundialmente con respecto al año 1960 [7].

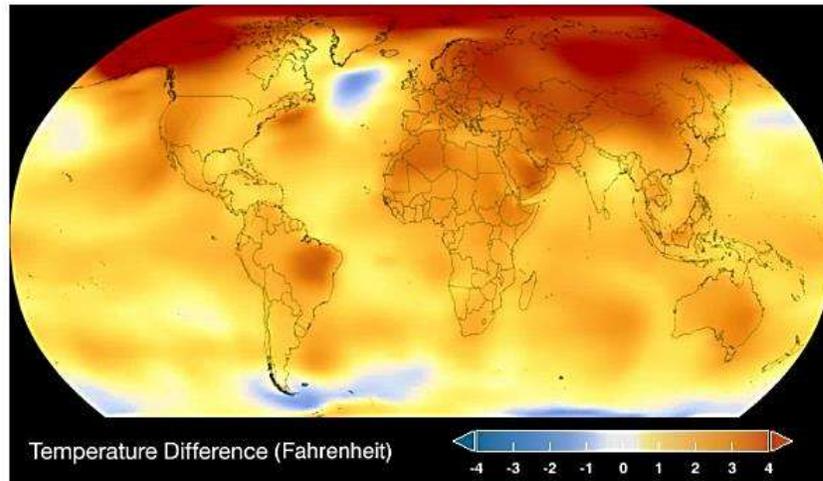


Figura 2. Evolución del aumento de la temperatura global mediante calorimetría infrarroja [7].

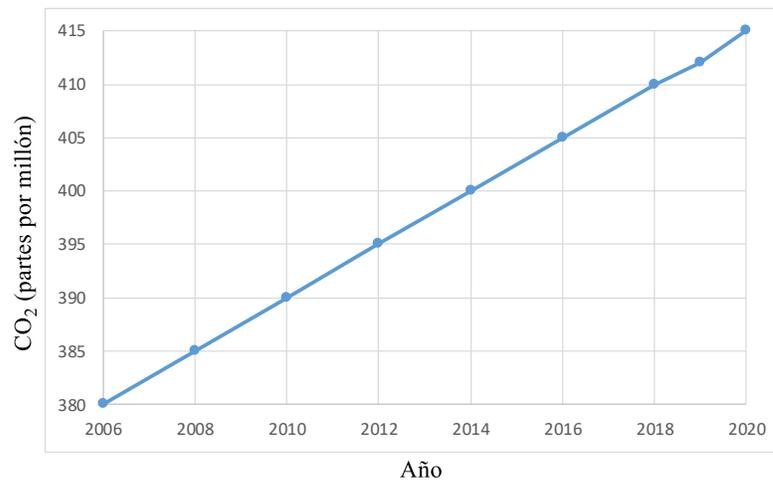


Figura 3. Evolución del aumento del CO₂ en ppm [7].

Por este motivo el ser humano trabaja en el estudio y aplicación de fuentes alternas de producción de energía a partir de sistemas renovables, sustentables, económicamente eficientes y seguros, así como también para el desarrollo de adsorbentes (sorbentes) con alta capacidad de adsorción para capturar CO₂ de las corrientes de gases de combustión para así, contribuir en sintetizar un material que pueda ayudar a combatir la concentración de este gas de efecto invernadero y poder separarlo y capturarlo.

Se han desarrollado sistemas utilizando soportes mesoporosos, en este ámbito, uno de los procedimientos es la impregnación física o funcionalización de aminas en materiales de gran área superficial, debido a su relativa simplicidad, bajo costo y la capacidad de cargar grandes cantidades de amina en un soporte, la técnica de impregnación ha sido ampliamente utilizada en muchos campos industriales [9].

En otro ámbito importante relacionado con este estudio, la polimerización por apertura de anillo (ROMP) será un método particularmente importante para la síntesis de polímeros con tamaños y formas ajustables para su conversión en un nanocomposito cargado con TiO₂ para su estudio en propiedades de transporte de gases. Los avances en la investigación de esta reacción son atribuidos al desarrollo de nuevos catalizadores bien definidos con base en metales de transición (Mo, W, Ru) que son muy activos en presencia de diversos grupos funcionales [10]. Compuestos cíclicos como



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

el norborneno pueden ser modificados para obtener monómeros con funcionalidades específicas para producir polinorbornenos. Se han realizado investigaciones en el desarrollo de materiales derivados de norborneno que presentan propiedades interesantes para distintas aplicaciones, entre ellas la separación y captura de gases.

El campo de aplicación de las membranas poliméricas es muy amplio, pues han sido utilizadas en procesos de separación ó purificación de gases Existen varias razones por las cuales la aplicación como membranas de los polinorbornenos con grupos imida es muy atractiva para la industria del gas y del petróleo. Las polinorbornen dicarboximidadas exhiben propiedades únicas producto de la combinación de propiedades de dos polímeros muy distintos entre sí: las poliimidadas que además de tener altas temperaturas de transición vítrea ($T_g = 250-400$ °C, para poliimidadas aromáticas) y de degradación, también presentan propiedades de selectividad hacia ciertos gases; y los polinorbornenos que son materiales con buenas propiedades en el transporte de gases. La combinación de estas propiedades permite controlar la permeabilidad y selectividad de gases variando sistemáticamente la estructura química y la incursión de átomos de diferentes elementos en la macromolécula.

Así también, la síntesis crioquímica realizada en esta investigación para sintetizar agregados nanoestructurados mesoporosos de TiO₂ ofrece una alternativa medioambiental buena ya que es un procesamiento amigable con el medio ambiente ya que no requiere exhaustivos pasos que puedan requerir cantidades grandes de solventes que pudieran producir un riesgo ambiental y humano, así como de una relativa facilidad del proceso, al utilizarse solventes no tóxicos y fácilmente procesables.

una alternativa para poder capturar más moléculas de CO₂ es producir agregados nanoestructurados porosos que es una característica especial de esta técnica de secado por aspersión mediante congelación, esta nos ayudará a poder capturar mayor cantidad de CO₂, esto debido a que esta porosidad generará nueva superficie disponible (superficie activa) para que se adsorban y se produzcan mecanismos de sorción por parte de las moléculas de CO₂ en la superficie de las partículas.



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

Los sólidos porosos son ampliamente utilizados para la remoción de contaminantes gaseosos en el aire, el desarrollo de una nueva generación de materiales que absorberán eficientemente el CO₂ a Temperaturas moderadas, sin duda potenciará la competitividad de la separación por adsorción en múltiples aplicaciones post-combustión. La titania (TiO₂) se podría utilizar directamente como adsorbente para la eliminación y recuperación de CO₂ de los gases de combustión de las industrias o centrales eléctricas, debido a su alta estabilidad en contacto con vapores y buenas propiedades de estabilidad química, mecánica y térmica. Sin embargo, sería deseable mejorar su capacidad de adsorción de CO₂, especialmente por encima de la temperatura ambiente. La mejora de una capacidad de adsorción específica puede llevarse a cabo promoviendo la fisorción y quimisorción (este último es el principal si de impregnación se trata) a través de la impregnación con productos químicos que reaccionan reversiblemente con el CO₂, como las aminas. En este estudio fue evaluada la monoetanolamina (amina primaria) como fuente potencial de grupos de amino para la producción de absorbentes de CO₂ altamente selectivos.

Una membrana es una barrera semipermeable entre dos fases. Si uno de los componentes de una mezcla se mueve a través de la membrana más rápido que otro componente de la mezcla, se puede lograr una separación. En este estudio se maneja la adsorción y captura de CO₂ mediante adsorción química y la separación mediante el uso de membrana, en la captura y almacenamiento de carbono la adsorción mediante sorbentes sólidos y la separación por membrana son técnicas importantes en la separación y captura del CO₂, los procesos de membrana se basan en las diferentes interacciones físicas y/o químicas entre diferentes gases y la membrana. En la captura mediante adsorción química, un absorbente líquido o una sal afín al gas CO₂, por ejemplo, la monoetanolamina o carbonatos, estos reaccionan de forma reversible con dióxido de carbono.

En el ámbito de la separación en este estudio se elaboró una membrana soportada en líquido (SLM), en ellas un material poroso ya sea polimérico o cerámico sirve de soporte para un líquido, este líquido es infiltrado mediante fuerzas capilares en los mesoporos o macroporos del material, en la infiltración se utilizó un solvente eutéctico profundo (DES), estos son una cierta clase de líquidos que en condiciones ambientales son líquidos, en general son mezclas binarias y uno de los componentes es iónico; los solventes eutécticos profundos son un subgrupo de líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTIL); Un modo general para la formulación de un solvente eutéctico



“Estudio de la obtención de TiO_2 nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO_2 ”

profundo es poseer un aceptor de enlace de hidrógeno (HBA), por ejemplo, un componente iónico con un anión como el cloro, y el otro un donante de enlace de hidrógeno (HBD), como una amina o amida, un alcohol o un ácido carboxílico, los componentes en si interactúan mediante enlaces de hidrógeno, y no se forma ningún compuesto covalente entre ellos.



1.3 Objetivos.

1.3.1. Objetivo General

Sintetizar agregados nanoestructurados mesoporosos de TiO₂ mediante una ruta química y formar un sorbente sólido para evaluar su capacidad de captura de CO₂, así como también estos agregados nanoestructurados emplearlos como relleno en membranas poliméricas fluoradas densas sintetizadas vía polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP); y finalmente, formar un soporte poroso (membrana) cerámico a partir de estos agregados, y en ambos materiales, realizar su estudio en el transporte de gases.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Desarrollar monómeros derivados de norborneno a partir de la reacción del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico con 3,5-Bis(trifluorometil)anilina y 2,3,4,5,6-pentafluoroanilina.
- Obtener vía ROMP los nuevos polímeros norbornén dicarboximidas utilizando un catalizador de nueva generación con base en rutenio (Grubbs de 2^a generación).
- Conocer las características de los monómeros y polímeros sintetizados mediante espectroscopía infrarroja (FT-IR), resonancia magnética nuclear (¹H, ¹³C, ¹⁹F-RMN), difracción de rayos X (XRD), densidad, análisis termogravimétrico (TGA).
- Sintetizar agregados nanoestructurados de TiO₂ fase anatasa mediante sol-gel por ruta orgánica con enfoque en síntesis crio-química utilizando un spray-freeze dryer para su posterior secado por liofilización.



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

- Caracterizar los agregados esféricos nanoestructurados de TiO₂ fase anatasa sintetizados mediante: FTIR, Raman, SEM, TEM, XRD, UV-vis, mediciones de potencial Z, densidad real (verdadera), mediciones de adsorción-desorción de N₂ mediante BET.
- Preparar nanocompositos poli-norbornén dicarboximidaz/TiO₂ con proporciones de carga de 0.5% wt, 1% wt y 2% wt.
- Preparar membranas cerámicas vía prensado uniaxial y su posterior sinterización a partir de los agregados previamente sintetizados mediante síntesis crio-química.
- Impregnar las membranas cerámicas con DES urea:ChCl [2:1] y DES ChCl-D-glucosa [2:1] mediante capilaridad.
- Evaluar el transporte de gases tales como: He, O₂, N₂, CO₂ y CH₄ a las membranas poliméricas vírgenes, nanocompuestas.
- Evaluar el transporte de gases tales como: N₂, CO₂ y CH₄ a las membranas cerámicas impregnadas con DES.



1.4. Metas científicas.

Obtener agregados nanoestructurados mesoporosos de TiO₂ con una alta área superficial de 100 a 150 m²/g procesados con un secado por aspersion mediante congelación (SFD).

Obtener tamaños de cristalita menores a 50 nm en los agregados nanoestructurados mesoporosos.

Obtener selectividades ideales en términos de un factor de separación (permselectividad) mayores a 0.8 en las membranas poliméricas y cerámicas.

Obtener una porosidad del 30 al 40% en las membranas cerámicas mediante la sinterización.

Tener rendimientos mayores al 50% en la síntesis de los monómeros **1a** y **2a**.

obtener una fracción de volumen libre (FFV) mayor a 0.18 y así fomentar el incremento de la permeabilidad del CO₂ en las membranas nanocompuestas con la adición de átomos de flúor (F) y el grupo voluminoso trifluorometil (CF₃).

obtener un ángulo <90° en la prueba de ángulo de contacto del soporte poroso (membrana) cerámico con el DES urea:ChCl [2:1], para así asegurarnos que el DES mojará al sustrato poroso y asegurarnos que el DES se infiltrará en los macroporos de la membrana cerámica.

Obtener una T_d (temperatura de degradación) mayor a 350 °C en la prueba de TGA en los polímeros sintetizados.



1.5. Hipótesis.

Se espera que por la adición de agregados nanoestructurados mesoporosos de TiO₂ fase anatasa a las membranas poliméricas fluoradas mejorará la permeación de gases debido a la alta área superficial que poseerán estos agregados nanoestructurados. Se espera que la introducción de átomos de flúor en estas polinorbornen dicarboximidias aumentará también la permeabilidad y selectividad del CO₂ a través de la membrana; estos átomos de flúor a su vez, facilitarán la difusión de las moléculas del gas a través de la membrana polimérica debido a un incremento en la fracción de volumen libre de la membrana, así mismo la infiltración del DES en la membrana cerámica ayudará al transporte del gas CO₂ a través de los macroporos de la membrana llenados por este solvente eutéctico y ayudará en gran medida a la densificación de la membrana cristalina, así mismo al impregnar los agregados nanoestructurados con una amina primaria (MEA) se espera que la captura de CO₂ sea debida a la reacción de la MEA con el CO₂ para la formación de carbamatos y finalmente en el caso de las membranas soportadas en líquido (SLM) el solvente eutéctico profundo (DES) sea infiltrado por capilaridad debida a la porosidad interpartícula y que el mecanismo de transporte del DES con el CO₂ sea por enlace de hidrógeno y este tenga selectividad con el gas.



CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En el presente capítulo se presentará todo lo relacionado con la revisión bibliográfica o marco teórico en el cual son descritos los temas íntimamente relacionados en la elaboración y entendimiento de este trabajo.

2.1. Materiales compuestos.

Los materiales compuestos han ganado considerable importancia en las últimas décadas debido a su alta aplicación en la industria aeroespacial, aeronáutica, electrónica y automotriz, sin embargo, estos materiales han sido utilizados por la cultura humana desde la antigüedad tal es el caso del "adobe" (material compuesto más antiguo usado para construir casas), que es un material hecho de barro y paja y grava. En la naturaleza, también hay materiales compuestos, sin necesidad de fabricarlos, como el hueso el cual está constituido por cristales inorgánicos de un mineral llamado hidroxiapatita como la matriz y colágeno (fibras) como el refuerzo; La madera es otro compuesto natural formado por cadenas fibrosas de celulosa encerradas por una matriz de lignina [11].

Los materiales compuestos se obtienen uniendo dos o más materiales que difieren en forma y composición química y que sean insolubles entre sí. O bien, un material compuesto es una combinación macroscópica de dos o más materiales distintos, con una Interfaz reconocible entre ellos. Los materiales compuestos se utilizan no solo por sus propiedades estructurales, sino también para las Aplicaciones eléctricas, térmicas, tribológicas y ambientales. Los materiales compuestos modernos se optimizan generalmente para lograr un particular Balance de propiedades para un rango dado de aplicaciones. Dada la amplia gama de materiales que pueden ser considerados como compuestos y la amplia gama de usos para los cuales se pueden diseñar materiales compuestos, es difícil acordar una definición única, sencilla y útil. Sin embargo, como definición práctica común, los materiales compuestos pueden restringirse a aquellos materiales que contienen un componente de matriz continua que se une a un componente de refuerzo más fuerte y rígido y que se encuentra en menor proporción. El material compuesto resultante tiene un equilibrio de propiedades estructurales que es superior a cualquier material constituyente solo. Por lo tanto, los materiales compuestos tienen típicamente una fase de fibra o partícula que es más rígida y más fuerte que la fase de matriz continua [11].

Los compuestos o compósitos adquieren propiedades que no se pueden obtener de los materiales precursores padre. Estos se forman por una fase continua llamada matriz, que puede ser metálica, cerámica o polimérica, así como una fase de refuerzo dispersada en la matriz, que puede ser en



forma de fibras cortas, fibras largas o partículas. En general, los componentes son diferentes en propiedades, siendo por ejemplo uno de ellos ligero y fuerte o duro y frágil, y el otro puede ser duro y dúctil. La Figura 4 esquematiza un material compuesto de una membrana porosa polimérica (PCPM) estructurada por la matriz y el refuerzo (polímero-cerámico) [11].

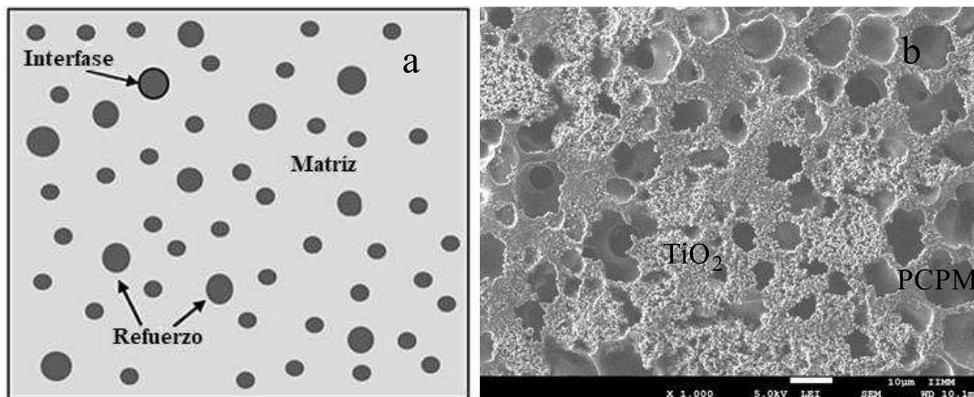


Figura 4. (a) Esquema de un material compuesto y (b) Imagen SEM de una membrana polimérica porosa (matriz)/partículas de TiO₂ (refuerzo).

Los materiales compuestos se pueden clasificar según la matriz y el refuerzo. Los compuestos se clasifican comúnmente en dos niveles distintos. El primer nivel de clasificación se hace generalmente con respecto a los constituyentes de la matriz. Las principales clases compuestas incluyen compuestos de matriz orgánica (OMC), compuestos de matriz metálica (MMC) y compuestos de matriz cerámica (CMC). El término "compuesto de matriz orgánica" generalmente incluye dos clases de materiales compuestos: compuestos de matriz polimérica (PMC) y compuestos de matriz de carbono (comúnmente denominados compuestos carbono-carbono). Los materiales compuestos de matriz de carbono se forman normalmente a partir de PMC al incluir los pasos adicionales de Carbonizar y densificar la matriz polimérica original [12].

El segundo nivel de clasificación se refiere a la forma de refuerzo: refuerzos de partículas o particulados, refuerzos de "bigotes" (whiskers) o fibras cortas, materiales compuestos laminados (láminas), de fibra continua y materiales compuestos tejidos (las arquitecturas de fibra trenzada se incluyen en esta categoría), como se muestra en la Figura 5. Con el fin de proporcionar un aumento útil en las propiedades, generalmente debe haber una fracción de volumen sustancial (~ 10% o más) del refuerzo, para este tipo de compuestos. Un refuerzo se considera una "partícula" si todas sus dimensiones son aproximadamente iguales. Por lo tanto, los compuestos reforzados con partículas incluyen aquellos reforzados por esferas, barras, escamas, y muchas otras formas de ejes aproximadamente iguales [12].



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

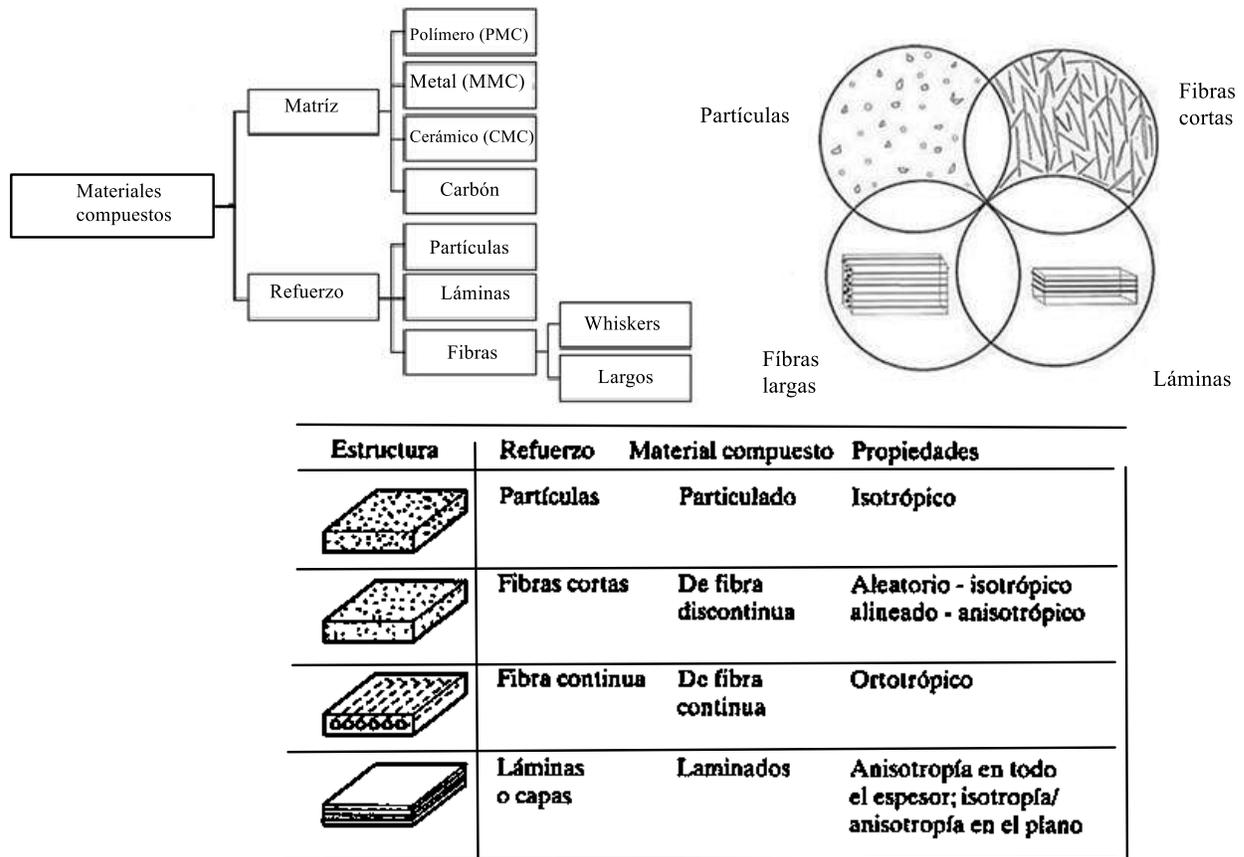


Figura 5. Clasificación de los materiales compuestos según el tipo de matriz y refuerzo

También hay materiales, generalmente polímeros, que contienen partículas que se extienden en lugar de reforzar el material. Estos se conocen generalmente como sistemas "llenos". Debido a que las partículas de relleno se incluyen para mejorar alguna propiedad del material en conjunto con la matriz (propiedades funcionales). No obstante, en algunos casos el relleno también reforzará el material de la matriz. Lo mismo puede ser cierto para las partículas añadidas para fines no estructurales, como la resistencia al fuego, el control de la contracción y el aumento de la conductividad térmica o eléctrica [13].

El propósito principal del refuerzo es proporcionar niveles superiores de resistencia y rigidez al compuesto. En un compuesto continuo reforzado con fibras, las fibras proporcionan prácticamente toda la resistencia y rigidez. Incluso en compuestos reforzados con partículas, se obtienen mejoras significativas en muchas propiedades estructurales y no estructurales (funcionales) [12].

El propósito de la matriz es unir los refuerzos entre sí en virtud de sus características cohesivas y adhesivas, así como también de proteger los refuerzos del entorno. La matriz también proporciona



una forma sólida al compuesto, que ayuda a la manejabilidad en la fabricación. Los refuerzos de partículas se usan más comúnmente en materiales compuestos de matriz polimérica y metálica, porque son más económicos de fabricar y se obtiene mayor isotropía del producto terminado.

En la actualidad los refuerzos más utilizados en forma de partículas son carburo de silicio (SiC); carburo de titanio (TiC); Carburo de boro (B₄C); diboruro de titanio (TiB₂); óxidos tales como alúmina (Al₂O₃), dióxido de titanio “titania” (TiO₂), dióxido de silicio “silice” (SiO₂), dióxido de zirconio “zirconia” (ZrO₂); y nitruro de aluminio (AlN), porque su buena conductividad térmica, propiedades catalíticas y fotocatalíticas de los óxidos entre otras muchas buenas propiedades funcionales y estructurales están siendo estudiadas para su uso en dispositivos electrónicos, entre otros.

Debido a que los refuerzos son típicamente más fuertes y más rígidos, la matriz es a menudo el "eslabón débil" en el compuesto, desde una perspectiva estructural, la matriz por lo tanto controla las propiedades de resistencia mecánica y resistencia a temperaturas elevada del compuesto, siempre y cuando sea una matriz metálica o cerámica ya que las matrices poliméricas no poseen resistencia a altas temperaturas. Sin embargo, la matriz. permite que la resistencia de los refuerzos se use a su máximo potencial al proporcionar una transferencia de carga efectiva de fuerzas o esfuerzos externos que se acumulen en la matriz al mismo refuerzo [12].

Actualmente, uno de los materiales compuestos más utilizados son los composites hechos de matriz polimérica (PMC), ya que, en la fabricación de estos, se utilizan temperaturas más bajas que en el caso de materiales de matriz metálica o cerámica; sin embargo, los MMC se puede utilizar donde las altas temperaturas sean requeridas ya que también poseen mayor estabilidad térmica.

2.2 Materiales híbridos.

Los nanomateriales híbridos generalmente se refieren a compuestos nanoestructurados orgánico-inorgánicos (OI), que se encuentran en la frontera entre la química orgánica e inorgánica. Estos materiales, por lo tanto, se componen de una parte inorgánica, que está en interacción con una parte orgánica a través de enlaces químicos (iónico, covalente, dipolo iónico, van del Waals, etc.). La combinación entre las dos partes integrantes tiene lugar a Nivel molecular, es decir, están organizados en el rango nanométrico como materiales nanoestructurados y pueden presentar diferentes y diversas propiedades a las de cualquiera de los componentes individuales por separado. El principal requisito de estos sistemas es que sus elementos integradores (unidades de construcción) estén homogéneamente ordenados y organizados a nanoescala [14].



Uno de los objetivos perseguidos con el desarrollo de estos materiales (OI) es combinar las propiedades de sus diversos componentes aprovechando la posible sinergia (simbiosis o mutualismo) que se puede establecer entre ellos para conferir nuevas características y mejoras como materiales avanzados para la mejora de diversas aplicaciones [14].

Estos materiales ofrecen una amplia variedad de aplicaciones determinadas por sus características tanto del componente inorgánico como del resto orgánico integrado. Ejemplos de aplicaciones potenciales se refieren a adsorbentes selectivos, catalizadores heterogéneos, soportes para reacciones químicas, portadores de fármacos para liberación controlada, procesos de separación, permeabilidad y sorción de membranas, fases activas de sensores y electrodos, aditivos industriales, portadores y liberadores de pesticidas, etc. Por lo tanto, el campo de las aplicaciones es muy diverso y amplio, desde la remediación medio ambiental que es el propósito de este estudio y hasta para usos biomédicos y de biomateriales.

Los enfoques sintéticos de los híbridos nanoestructurados OI y los biohíbridos son muy diversos, y siempre utilizan los procedimientos típicos de los procedimientos de nanofabricación “bottom-up” y “top-down” que ofrece la nanotecnología, en el cual, el procedimiento “top-down” (arriba-abajo) se parte de una micropartícula o macropartícula que es sometida a un proceso de molienda o un proceso mecano-químico con un grado de intensidad variable, según sea el grado de conminución deseado. Con este método se producen nanopartículas de un mayor tamaño, mayor tiempo de molienda para partículas nanométricas pequeñas, con un menor control del tamaño y con mayor cantidad de impurezas; mientras que para un procedimiento “bottom-up” (método de abajo-arriba) sintetiza las nano partículas, ensamblando átomos y moléculas utilizando generalmente, procedimientos químicos hasta conseguir un conglomerado de moléculas y átomos de tamaño nanométrico. Las fuerzas electrostáticas y de formación de enlaces de los átomos y de las moléculas originan su autoensamblado. El método abajo-arriba (bottom-up) puede controlar mejor el tamaño de las nano partículas, su uniformidad y su forma, reduciendo la cantidad de impurezas [14].

La Figura 6 que ilustra las alternativas propuestas entre el ensamblaje molecular y el ensamblaje en bloques o nanobloques estructurales para la síntesis de materiales nanoestructurados OI. Por otro lado, es conveniente desde este entonces los términos de química suave (chimie douce o soft-chemistry) fueron Introducidas hace varias décadas para identificar que Los procedimientos de los nanomateriales sintético OI se llevan a cabo en condiciones suaves a moderadas de temperatura y presión, típicamente a temperatura y presión ambiente. Los productos obtenidos mediante el llamado sol-gel mediante química suave se pueden almacenar en varios tipos:

Estructuras minerales de diversas calidades (óxidos o cerámicas avanzadas) (suavidad, uniformidad, etc.), estructuras mixtas que combinan moléculas inorgánicas y orgánicas en



estructuras minerales y la envoltura de moléculas complejas e incluso microorganismos manteniendo u optimizando sus características beneficiosas.

Los procedimientos actuales para la preparación de materiales híbridos y nanomateriales biohíbridos se basan en tres estrategias principales: (1) procesos sol-gel, útiles para la generación de materiales híbridos OI en la red cristalina o la nano-encapsulación de compuestos orgánicos funcionales; (2) ensamble de entidades orgánicas por interacción con superficies inorgánicas, es decir, por adsorción en las superficies externas o internas (regiones nano o meso-porosas e intercalaciones, estas últimas en sólidos compuestos de capas como por ejemplo las arcillas); y (3) anclaje o injerto de compuestos orgánicos en la superficie de sólidos inorgánicos (funcionalización) a través de enlaces covalentes o fuerzas débiles que dan lugar a compuestos orgánicos derivados del sólido inorgánico involucrado. Por lo tanto, una clasificación básica de los diferentes tipos de nanomateriales híbridos OI podría ser:

1. Materiales híbridos sol – gel.
2. Ensamblaje huésped-huésped y compuestos de intercalación.
3. Derivados orgánicos de sólidos inorgánicos.

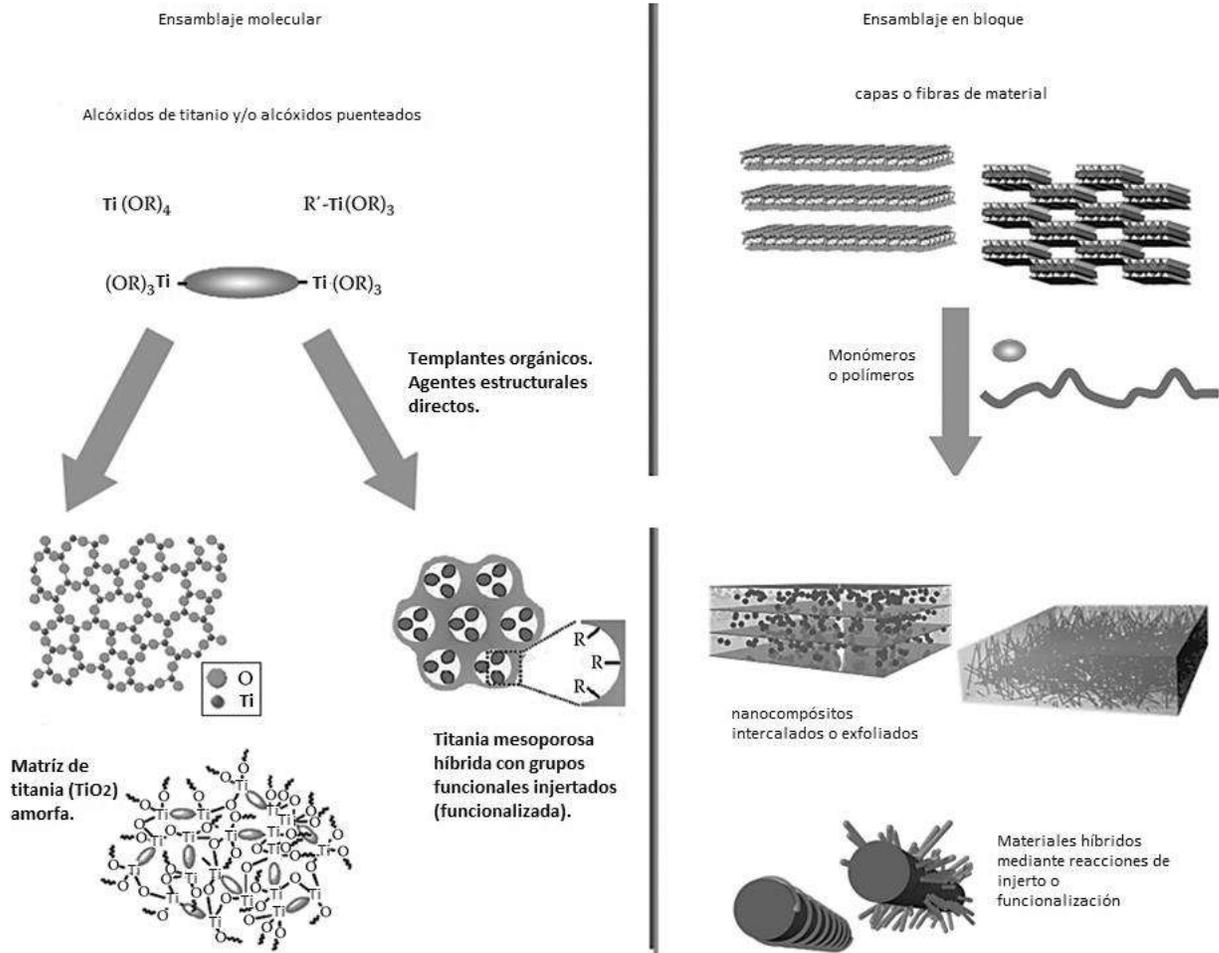


Figura 6. Los enfoques de la técnica “bottom-up” (abajo hacia arriba) para la síntesis de materiales nanoestructurados orgánicos-inorgánicos después de un ensamblaje molecular o la forma de montaje estructural en nano-bloques [14].

2.3 Materiales nanocompuestos.

Dado que los nanomateriales poseen propiedades excepcionales, son ampliamente utilizados para mezclarse con el Material por ejemplo polimérico a granel para mejorar sus propiedades. Por definición, los nanocompuestos son materiales reforzados con nanopartículas, entendiendo que una nanopartícula puede ser de múltiples formas y morfología tales como nanopartículas, nanotubos, nanoalambres quantum dots, fulerenos, nanodiamantes, nanocintas, nanoesferas, nanohojas, nanoescamas; que en general, a todas las formas posibles se les conoce como nanoestructuras. En los materiales compuestos de matriz polimérica, el tema más importante para ser considerado es la dispersión Homogénea de los nanofillers, nanorefuerzo o nanorelleno en la matriz del polímero a granel.



Pero hay una fuerte tendencia de las partículas a la aglomeración incontrolada de polvos debido a las fuerzas débiles de van der Waals que pueden aumentar la falta de homogeneidad en la microestructura y en un deterioro de diversas propiedades. Existen varios tipos de nanomateriales clasificados según su composición y forma. Una forma práctica para su clasificación es de acuerdo con las características estructurales de sus unidades elementales y el número de dimensiones, que están en la nanoescala. Por lo tanto, estos pueden ser de dimensión cero (0-D) como nanopartículas, unidimensionales o de una dimensión (1-D) como nanorods y bidimensionales o de dos dimensiones (2-D) como nanocapas o nano-películas “películas delgadas”. Las diversas combinaciones de los nanomateriales pueden configurar un amplio espectro de nanoestructuras caracterizadas por su forma discernible y su dimensionalidad. Por consiguiente, por ejemplo, una unión lineal o plana de nanopartículas y de una composición definida, crea un Material nanoestructurado de una o dos dimensiones, respectivamente. Los materiales a nanoescala 0D, que corresponden a los nanomateriales de partículas constituyen la categoría más común con un amplio espectro de aplicaciones incluyen partículas uniformes, matrices de partículas heterogéneas, puntos cuánticos, core-shell (núcleo-coraza), partículas en capas con forma de cebolla (nano-onions), nanolentes y esferas huecas. Los nanomateriales 1D incluyen nanorods, nanocables, nanocintas, nanotubos huecos (hollow-fiber), densos y nanoestructuras hierarquicas Los nanotubos de carbono han atraído un gran interés científico dentro de los nanomateriales 1-D y que dependiendo de su estructura, pueden ser metálicos o semiconductores, los nanomateriales 2D están compuestos de nanoplacas, nanohojas, estructuras ramificadas, nanoprismas, nanowalls y nanodiscos; el nanoconfinamiento en una dimensión de un material crea una estructura 2-D, en capas, discos, plaquetas y escamas a nanoescala. Se han propuesto nanoflakes de óxido de hierro como material anódico para baterías de litio con mejor rendimiento en capacidad de almacenamiento de energía en comparación con sus contrapartes de nanopartículas o nanotubos. Por último, las nanoestructuras 3D incluyen nanoconos, nanocoils, nanopillers y nanoflores Todas las dimensiones de estos materiales están fuera del rango de nanómetros (partículas sub-micrónicas). Son generalmente referidas como nanopartículas equiaxiales o nanocristales. Los nanomateriales tridimensionales también se conocen como nanomateriales a granel, que no se limitan a una nanoescala en cualquier dimensión. Estos materiales tienen las tres dimensiones > 100 nm. Estos materiales poseen una estructura o características nanocristalinas a nanoescala, es decir, en una disposición múltiple de cristales de tamaño nanométrico típicamente en diferentes orientaciones. En otras palabras, los nanomateriales tridimensionales pueden contener dispersiones de nanopartículas, nanocables, nanotubos o multicapas, etc. en una matriz [15].

En la figura 7 se ilustran los diferentes tipos de nanomateriales y su dimensionalidad en calidad de refuerzo.

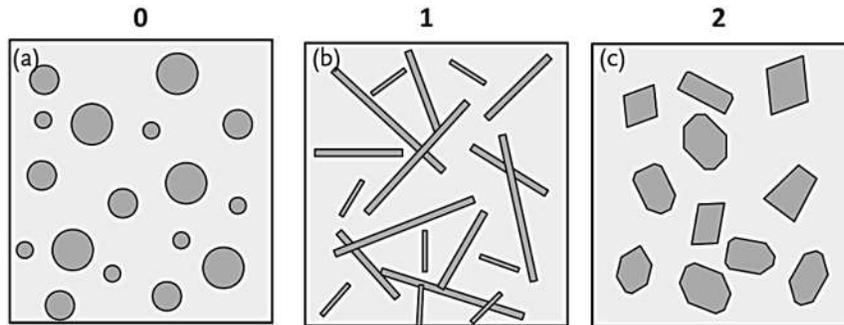


Figura 7. Tres tipos básicos de nanocompuestos. (a) nanocompuesto de partículas de dimensión cero (OD) en una matriz. En el caso ideal, las partículas individuales no se deberían tocar unas a otras. (b) nanocompuesto Unidimensional (1D) que consiste en nanotubos o nanorods distribuidos en una matriz polimérica (c) nanocompuesto bidimensional (2D) compuesto de plaquetas incrustado en la matriz polimérica [14].

2.4 Materiales cerámicos.

Los materiales cerámicos son compuestos químicos constituidos por metales y no metales (óxidos, nitruros, carburos, etc.), en pocas palabras formados por un metal y un átomo de oxígeno preferentemente, los carburos corresponden a la familia de cerámicas covalentes; en general las cerámicas incluyen minerales de arcilla, cementos y vidrios. Se trata de materiales minerales o materiales oxidados naturalmente que son aislantes térmicos y que a elevada temperatura y en ambientes agresivos, son más resistentes que los metales y los polímeros. Desde el punto de vista mecánico, son duras y ligeras pero frágiles. Los enlaces interatómicos pueden ser de carácter iónico, o bien de carácter predominantemente iónico con carácter parcial covalente como en el caso de los carburos y nitruros o boruros. Las cerámicas se pueden presentar en forma vítrea, monocristalina, policristalina o combinaciones de algunas de ellas. Estos materiales tienen dos características importantes, por un lado, su capacidad de resistir al calor y por otro, su resistencia al ataque químico que son debidas sustancialmente a la fortaleza del enlace entre sus átomos que les confiere un alto punto de fusión, dureza y rigidez. El término “cerámica” proviene de la palabra griega “keramikos”, que significa “cosa quemada”, indicando de esta manera que las propiedades deseables de estos materiales generalmente se alcanzan después de un tratamiento térmico a alta temperatura que se denomina cocción. Si bien las cerámicas tradicionales (ladrillos, porcelana, etc.) representan la mayor parte de la producción de materiales cerámicos, ocurre que se han desarrollado nuevos materiales cerámicos, denominados “cerámicas avanzadas”, que han encontrado un lugar prominente en nuestra tecnología avanzada. En particular, las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas, así como la combinación de estas propiedades únicas de las cerámicas han sido explotadas en muchas aplicaciones; pueden ser utilizadas en motores de combustión interna y en turbinas, como placas para blindajes, en el empaquetamiento electrónico,



como herramientas de corte, así como en la conversión, almacenamiento y generación de energía [16]

hay que distinguir entre: Cerámicas tradicionales: como son las cerámicas porosas (ladrillos, alfarería, loza), Cerámicas compactas (porcelana, gres), Cerámicas refractarias (porcelana para aislantes térmicos), arcillas (porcelana, ladrillos, baldosas, vidrios y cerámicas refractarios) y Cerámicas avanzadas: tal como ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , sílice mesoestructurada y nanoestructurada, cerámicas semiconductoras como los $BaTiO_3$ o $PbTiO_3$, Cerámicas refractarias (SiC , Al_2O_3 , ZrO_2 , BeO , MgO), Piezoeléctricos y ferroeléctricos: $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, Electro-ópticos: $LiNbO_3$, Cerámicas abrasivas: nitruros y carburos Si_3N_4 , SiC , Cerámicas superconductoras ($YBa_2Cu_3O_7$), Cerámicas biocompatibles : Hidroxiapatita, bio-vidrios y bio-andamios; todos estos materiales poseen propiedades especiales frente a metales y aleaciones metálicas convencionales. Se utilizan en aplicaciones como: motores de combustión (resisten altas T, elevada resistencia al desgaste y corrosión, menores densidades. El inconveniente de la fragilidad es mejorado por la adición de segundas fases (material compuesto) que inhibe la propagación de grietas o facilita la redistribución de tensiones); blindajes cerámicos (placas cerámicas combinadas con placas dúctiles), prótesis.

La mayoría de las fases cerámicas al igual que los metales tienen estructuras cristalinas; sin embargo, estas estructuras son diferentes ya que no contienen un gran número de electrones libres o bien estos están compartidos (comprometidos) con átomos adyacentes o están moviéndose de un lado a otro para producir enlaces iónicos cuyos átomos llevan una carga, este enlace iónico proporciona a los cerámicos una alta estabilidad por ejemplo poseen altos puntos de fusión, son más duros y son más resistentes a la abrasión y estables térmicamente en comparación con los polímeros, en concreto las propiedades de los materiales cerámicos y de cualquier material cristalino depende de su estructura cristalina y ordenamiento atómico [17].

2.4.1 Dióxido de titanio TiO_2 (titania).

El óxido de titanio (IV) o dióxido de titanio es un compuesto químico cuya fórmula es TiO_2 . El titanio es el noveno elemento más común en la Tierra y en condiciones normales es muy común que reaccione con oxígeno para formar óxidos de titanio, estos se encuentran en minerales y polvo; por lo que es usado en prácticamente todas las industrias; el dióxido de titanio es anfótero, químicamente muy estable, no es atacado por compuestos orgánicos o inorgánicos (ácidos o álcalis) y solo se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y ácido fluorhídrico. Además se descubrió que



es un excelente fotocatalizador, lo que quiere decir que acelera las reacciones provocadas por la luz [18].

El dióxido de titanio fundido tiene una estructura local en la que cada Ti se coordina, en promedio con alrededor de 5 átomos de oxígeno. Esto es distinto de las formas cristalinas en las que Ti coordina a 6 átomos de oxígeno; cristalinamente existe en varias formas: brookita (estructura ortorrómbica), anatasa (estructura tetragonal) y rutilo (estructura tetragonal) (figura 8). Tanto el rutilo como la anatasa son producidos a gran escala de forma industrial y se usa principalmente como catalizadores o pigmentos para superficies. El dióxido de titanio es el pigmento inorgánico más importante a nivel mundial, por su alta estabilidad y reflejo de la radiación [19].

El dióxido de titanio nanoestructurado, particularmente en la forma anatasa, exhibe actividad fotocatalítica bajo irradiación ultravioleta (UV). Según los informes, esta fotoactividad es más pronunciada en el plano (001) de la anatasa, aunque el plano (101) es termodinámicamente más estable. Las interfaces entre el rutilo y la anatasa se consideran además para mejorar la actividad fotocatalítica al facilitar la separación del portador de carga y, como resultado, el dióxido de titanio bifásico a menudo se considera que posee una funcionalidad mejorada como fotocatalizador. Se ha informado que el dióxido de titanio, cuando está dopado con iones de nitrógeno o dopado con óxidos metálicos como el trióxido de tungsteno, exhibe excitación también bajo luz visible. El fuerte potencial oxidativo de los huecos positivos oxida el agua para crear el radical hidroxilo. También puede oxidar oxígeno o materiales orgánicos directamente. Por lo tanto, además de su uso como pigmento, el dióxido de titanio se puede agregar a pinturas, cementos, ventanas, azulejos u otros productos por sus propiedades esterilizantes, desodorizantes y antiincrustantes (autolimpiables) y se utiliza como catalizador de hidrólisis. También se usa en células solares sensibilizadas por colorantes, que son un tipo de célula solar química (también conocida como célula de Graetzel) [17].

Akira Fujishima descubrió las propiedades fotocatalíticas del dióxido de titanio nanométrico en 1967 y las publicó en 1972. El proceso en la superficie del dióxido de titanio se llamó efecto Honda-Fujishima, tiene potencial para su uso en la producción de energía: como fotocatalizador, puede romper el agua en hidrógeno y oxígeno. Con el hidrógeno recogido, podría usarse como combustible. La eficiencia de este proceso puede mejorarse enormemente al dopar el óxido con carbono. Se ha obtenido una mayor eficiencia y durabilidad al introducir desorden en la estructura reticular de la capa superficial de nanocristales de dióxido de titanio, lo que permite la absorción infrarroja.

Se han hecho intentos para mineralizar fotocatalíticamente los contaminantes (para convertirlos en CO₂ y H₂O) de aguas residuales. El TiO₂ ofrece un gran potencial como tecnología industrial para la desintoxicación o remediación ambiental de aguas residuales. Otra de las ventajas es que la



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

anatasa se puede convertir en nanotubos, nanorodillos y nanocables inorgánicos así como nanofibras de TiO₂ huecas (hollow-fiber).

Dos de las tres formas cristalinas de titanía, anatasa y brookita, son metaestables y se convierten en la forma de rutilo estable al calentarla. La forma de rutilo es la única que se usa comercialmente. Su estructura cristalina tiene una célula unitaria tetragonal, donde en cada catión Ti⁴⁺ está rodeado por un octaedro de seis iones de óxido. Estos aniones de O²⁻ a su vez están rodeados de cationes de titanio en una coordinación plana trigonal [20].

El punto de fusión del rutilo es de aproximadamente 1800 °C. En las membranas cerámicas, la titanía se puede aplicar como capas autoportantes y de recubrimientos. Las membranas de titanía pueden ser usadas como membranas soportadas. Una transición de titanía amorfa a anatasa ocurre a 300-400 ° C, y de anatasa a rutilo entre 400 y 600 ° C. La transformación de la fase anatasa a rutilo es generalmente indeseable debido a que es una estructura frágil y baja actividad fotocatalítica (rutilo). Así mismo, la anatasa posee mayor área superficial y tiene tamaños de poro más pequeños que el rutilo, pero más uniformes [20]. En el ámbito de los pigmentos, de las tres formas cristalinas que posee el TiO₂: rutilo, anatasa y Brookita. Solo las formas anatasa y rutilo tienen buenas propiedades pigmentarias; Sin embargo, el rutilo es más estable térmicamente que la anatasa [18]; en la tabla 1 se muestran algunas propiedades físicas y cristalográficas del TiO₂ y en la tabla 2 se muestran las transformaciones alotrópicas fases alotrópicas del TiO₂.

Tabla 1. Propiedades físicas y cristalográficas del rutilo, anatasa y brookita [17].

Estructura cristalina	Densidad (g/cm ³)	Sistema cristalino	Grupo espacial	Parámetros de red (Å)		
				a	b	c
rutilo	4.24	tetragonal	P42/mnm	4.58	----	2.95
anatasa	3.83	tetragonal	I41 / amd	3.75	----	9.51
brookita	4.17	ortorrómbico	Pbca	9.16	5.43	5.13



Tabla 2. Transformaciones alotrópicas y sus diferentes temperaturas en el TiO_2 [17].

TRANSFORMACIÓN DE FASE	Rutilo a líquido	Anatasa a Rutilo	Brookita a Anatasa	Brookita a Rutilo
Temperatura (°C)	1825	400-1000	400-500	500-600

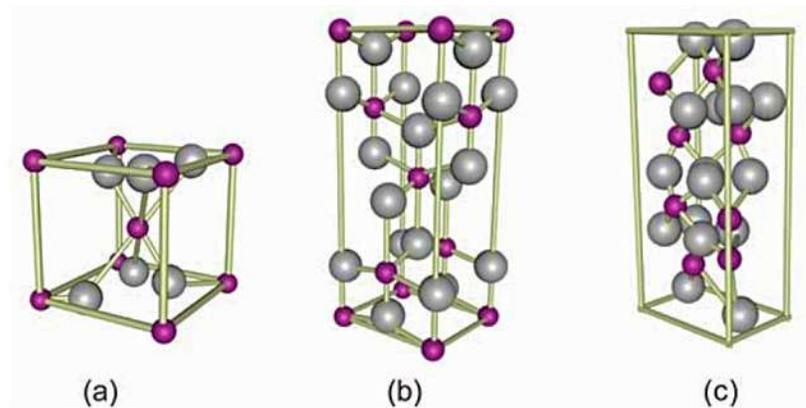


Figura 8. Células unitarias de (A) rutilo, (B) anatasa y (C) brookita. Las esferas grises y rojas representan el oxígeno y el titanio, respectivamente [17].

2.5 Tecnología de membranas en la ciencia de separación.

Una membrana puede describirse como una barrera semipermeable entre dos fases que evitan el contacto íntimo y la barrera debe ser siempre permanente. Se pueden distinguir dos clases principales de membranas: densas (no porosas) y porosas. Los materiales densos son compuestos de capas sólidas de metales (por ejemplo, aleaciones de Pd) para separación, o de óxidos mixtos conductores (electrónicos, iónicos) para separación de oxígeno. Una forma especial de membranas son los LIM (membranas inmobilizadas en líquido) que consisten en un soporte poroso lleno de un líquido (SLM) o sal fundida que es semipermeable y selectiva.

Hay diferentes tipos de membranas disponibles: pueden ser sólidas o líquidas, cargadas o neutras, homogéneas (uniformes en composición y estructura) o heterogénea (no uniforme, principalmente de estructura). Además, las membranas también se pueden clasificar en función de su naturaleza, estructura o mecanismo de separación.



Naturalmente, las membranas pueden ser biológicas o sintéticas, que se subdividen en vivientes y no vivientes en el caso de las membranas biológicas; en el caso de las sintéticas hay orgánicas (poliméricas o líquidas) e inorgánicas (cerámicas o metálicas). Sobre la estructura de la membrana o la morfología, las membranas se clasifican en dos categorías: simétricas (isotrópicas) y asimétricas (anisotrópicas). Las membranas simétricas se dividen en porosas, no porosas (densas) y cargadas (iónicas). Las membranas simétricas son firmes con estructuras vacías y poros interconectados. El mecanismo de exclusión por tamaño es apto para explicar el mecanismo de separación de las membranas porosas, eso significa que los componentes de alimentación se separan en función de su tamaño o diámetro cinético en el caso de los gases; La microfiltración y la ultrafiltración son los ejemplos más comunes. Por otro lado, las membranas no porosas separan los componentes de alimentación mediante la difusión impulsada por la fuerza impulsora de presión, concentración, térmica, o gradiente de potencial eléctrico, por ejemplo, la nanofiltración y separación de gases. La eficiencia de separación de dos o más componentes de alimentación depende de su velocidad de transporte a través de la membrana que, además, depende de su difusividad, solubilidad y selectividad en el material de membrana. Las membranas cargadas llevan una carga fija positiva o negativa, y pueden ser porosas o no porosas. La separación se basa en la difusividad y selectividad de los iones a través de la membrana, como la electrodiálisis [21].

En el caso de membranas asimétricas hay dos capas de membranas con diferentes espesores, tamaños de poro y porosidad; Una capa superior densa, también conocida como capa de piel, con un espesor de 0.1 a 0.5 μm , posteriormente existe una subcapa porosa de espesor alrededor de 50 a 150 μm . Las membranas asimétricas con la parte superior y las subcapas se pueden preparar en un solo paso, como en el método de separación de fases, o por separado, como en el método de recubrimiento. Las capas de membrana cuando se preparan con diferentes polímeros son conocidas como membranas compuestas. Aquí, ambas capas se pueden optimizar individualmente. La función de la capa superior densa es proporcionar selectividad a la membrana y la subcapa porosa para proporcionar estabilidad y rigidez mecánica. Este tipo de membrana es la más famosa y bien establecida comercialmente [21].

Las membranas líquidas también son de dos tipos: membranas líquidas soportadas y membranas líquidas en emulsión, en el caso de membranas líquidas soportadas, se utiliza una estructura porosa como soporte para la fase de membrana (líquido). La fase de membrana es soportada por la estructura porosa en sus poros, la estructura porosa proporciona la resistencia mecánica necesaria y la fase de membrana la selectividad necesaria para el proceso. El proceso de separación tiene lugar bajo la influencia de la concentración o gradiente de potencial químico desde la fase de alimentación hasta la fase permeada a través de la membrana, donde la fase de membrana actúa como un canal de conexión para los componentes de alimentación. En el caso de membranas líquidas en emulsión, la fase de membrana se estabiliza con la ayuda de un emulsionante entre la



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

alimentación (feed) y la fase permeada (sweep) [21]. La Figura 9 presenta la clasificación de membranas orgánicas e inorgánicas respectivamente basada en aspectos morfológicos.

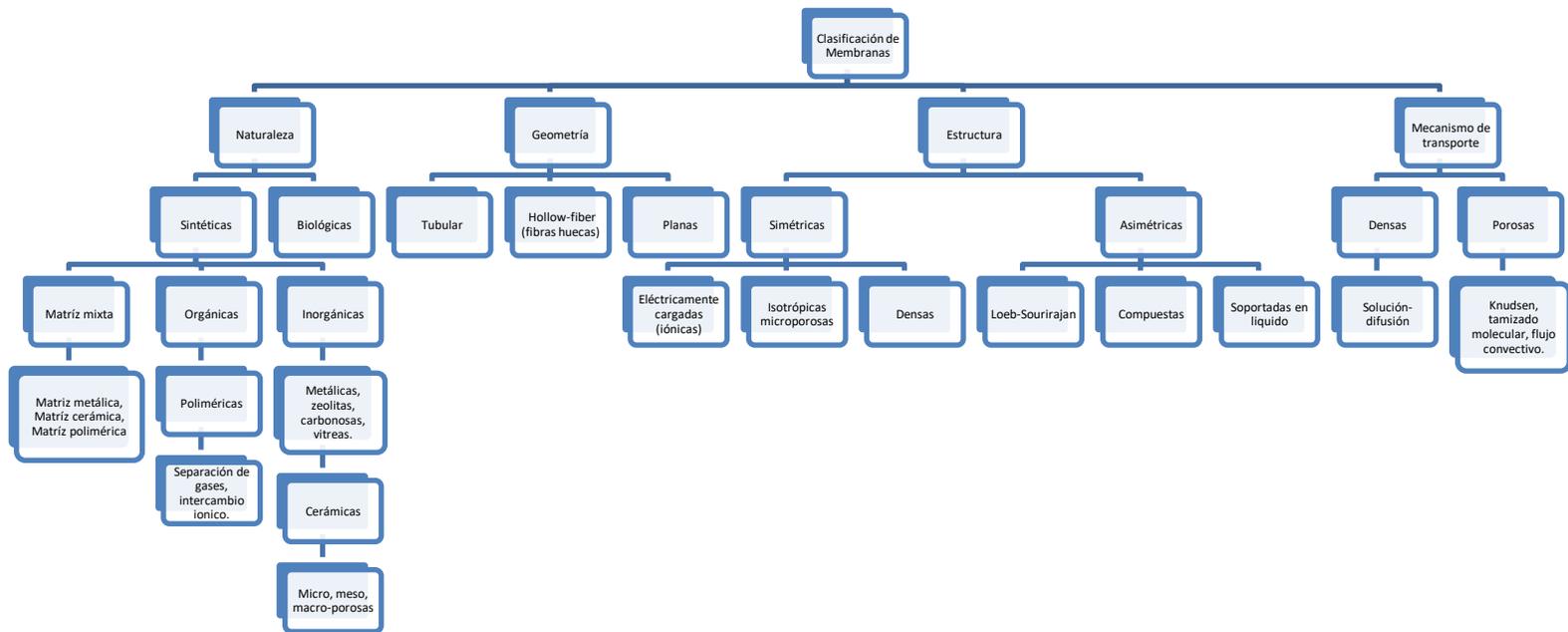


Figura 9. Clasificación de membranas en función de aspectos morfológicos [22].

2.5.1 Membranas para separación de CO₂.

Se han utilizado numerosos métodos para la separación de CO₂. Estos métodos incluyen la adsorción con sólidos porosos (por ejemplo, carbón activado y zeolitas), adsorción mediante aminas y separaciones basadas en membrana. La tecnología de adsorción también se está utilizando para separación de CO₂ utilizando diferentes tipos de adsorbentes. la baja energía requerida, el consumo y la naturaleza amigable con el medio ambiente fue la razón principal y foco de una gran cantidad de estudios de investigación sobre tecnología de membranas.

Las Membranas (que generalmente consisten en una película polimérica o cerámica semipermeable, y delgada) permiten la permeación selectiva y específica de algunas moléculas mientras retiene o separa a otras.



La permeabilidad y la selectividad son los dos criterios principales que deben ser logrados en una buena membrana. Los sistemas de membrana dan reducciones de más de 70% en tamaño y aproximadamente 66% en peso en comparación con las columnas de separación convencionales. La separación de CO₂ de alta pureza puede requerir numerosas membranas con diferentes características, debido a su capacidad limitada para lograr altos grados de separación de gases. Las membranas de separación de gases usan las diferencias en presión parcial como su fuerza impulsora para la separación, después, un componente se disuelve en la membrana a través de ella antes de pasar al otro lado en la etapa final o permeado (sweep).

La mayoría de los estudios de investigación en separación de gases en membranas de se han llevado a cabo en membranas poliméricas no porosas (densas). Estas membranas desempeñan un papel importante en la separación de gases. Los diferentes tipos de polímeros que se han utilizado incluyen las poliimididas, polisulfonas, celulosa y policarbonatos. Las poliimididas son uno de los materiales poliméricos con más proyección para la separación de gases en membranas, ya que poseen muy alta permeabilidad al CO₂ debido a su excelente estabilidad térmica, química y mecánica además de su alta separación de gases.

Las membranas de matriz mixta (MMM), o membranas compuestas, son bien conocidas en el desarrollo de membranas poliméricas para separación de gases. Estas membranas incorporan un material inorgánico en forma de nanopartículas; incorporando un material inorgánico en una membrana polimérica puede servir como un Tamiz molecular (zeolitas) que mejora la penetración del gas a través de la membrana o como barrera que reduce la permeabilidad del gas. Recientemente, los procesos basados en membrana también se han utilizado para la separación de CO₂.

Se ha puesto interés recientemente en el uso de líquidos iónicos (IL) como medio alternativo para la captura de CO₂ y se ha convertido en el foco de varios estudios debido a sus ventajas potenciales en comparación con otros solventes convencionales (por ejemplo, monoetanolamina (MEA)). Sus propiedades únicas han hecho de estos líquidos una tecnología prometedora que puede superar varios problemas asociados con las tecnologías convencionales de separación de CO₂ así como el consumo de energía [8].

Las membranas (que generalmente consisten en una película polimérica delgada, semipermeable) permiten la penetración selectiva y específica de algunas moléculas mientras se retienen otros y así las propiedades más importantes criterios que deben lograrse en una buena membrana son la Permeabilidad y selectividad. El objetivo principal de estos estudios en la separación de CO₂ han sido mejorar significativamente la penetración o permeabilidad del CO₂ a través de la membrana y maximizar la selectividad del CO₂ para la separación de otros gases (por ejemplo, N₂, CH₄, H₂, etc.).



Otra aplicación muy utilizada en la separación del CO₂ en el ámbito del gas natural crudo ya que requiere una mayor purificación para cumplir con los estándares de calidad especificados para la distribución en tuberías. La eliminación del CO₂ y otros gases ácidos del gas natural siempre han sido un área de interés atractiva y creciente para la tecnología de membranas. Además de reducir el valor energético del gas natural y otros problemas técnicos, como la obstrucción, acidez del gas que daña las tuberías formando hielo seco, el tratamiento del gas natural tiene una necesidad desde aspectos ambientales y económicos, hasta ayudar a disminuir efectos climáticos debido al efecto invernadero en la atmósfera por el uso excesivo de combustibles fósiles. Otra aplicación interesante de las membranas poliméricas es el tratamiento a los gases de combustión [23].

2.5.2 Membranas poliméricas.

Son membranas poliméricas u orgánicas formadas por átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, flúor, azufre y cloro o más comúnmente los llamados elementos no metálicos de acuerdo a la tabla periódica, todos estos unidos mediante enlaces covalentes llamados polímeros. El término polímero proviene de las raíces griegas poli (muchos) y meros (parte). La palabra significa "muchas partes" y designa una molécula hecha por la repetición de una unidad simple llamada un mero (monómero). Los polímeros contienen miles a millones de átomos en una molécula que es grande; Ellos son también llamados macromoléculas. (Aunque las palabras polímero y macromolécula se usan indistintamente, este último define estrictamente las moléculas de las cuales el primero está compuesto). Los polímeros se preparan uniendo un gran número de pequeñas moléculas llamadas monómeros (Figura 10), en los polímeros la nomenclatura “n” indicada en el esquema molecular del polímero representa el número de unidades que se repiten en la molécula de polímero (Figura 11) [24].

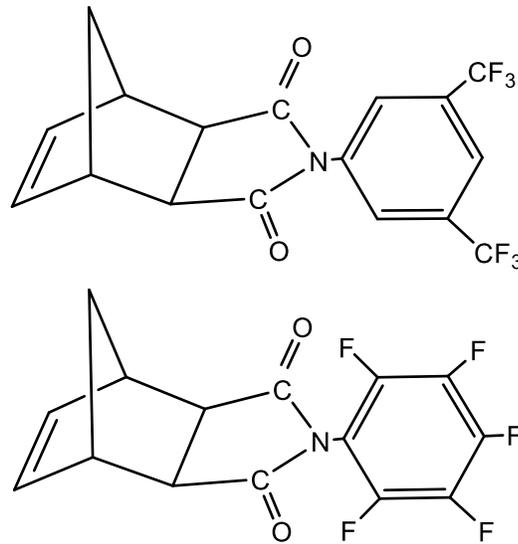


Figura 10. Representación esquemática de dos monómeros fluorados a partir del anhídrido-norbornen dicarboxílico (NDA).

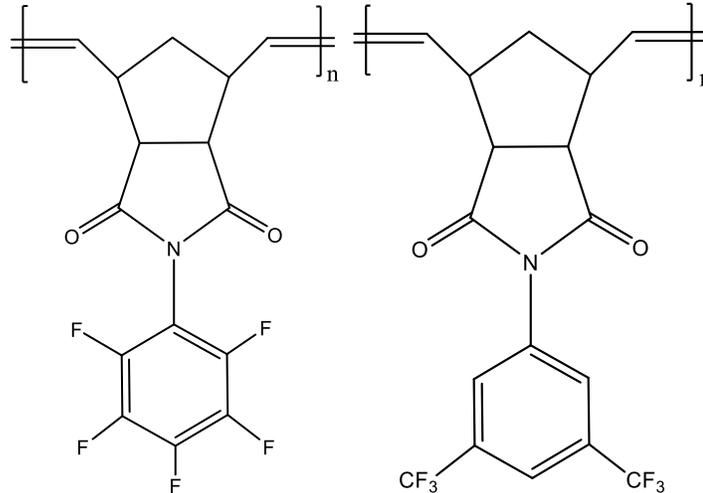


Figura 11. Representación esquemática de dos polímeros fluorados a partir del anhídrido-norbornen dicarboxílico (NDA).

Los monómeros son generalmente moléculas orgánicas simples que contienen un doble enlace o un mínimo de dos grupos funcionales activos. La presencia de un doble enlace o grupos funcionales activos actúan como la fuerza impulsora para agregar una monomolécula sobre la otra (del mismo tipo o diferente) para hacer una molécula de polímero mediante un proceso conocido como



polimerización. Como consecuencia, la estructura de la unidad repetitiva de un polímero está estrechamente relacionada con la (s) molécula (s) monomérica (s) a partir de la cual los conceptos introductorios y la definición de polímero está hecha. [25].

Las membranas poliméricas pueden estar basadas en polímeros elásticos o vítreos. Cuando un polímero amorfo se calienta a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea T_g, el polímero, pasa del estado vítreo al estado viscoso. Polímeros elástoméricos generalmente tienen altas permeabilidades para gases, pero una selectividad relativamente baja, mientras que, los polímeros vítreos tienen alta selectividad y menor permeabilidad, lo que permite obtener separaciones de una alta pureza. Además, se requiere una evidente necesidad de membranas poliméricas resistentes y eficientes para el proceso, un parámetro importante a maximizar en todas las aplicaciones es la permeabilidad de la membrana. El rendimiento de la membrana polimérica densa puede mejorarse disminuyendo el grosor de la membrana y desarrollando nuevos materiales. Investigación sobre la síntesis de materiales de membrana permeables más selectivos para las reacciones en fase gaseosa aún están en curso [26].

Los principales factores fisicoquímicos que influyen en la permeabilidad a los gases y la permselectividad de los polímeros son (1) la movilidad de las cadenas de polímeros (como se refleja en muchos casos por la temperatura de transición vítrea del polímero), (2) el espaciado intercadena con valores de distancia intercadena “d” que se toma como una medida del volumen libre medio del polímero y esta relacionado con su difusividad, se ha informado que aumenta con el aumento del espacio d en una serie homóloga de polímeros, se observa también que el espacio d puede no siempre proporcionar una buena correlación con la difusividad (o datos de volumen libre), particularmente cuando se comparan polímeros de cadena aromática, con y sin sustitución de anillo aromático (figura 12); Además, hay evidencia de que algunas asignaciones pueden estar influenciadas por contribuciones intramoleculares y (3) las interacciones gas-polímero (como se refleja por la solubilidad del gases en el polímero). Dos factores críticos para determinar las propiedades de transporte son movilidad o rigidez segmental de la cadena de polímeros y distancia intercadena. Típicamente, la rigidez en la cadena resulta en una mayor permselectividad pero menor permeabilidad, mientras que una mayor distancia intersegmental corresponde a una permeabilidad más alta, pero a una selectividad más baja. Para obtener simultáneamente una mayor permeabilidad y selectividad, la rigidez de la cadena debe ser aumentada junto con la separación entre cadenas. En general, polímeros con alta permeabilidad y la baja selectividad están en estado elástico a temperatura ambiente. En contraste, los polímeros con alta selectividad y baja permeabilidad están en estado vítreo [27].

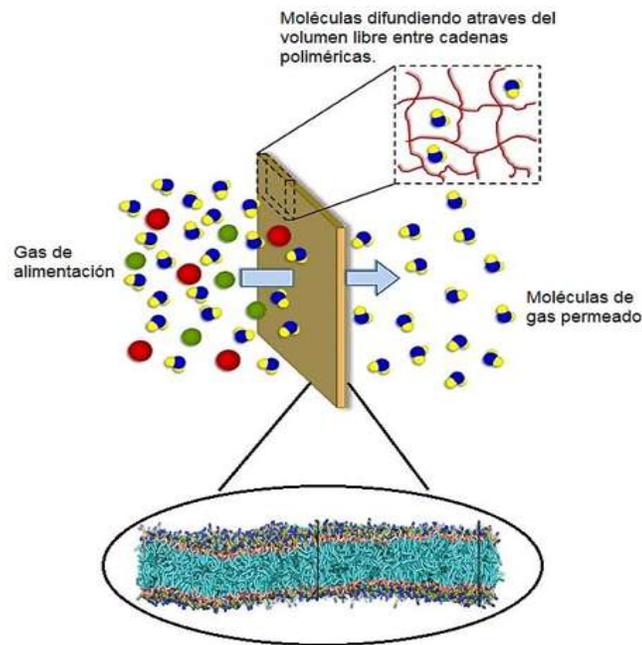


Figura 12. Proceso de separación de moléculas de gases en una membrana polimérica a través del volumen libre (FFV) [28].

2.5.2.1 Poliimididas aromáticas y polímeros fluorados.

Las poliimididas aromáticas generalmente obtenidas de ácidos carboxílicos bifuncionales, anhídridos y aminas y diaminas primarias que, en química orgánica, una imida es un grupo funcional que consiste en dos grupos carbonilo enlazados a un átomo de nitrógeno. Las imidas generalmente son preparadas directamente partiendo desde el amoníaco o desde una amina primaria y algún ácido carboxílico o anhídrido acético. En química orgánica, muchas imidas son monómeros usados en la preparación de poliimididas. Las imidas más comúnmente usadas para esto son basadas en ácidos dicarboxílicos aromáticos de peso molecular moderadamente alto. son ampliamente utilizadas en diferentes ramas de la industria como en la electrónica, aislantes, adhesivos de alta temperatura y fotoresistencia [24]. Las aplicaciones exitosas de tales poliimididas de alto rendimiento son principalmente debido a las excelentes propiedades fisicoquímicas como la estabilidad a altas temperaturas, resistencia mecánica excepcional, bajo coeficiente de expansión térmica, estabilidad dimensional, propiedades de aislamiento superiores y resistencia a la radiación y a los químicos. En el campo de la ciencia y tecnología de membranas, las membranas de poliimididas han sido ampliamente estudiados debido a sus excelentes rendimientos de separación, particularmente para separación de gases [29].



Los fluoropolímeros amorfos son polímeros sintéticos no cristalinos donde los átomos de hidrógeno de la columna vertebral han sido parcial o completamente reemplazados por átomos de flúor. Aunque comúnmente los fluoropolímeros son semicristalinos, el número de perfluoropolímeros comerciales amorfos es relativamente limitado [24].

En polímeros fluorados la cristalinidad, característica de unidades de fluorocarbonos $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, puede reducirse mediante la incorporación de monómeros con grupos laterales colgantes, como hexafluoropropeno o éteres de perfluorovinilo, que interrumpen la regularidad de las secuencias poliméricas y aumentan las distancias intermoleculares. La supresión completa de la cristalinidad es, en cambio, más fácilmente logrado mediante la introducción de un porcentaje elevado de unidades monoméricas cíclicas. Los grupos cíclicos, presentes en cada una de estas tres estructuras, dificultan el embalaje eficiente de la cadena evitando así la formación de zonas cristalinas y así se produce la formación de polímeros completamente amorfos con una temperatura de transición vítrea (T_g) sensiblemente por encima de la temperatura ambiente [30]. La alta rigidez de la cadena impartido por las unidades cíclicas conduce a un difícil embalaje de los segmentos de la cadena con la consecuente formación de nano-huecos que son responsable de la alta difusión de gas de estos polímeros [23].

Muchas poliimidas exhiben buena selectividad, pero a expensas de la permeabilidad. Las poliimidas son una clase de polímeros que muestran alta permeabilidad al CO₂ y buena selectividad contra CH₄. Se supone que son una alternativa al acetato de celulosa porque también son fáciles de preparar como membranas asimétricas mientras poseen buena estabilidad térmica y química. Las poliimidas son rígidas, tienen un alto punto de fusión y una T_g alta, y son además polímeros térmicamente estables obtenidos por reacciones de policondensación de dianhidridos y diaminas y recientemente son obtenidos por ROMP (polimerización por metátesis con apertura de anillo) [28]. Existe una amplia gama de poliimidas con buenas propiedades en la separación de gases basadas en variar tanto la amina o diamina como el dianhidrido, algunas poliimidas, particularmente aquellas que incorporan el grupo 6FDA 4,4-(hexafluoroisopropilideno) bis (p-oxifenileno) dianilina (figura 13) ya que poseen altas selectividades y altas permeabilidades debido a las siguientes razones [5]:

1. El grupo CF₃ aumenta considerablemente la rigidez de la cadena, lo que permite a la membrana separar más eficazmente las moléculas en función del volumen estérico.
2. El empaquetamiento de las cadenas se reduce por los grandes grupos CF₃, lo que conduce a un aumento de la permeabilidad, en otras palabras, se incrementa la fracción de volumen libre y la distancia intercadena entre las cadenas poliméricas ya que el grupo CF₃ es voluminoso.

Debido a los anteriores puntos la inserción de sustituyentes voluminosos en las cadenas principales de polímeros debería interrumpir el empaquetamiento de las cadenas poliméricas, lo que lleva a un aumento en las permeabilidades, pero con la consecuente pérdida de selectividades; asimismo, se sabe que las poliimidas son susceptibles a la plastificación por CO_2 .

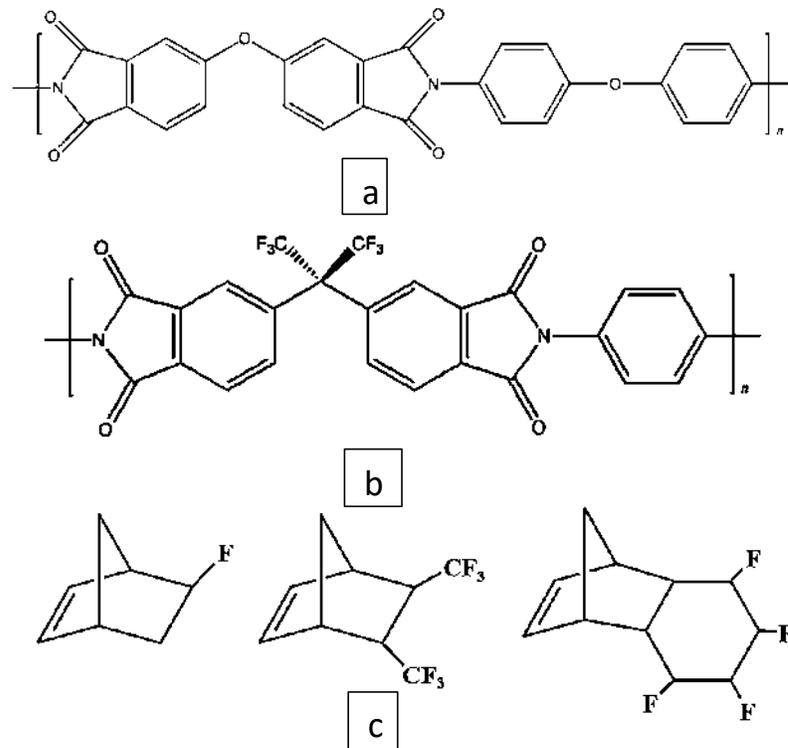


Figura 13. Estructuras químicas de a) poliimida con un grupo éter en el grupo conector, b) poliimida son segmentos fluorados, c) monómeros fluorados derivados del norborneno potencialmente polimerizables mediante ROMP [31].

Las poliimidas también tienen posibles aplicaciones de membrana para la separación de oxígeno y nitrógeno del aire y para la purificación de gas natural. Se han realizado varios enfoques para mejorar el rendimiento de las poliimidas en términos de propiedades de separación de gases, así como resistencia a la plastificación por CO_2 y otros componentes en el gas natural. Enfoques, como la hiperramificación y reticulación, preparación de membranas de matriz mixta y mezcla con otros polímeros como polisulfonas y polietersulfonas han sido estudiadas [21].

Las permeabilidades de los gases H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 y CH_4 disminuyen con el orden creciente de los diámetros cinéticos de los gases penetrantes en otras palabras a medida que el diámetro cinético aumenta la permeabilidad de esos gases disminuye.



En general, se han agregado grupos CF₃ a polímeros aromáticos, tales como poliimidias y policarbonatos, para interrumpir el empaque de la cadena (es decir, aumentar volumen libre). Sin embargo, los restos CF₃ también afectan el embalaje de la cadena y el transporte general de los gases de manera diferente cuando se agrega como una cadena lateral. Como en polinorbornenos que contienen cadenas laterales fluoradas, la mejora en la permeabilidad se debe principalmente al aumento de la solubilidad y, dependiendo de la cadena lateral, el cambio en la solubilidad se ha atribuido al cambio en la Tg con grupos laterales fluorados, que da como resultado un aumento en la sorción en sitios de Langmuir (microcavidades) en los materiales fluorados en relación con los no fluorados. así mismo, también el aumento en los coeficientes de difusión se atribuyó al aumento en la FFV. Idealmente, al seleccionar polímeros para aplicaciones de membrana, es deseable encontrar materiales que son altamente permeables y altamente selectivos [31]. La alta permeabilidad reduce la cantidad de área de membrana requerida para realizar una separación, y por lo tanto reduce el costo del sistema. Una alta selectividad aumenta la pureza del producto y reduce los costos de funcionamiento, entonces si una membrana es mas gruesa esta será mas selectiva pero menos permeable y si es mas delgada será mas permeable pero menos selectiva (figura 14).

Aunque en la actualidad existen diversos materiales poliméricos para separar gases siguen presentando inconvenientes debido a la tendencia que tienen a sufrir el proceso de plastificación. Esto es cuando son sometidos a presiones altas en presencia de gases altamente condensables como CO₂, CH₄, C₂H₄ y C₃H₆. La plastificación es el proceso por el cual se produce un aumento en el volumen libre del polímero y la movilidad segmental de las cadenas al interactuar con dichos gases, en consecuencia, aumenta la permeabilidad mientras que disminuye su selectividad lo que provoca una disminución drástica de sus propiedades para la separación de gases. La susceptibilidad a la plastificación provoca una disminución en el rendimiento de los materiales en aplicaciones a nivel industrial, ejemplo de ello es el gas natural, el cual está formado principalmente de CH₄, pero además contiene fracciones de otros gases como etano, butano y CO₂ los cuales tienen una gran capacidad de plastificar las membranas, para combatir este fenómeno existe un método que consiste en el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas lo que reduce su movilidad segmental e incrementa la rigidez de la membrana [31].

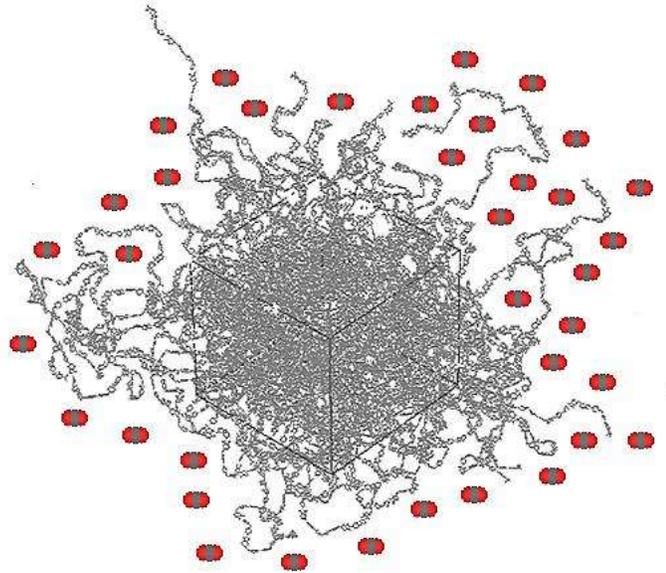


Figura 14. Interacción del CO₂ en una estructura química de una Celda periódica que contiene 27 cadenas (total de 56,025 átomos y 86.1Å ° de longitud de caja) de una poliimida [31].

Las propiedades de transporte de gas están influenciadas por grupos de conectores de polímero debido al efecto de estos grupos afectan la movilidad de la cadena y el embalaje de esta. La T_g y la FFV son características macroscópicas de la movilidad y el embalaje de la cadena del polímero. Enlaces que tienen barreras de baja energía para rotaciones intersegmentales de enlaces, como O y CH₂, típicamente facilitan el movimiento torsional dentro de la columna vertebral del polímero, que reduce la rigidez de la cadena, y, a su vez, la T_g el polímero. Debido a que aumentan el movimiento torsional de los segmentos del polímero, reduciendo así la T_g [25]. Los grupos voluminosos que aumentan la T_g , también pueden incrementar el volumen libre adicional en la matriz polimérica, que tiende a aumentar los coeficientes de difusión. Entonces no es inusual que la introducción de grandes grupos no polares aumente los coeficientes de difusión de gases y la T_g simultáneamente. Esta situación se ilustra en la familia de poliimidias que se muestra en la figura 15. Tanto la T_g como la FFV aumentan a medida que se introducen grupos conectores más voluminosos en los polímeros. El coeficiente de difusión y la permeabilidad aumenta a medida que aumenta T_g debido a la mejora en la FFV [31].



“Estudio de la obtención de TiO_2 nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO_2 ”

x	T_g (°C)	FFV	P_{CO_2} (barrier)	α_{CO_2/CH_4}	$D_{CO_2} \times 10^8$ (cm ² /s)	S_{CO_2} (cm ³ (STP)/cm ³ atm)
	304	0.164	23	60.5	3.6	4.89
	304	0.160	19.3	44.9	3.7	3.96
	310	0.168	30	42.9	5.4	4.24
	320	0.190	63.9	39.9	10	4.72

Estructura general

Figura 15. El efecto del tipo de grupo conector en las propiedades físicas y las características del transporte de gases de poliimidas aromáticas [31].

2.6 Membranas cerámicas

Las membranas cerámicas son aquellas membranas formadas por al menos un material cerámico, se entiende por material cerámico como compuestos sólidos formados por la aplicación de calor, y a veces calor y presión, que comprenden al menos dos elementos, que uno de ellos sea un elemento no metálico por ejemplo oxígeno y carbono; y el o los otro (s) elemento (s) pueden ser un metal; en palabras sencillas son compuestos iónicos. Una definición algo más simple fue dada por Kingery [32] quien definió las cerámicas como "el arte y la ciencia de hacer y usar artículos sólidos, que tienen como su componente esencial, y están compuestos en gran parte de materiales inorgánicos (metales) y no metálicos ". En otras palabras, lo que no es un metal, Un semiconductor o un polímero es una cerámica [33].

Retomando el enlace iónico que es el más predominante en las estructuras cerámicas, puede entenderse simplemente en términos de atracción electrostática de iones y cationes esféricos equilibrados por una interacción repulsiva, lo que resulta en una configuración estable que tiene una energía de unión neta en relación con los iones de carga.



El enlace iónico implica la transferencia de electrones de un átomo electropositivo a un átomo electronegativo. La fuerza de unión es la atracción de Coulomb entre dos iones resultantes. Convertir los átomos en iones generalmente cuesta algo de energía y se considera la cerámica con una unión "mixta" de átomos diferentes (metálicos y no metálicos), es decir una combinación de un enlace iónico y en menor proporción covalente y consisten en matrices de átomos interconectados y con mayor frecuencia son óxidos, nitruros y carburos. Sin embargo, también clasificamos el diamante. y grafito como cerámicas, aunque en el caso de nitruros, carburos y las formas alotrópicas del carbono son consideradas cerámicas covalentes, estas formas de carbono son inorgánicas en el sentido más básico del término. La clase principal de membranas inorgánicas son las compuestas por óxido de aluminio o alúmina (α -Al₂O₃) y óxido de circonio o zirconia (ZrO₂) y dióxido de titanio o titania (TiO₂) como representantes más importantes. Estas membranas generalmente se preparan por procesos sol-gel, primeramente y posteriormente son sometidas a sinterización. Los materiales inorgánicos generalmente poseen una estabilidad química y térmica superior en relación con los materiales poliméricos y una mayor selectividad [33].

Las membranas cerámicas suelen ser de naturaleza porosas y densas. Factores como la permeación y separación para membranas cerámicas porosas se basan en el grosor, tamaño de poro y porosidad de la membrana, mientras que, para membranas cerámicas densas, el concepto de permeación y separación es más difícil de predecir. Las membranas cerámicas son típicamente una combinación de varias capas de uno o más materiales diferentes por medios convencionales. Estas capas se clasifican en tres segmentos diferentes como soportes macroporosos (capa inferior), capas intermedias mesoporosas (una o más) y una capa de superficie superior micro o meso-porosa. La capa inferior (soporte macroporoso) proporciona soporte mecánico, mientras que las capas intermedias conectan las diferencias de tamaño de poro entre la capa de soporte y la capa superior la separación real tiene lugar en la capa superior[21].

La fabricación de membranas cerámicas generalmente se basa en muchas composiciones combinadas con formadores de poros y aglutinantes en una amplia variedad de dimensiones.

La estabilidad mecánica y química es el concepto principal de investigación sobre membranas cerámicas. Por lo general, los átomos o iones en la cerámica también se disponen en forma cristalina o como fases amorfas en cierto grado, debido a la presencia de nanoestructuras o porque se está manejando un material vítreo. La disposición de las fases (es decir, cristalina y/o amorfa) a menudo se controla por la porosidad de la cerámica. Un cambio en porcentaje de porosidad de mayor (poroso) a menor (denso) hace una cerámica aparente o de mayor cristalinidad y viceversa, Un cambio en el tamaño de poro modifica una membrana cerámica de densa a permeable (porosa). Las membranas cerámicas porosas se preparan con alúmina, sílice, zirconia, titania, zeolitas, etc (Figura 16). Generalmente, la selección de una membrana cerámica (porosa o densa) depende de la temperatura de funcionamiento y la fuerza motriz; la elección de la materia prima depende del

costo de fabricación, la permeabilidad y la selectividad del producto deseado, y de los productos térmicos, mecánicos y químicos [34].

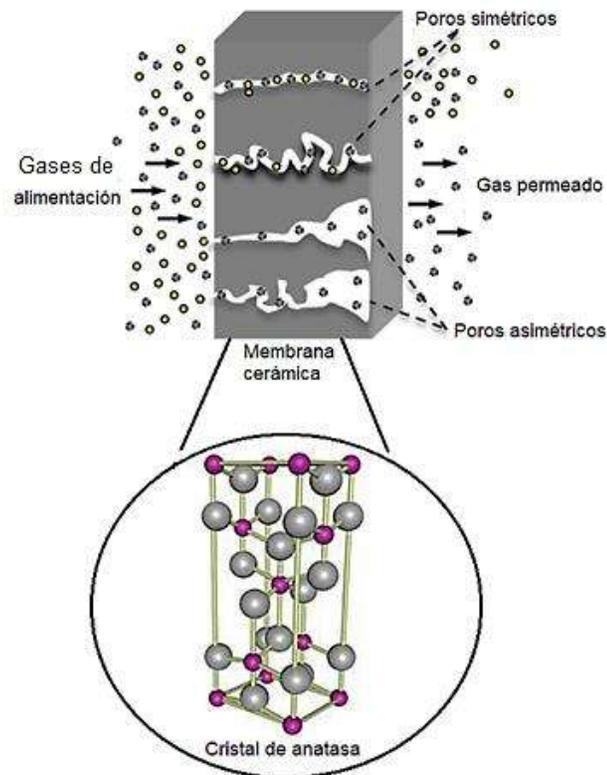


Figura 16. Poros presentes en una membrana cerámica base TiO₂ fase anatasa [34]

2.7 Membranas líquidas soportadas (SLM).

Una membrana líquida (LM) es tal como suena: está hecha de una parte líquida y otra sólida, la parte sólida solo proporciona la estabilidad al líquido, la parte más importante es la líquida. Una membrana líquida soportada (SLM) es un sistema de membrana en el que fuerzas capilares en los poros (micro, meso o macroporos) de la membrana polimérica o cerámica mantienen la fase líquida de la membrana. Uno de los beneficios de las LMs es su alta selectividad, y mediante el uso de portadores, se aumenta el reconocimiento molecular específico. A pesar de la alta eficiencia, la falta de estabilidad que obstaculiza la industria de las SLM en diversas aplicaciones [21].



Las membranas líquidas pueden formarse en dos formas físicas: inmobilizadas en un soporte sólido o como una emulsión, las membranas líquidas se pueden modificar en dos modos: (1) con soporte químico y (2) sin soporte químico. Con soporte químico, la difusión de las especies permeables se incrementa por la difusión de las moléculas producto por la adición del químico que incrementa la selectividad, la membrana líquida depende de las diferencias de coeficientes de solubilidad y difusión para separar componentes.

Hay dos tipos básicos de membranas líquidas: membrana líquida de emulsión (ELM) y membranas líquidas inmobilizadas (ILM), también llamada membranas líquidas soportadas (SLM). Es necesario enfatizar que, aunque la membrana líquida es compatible y las membranas líquidas de emulsión son conceptualmente similares, es decir, emplean un líquido como separadores de fase: los aspectos de ingeniería y las aplicaciones de cada una son muy diferentes. Las membranas líquidas soportadas o inmobilizadas se han estudiado principalmente para separaciones de gases, mientras que las membranas líquidas en emulsión sólo se han aplicado a separaciones de fases líquidas aunado a que las emulsiones es una combinación de 2 líquidos inmiscibles entre sí [35]. Las ELM eliminan la limitación de equilibrio de las extracciones con disolventes. Las ELM han sido usadas exitosamente para tratar corrientes acuosas contaminadas con iones de metales pesados como Cu, Zn, Cd, Ni, Hg, Pb y Cr.

Las membranas líquidas soportadas (SLM) consisten en un líquido orgánico inmobilizado en los poros de un soporte por medio de fuerzas capilares y se informaron por primera vez en 1967 por Ward y Robb. Esta primer SLM consistió en una solución binaria de bicarbonato-carbonato fijada en una película de acetato de celulosa porosa [35].

Actualmente los líquidos iónicos se eligieron como la fase líquida en las membranas soportadas en líquido. Deetz [35] estudió las limitaciones de los SLM y recomendó lo siguiente:

1. La estabilidad de las SLM puede mejorarse significativamente seleccionando un soporte con diámetros de poro muy pequeños.
2. Las membranas líquidas ultrafinas se pueden fabricar hasta 1 μm de espesor

Deetz también describe las ventajas de utilizar líquidos como sustrato de membrana en lugar de sólidos como sigue:

1. Alta selectividad; las grandes diferencias en las solubilidades de gas/vapor de varios líquidos permiten el desarrollo de membranas altamente selectivas
2. Alto flujo. Debido a sus altos coeficientes de difusión de gas ($1000 \times$ mayor que en sólidos) y solubilidades, las membranas líquidas son inherentemente más permeables.



3. No hay problemas de poros. La aparición de poros resulta en la transferencia convectiva de gases, a través de la membrana y, por lo tanto, una reducción en la selectividad.

4. Tiempo de desarrollo corto. Debido a la extensa base de datos disponible en sistemas líquidos, el rendimiento de una SLM puede predecirse o determinarse fácilmente. Nada nuevo

Debido a estos factores, el tiempo requerido para desarrollar una membrana altamente selectiva puede ser corto; En general, la precisión disminuye a medida que las soluciones se vuelven más no ideales y/o aumenta la viscosidad. Se han utilizado membranas líquidas iónicas compatibles (SILM) en la separación de varios pares de gases, incluidos CO₂ / N₂, CO₂ / CH₄, CO₂ / H₂, CO/H₂, CO₂/He y SO₂/CH₄.

Sin embargo, hasta ahora las SILM no se han utilizado para aplicaciones industriales debido a la pérdida de líquido de la membrana bajo la alta diferencia de presión en la membrana; En general, se ha considerado que se atribuye la pérdida de líquido de membrana de las SILM sobre la fuerza capilar que puede soportar la membrana. La máxima diferencia de presión que una SILM puede resistir está relacionada con el tamaño máximo del poro de la membrana y la estructura de los poros, la tensión interfacial de los líquidos de la membrana y el ángulo de contacto, la pérdida en efectividad de las SILM puede atribuirse a dos razones [35]:

1. Con el tiempo, el líquido infiltrado en los poros se evapora o se expulsa de los poros de la membrana, lo que da como resultado un transporte no selectivo, las membranas gruesas podrían mejorar la estabilidad y permitir un tiempo de vida razonable, pero con un sacrificio en el flujo de gas. Líquidos iónicos a temperatura ambiente con despreciable presión de vapor podrían superar el problema de la volatilidad; se puede perder líquido por compresión de la membrana y por grandes poros este último puede conducir a la degradación de SILM, pero el primero no conduce a la degradación [35].

Tanto el grosor como el diámetro de poro de las SILM se pueden comprimir debido a diferencia de presión; Teóricamente, la tecnología SLM es una de las más eficaces basadas en métodos de separación de membranas; No utiliza presión ni voltaje, sino que se basa en la diferencia de energía química como fuerza impulsora del proceso; por ejemplo, el uso de una diferencia de concentración de H⁺ permite el transporte acoplado de contra-iones y un transporte activo de las especies de soluciones diluidas a soluciones más concentradas y para recolectar especies tóxicas en un pequeño volumen de solución aceptora.

Las membranas líquidas son excelentes en términos de bajo consumo de energía, bajo capital y costos de funcionamiento y requerimiento de pequeñas cantidades de fases de membrana. Fue en la década de 1980 cuando los SLM comenzaron a llamar la atención debido a su fácil incorporación a un sistema de flujo continuo; Se encontraron aplicaciones de SLM en el tratamiento de aguas



“Estudio de la obtención de TiO_2 nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO_2 ”

residuales, captura de gases de efecto invernadero, química analítica, ciencias ambientales, biotecnología y la industria farmacéutica.

En un proceso típico de separación SLM la fase de membrana se inmoviliza en una membrana polimérica porosa o un soporte cerámico en virtud de las fuerzas capilares que permiten la permanencia del líquido: la alimentación (donante) y el líquido (aceptor). Basado en la diferencia de concentración de los solutos en el líquido (donante y acepto), los solutos se transfieren del lado de alimentación al lado del permeado a través de la fase de membrana. También se puede utilizar un soporte para mejorar la selectividad del proceso de separación, donde el soluto se une selectivamente al soporte y se transporta desde el lado de alimentación al lado del líquido a través de la membrana. Este proceso también fue llamado pertracción por Schlosser, basado en el mecanismo de operación del proceso. Pertraction se deriva de la palabra latina pertrahere, que significa "extracción" que se deriva de extrahere. El éxito de las SLM se basa en sus ventajas, como los requisitos de la membrana y líquido en pequeñas cantidades, transferencia de masa en un solo paso y de bajo costo. Sin embargo, los SLM no están exentos de limitaciones, como problemas de estabilidad debido a fugas o pérdida de fase de membrana (líquido) [35].

Las moléculas de gas en el lado de alimentación son absorbidas en la fase líquida, y difunden a través de la membrana y desorben en el lado permeado (figura 17). En algunos casos, el CO_2 puede participar en una reacción química reversible con un componente móvil o fijo dentro de la membrana; la separación luego se rige por el transporte facilitado, y el CO_2 se difunde a través de la membrana tanto por sí sola o como especie reaccionada y la fuerza impulsora es la diferencia en la concentración de compuestos entre las fases, membranas así exhiben selectividades de CO_2/CH_4 más altas en comparación con membranas no reactivas [21].

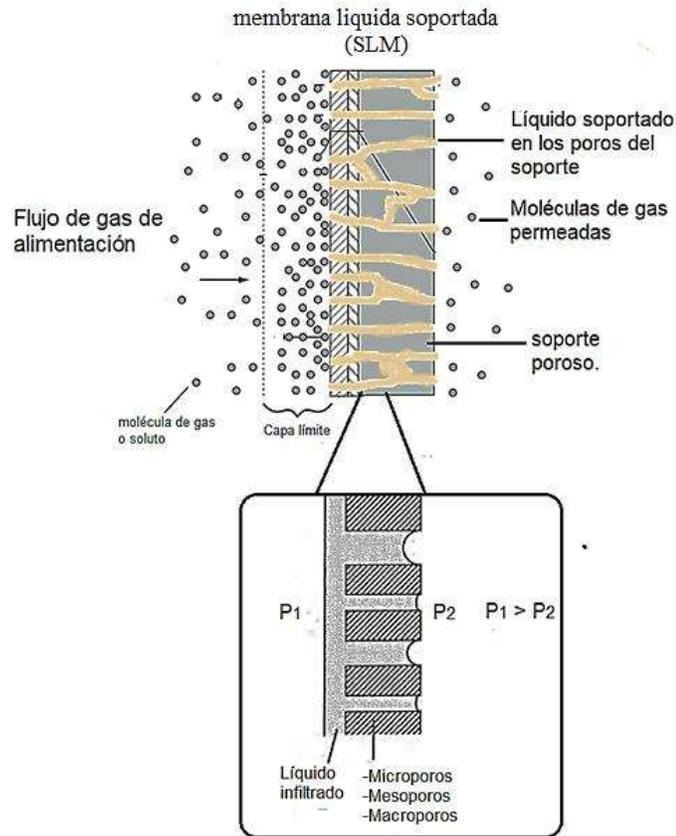


Figura 17. Poros y fases presentes en una membrana líquida soportada en cerámico (SLM) con el llenado de los poros con líquido para separación de gases [35].

2.8 Transporte de gases en membranas poliméricas y cerámicas.

La penetración y difusión de gases y moléculas a través de las membranas generalmente se explica sobre la base de dos modelos, que se muestran en la Figura 18. El primer modelo es el modelo de solución-difusión y el otro es el modelo de flujo de poros. En el modelo de solución-difusión, los componentes de alimentación se disuelven o dispersan en el material de la membrana y luego penetran a través de la membrana. La permeación de los componentes de alimentación tiene lugar a través de la membrana debido al efecto del gradiente de concentración, que actúa como una fuerza impulsora para el proceso; por lo tanto, el grado de solubilidad y la tasa de permeación de los componentes de alimentación determina el grado de separación. Por otro lado, en el modelo de flujo de poros, los componentes de alimentación se movilizan a través de los poros de la membrana debido a la fuerza impulsora del proceso, que es el gradiente de presión a través de la membrana.



Los componentes de alimentación fluyen en un flujo convectivo que en sí es el transporte de las moléculas por medio del movimiento del fluido a través de los poros de la membrana en donde la diferencia de temperatura influye en el proceso, y la separación se realiza sobre la base del principio de exclusión por tamaño, donde los componentes de alimentación que tienen un tamaño mayor se excluyen de los poros de la membrana y los componentes de alimentación tienen un tamaño menor que los poros de la membrana difunden y están impregnados a través de la membrana [36].

El modelo solución-difusión se basa en el gradiente de concentración y el proceso de difusión. Ambas, están interrelacionadas, ya que la difusión es el transporte de moléculas desde un lado a otro de un sistema basado en el gradiente de concentración. Por lo tanto, la dirección del movimiento de las moléculas en difusión siempre se rige por el gradiente de concentración. Esto fue primero explicado teórica y prácticamente por Fick en 1857.

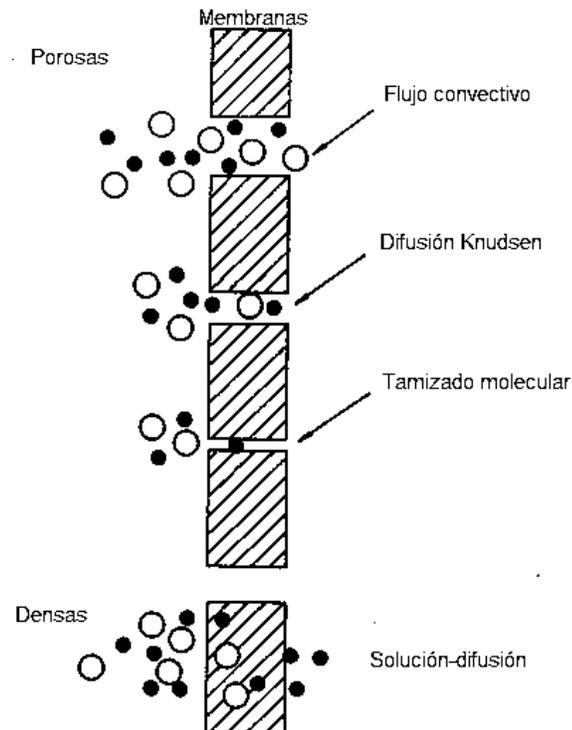


Figura 18. Mecanismos de transporte de especies en membranas porosas y densas [37].

El transporte a través de una membrana tiene lugar cuando una fuerza motriz, es decir, una diferencia de potencial químico o una diferencia de potencial eléctrico, actúa en los componentes individuales del sistema (figura 19). La diferencia de potencial surge como resultado de diferencias en presión, concentración, temperatura o potencial eléctrico; los procesos de membrana que involucran una diferencia de potencial eléctrico ocurren en electrodiálisis y otros procesos



relacionados. La naturaleza de estos procesos difiere de la de otros procesos que implica una diferencia de presión o concentración como la fuerza impulsora, ya que solo estas moléculas o iones están cargados y se ven afectados por el campo eléctrico y la mayoría de los procesos de transporte tienen lugar debido a una diferencia en el potencial químico μ . En condiciones isotérmicas (T constante), la presión y la concentración contribuyen al potencial químico del componente [37].

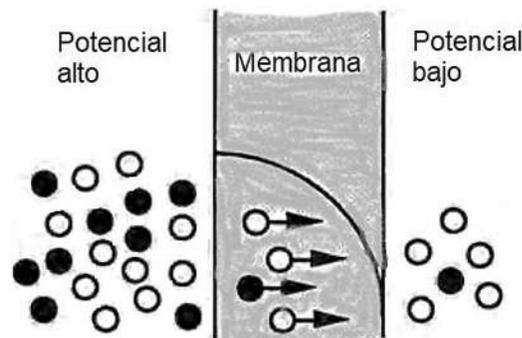


Figura 19. Diferencias en el potencial químico en la interfase gas-membrana que permite el proceso de transporte y difusión de un solvente gaseoso en membranas [37].

En las membranas cerámicas, el transporte ocurre a través de los poros en membranas porosas en lugar de las densas y la matriz y los parámetros de estructura tales como tamaño de poro, distribución de tamaño de poro, porosidad y volumen de poro son importantes y deben tenerse en cuenta en cualquier modelo desarrollado; la selectividad de tales membranas se basa principalmente en las diferencias entre partículas y tamaños de poros.

En las membranas densas, por otro lado, una molécula solo puede penetrar si se disuelve en la membrana. El grado de dicha solubilidad está determinado por la afinidad entre el polímero (membrana) y el componente difusor o gas. Debido a la existencia de una fuerza impulsora, el componente dentro de la membrana es transportado de un lado al otro por difusión. La selectividad en estas membranas es principalmente determinada por diferencias en solubilidad y / o diferencias en difusividad. Por lo tanto, los parámetros de transporte importantes son aquellos que proporcionan información sobre la termodinámica, interacción o afinidad entre la membrana (polímero) y el permeante. A esto, existen grandes diferencias entre los permeantes gaseosos y líquidos. La Interacción entre los polímeros y gases son bajas o en general bajas, mientras que a menudo existen fuertes interacciones entre polímeros y líquidos. A medida que aumenta la afinidad en el sistema, la red de polímeros tenderá a hincharse y esta hinchazón tiene un efecto considerable en el transporte (liquid uptake) [36].



La ocurrencia de flujo de Knudsen o flujo viscoso (poisseuille) en membranas cerámicas o porosas que en este caso la descripción más fácil de entender una membrana cerámica es una estructura porosa que contiene una red de pequeños poros que separan las moléculas grandes de las pequeñas de manera similar a un filtro está determinada principalmente por el poro tamaño. Para tamaños grandes de poro ($r > 10-11$ nm) se produce un flujo viscoso en el que las moléculas de gas chocan exclusivamente entre sí (de hecho, parecen ignorar la existencia de la membrana) y no se obtiene separación entre los diversos componentes gaseosos. Sin embargo, si los poros son más pequeños y / o cuando la presión del gas se reduce, el camino libre medio de las moléculas de difusión se convierte en algo comparable o más grande que el tamaño de poro de la membrana. Las colisiones entre las moléculas son ahora menos frecuentes que las colisiones con la pared del poro (colisiones con las paredes del poro aumentan). Este tipo de transporte de gas se llama difusión o flujo de Knudsen (figura 20) [38].

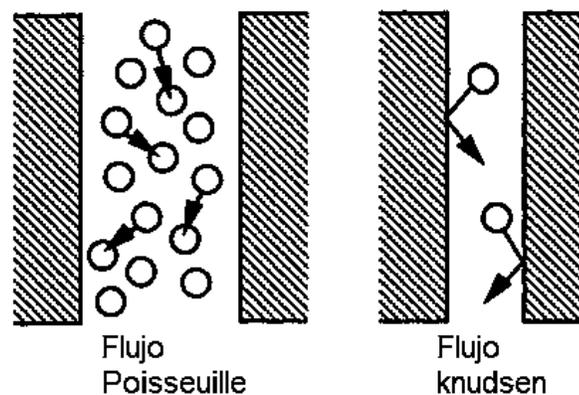


Figura 20. Representación de flujo viscoso o Poisseuille y flujo Knudsen presentes en membranas cerámicas [37].

Los modelos de difusión que son el de solución-difusión y flujo en poros difieren en forma en que se expresa el gradiente de potencial químico:

El modelo de solución-difusión supone que la presión dentro de una membrana es uniforme y el gradiente de potencial químico de un permeante a través de la membrana se representa solo como un gradiente de concentración. El modelo de flujo en poros supone que la concentración del permeante dentro de una membrana es uniforme y que el gradiente de potencial químico a través de la membrana se representa solo como un gradiente presión [25].

Los comportamientos de estos dos mecanismos son ilustrados en la Figura 21, que compara la permeación impulsada por presión de un componente en un mecanismo de solución – difusión y por flujo de poro; En ambos modelos, la diferencia de presión a través de la membrana (ΔP)



produce un gradiente en el potencial químico, en el modelo de flujo de poros, la diferencia de presión produce un gradiente suave en la presión a través de la membrana, pero la concentración de solvente permanece constante dentro de la membrana, el modelo de solución-difusión por otro lado asume que cuando se aplica una presión a través de una membrana densa, la presión en todas partes dentro la membrana es constante a alta presión [27].

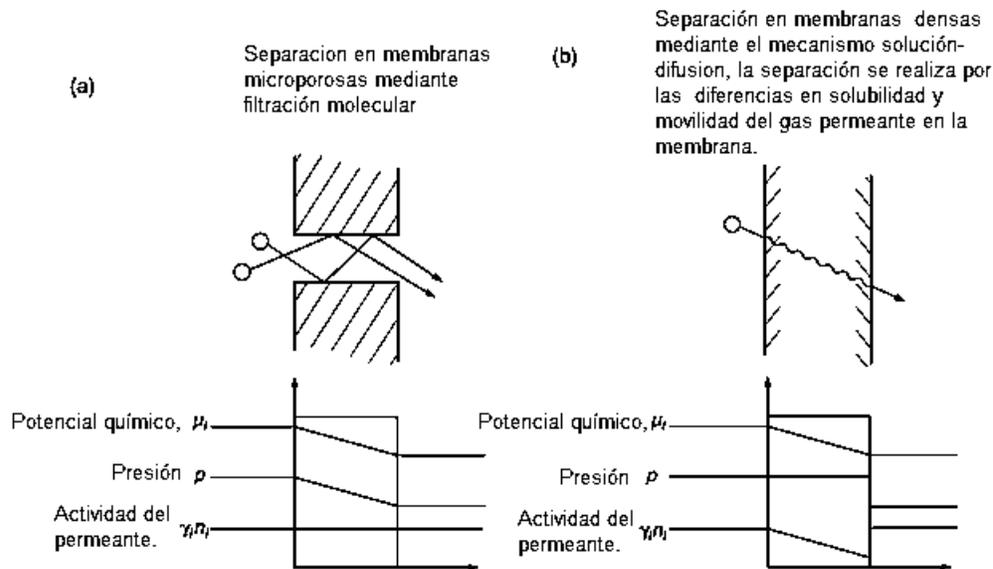


Figura 21. fuerzas impulsoras presentes en membranas porosas y densas y su diferencia en cuanto al transporte de moléculas [31].

2.8.1 Transporte de gases en membranas poliméricas.

El estudio de la permeación de gas a través de una membrana ya se había informado históricamente en 1831 por Mitchell y Graham, ellos realizaron un estudio cuantitativo de la permeación de gas después en 1866 Graham consideró que la permeación de gas a través de una membrana polimérica se debe a tres procesos:

(1) la condensación y disolución de gas en el lado de la membrana donde la concentración de gas es alta; (2) la difusión del gas en la membrana; y (3) la salida del gas en el otro lado de la membrana. Barrer amplió la teoría de la transición del estado de difusión que Eyring había propuesto para las membranas de polímeros y explicó que la difusión de gas en el polímero ocurre a través de vacancias entre cadenas de polímeros producidas por la vibración de los segmentos del polímero, aunado a esto Las membranas sintéticas se clasifican en membranas porosas y no porosas. Las primeras tienen poros de más de 10 \AA de diámetro y los gases se mueven principalmente a través de estos poros. Del lado de las densas, hay vacantes moleculares de menos de 10 \AA causadas por



el movimiento térmico de las cadenas del polímero y los gases se mueven allí mediante saltos entre cavidades [39].

En otras palabras, los gases están gobernados principalmente por un flujo mediante poros y un flujo de convección en una membrana porosa y, en el caso de una membrana no porosa, están gobernados por una difusión activa. El término permeabilidad se usa en general para representar la facilidad de permeación de un gas a través de la membrana. La permeabilidad ocurre desde el lado de alta presión hacia el lado de baja presión en ambos lados de la membrana. Cuando toda la presión es igual, el gas se mueve desde el lado de alta presión parcial al lado de baja presión parcial. Estos fenómenos del movimiento del gas no están relacionados con el mecanismo de permeación de gas para la membrana. Las membranas no porosas o densas siguen el modelo de solución-difusión y la ley de Fick, como los poros en estas membranas son muy diminutos de hecho, los poros son solo los espacios minúsculos presentes entre las cadenas de polímeros debido al movimiento térmico de las moléculas y aparecen y desaparecen continuamente a medida que los componentes penetran a través de la membrana; por el contrario, las membranas porosas siguen el modelo de flujo de poros o la ley de Darcy, como los poros en estas membranas son prominentes, fijos e interconectados en la mayoría de los casos, el tamaño de los poros de la membrana es proporcional a las características del modelo de flujo de poros; las membranas o los poros en el rango de tamaño de poro de 0.5 a 4 nm fluctúa entre los poros fugaces (modelo de solución-difusión) y fijos (modelo de flujo de poros) [32].

Para membranas poliméricas densas, el mecanismo de transporte se describe por el modelo de solución-difusión, que postula que la permeación ocurre a través de los siguientes pasos: sorción, difusión y desorción. La sorción del gas involucra la disolución del mismo en la superficie de la membrana desde la fase gas en el lado de alta presión, una vez en la superficie el gas disuelto difunde a través de la membrana, siendo la etapa controlante de la velocidad de proceso, porque el gas debe esperar que las cadenas poliméricas hagan un hueco con el tamaño suficiente para que este realice un salto, así, una vez que las moléculas del gas realizan una serie de estos saltos llegan a la otra superficie de la membrana donde se produce la desorción. Los tres parámetros fundamentales en este mecanismo que describen la capacidad de una membrana para transportar son: el coeficiente de permeabilidad (P), correspondiente al flujo del gas a través de la membrana, normalizada por el espesor y el gradiente de presión (figura 22). El segundo es el coeficiente de Difusión (D), que describe la facilidad con que un gas puede migrar a través de la membrana. El último es el coeficiente de solubilidad (S), que describe termodinámicamente la cantidad de un gas que puede ser retenido por la membrana a una temperatura y presión dada. Estos tres procesos son agrupados en lo que se conoce como propiedades de transporte, P, para polímeros amorfos es aceptado como el resultado del producto del coeficiente de difusión, D y el coeficiente de solubilidad, S [5,29].



El mecanismo de permeación del gas a través de una membrana no porosa consta de los cuatro procesos siguientes: (I) cuando el gas entra en contacto con la película; (II) donde el gas se disuelve en la superficie de la película (proceso de disolución); (III) el gas que se disuelve se mueve a través de toda la película a lo largo del gradiente de concentración (proceso de difusión), pero este estado es inestable; (IV) el gradiente de concentración gaseosa en la película se convierte gradualmente en una línea recta en la dirección del espesor de la película y se convierte en un estado estacionario (fig. 19). La cantidad de permeación de gas por tiempo establecido es constante. La ecuación es de difusión, conocida como la segunda ley de Fick.

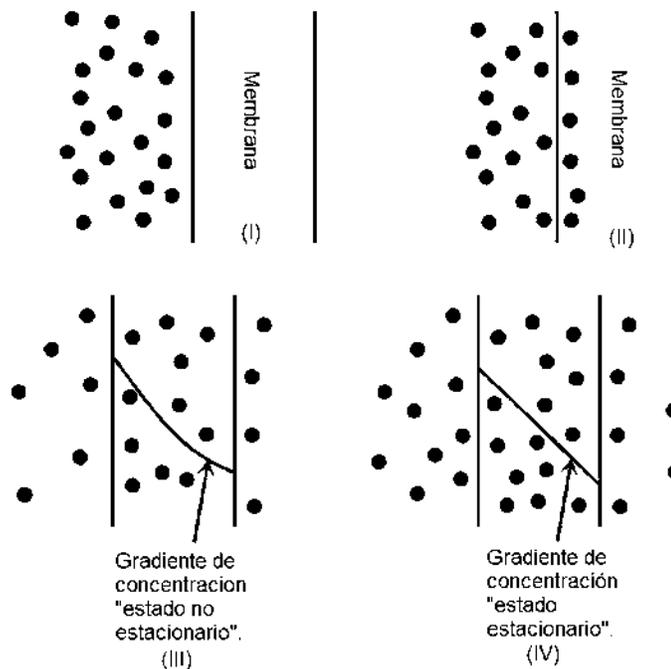


Figura 22. Mecanismo de permeación en una membrana polimérica densa y los gradientes de concentración presentes.

Por encima de la temperatura de transición vítrea los segmentos amorfos de polímero exhiben propiedades de tipo líquido y permiten el paso de gases, a través de un mecanismo de solución-difusión y la temperatura tiene un efecto muy significativo, lo que da tasas de transporte según Arrhenius. Son altamente selectivas, pero deben ser muy delgadas para lograr capacidades razonables por unidad de área; Esto limita su resistencia mecánica. Moléculas pequeñas de los penetrantes se mueven entre las cadenas de polímeros de acuerdo con la formación de espacios locales por movimiento de segmentos poliméricos que son dependientes de la temperatura. El volumen libre del polímero, su distribución y los cambios locales en la distribución es de suma importancia. La difusividad de un penetrante depende principalmente de su tamaño molecular, cuando los tamaños de las moléculas están en el mismo orden de magnitud, como el oxígeno,



nitrógeno o hexano y heptano, las membranas porosas no pueden efectuar una separación eficiente. En este caso se deben utilizar membranas no porosas. Sin embargo, el término no poroso es bastante ambiguo porque los poros están presentes a nivel molecular para permitir el transporte incluso en tales membranas, la existencia de estos “poros moleculares” dinámicos puede describirse adecuadamente en términos del volumen libre [36].

Inicialmente, el transporte a través de estas membranas densas se considerará mediante un enfoque algo simple; En general, la afinidad de líquidos y polímeros es mucho mayor que entre gases y polímeros, es decir, la solubilidad de un líquido en un polímero es mucho mayor que la de un gas; La alta solubilidad también tiene una tremenda influencia en la difusividad, haciendo que las cadenas poliméricas sean más flexibles y que resultan en una mayor permeabilidad; Otra diferencia entre líquidos y gases es que los gases en una mezcla fluyen a través de una membrana densa de manera bastante independiente, mientras que con mezclas líquidas el transporte de los componentes está influenciado por el acoplamiento de flujo y la interacción termodinámica.

La solubilidad es un parámetro termodinámico y da una medida de la cantidad de penetrante sorbido por la membrana en condiciones de equilibrio, la difusividad por otro lado es un parámetro cinético que indica qué tan rápido es transportado un penetrante a través de la membrana. La difusividad depende de la geometría del penetrante, ya que a medida que aumenta el tamaño molecular o diámetro cinético disminuye el coeficiente de difusión (difusividad). Sin embargo, el coeficiente de difusión depende de la concentración con los sistemas que interactúan e incluso las moléculas (orgánicas) grandes que tienen la capacidad de hinchar el polímero pueden tener grandes coeficientes de difusión [40].

La solubilidad de los gases en los polímeros es generalmente bastante baja (0.2% en volumen) y se supone que el coeficiente de difusión de gas es constante. Tales casos pueden considerarse como sistemas ideales donde se obedece la ley de Fick. Por otro lado, la solubilidad de los líquidos y vapores orgánicos. pueden ser relativamente altos (dependiendo de la interacción específica) y se supone que el coeficiente de difusión depende de la concentración, es decir, las difusividades aumentan con el aumento de la concentración.

También a una mayor solubilidad aumenta el movimiento segmental de las cadenas y por lo tanto se incrementa el volumen libre. Además, dado que la solubilidad no es ideal, esto significa que el coeficiente de solubilidad es una función de concentración (o actividad).

Una gran cantidad de polímeros son semicristalinos, es decir, contienen segmentos amorfos y una fracción cristalina La presencia de cristalitos puede influir fuertemente en el rendimiento con respecto al transporte de gases y líquidos de las membranas; los cristalitos se consideran



impermeables, la cantidad de cristalinidad influye directamente en la velocidad de difusión y, por lo tanto, el flujo disminuye drásticamente.

El enfoque de volumen libre es muy útil para describir y comprender el transporte de pequeñas moléculas a través de polímeros. El concepto básico es que una molécula solo puede difundir de un lugar a otro si hay suficiente espacio vacío o volumen libre. Si el tamaño del penetrante aumenta, el volumen libre también debe aumentar; en general, un gas tiene tendencia a la solubilidad en una membrana polimérica, que ciertamente depende del tipo de gas y polímero. Una mayor presión parcial del gas en el lado de alimentación de la membrana se difundirá a través de la membrana hasta el lado permeado debido a la concentración, así como el gradiente de presión parcial. Hay tres pasos en un proceso de separación de gases por membrana. Estos son (1) sorción, que es la disolución de un gas en el polímero (el material de membrana); (2) difusión, que es la permeación del gas a través de la membrana desde el lado de alimentación hasta el lado de permeado; y (3) desorción, que es el término de la difusión del gas en el lado permeado de la membrana. Este mecanismo de separación de gases por membrana es bien conocido como el mecanismo de solución-difusión. La fuerza impulsora del proceso como se discutió anteriormente es la diferencia en la concentración y presión parcial del gas a través de la membrana (figura 23) [41].

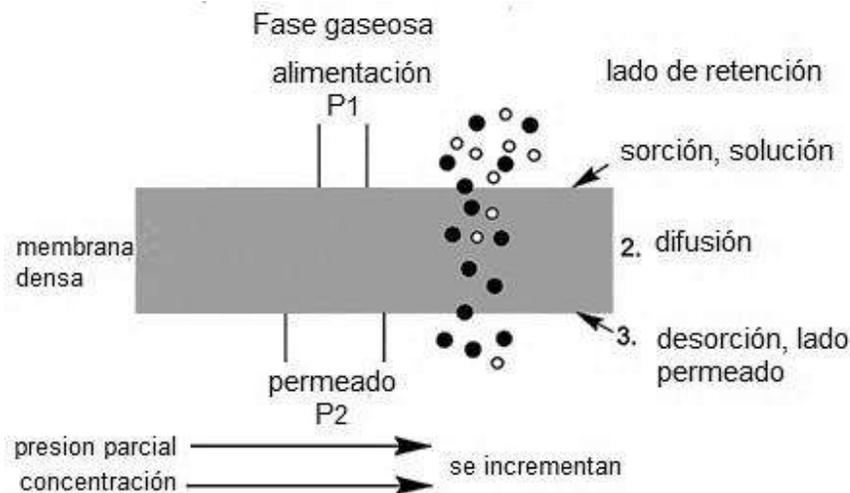


Figura 23. Mecanismo de solución-difusión presente en membranas densas [41].

2.8.2 Transporte de gases en membranas cerámicas.

Las membranas porosas generalmente contienen huecos más grandes que las membranas no porosas, habiendo poros interconectados significativamente más grandes que los diámetros moleculares de los gases que pasan a través de ellos. La transferencia a través de los poros depende



de la estructura y distribución del tamaño. Dado que la selectividad se determina principalmente por los tamaños moleculares relativos de los gases que se separan, en el caso de las membranas cerámicas, estas sufren de una selectividad más pobre en comparación con las membranas no porosas, las membranas porosas no exhiben interacción molecular entre la membrana y las especies difusoras como es el caso de las membranas líquidas y poliméricas.

El mecanismo Knudsen de transporte de gas es el predominante en las membranas cerámicas (excluyendo a las zeolitas) cuando la ruta libre media de las moléculas de gas es mucho mayor que el tamaño de poro de la membrana, es decir, las colisiones de las moléculas con la pared del poro son más frecuentes que las colisiones entre moléculas este mecanismo de difusión es el predominante (fig. 24). Este mecanismo a menudo predomina en las membranas macroporosas y mesoporosas y se describe en la ecuación de Knudsen para el flujo difusivo de moléculas en un tubo capilar en este régimen; el otro modelo de transporte es el Flujo viscoso que es cuando la ruta libre media es mucho más pequeña que el tamaño de poro, es decir, la difusión del gas ocurre principalmente a través de colisiones molécula-molécula; otro modelo de transporte es el Flujo superficial y este ocurre cuando las especies permeables exhiben una fuerte afinidad por la superficie de la membrana y adsorben a lo largo de las paredes del poro a temperatura suficientemente baja y/o alta presión. Cuando las moléculas adsorbidas son móviles, puede producirse un flujo superficial. El grado del flujo superficial está determinado por la cantidad de moléculas adsorbidas y su movilidad [42].

la difusión Knudsen puede tener lugar en una membrana o material inorgánico microporoso o a través de poros en membranas poliméricas asimétricas. Es un medio de difusión y esto ocurre en un poro largo con un diámetro estrecho (2–50 nm) porque las moléculas frecuentemente chocan con la pared del poro. Este modo de transporte es importante cuando la trayectoria libre media de las moléculas de gas es mayor que el tamaño de poro. De manera que las colisiones de las moléculas con la pared del poro son más frecuentes que la colisión entre las moléculas mismas. Este mecanismo a menudo es prominente en membranas macroporosas y mesoporosas, las membranas porosas se pueden hacer mucho más gruesas que las no porosas y retienen altas capacidades de gas con buena resistencia mecánica, por lo que, a pesar de su selectividad reducida, se usan comúnmente para separación a granel. El diámetro de poro debe ser más pequeño que el camino libre medio de las moléculas de gas.

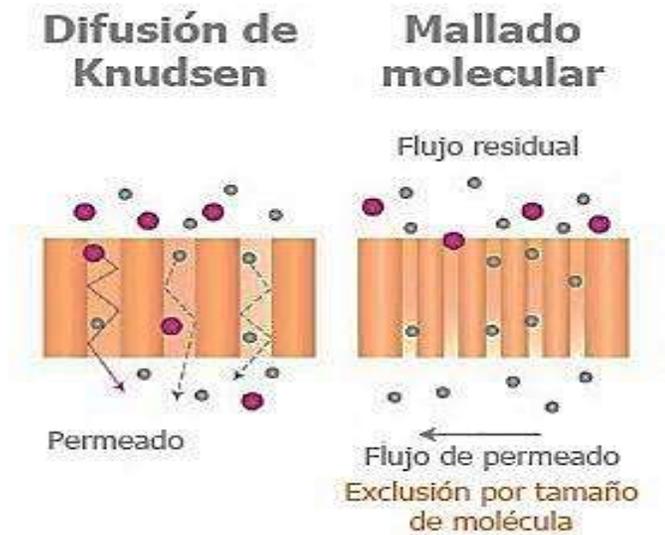


Figura 24. Representación de la difusión Knudsen en mesoporos y el mallado molecular o tamiz molecular en zeolitas.

El flujo superficial a menudo ocurre en paralelo con otros mecanismos de transporte como Knudsen o flujo viscoso, dependiendo de las características de los poros de las membranas. Una excelente revisión sobre la difusión de superficie ha sido dada por Uhlhorn y Burggraaf quienes describen los modelos de transporte de superficie disponibles en la literatura en las siguientes tres categorías [16]:

- El modelo hidrodinámico: desarrollado con la consideración de que el gas adsorbido está en forma de película líquida (gas condensado), deslizándose a lo largo de la superficie bajo la influencia de un gradiente de presión.
- El modelo de salto: desarrollado con el supuesto de que las moléculas pueden saltar sobre la superficie. El flujo superficial se calcula por la distancia media de salto y la velocidad con que las moléculas dejan su sitio.
- El modo de paseo aleatorio: desarrollado en base a la forma bidimensional de la ley de Fick

Condensación capilar: La condensación capilar es una forma de flujo superficial porque a cierta presión relativa crítica, normalmente determinada por la ecuación de Kelvin, los poros de las membranas cerámicas podrían quedar completamente llenos por un gas, sólo si es condensable. Debido a la formación de meniscos en ambos extremos del poro, el transporte puede realizarse a través del flujo hidrodinámico impulsado por una diferencia de presión capilar entre los dos extremos, este mecanismo de transporte de gas puede considerarse como el límite último del proceso de adsorción a medida que aumenta la presión. Teóricamente, la condensación capilar



puede ser empleada para lograr una selectividad muy alta, como la formación del líquido como una capa densa del gas condensable bloqueará y evitará el flujo del gas no condensable (figura 25). Una vez que se produce la condensación capilar, el comportamiento del transporte cambia debido a las características de permeación lenta del líquido en comparación con la del vapor. Por consiguiente, los valores de permeabilidad disminuyen tan pronto como todos los poros se llenan de líquido [33].

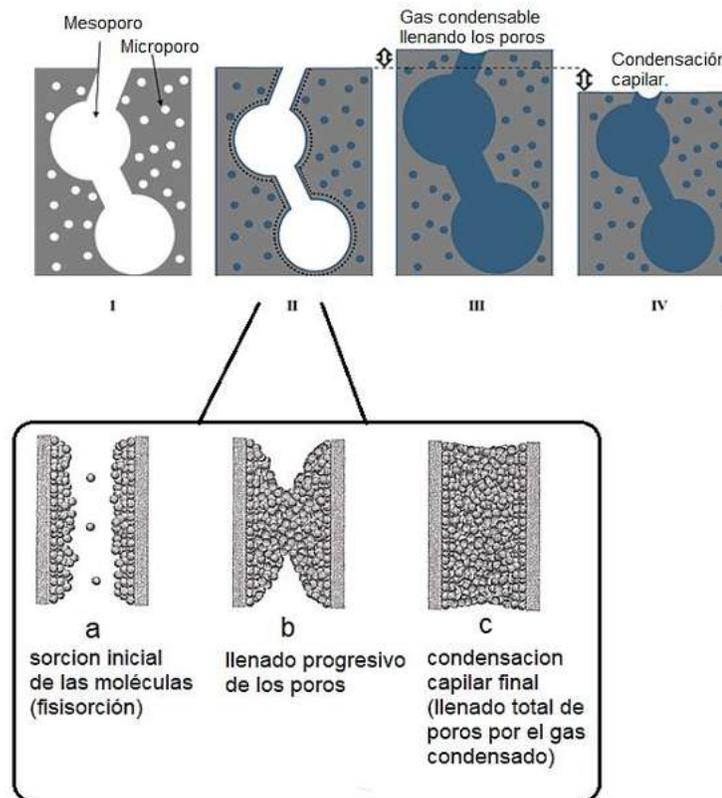


Figura 25. Mecanismo de condensación capilar en mesoporos para materiales porosos

2.8.2.1 Difusión en microporos

Este tipo de difusión se ha considerado como difusión superficial en el límite donde se encuentra el poro, el tamaño se vuelve comparable al tamaño molecular. En este mecanismo, la difusión se percibe como un proceso "activado" y la separación es una función importante de la forma y tamaño molecular, así como con el tamaño de poro e interacciones entre la pared del poro y las moléculas de gas. Este tipo de mecanismo es dominante en membranas de zeolíticas microporosas. El flujo de permeación de gas a través de membranas cerámicas microporosas ocurre por difusión en estado sólido en los microporos actuando como un tamiz molecular.



Los mecanismos de transporte mencionados anteriormente mencionados pueden ocurrir simultáneamente debido a varias razones. Primero, los poros en la superficie de la membrana pueden no ser uniformes y una distribución de tamaños de poro en la membrana a menudo existe debido a las técnicas de fabricación actuales utilizadas. Como resultado, la difusión de Knudsen, el flujo de deslizamiento y el flujo viscoso pueden ocurrir simultáneamente. Segundo, cuando los poros de la membrana son grandes y la superficie de la membrana muestra una gran afinidad por las moléculas de gas para ser transportados, los flujos superficiales junto con otros flujos de difusión coexisten. Para un gas que fluye a través de un solo capilar, dos fases distintas pueden ser asumidas; una es la capa de moléculas de gas adsorbidas que se encuentran en la pared del poro en la interfaz y bajo una fuerte fuerza interactiva con la pared del poro, mientras que el otro son las moléculas del gas que están libres de la influencia de la pared del poro. El primero se considera una fase condensada y esta última está en una fase gaseosa y sin restricción de la pared del poro; Obviamente, cuando el diámetro de poro se reduce al doble del espesor de la capa adsorbida o menos, solo prevalecería el flujo superficial.

El flujo de gas a través de una membrana porosa es mucho más alto que a través de una no porosa de tres a cinco órdenes de magnitud. La separación y la eficiencia es moderada; El hidrógeno se difunde cuatro veces más rápido que el oxígeno. Hay que tener en cuenta que cuando los poros son más grandes que el límite, se produce un flujo viscoso y, por lo tanto, no hay separación. Otro concepto importante es el de la ruta libre media (λ), que puede definirse como la distancia promedio recorrida por una molécula entre colisiones. Las moléculas están muy cerca unas de otras en un líquido y el camino libre medio es del orden de unos pocos Angstroms. Por lo tanto, la difusión de Knudsen puede ser despreciada en líquidos. Sin embargo, la ruta libre media de las moléculas de gas dependerá de la presión y temperatura [43].

2.9 Sinterización.

En la producción de membrana cerámica porosas, la sinterización se utiliza para eliminar cualquier aglutinante, solventes restantes u orgánicos presentes en la muestra y lo más importante para interconectar las partículas contenidas en el cuerpo verde para crear un cuerpo sólido con las características deseadas; en definitiva, la fuerza impulsora de la sinterización es una reducción en la energía interfacial total de las partículas cuya superficie asociada con los poros es fácilmente el mayor contribuyente. La porosidad se mantiene, a través del control cuidadoso de los parámetros de sinterización. La sinterización se puede lograr a través de dos mecanismos principales: sinterización en estado sólido, donde el cuerpo verde está densificado totalmente en estado sólido a la temperatura de sinterización y sinterización en estado líquido, donde una fase líquida está presente en el cuerpo verde durante la sinterización. Se muestra un esquema estilizado del proceso



de sinterización en la figura 26, aunque para la producción de una membrana cerámica porosa es necesario detener el proceso de sinterización durante uno de los pasos intermedios [44].

En general, la tasa de densificación durante la sinterización aumenta al disminuir el tamaño de partícula, temperatura y tiempo de sinterización crecientes, como la sinterización es un proceso activado térmicamente, las variables afectadas por el cambio de temperatura (viscosidad, difusividad etc.) se expresan como una función exponencial de la temperatura, pero la relación exacta es diferente para cada uno de los diferentes mecanismos de sinterización; un aumento en la temperatura de sinterización conduce a una mejora de la tasa de densificación relativa a la tasa de crecimiento de partículas. Para obtener materiales porosos el proceso de sinterización se realiza comúnmente a una temperatura más baja o por un tiempo más corto que aquellos para materiales densos. Estas condiciones permiten la unión de partículas sin densificación significativa; esto es porque a menor temperatura, la temperatura de difusión superficial es más dominante que la difusión en volumen. A medida que aumentan las temperaturas, predomina la difusión del límite de grano y la difusión de volumen se convierte en la ruta principal para el transporte masivo, lo que sugiere que la sinterización a bajas temperaturas produce materiales porosos con cuellos bien desarrollados y porosidad abierta, con la advertencia que llevan los largos períodos de tiempo para sinterizar debido a la baja difusividad a bajas temperaturas. La atmósfera de sinterización también tiene un efecto significativo en el cuerpo sinterizado final, y las presiones parciales de oxígeno atmosféricas o superiores se emplean típicamente para sinterización de cerámicas porosas. Mientras que los parámetros de sinterización tienen un efecto significativo en la membrana final la distribución del tamaño de poro y porosidad general y las propiedades iniciales de las partículas cerámicas también influyen fuertemente en las propiedades de la membrana final.

En general, el tamaño de poro de los sólidos porosos está determinado principalmente por el tamaño de partícula y la forma del poro se rige por la forma del polvo inicial, aunque el efecto del tamaño de partícula es tal que cuando los polvos con formas similares, pero diferentes tamaños, se sinterizan en las mismas condiciones usando el mismo mecanismo de sinterización, el tiempo requerido para obtener el mismo grado de densificación de la partícula más grande es directamente proporcional a un coeficiente entre el radio de ambas partículas, y no debe confundirse un crecimiento de grano con uno de densificación ya que el mecanismo de crecimiento del grano es diferente del mecanismo de densificación. Es evidente que la forma de la partícula es un parámetro muy importante a considerar, dado que afecta el mayor número de propiedades en el cuerpo poroso sinterizado. Sin embargo, es mucho más difícil controlar el tamaño de las partículas y a menudo se descuida.

Las etapas de sinterización representan la progresión geométrica de transformar un polvo débil compacto en un objeto fuerte; dependiendo de las condiciones en que la sinterización es iniciada; Las etapas de sinterización pueden comenzar con partículas sueltas o deformadas. El primero es el



caso de los cuerpos formados con colada deslizante, colada con cinta, colada en suspensión, extrusión, moldeo por inyección y compactación de troqueles de baja presión en todos los casos la conformación ocurre sin una presurización significativa; La deformación de partículas da una alta densidad inicial y está asociada con la formación a alta presión, como la compactación de la matriz, en frío, el prensado isostático y diversos ciclos donde se aplica presión antes de la sinterización. Para un modelado de sinterización se supone que las partículas son esféricas, comenzando con los puntos de contacto entre las partículas vecinas. En estas condiciones se encuentran todas las etapas de sinterización, comenzando con una alta densidad en verde, las primeras etapas de sinterización están aún ausentes [45].

La sinterización se divide en cuatro etapas [44]:

- Formación de contacto: fuerzas atómicas débiles en los contactos de partículas retienen las partículas juntas antes de sinterizar.
- Crecimiento del cuello, la etapa inicial donde cada contacto se agranda sin interacción con contactos vecinos.
- Poro que rodea la etapa intermedia donde los cuellos vecinos crecen e interactúan para dar una red de poros tubulares.
- Cierre de poros en la etapa final donde los poros tubulares se cierran para formar poros esféricos discretos o lenticulares.

La figura 27 es una representación de estas etapas de sinterización. Comienza la etapa inicial de sinterización con partículas en contacto donde crece un cuello mediante un movimiento atómico de corto alcance; Al mismo tiempo, se forma un límite de grano en el cuello, ya que los granos tienen cristales con orientaciones aleatorias uno con respecto al otro. Los cuellos de sinterización son superficies en forma silla debido a la mezcla de curvaturas superficiales cóncavas y convexas presentes, cada cuello crece aislado de sus vecinos; los cuellos vecinos iniciales inciden y los poros todavía están abiertos, por lo que el cuerpo de sinterización no es hermético.

Los granos en un material no nanométrico son polígonos con límites de grano planos en contacto con caras, mientras que los poros forman una matriz tridimensional interconectada en los bordes de grano; La densificación reduce el diámetro del poro mientras que el crecimiento del grano extiende la longitud del poro.



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

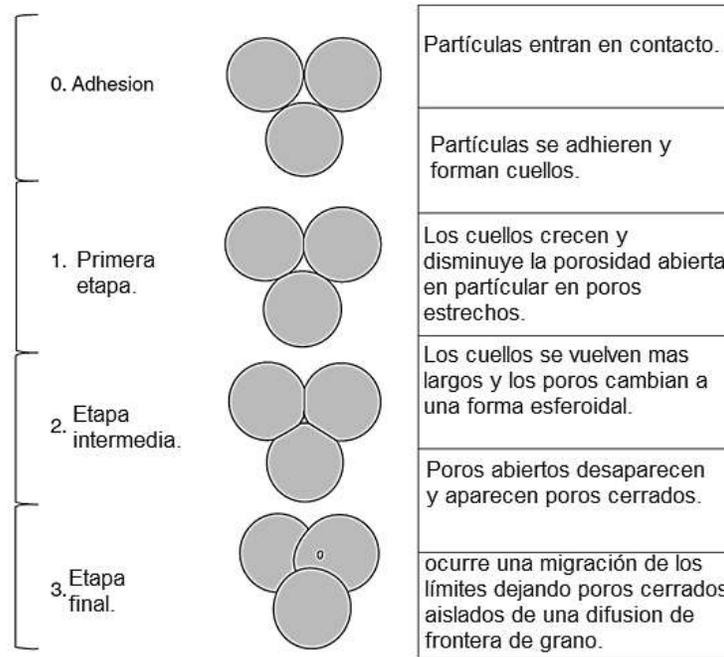


Figura 26. Mecanismo y etapas de un proceso de sinterización en la densificación de materiales porosos.

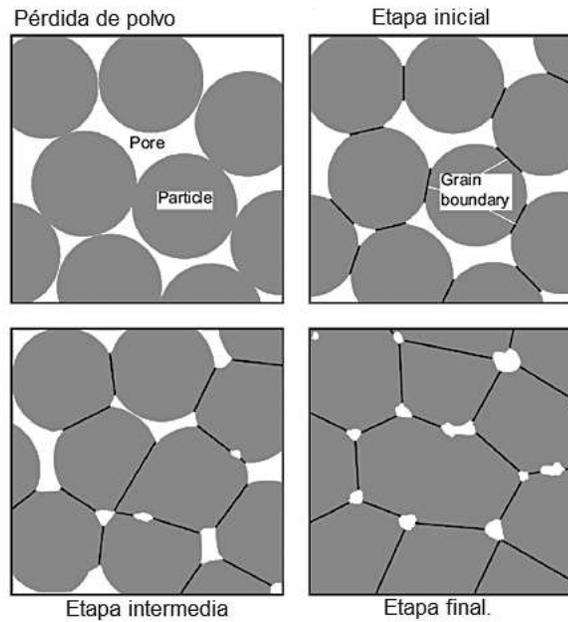


Figura 27. Etapas en las cuales la sinterización cierra los poros presentes entre partículas y la coalescencia de partículas en la formación de un material más denso



Un ejemplo de reordenamiento de partículas y sinterización se representa en la figura 27. A medida que se produce la contracción de sinterización, se forman nuevos contactos, estos contactos recién formados comienzan a sinterizarse en la etapa inicial a pesar de que los contactos primarios están mucho más avanzados en la sinterización; en consecuencia, las etapas de sinterización se superponen [45].

En la etapa intermedia de sinterización, la red de poro abierto se convierte progresivamente más suave, aunque la porosidad total disminuye, el crecimiento concomitante del grano aumenta y esta combinación de densificación, redondeo de poros y crecimiento de granos continúa durante toda la sinterización; la estructura consiste en poros redondeados que ocupan los bordes del grano, como el límite de grano sólido-sólido aumenta el área, el área aumentada permite el crecimiento del grano. El resultado neto es un tamaño promedio mayor de grano con menos granos a medida que disminuye la porosidad. La fuerza impulsora para la sinterización continua y es la eliminación del área interfacial, después el área de superficie y, finalmente, el área límite del grano [46].

Dado que los poros están cerrados, cualquier gas atrapado limita la densidad del punto final; en consecuencia, la sinterización al vacío generalmente es más exitosa para lograr una alta densidad de sinterización, siempre que no haya vapor llenando los poros.

Al principio de la sinterización, la reducción del área de la interfaz se debe en gran medida al crecimiento del cuello, la cantidad de área en el límite de grano formado determina el crecimiento posterior del grano, por lo que el crecimiento del grano es la clave para la reducción del área interfacial y el crecimiento del grano se acelera a medida que se acerca a la densidad total. El crecimiento del grano implica difusión a través de los límites de grano, mientras que la densificación implica difusión a lo largo de los límites del grano por ende el tamaño de grano es proporcional al tiempo de sinterización [47]. En estructuras con ambos poros grandes y pequeños, los poros pequeños desaparecen mientras que los poros grandes permanecen estables.

Como se representa en la figura 28, la porosidad total disminuye los poros abiertos y se transforman progresivamente en poros cerrados; el tamaño promedio de poro cambia poco durante la sinterización, mientras que la porosidad disminuye y el tamaño del grano aumenta, el número de poros disminuye para acomodar la densificación, pero el tamaño medio de poro es relativamente resistente al cambio mientras aumenta la densidad. Los poros más pequeños se eliminan temprano en la sinterización, pero los poros más grandes entre los aglomerados resisten la sinterización, estos poros son esencialmente una colección de vacancias. Un poro pequeño tiene una mayor concentración de vacancias locales, y cuando se calienta esas vacantes se difunden a límites de



grano, superficies libres u otras interfaces, donde se aniquilan; los poros más pequeños se reducen con el tiempo (fig. 28) [48].

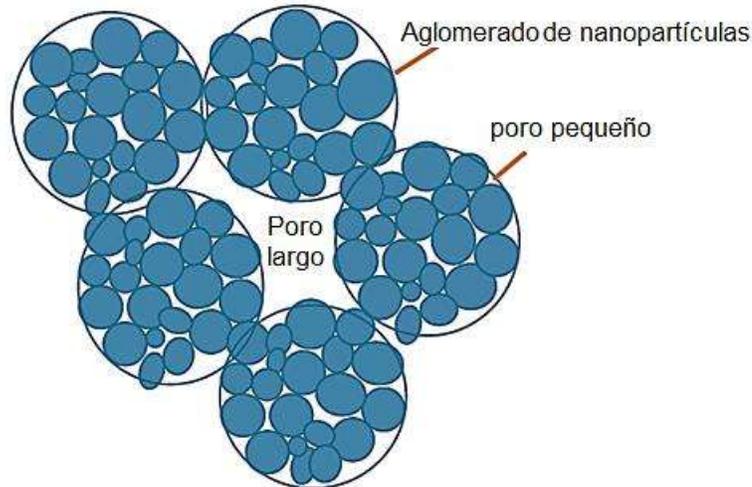


Figura 28. Tipos de poros presentes en una muestra de polvo cerámico a sinterizar indicando los poros entre aglomerados y los poros entre partículas [47].

Al sinterizar en la nanoescala abundan las dificultades prácticas; por ejemplo, los polvos a nanoescala se delaminan cuando se someten a altas presiones de compactación; La dificultad adicional proviene del carácter esponjoso de muchos polvos y esto provoca una gran relajación después de presionar, separando las partículas en los planos de corte y estas separaciones crecen hasta convertirse en grandes grietas después de la sinterización. De hecho, los polvos a nanoescala se comportan de nuevas maneras que incluso sinterizan a temperatura ambiente. Han surgido muchas especulaciones sobre la sinterización mejorada de partículas a nanoescala, ya que el área interfacial o superficial aumenta dramáticamente a medida que disminuye el tamaño de partícula. Las simulaciones dinámicas moleculares ilustran tasas de crecimiento del cuello muy rápidas para partículas a nanoescala, por ejemplo, las imágenes calculadas en partículas de tungsteno de 20 nm durante la sinterización se muestran en la Figura 29, y corresponden a un tiempo total de 3×10^{-9} s y la coalescencia de estas dos partículas requieren 50 ps a 2727 °C (3000 K). La tasa de crecimiento del cuello y la energía de activación está de acuerdo con la sinterización controlada por difusión superficial, como se esperaba con la alta área superficial. La dinámica molecular muestra que la actividad de sinterización se localiza en la superficie de la partícula; el esfuerzo de sinterización aumenta a medida que disminuye el tamaño de partícula. Las tasas de sinterización responden a estos cambios, por lo que la sinterización a nanoescala es muy rápida, pero también el engrosamiento de grano también es rápido, aunque surgen problemas con las partículas a nanoescala; para partículas grandes, la evaporación de impurezas es posible antes de la sinterización porque la sinterización de partículas requiere una alta temperatura, pero para



partículas pequeñas la sinterización ocurre antes de alcanzar una temperatura que induzca la evaporación de las impurezas [49].

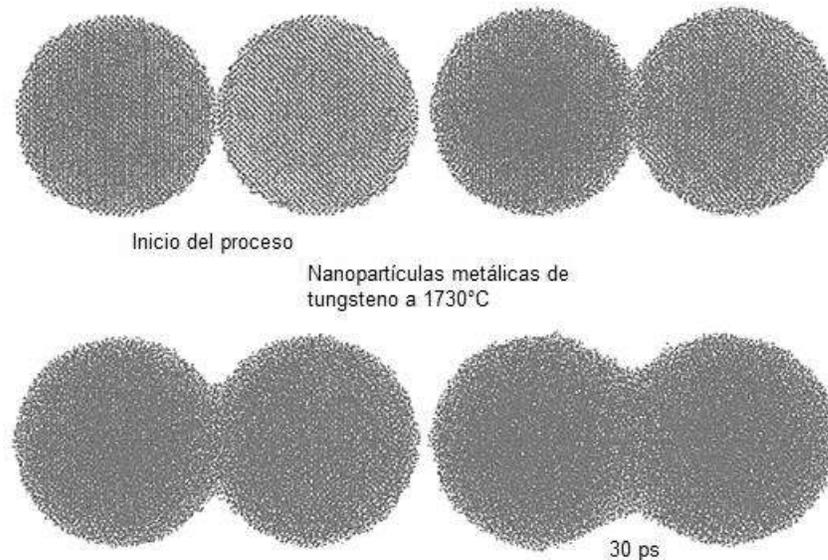


Figura 29. Imágenes gráficas por computadora de sinterización de partículas a nanoescala de tungsteno calculadas usando simulación dinámica molecular. Las partículas tienen 20 nm de diámetro, cada una de 33,000 átomos, y durante el calentamiento de la unión de sinterización se da en gran parte por difusión superficial [49].

Comenzar con un tamaño de partícula pequeño no es necesariamente una garantía de sinterización más fácil. Un tamaño de partícula pequeño aumenta inherentemente las dificultades de manejo del polvo y la aglomeración inducida térmicamente disminuye la densidad de empaquetamiento, muchas partículas a nanoescala están muy aglomeradas y tal aglomeración es perjudicial para el manejo, la conformación y la sinterización, es común referirse al problema como "sinterización durante la síntesis". Una solución es recubrir las partículas con polímeros durante la síntesis (estabilización estérica). Una vez que se quita ese recubrimiento las partículas se sinterizan rápidamente, a veces a temperatura ambiente. Aunque temperaturas de sinterización caen con tamaños de partícula más pequeños; la compactación resulta difícil a medida que disminuye el tamaño de partícula también y el polvo más pequeño es más difícil de compactar. En la sinterización a nanoescala, el crecimiento del grano tiene lugar a una velocidad similar a la de Polvos estándar. Esto significa que el engrosamiento y la sinterización van de la mano y los polvos más pequeño muestra una resistencia sustancial a la densificación por compactación, lo que lleva a presiones de compactación en el rango de GPa en muchos casos [48]. Se requieren aditivos para suprimir el crecimiento rápido del grano en la sinterización, el arrastre adicional de un dispersor ralentiza el crecimiento del grano, pero dificulta densificación, los aditivos se emplean en varios



sistemas, como ZrO_2 , $BaTiO_3$, AlN , Si_3N_4 , SiC y B_4C . Por ejemplo, la itria reacciona con la capa de alúmina en la superficie de partículas de nitruro de aluminio para formar $Y_3Al_5O_{12}$, y esto ayuda a la densificación, pero produce propiedades degradadas debido a la introducción de una fase intergranular [50]. El control de la temperatura es un medio para separar el crecimiento del grano de la densificación. Los enfoques relacionados se basaban en un calentamiento de dos pasos y un calentamiento cíclico para densificar con engrosamiento de cristalita minimizado. Para los polvos a nanoescala, una variante es calentar a una temperatura alta y luego reducir la temperatura para manejar la densificación a través del crecimiento lento del grano [51].

2.10 Metátesis de olefinas.

A los hidrocarburos que tienen dobles enlaces carbono-carbono se les conoce como *alquenos*, también denominados *olefinas*, cuya denominación proviene del término en inglés *olefiant gas*, que significa “gas licuado” que provienen de hidrocarburos. Este término fue definido gracias a que los primeros investigadores observaron una apariencia oleosa de los derivados de alquenos. Los alquenos son hidrocarburos insaturados que tienen uno o varios enlaces carbono-carbono en su molécula. Se puede decir que un alqueno es un alcano que ha perdido dos átomos de hidrógeno produciendo como resultado un enlace doble entre dos carbonos; La polaridad del doble enlace carbono – carbono de las olefinas provoca que éstas sean más ácidas que los alcanos. En cambio, el grado de acidez de las olefinas es menor que el de los ácidos carboxílicos y también que los alcoholes. Gracias a que el doble enlace en los alquenos se transforma fácilmente en otros grupos funcionales, los alquenos son intermedios importantes para la síntesis de polímeros.

La palabra *metátesis* se define como intercambio o transposición. Entonces, la metátesis de olefinas es conocida como el intercambio químico en donde dos alquenos reaccionan para producir una ruptura y deformación de sus dobles enlaces carbono-carbono. La metátesis de olefinas es el intercambio de átomos entre dos moléculas, ésta describe el intercambio de los átomos de carbono entre los dobles enlaces. Estas reacciones son generalmente reversibles y, con el sistema catalítico correcto, el equilibrio químico puede ser alcanzado en cuestión de segundos [52].

Metátesis, del griego $\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}$ (metá: ‘cambio’) y $\theta\acute{\epsilon}\sigma\iota\varsigma$ (thésis: ‘posición’), se refiere al intercambio de átomos entre dos moléculas. En la química de alquenos, metátesis es el intercambio de átomos de carbono entre un par de olefinas para producir dos olefinas con los sustituyentes intercambiados. Es un proceso intra o intermolecular entre 2 olefinas (también posible entre 2 alquinos o una olefina y un alquino) que da lugar a un intercambio entre las dos unidades del alqueno.

Análogamente a lo que ocurre en una reacción de intercambio iónico, en la que se forma el par iónico más estable a partir de otros dos iniciales, en química orgánica la metátesis es una reacción



reversible y catalizada, en la que se produce una reorganización del enlace de la olefina, lo cual resulta en una redistribución de sus dos mitades de alquilideno. En general, las olefinas intercambian grupos alrededor de los dobles enlaces en presencia de carbenos metálicos (catalizadores) en los que participan ciertos metales de transición. Según sea la naturaleza de este metal (titanio, wolframio, molibdeno o rutenio, fundamentalmente), su reactividad frente a las olefinas es distinta, así como su tolerancia a otros grupos funcionales y a agentes medioambientales.¹ Generalmente los catalizadores utilizados son metales de transición, generalmente de Mo o Ru del tipo $LnM=R$ (o $LnM\equiv R$ para 2 alquinos), los cuales han sido desarrollados por Robert H. Grubbs y Richard R. Schrock.

En la actualidad la metátesis de olefinas se ha convertido en una reacción química muy importante y bastante útil. Prueba de su relevancia ha sido la concesión del premio Nobel de química en 2005 a tres de sus más fuertes investigadores Yves Chauvin, Robert H. Grubbs y Richard R. Schrock [1-4]. El primero como el autor del mecanismo que es aceptado actualmente para dicha reacción mientras que los otros dos han contribuido en el desarrollo de catalizadores cada vez más activos, selectivos y eficientes. En 1957, *Dupont* patentaba la formación de nuevos polímeros insaturados a partir de norborneno empleando óxido de molibdeno soportado en alúmina (MoO_3/Al_2O_3) combinado con hidruro de litio y aluminio ($LiAlH_4$). Mientras que los químicos industriales en *Phillips Petroleum* demostraban la formación de 2-buteno y etileno a partir de propileno cuando era calentado con óxido de molibdeno soportado en alúmina, a lo que se le denominó “reacción de desproporción”. Diez años más tarde en 1967 Calderón y su grupo en *Goodyear Tire and Rubber* habían desarrollado un sistema catalítico soluble que no sólo podía inducir polimerización vía apertura de anillo, sino también convertir propileno en etileno y 2-buteno. Las observaciones de Calderón establecieron que la reacción reportada por *Dupont* y la “reacción de desproporción” eran similares, proponiendo por primera vez el uso de la palabra metátesis para describir ambos procesos. En 1971, Yves Chauvin y colaboradores del *Institut Francais du Pétrole* tomando en cuenta lo reportado por E. O. Fisher, R. L. Banks y G. C. Bailey, publicaron su propuesta sobre el mecanismo de reacción de la metátesis que hasta la actualidad es el más aceptado. El mecanismo postula que la reacción ocurre vía un intermediario metal-ciclobutano a partir de una cicloadición [2+2] entre el doble enlace carbono-carbono de una olefina o cicloolefina y un complejo metal-carbeno, seguido por una retro-cicloadición. Grupos como el de Grubbs y Schrock contribuyeron a apoyar dicho mecanismo con evidencias experimentales [53].

Se conocen diferentes tipos de reacciones en la metátesis de olefinas; en la Figura 30 se pueden observar las tres reacciones más importantes, en (a) la polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP por sus siglas en inglés, Ring-Opening Methatesis Polymerization), de monómeros que contienen anillos tensionados e insaturados, la función de la ROMP es la de liberar la tensión en el anillo, además de que fue una de las primeras aplicaciones comerciales de la



metátesis olefínica. La (b) metátesis con formación de anillo (RCM, Ring-Closing Methatesis), es una de las más usadas en síntesis orgánicas, ya que, a partir de una molécula se obtienen dos de producto. En la (c) metátesis cruzada (CM, Cross Methatesis), únicamente se intercambian los sustituyentes localizados en los átomos de los dobles enlaces. Gracias a estas reacciones, la metátesis de olefinas, hace posible obtener moléculas insaturadas que son difíciles de preparar por otros medios [54].

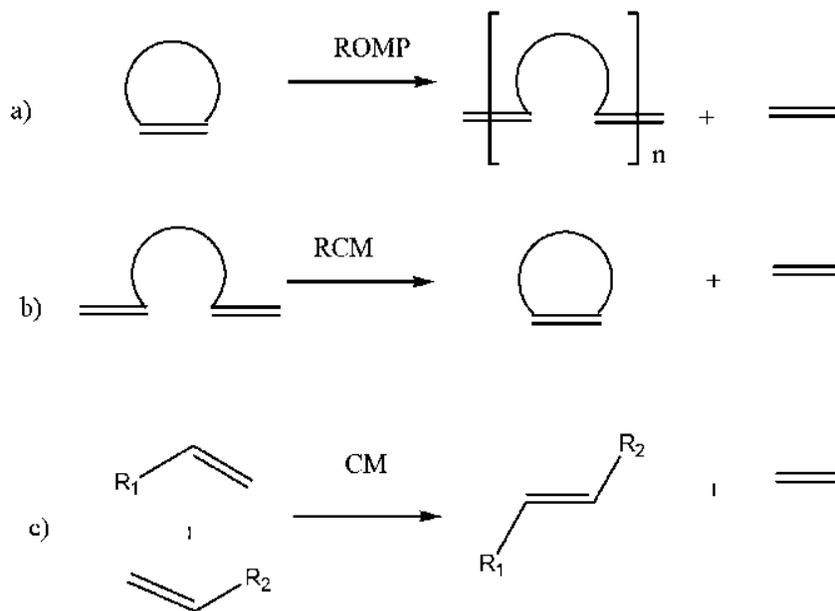


Figura 30. Reacciones de metátesis: (a) ROMP, (b) RCM, (c) CM [54].

2.10.1. Polimerización por metátesis con apertura de anillo.

La polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) se ha convertido en una efectiva herramienta para la obtención de materiales poliméricos [4]. Debido a que conduce a la obtención de polímeros insaturados a partir de olefinas cíclicas. La ROMP ha sido uno de los descubrimientos más importantes en la obtención de materiales poliméricos, ya que, permite que grupos funcionales sean incorporados directamente a partir del monómero. La cicloolefina experimentará la apertura del anillo en el doble enlace carbono-carbono dando origen a un polímero que presentará una insaturación, la cual se preservará a lo largo de la cadena principal [6] (Figura 31). La ROMP puede originar la formación de estereoconfiguraciones *cis* o *trans* dependiendo de las condiciones de la reacción y de la estructura del monómero. Por lo que, esta reacción se ha convertido en un método



muy confiable en la síntesis orgánica, ya que, garantiza la obtención de una amplia gama de estructuras macromoleculares [55].

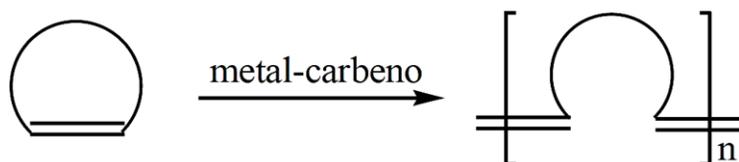


Figura 31. Reacción de polimerización por metátesis con apertura de anillo [55].

El mecanismo de la polimerización de cicloolefinas vía metátesis por apertura de anillo está en función del mecanismo propuesto por Chauvin [12] y se basa en lo siguiente: La iniciación comienza cuando el complejo metal-carbeno se coordina con la cicloolefina. Posteriormente se lleva a cabo la cicloadición [2+2] que forma un intermediario metal-ciclobutano de cuatro miembros, iniciándose así, una cadena de polímero creciente. En la propagación, el intermediario experimenta una reacción de cicloversión que produce un nuevo metal-alquilideno. A pesar de que el complejo resultante ha aumentado en tamaño durante la propagación (debido al monómero incorporado), su reactividad hacia las cicloolefinas es similar a la iniciación, por lo tanto, etapas análogas se repiten durante la etapa de propagación. La polimerización finaliza cuando todo el monómero es consumido (figura 32). Las reacciones ROMP se les denominan de tipo viviente, y normalmente concluyen con la adición de un reactivo especial cuya función es desactivar al metal de transición durante la terminación de la cadena polimérica creciente o de un átomo de cloro para detenerla.

La ROMP permite que los sustituyentes, dentro de la polimerización, sean posicionados lejos del doble enlace carbono-carbono reduciendo así el impedimento estérico, de no ser así, se inhibe fuertemente la polimerización. En la reacción de metátesis con apertura de anillo (ROMP) los monómeros más usados son las olefinas bicíclicas, como el norborneno y sus derivados, debido a su alta reactividad. El mecanismo de polimerización está basado en la metátesis de las olefinas, un proceso de intercambio en el doble enlace carbono-carbono mediado por un metal dando como resultado que cualquier insaturación asociada con el monómero sea conservada mientras el polímero es formado. Esta característica tan importante es la que distingue a la ROMP de cualquier otra polimerización de olefinas típica de adición [54].

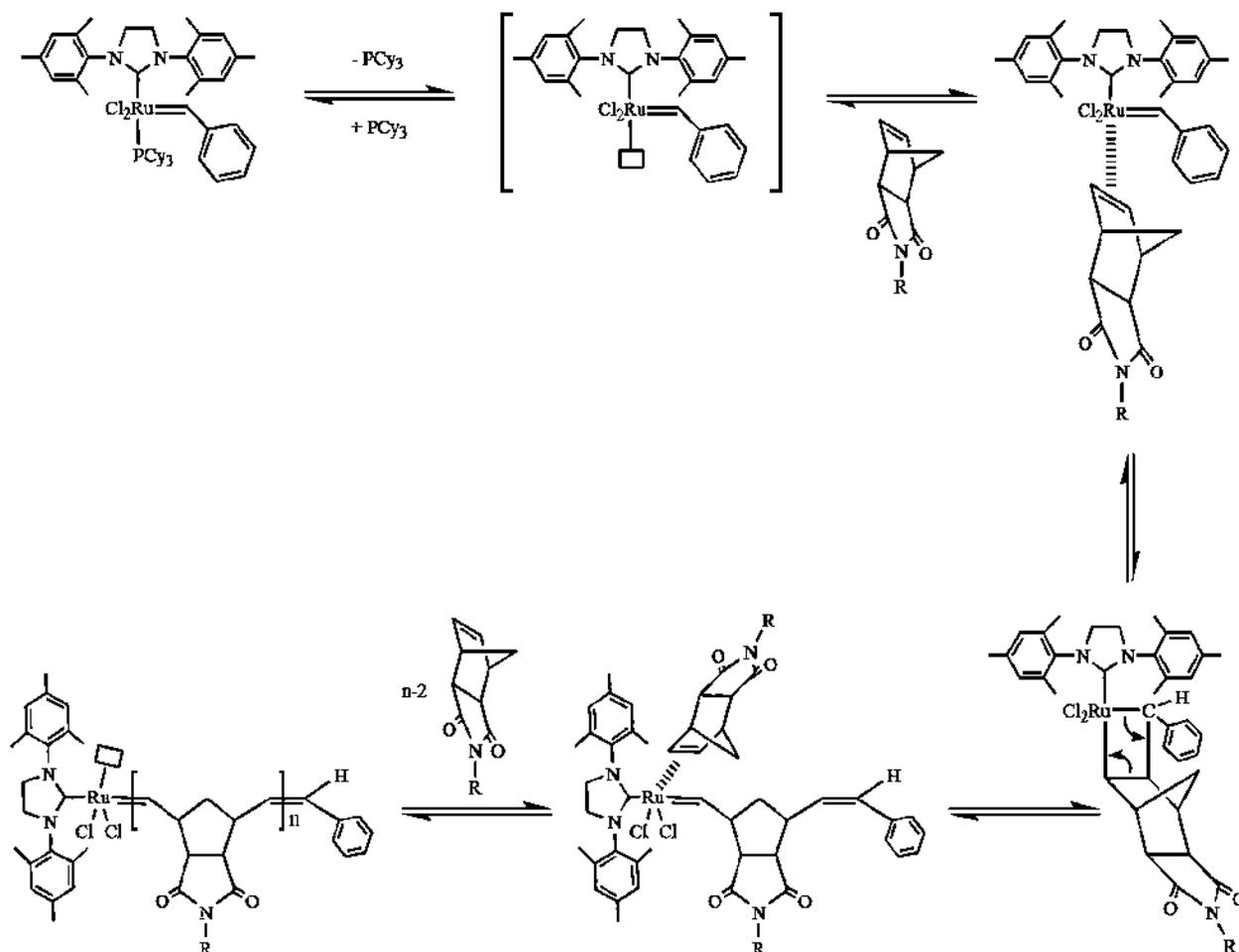


Figura 32. Mecanismo de la ROMP de cicloolefinas [54].

Las olefinas policíclicas con grupos funcionales y con estructura similar al norborneno son monómeros que pueden ser fácilmente obtenidos a partir de reactivos accesibles y síntesis como la reacción de Diels-Alder. La polimerización por metátesis con apertura de anillo es considerada como una polimerización de tipo viviente, es decir, donde la transferencia de cadena es inexistente y pueden ser sintetizados polímeros con altos pesos moleculares.

las polimerizaciones de olefinas cíclicas con alta tensión de anillo se favorecen termodinámicamente, proporcionando así la irreversibilidad de cada paso de iniciación que se requiere para establecer la configuración de polimerización "viva" deseada. En cualquier caso, una polimerización "viva" o "viviente" no es inmortal y por lo tanto, en un determinado período de tiempo de terminación de cadena o transferencia de cadena pueden observarse diversas reacciones [56].



La *polimerización viviente* se define como aquella *sin terminación*, esta polimerización origina materiales poliméricos con distribuciones de pesos moleculares muy estrechas, que se cuantifican generalmente mediante la determinación del índice de polidispersidad de la muestra (IPD). Las polimerizaciones vivientes permiten obtener polímeros de baja polidispersidad, debido a que el orden de magnitud en la velocidad de propagación es mayor que la velocidad de iniciación [26]. El peso molecular es directamente proporcional a la conversión del monómero puesto que todos los extremos de la cadena están creciendo esencialmente a la misma velocidad. En general, las condiciones más favorables para que una reacción de ROMP se lleve a cabo con éxito es utilizar la mayor concentración de monómero a la temperatura más baja posible [52].

Los avances en metátesis de olefinas son atribuidos a los grandes esfuerzos que se han realizado a lo largo del tiempo por un gran número de investigadores dedicados al desarrollo de catalizadores tolerantes a los grupos funcionales y bien definidos (well-defined) [27-30].

En un sistema catalítico, los grupos funcionales en el sustrato o disolvente (incluyendo oxígeno y agua) pueden interferir con la actividad catalítica, por ejemplo, uniéndose competitivamente al centro del metal activo y desactivar al catalizador [30]; Por lo que, para mejorar la tolerancia del grupo funcional se debe desarrollar un catalizador que reaccione preferentemente con olefinas. La llegada de los catalizadores de un solo componente permitió definir la relación entre estructura y reactividad con las olefinas en función del centro metálico, esto es de izquierda a derecha y de abajo hacia arriba en la tabla periódica. Se observó que el rutenio reacciona preferentemente con dobles enlaces carbono-carbono sobre la mayoría de las otras especies [36,37]. Debido a esta tendencia, es posible aumentar la tolerancia del grupo funcional de un catalizador de metátesis de olefinas centrándose en un metal de transición posterior, tal como rutenio [57].

La primera evidencia de la participación de compuestos de rutenio en metátesis fue reportada por Natta y colaboradores en 1965, usando $RuCl_3$ para una reacción de ROMP. Este hecho sumado a la propuesta de Chauvin condujeron al desarrollo de los catalizadores diseñados por Grubbs. En 1992, Grubbs reportó el primer catalizador a base de rutenio bien definido que promovía la ROMP de olefinas, $[RuCl_2(PR_3)(=CH-CH=CPh_2)]$ ($R = Ph$ o Cy) demostrando que estos complejos eran eficientes para estas reacciones de polimerización y otras reacciones de metátesis. Tres años más tarde apareció y se comercializó el complejo $(PCy_3)_2Cl_2Ru_5CHC_6H_5$ ($Cy =$ ciclohexilo), llamado “catalizador de Grubbs de primera generación”. Todavía hoy es el más utilizado por su estabilidad al aire y su compatibilidad con una gran variedad de grupos funcionales, a excepción de las aminas y los nitrilos en medio básico.

Hoy en día los catalizadores utilizados para las reacciones de metátesis de olefinas incluyen los basados en Rutenio (desarrollado principalmente por Grubbs), Tungsteno y Molibdeno (desarrollado principalmente por el grupo de Schrock). Los catalizadores que resultan ser más



tolerantes a grupos funcionales polares e impurezas son los catalizadores de Grubbs, lo que ha ampliado la ROMP a un conjunto más diverso de monómeros con alta reactividad química tales como las olefinas bicíclicas de norborneno, norbornadieno y sus derivados [53]. En particular, los polímeros derivados del norborneno con sustituyentes fluorados exhiben excelentes propiedades de transporte de gases que los convierten en materiales con aplicaciones interesantes para la industria del gas y del petróleo [56].

Actualmente el uso de los catalizadores comerciales basados en rutenio conocidos comúnmente como catalizadores de Grubbs de 1^a y 2^a generación (Figura 4) ofrecen ventajas significativas como baja polidispersidad, alta tolerancia funcional y alto rendimiento para la síntesis de polímeros [58].

La primera generación de los catalizadores de Grubbs (G1) e iniciadores de segunda generación (G2) así como el molibdeno de Schrock (S-Mo) (9) y los alquilidenos de tungsteno (S-W) eran de vanguardia hasta 2002. Luego, especies que contienen piridina se descubrieron, así como los iniciadores de tercera generación de Grubbs (G3) son excelentes iniciadores para la ROMP. Desde entonces, la G3 y su análogo de indenilideno M31 constituyen los iniciadores de vanguardia para ROMP de vida controlada (figura 33).

Aquí, hasta ahora, el catalizador más disponible comercialmente es el catalizador de Grubbs de primera generación (G1) porque los catalizadores de segunda generación tienden a dar un extenso de dobles enlaces no deseados e isomerización como reacción secundaria.

Los compuestos de Schrock S-Mo y S-W son altamente activos y proporcionan, en muchos casos, acceso a una polimerización de monómeros típicos controlada. Sin embargo, su tolerancia a grupos funcionales es bastante limitada y pródica y no se toleran sustancias con oxígeno en absoluto; El G1 proporciona una polimerización viva controlada en muchos casos, pero debido a su menor tasa de polimerización y la poca tolerancia a ciertos grupos funcionales algo menor en comparación a las generaciones G2, G3 o M31, el G1 se volvió menos importante. El G2 porta un ligando carbeno N-heterocíclico, por otro lado, es mucho más activo que el G1 pero no permite un control en la polimerización debido a la iniciación claramente inferior a velocidad constante en comparación con la propagación a velocidad constante (k_p) que resulta en una baja eficacia de iniciación. Esta conduce a polímeros con alta masa molecular y amplia distribución de pesos moleculares.

Los iniciadores G3 y M31 combinan las ventajas respectivas en comparación de los G1 y G2 ya que exhiben propagación rápida y una tasa de iniciación aún más rápida ($k_i \gg k_p$). En consecuencia, los G3 y M31 son adecuados para la polimerización controlada de muchos monómeros y además, los copolímeros de bloque se pueden preparar con ambos iniciadores. Además, estos complejos de rutenio son relativamente estables cuando se almacenan a temperatura ambiente bajo el aire, lo que hace su uso muy conveniente; la variante introducida inicialmente de G3 teniendo 3-



bromopiridinas como co-ligandos es menos estable bajo estas condiciones y por lo tanto perdieron importancia durante los últimos años [54].

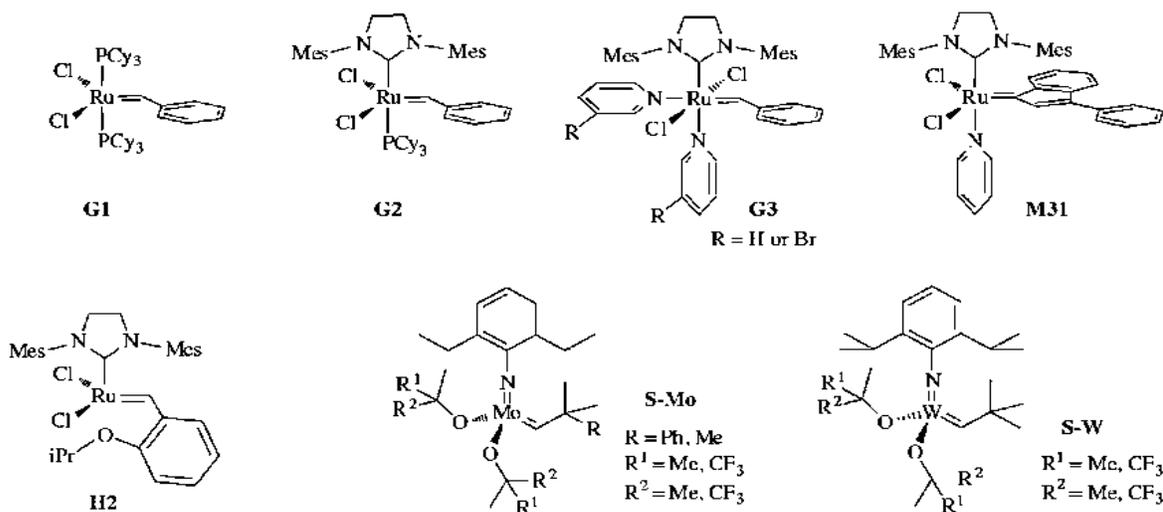


Figura 33. Tipos de catalizadores desarrollados a partir de 1997 para la metátesis olefínica [56].

Los monómeros típicos para ROMP son derivados del norborneno y su alto grado de tensión del anillo (~ 27 kcal / mol para el norborneno) esto permite una rápida polimerización y son fácilmente accesibles a través de la reacción Diels-Alder de ciclopentadieno (o furano para derivados de oxanorborneno) y una olefina. Los catalizadores, [Ru] -I (a), [Ru] -II (b) y [Ru] -III son los más utilizados en la metátesis olefínica con solo algunas excepciones; los Catalizadores de Molibdeno exhiben alta actividad de metátesis de olefinas, pero carecen de tolerancia general a grupos funcionales y sufren de fuerte sensibilidad al aire y la humedad. La compatibilidad funcional del grupo es crucial para la síntesis de moléculas complejas, los catalizadores [Ru] -I, [Ru] -II y [Ru] -III se han utilizado en síntesis en mayor extensión que los de molibdeno; Los catalizadores de primera generación tienden a proporcionar preferencialmente compuestos cinéticos (mayor velocidad de polimerización), mientras que [Ru] -II y [Ru] -III generalmente conducen la reacción hacia Productos termodinámicamente mas estables (figura 34). El catalizador de Grubbs de primera generación es muy eficiente, el de segunda generación es estable contra el oxígeno y humedad; La tolerancia de grupo funcionales de el de segunda generación tiene una apertura a grupos funcionales mas extendida y a un más diverso conjunto de monómeros, las polimerizaciones efectuadas con el catalizador de segunda generación de Grubbs conducen a polímeros casi monodispersos (índice de polidispersidad =1) ofreciendo así la posibilidad de obtener copolímeros de bloque, aunque los análogos de tercera generación son aún más competentes en lo que respecta a ROMP y copolímeros



de bloque debido a sus altas tasas de iniciación [53]. Los Catalizadores de segunda generación, en los carbenos son fuertes bases de Lewis, se comportan como excelentes donantes σ y pobres aceptores π , y los enlaces metal-carbono son menos lábiles que los relacionados enlaces metal-fosfina. Esta disminución de la labilidad de los carbenos, en comparación con los ligandos de fosfina, es una de las razones para mejorar la estabilidad térmica de los complejos organometálicos correspondientes, El rutenio más exitoso y mejor estudiado de los catalizadores llevan imidazol- o imidazolin-2-ilidenos. La desventaja del catalizador de Grubbs de primera generación es su baja estabilidad en presencia de aminas, nitrilos y medios básicos [52].

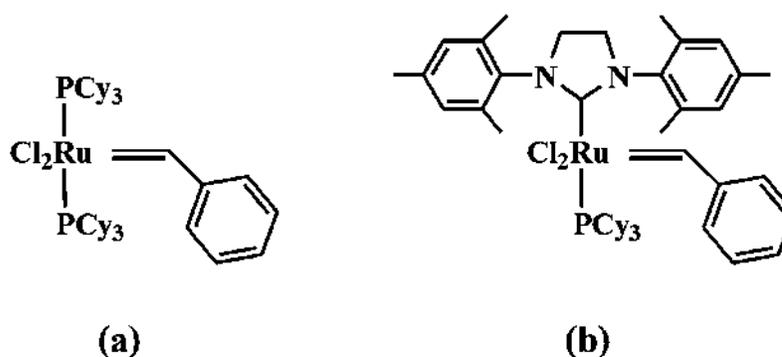


Figura 34. Catalizador de Grubbs de (a) 1° generación y (b) 2° generación. Cy: ciclohexil [55].

Los estudios mecanísticos con este catalizador llevaron a Grubbs a concluir que el mecanismo primero involucró la disociación de una fosfina para generar el reactivo Intermediario de rutenio de 14 electrones para la coordinación de la olefina con el doble enlace de esta, para supuestamente favorecer esta disociación Grubbs introdujo, en lugar de una fosfina, un Ligando bis-amino-carbeno N-heterocíclico (NHC) que es relativamente estable, incluso en la forma libre obtenida por desprotonación del catión imidazolio correspondiente. Por lo tanto, el uso de catalizadores de segunda generación en particular dio como resultado polímeros con PDI=1 y pesos moleculares comparativamente amplios por encima de ciertos valores; aunque este fue el resultado de malas eficiencias de iniciación, que estaban fuertemente relacionadas con la disociación de fosfanos y alquenos de coordinación. En este contexto, los catalizadores de segunda generación de tipo Grubbs muestran valores significativamente reducidos para k_i (velocidad de polimerización) en comparación con los catalizadores de primera generación originales, en términos de estructura polimérica; la ROMP de norbornenos y norbornadienos y el uso de sistemas basados en rutenio generalmente da como resultado la formación de polímeros que contienen predominantemente



unidades de transvinileno [57]. Los metal-carbenos son conocidos como *iniciadores* de la metátesis y no como catalizadores, esto debido a que, nunca se recuperan como reactivo inicial y éstos ayudan a iniciar la cadena de monómeros en la polimerización y de cierta manera también la terminan [55]. El catalizador que inicia la reacción de polimerización para la metátesis de olefinas pertenece a una clase de organometálico conocida como *metalcabeno*, *complejo carbeno* o *complejo alquilideno* [4]. Su estructura se caracteriza por un enlace doble carbono-metal. En la metátesis de olefinas el metal típico es rutenio (Ru), tungsteno (W) o molibdeno (Mo) (figura 35). Uno de los catalizadores que más se utilizan para la metátesis de olefinas son los complejos de rutenio [4]. A pesar de que los catalizadores de rutenio presentan mayor tolerancia a los grupos funcionales que sus contrapartes basadas en molibdeno, sus actividades pueden llegar a ser mucho más bajas. Los catalizadores con base de rutenio presentan actividades que compiten con los sistemas catalíticos basados en molibdeno, superando por mucho la tolerancia a mayores grupos funcionales y son relativamente inertes al oxígeno [58].

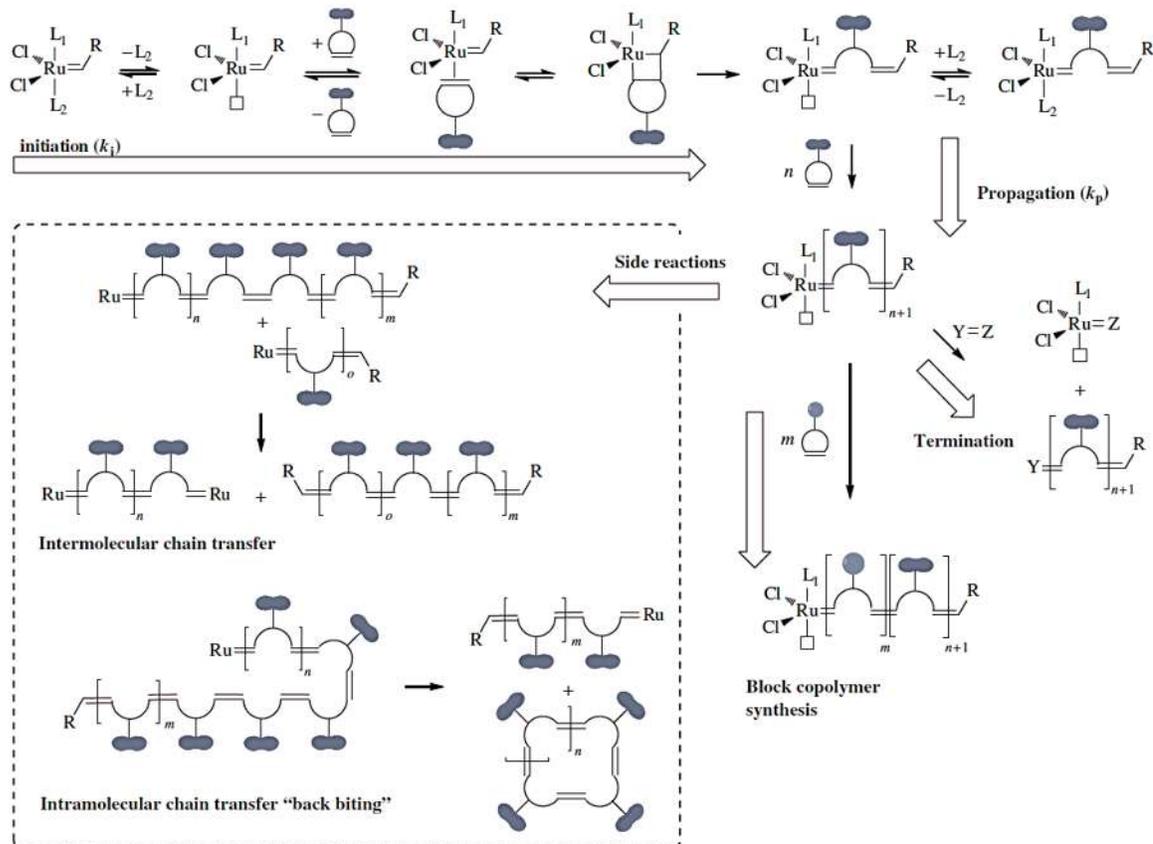


Figura 35. Mecanismo de reacción en la síntesis de polinorbornenos mediante ROMP y sus posibles reacciones laterales [56]



2.11. Método sol-gel.

Existen varios métodos para lograr la mezcla a escala atómica de reactivos, en gas, líquido o incluso en fases sólidas. La mayoría son métodos de baja temperatura, a menudo denominados *chimie douce* o métodos de química suave, aunque puede ser necesaria una cocción final o tratamiento térmico a alta temperatura, especialmente para productos cerámicos. Por consiguiente, se puede lograr una mayor pureza, especialmente si se puede evitar el calentamiento prolongado a alta temperatura, ya que esta es una fuente frecuente de contaminación de los materiales del contenedor y la atmósfera del horno; Por lo general, se obtienen productos con alta homogeneidad química, lo que a menudo conduce a mejores propiedades o mejor comprensión de la dependencia de las propiedades de la estructura, composición y dopantes. También es posible utilizar materias primas líquidas para producir materiales en una variedad de formas, como fibras o recubrimientos.

El objetivo de la química blanda es sintetizar materiales, es una nueva rama de la ciencia de los materiales que difiere de la química convencional de estado sólido y su aplicación a la energía intensa para explorar la inventiva química del mundo vivo. Esta especialidad surgió en la década de 1980 en torno a la etiqueta de "*chimie douce*", que fue publicada por primera vez por el químico francés Jacques Livage en *Le Monde*, 26 de octubre de 1977, el término química suave se emplea como tal a principios del siglo XXI. La polimerización inorgánica, mejor conocida como el "proceso sol-gel", es un método general para preparar óxidos por la 'ruta húmeda' (es decir, en solución o en presencia de solventes) a temperatura ambiente, es más parecido a una química molecular que a la química de materiales controlados termodinámicamente. El proceso sol-gel fue descubierto en 1846 por Ebelmann, se benefició de los desarrollos de polimerización inorgánica [59].

El procesamiento sol-gel forma parte de la ciencia coloidal; La ciencia coloidal se refiere a sistemas en los que uno o más de los componentes tienen al menos una dimensión dentro de los nanómetros (10^{-9} m) al rango de micrómetros (10^{-6} m). Los soles y las emulsiones son, los tipos más importantes de dispersiones coloidales. El término sol se usa para distinguir suspensiones coloidales de suspensiones macroscópicas; Si la fase dispersa es de naturaleza polimérica, la dispersión se llama látex [60]. Aplicaciones típicas de materiales sol-gel incluyen todo tipo de recubrimientos funcionales (resistente a rayaduras, auto-limpiables, antiempañantes, etc.), catalizadores y soportes de catalizadores [6], fibras cerámicas, electrocerámicas, polvos (almacenamiento y conversión de energía), materiales aislantes, biomateriales.

El proceso sol-gel es un proceso químico húmedo que puede describirse como la creación de una red por reacciones de policondensación progresiva de precursores moleculares en un medio líquido. Alternativamente, es un proceso utilizado para formar materiales a través de un sol, seguido de la gelificación del sol y, finalmente, eliminación del disolvente, lo que normalmente resulta en



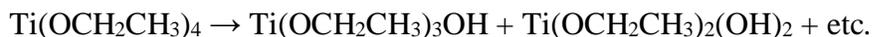
materiales que comprenden características a nanoescala para síntesis de materiales óxidos estables o metaestables (incluyendo amorfos). Con respecto a las definiciones, un sol es una suspensión estable de partículas sólidas coloidales o polímeros en un líquido, en donde las partículas pueden ser amorfas o cristalinas. Por el contrario, un gel consiste en una red sólida continua porosa, tridimensional (3-D) rodeando y apoyando una fase líquida continua (gel húmedo). En coloides o geles particulados, la red está preparada por la aglomeración de partículas en coloides densos, mientras que en geles poliméricos las partículas tienen una subestructura polimérica formada por la agregación de unidades químicas subcoloidales. En general, las partículas de sol se pueden conectar mediante enlaces covalentes, fuerzas de van der Waals o enlaces de hidrógeno; Además, los geles pueden formarse por el enredo de cadenas de polímeros. En la mayoría de sistemas sol-gel utilizados para síntesis de materiales, la gelificación ocurre debido a la formación de enlaces covalentes, y es irreversible [61]. La hidrólisis-condensación de alcóxidos de metales de transición muestran una fuerte reactividad con respecto al agua, lo que resulta en una precipitación rápida de un óxido hidratado. Para estos alcóxidos, la gelificación requiere la modificación preliminar de alcóxidos por químicos complejos, conocidos como ligandos, cuya función es contaminar los grupos hidrolizables y, por lo tanto, ralentizar la cinética de Hidrólisis-condensación. En los precursores modificados, los grupos OR son fácilmente hidrolizados. Estos son los sistemas de óxidos, como Ti, Zr, Nb, Ta, etc. La mayoría de los alcóxidos son comerciales y solubles. Estos elementos forman óxidos que son mucho más iónicos y reactivos que el silicio. Por lo tanto, la hidrólisis y la condensación son mucho más altas, pero esto puede ser fácilmente controlado para obtener sistemas condensados de reología controlada por elección del alcóxido: en el caso del Ti $(OR)_4$, la reactividad con respecto al hidrólisis varía según el grupo alcoxi R, como sigue: la reactividad disminuye en el sentido $R = OEt > OPr > OBu$ (menor). Esto está relacionado con el aumento de la resistencia estérica y el carácter hidrofóbico del complejo. Entonces, la reactividad del isopropóxido también es generalmente mucho más alto que el del n-propóxido, porque el primero es un monómero donde el Ti está en coordinación con 4 átomos altamente insaturados, mientras que el este último es un dímero de coordinación más estable con 5 [62].

Hay dos tipos principales de métodos, materiales y aplicaciones del método sol-gel. Primero, los precursores organometálicos, particularmente los alcóxidos, se usan ampliamente para la síntesis a pequeña escala de materiales conocidos o nuevos, que a menudo contienen varios cationes diferentes. Los reactivos para síntesis de sol-gel a base de alcóxidos son compuestos metálicos orgánicos como el ortosilicato de tetraetilo (TEOS), $Si(OCH_2CH_3)_4$, como fuente de SiO_2 , butóxido de titanio, $Ti(OBu)_4$, como fuente de TiO_2 , y butóxido de aluminio, $Al(OBu)_3$, como fuente de Al_2O_3 . Estos líquidos covalentes son mezclados en las proporciones apropiadas, a menudo con un alcohol para promover la miscibilidad del alcóxido y Agua “ H_2O ” que es un reactivo clave ya que hidroliza los alcóxidos, generalmente en presencia de ácidos o bases como un catalizador para acelerar la reacción [63] [62]



La hidrólisis ocurre en dos pasos:

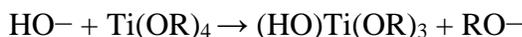
- (i) reemplazo de grupos –OR por grupos –OH.



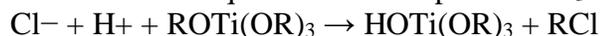
- (ii) polimerización vía policondensación con eliminación de moléculas de H₂O.



La hidrólisis puede ser catalizada con una sustitución nucleofílica de OH⁻:



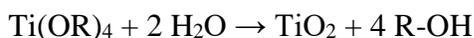
O catalizada mediante un ácido con un ataque electrofílico por H⁺ ó H₃O⁺:



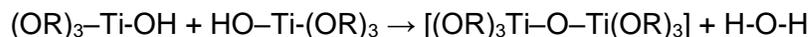
En presencia de agua también ocurre las reacciones de hidrólisis y condensación como sigue:



Dependiendo de la cantidad de agua y de catalizador presente, la hidrólisis puede llevar a la creación de dióxido de titanio:



A menudo la hidrólisis requiere una gran cantidad de agua y/o un catalizador como ácido acético o ácido clorhídrico. Compuestos intermediarios en la reacción, tales como [(OR)₂-Ti-(OH)₂] ó [(OR)₃-Ti-(OH)] pueden surgir como productos de reacciones hidrolíticas parciales. De dos monómeros parcialmente hidrolizados unidos por un titanio, pueden resultar intermediarios al principio de la reacción e iniciar las reacciones de condensación y formación de puentes oxo entre los cationes metálicos:



ó





La formación de un óxido metálico implica conectar los centros metálicos con ligandos coordinantes como lo son los complejos oxo (M-O-M) o hidroxilo (M-OH-M), para luego generar polímeros de la forma metal-oxígeno o metal-hidróxido en solución. Por definición, la condensación libera pequeñas moléculas, como agua, alcoholes o ciertos ácidos simples. Este tipo de reacción puede continuar creando moléculas de titanio más y más grandes por el proceso de polimerización. En consecuencia, un polímero es una gran molécula (o macromolécula) formada a partir de cientos o miles de unidades más pequeñas llamadas monómeros. El número de enlaces que un monómero es capaz de formar es llamado funcionalidad. La polimerización del alcóxido de titanio, por ejemplo, puede llevar a una compleja ramificación del polímero, esto ya que un monómero completamente hidrolizado, (Ti(OH)₄, por ejemplo) es tetrafuncional (puede crear enlaces en cuatro direcciones distintas). Alternativamente, bajo ciertas condiciones (por ejemplo, baja concentración de agua) 4 o menos de los ligandos (grupos OR u OH) podrán condensar, por lo tanto, ocurrirá menor derivación. Los mecanismos de hidrólisis, condensación y los factores que influyen en la formación de estructuras lineales o ramificadas son los puntos más críticos del estudio del proceso de gelación. Esta reacción ocurre en medios tanto básicos como ácidos [64].

La etapa final de síntesis es calentar o calcinar tratamiento térmico, que es normalmente requerido para crear mayor policondensación, mejorar características mecánicas y estabilidad estructural. Así como la evaporación de materia orgánica y con esto también lograremos sinterización, densificación y por lo tanto aumento de tamaño del grano o simplemente cristalización y un acomodo atómico ordenado.

La química del sol-gel acuoso es bastante compleja, por un lado debido a la alta reactividad de los precursores de óxido metálico hacia el agua y el doble papel del agua como ligando así como solvente y, por otro lado, debido a la gran cantidad de parámetros de reacción que tienen que ser estrictamente controlados (tasa de hidrólisis y condensación de los precursores metálicos, pH, temperatura, método de mezcla, velocidad de oxidación, naturaleza y concentración de aniones.) para proporcionar una buena reproducibilidad del protocolo de síntesis. Otro problema fundamental de la química del sol-gel acuoso es que los precipitados como sintetizados son generalmente amorfos. El paso de tratamiento térmico requerido para inducir el proceso de cristalización evita cualquier control sutil sobre el tamaño y la forma del cristal [60].

Procesos sol-gel no acuosos (o no hidrolíticos) en disolventes orgánicos, generalmente bajo exclusión del agua, Por otro lado, la reactividad moderada del enlace oxígeno-carbono en general da como resultado velocidades de reacción más lentas. En conjunto, estos parámetros conducen a la situación, donde las rutas de síntesis no acuosas generalmente producen nanopartículas de óxidos metálicos con morfologías cristalinas uniformes pero complejas, tamaños de cristalitas en el rango de solo unos pocos nanómetros, y buena dispersabilidad en disolventes orgánicos [19].



Los alcóxidos metálicos son los precursores más ampliamente usados, porque reaccionan fácilmente con agua. En sistemas acuosos, los alcóxidos metálicos son los precursores más utilizados, y su transformación química en la red oxídica implica reacciones de hidrólisis y condensación. En los procesos acuosos de sol-gel, el oxígeno pasa a la formación del compuesto oxídico o enlaces oxo es suministrada por las moléculas de agua. En sistemas no acuosos, donde intrínsecamente no hay agua presente, el oxígeno para la formación de nanopartículas es proporcionado por el solvente (éteres, alcoholes, cetonas o aldehídos) o por el constituyente orgánico del precursor (alcóxidos o acetilacetatos), para la formación del enlace metal-oxígeno-metal como estructura básica (figura 36) [65].

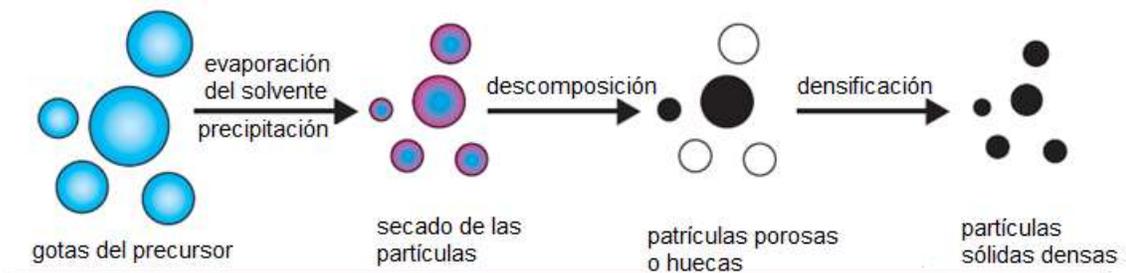


Figura 36. formación de partículas mediante sol-gel a partir del coloide precursor [16].

En general, el proceso sol-gel consta de los siguientes pasos: i) Preparación de una solución homogénea ya sea por disolución de precursores metálicos u orgánicos (alcóxidos) en un solvente orgánico que es miscible en agua (ruta orgánica), o por disolución de sales inorgánicas en agua (ruta inorgánica); ii) conversión de una solución en un sol o coloide por tratamiento con un reactivo adecuado (generalmente agua con o sin ácido / base); iii) envejecimiento; iv) conformación; y v) tratamiento térmico /sinterización (figura 37). El primer paso en una reacción sol-gel es la formación de un polímero inorgánico por reacciones de hidrólisis y condensación, es decir, la transformación del precursor molecular en un sólido altamente reticulado, la hidrólisis conduce a un sol, una dispersión de partículas coloidales en un líquido, y además la condensación da como resultado un gel inorgánico interconectado, rígido y de red porosa que encierra una fase líquida continua. Esta transformación se llama transición sol-gel. Hay dos posibilidades para secar los geles. Tras la eliminación del líquido de los poros en condiciones hipercríticas en una autoclave o liofilizador, la red no colapsa y se producen aerogeles. Cuando el gel se seca en condiciones ambientales, se produce la contracción de los poros, produciendo un xerogel (figura 38). Una de las características atractivas del proceso sol-gel es la posibilidad de dar forma al material en cualquier forma deseada, como monolitos, películas, fibras y polvos, y posteriormente para convertirlo en un material cerámico por tratamiento térmico [66].

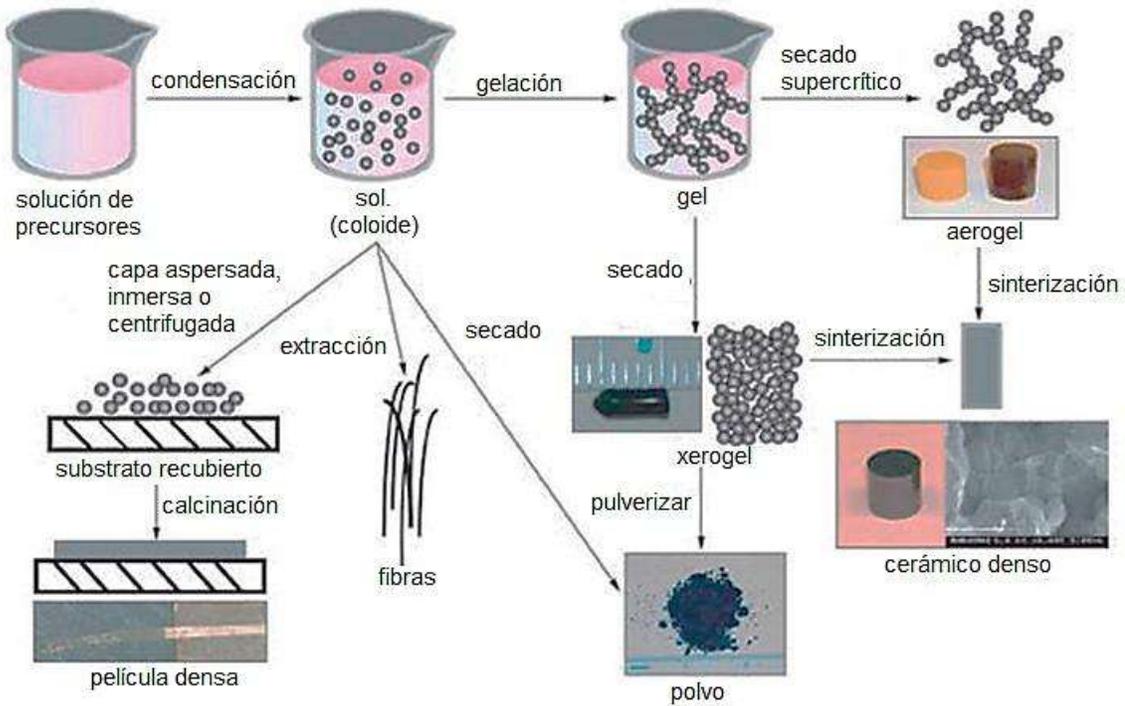


Figura 37. resumen de las rutas típicas de la síntesis sol-gel para nanomateriales cerámicos y monolitos [60].

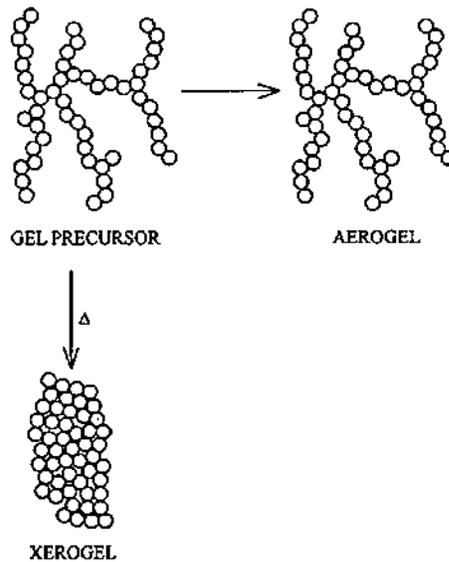


Figura 38. comparación de una forma tridimensional de un aerogel y un xerogel, el cual el aerogel conserva la estructura del gel inicial en el secado [66]

Los procesos sol-gel se pueden clasificar en dos diferentes rutas dependiendo de la naturaleza de los precursores: a) el precursor es una solución acuosa de una sal inorgánica b) un compuesto



orgánico metálico; La ruta inorgánica implica la formación de especies condensadas a partir de soluciones acuosas de sales inorgánicas ajustando el pH, aumentando la temperatura o cambiando el estado de oxidación. el uso de alcóxidos metálicos como precursores en donde a menudo son solubles en solventes orgánicos y proporcionan alta homogeneidad química, y se pueden convertir fácilmente al óxido correspondiente [59]. El principal problema de los métodos sol-gel basados en la hidrólisis y la condensación de precursores moleculares es el control sobre las velocidades de reacción, estas reacciones son demasiado rápidas, lo que resulta en una pérdida del control morfológico y también estructural sobre el óxido final. Además, las diferentes reactividades de los alcóxidos metálicos hacen difícil de controlar la composición y la homogeneidad del complejo. Una estrategia alternativa implica la lenta liberación de agua por procesos químicos o físicos, permitiendo un control sobre la concentración local de agua y, por lo tanto, sobre la hidrólisis de los precursores.

2.12. Síntesis crioquímica

Se han utilizado varios tipos de procesamiento a bajas temperaturas en la ciencia y Tecnología de materiales. Entre estos, se cree que el método crioquímico es el primero del trabajo de Landsberg y Campbell que se ocuparon de la síntesis de Polvos nanocristalinos de aleaciones W y W-Re. Esta nueva técnica de síntesis atrajo la atención de varios grupos que utilizaron este nuevo método para el procesamiento químico de cerámicas y la producción de diversos materiales electrocerámicos. La mayor parte del trabajo durante este período estuvo relacionado con varios tipos de polvos de óxidos simples y complejos; los primeros experimentos en síntesis crioquímica, realizados por el grupo de Tretyakov en la Universidad Estatal de Moscú (MSU) a fines de la década de 1960 estaban dirigidos a la síntesis crioquímica de ferritas y con esto apareció un enfoque crioquímico para estudiar la interacción química espontánea de una sustancia a alta temperatura con un gas o líquido a la temperatura de nitrógeno líquido ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) o inferior [67]. El mayor uso de temperaturas subcero (4–100 K) ha llevado a un mayor desarrollo de nuevos materiales para su uso en nanoquímica y nanotecnología. Dichos materiales contribuyen al desarrollo de nuevos tipos de dispositivos electrónicos de tamaño pequeño, materiales ópticos con propiedades mejoradas y cerámicas de grano fino.

La primera etapa del proceso es la preparación del componente único o multicomponente, es decir, una solución que contenga los componentes del material objetivo en una relación estequiométrica. En la mayoría de los casos, se usan soluciones acuosas, aunque es posible usar otros solventes con presiones de equilibrio razonables sobre el estado sólido a bajas temperaturas, por ejemplo, terbutanol, ácido acético, benceno, tolueno, etc.



La solución preparada se somete a congelación, la congelación de soluciones acuosas en síntesis crioquímica se realiza mediante enfriamiento rápido. Este proceso generalmente se realiza pulverizando o atomizando la solución en nitrógeno líquido a través de una boquilla neumática o nebulizador ultrasónico bajo agitación mecánica intensa. El producto de congelación consiste en aglomerados suaves y gránulos esféricos de 0.5 micras a 0.5 mm de tamaño, y se separan del agente de enfriamiento por decantación seguido de la evaporación del resto del refrigerante o solvente usado. La fácil evaporación del nitrógeno líquido reduce la velocidad de enfriamiento de las gotas de congelación [68]. Una segunda etapa sería la evaporación del solvente mediante sublimación en una cámara de vacío (liofilización). Una ventaja considerable de este proceso sobre otros procesos es la disponibilidad de una amplia gama de máquinas de liofilización producidas industrialmente, de ahí este proceso es especialmente adecuado para laboratorios pequeños (figura 39).

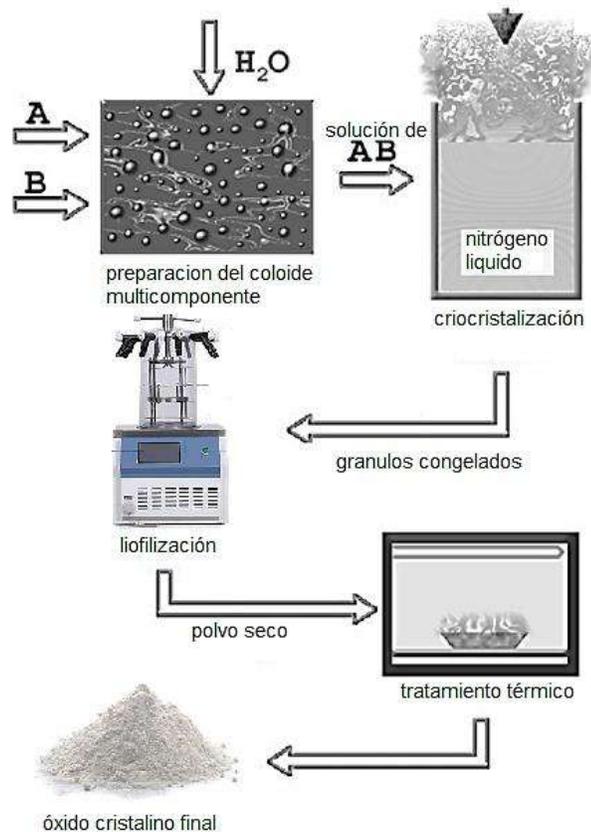


Figura 39. esquema de un proceso de síntesis crioquímica convencional [67]

Las soluciones se liofilizan en bandejas utilizando estantes con temperaturas controladas y una presión de trabajo de 5×10^{-2} mbar o menos. El principal inconveniente del proceso de liofilización es su larga duración que dependiendo de la cantidad, tipo de producto y la geometría del liofilizador, el proceso lleva de varias horas a varios días (en la mayoría de los casos); la



liofilización no es la etapa final del proceso de síntesis, ya que el producto necesita más procesamiento para convertirse en el óxido final o polvo, Esto para una posterior descomposición térmica y procesamiento de polvo [67]. Las características esenciales de los productos de liofilización multicomponentes son su alta homogeneidad química y la baja densidad aparente de los polvos. La congelación rápida asegura la preservación de la máxima homogeneidad química lograda en la solución inicial del sistema multicomponente en los productos de criocristalización [69].

Estos productos congelados se caracterizan también por micromorfologías específicas que son bastante útiles para una serie de aplicaciones y son considerablemente diferentes de las obtenidos por otros métodos empleados de síntesis; la micromorfología de los productos de criocristalización demuestran una importante dependencia de las condiciones de procesamiento (velocidad de enfriamiento, gradientes de temperatura) y parámetros de la solución de partida (concentración, pH). La cristalización de hielo durante el enfriamiento, conduce a la formación y crecimiento de hielo, mientras que las células de estos cristales a menudo están aislados, aunque en muchos casos, las partículas de hielo también forman estructuras bidimensionales o tridimensionales o incluso una segunda red continua presente en el material particulado que al liofilizarse forman una red porosa en el material particulado y el tamaño de cristalita de las fases individuales es pequeño y la homogeneidad química media del sistema sigue siendo bastante alta [70]. Las estructuras formadas durante la congelación de geles son bastante útiles como precursores para la producción de cerámicas porosas. Uno de los mas serios problemas con estos materiales es que conducen a una pobre resistencia mecánica debido a la continuidad del marco poroso debido a la expansión del hielo durante la cristalización, que a menudo causa grietas y fisuras que no se pueden eliminar durante el procesamiento térmico posterior; El problema puede resolverse mediante modificación del proceso de solidificación utilizando crioprotectores [71].

2.13. Spray freeze-dryer

El spray freeze-dryer o secado por asperción mediante congelación (SFD) es una técnica de liofilización no convencional. que produce productos en polvo únicos. La liofilización es un proceso de secado, en el cual el solvente y / o el medio de suspensión se cristaliza a bajas temperaturas y luego se sublima del sólido en fase vapor. Esto se usa con bastante frecuencia para la producción de proteínas o productos farmacéuticos, polvos, soluciones coloidales en donde estas básicamente se rocían una solución en nitrógeno líquido usando una boquilla. La boquilla puede estar sobre la superficie del nitrógeno a una cierta altura o por debajo. En el último caso, la boquilla generalmente está presurizada para evitar el bloqueo de la boquilla por los sólidos. Las gotas



rociadas se congelan rápidamente, las partículas congeladas generalmente están en el rango de micras y el tamaño también depende del diámetro de la boquilla [68].

La técnica principal de eliminación de solventes de los productos congelados es la liofilización basada en la transformación directa de hielo sólido en vapor, evitando líquidos y bajo una presión reducida, se puede evaporar un solvente directamente en la fase gaseosa por sublimación, este proceso se llama liofilización y se puede aplicar con éxito a geles húmedos, lodos o pastas para evitar el menisco en fase líquida que produce estrés y se obtienen materiales libres de grietas con alta porosidad en donde el proceso de liofilización se realiza en condiciones que puede comprender temperaturas muy bajas dependiendo del solvente involucrado. El agua (T_m : $0\text{ }^\circ\text{C}$) se usa comúnmente, pero también se usan solventes orgánicos como acetona (T_m : $-95\text{ }^\circ\text{C}$), metanol (T_m : $-97\text{ }^\circ\text{C}$) o etanol (T_m : $-114\text{ }^\circ\text{C}$). Para este último, se requieren temperaturas muy bajas, lo que requiere fuentes de frío extremo como nitrógeno líquido o enfriadores de baja temperatura. Los principales inconvenientes de este proceso es el alto tiempo y el consumo de energía para alcanzar o completar el ciclo de liofilización requerido [72].

El proceso de congelación generalmente se aplica a soluciones o suspensiones acuosas, al congelar soluciones o suspensiones acuosas (generalmente en viales pequeños), la mayoría del agua de la muestra es (agua libre o molecular) se congela y estos cristales de hielo congelados se subliman en el proceso de secado primario, es decir, un cambio del estado sólido al estado de vapor para eliminar los cristales de hielo; En el paso de secado secundario, el agua ligada necesita difundirse y transportarse fuera de la matriz porosa; el agua líquida puede generar una fuerza superficial significativa que une pequeñas partículas (por lo tanto, produce agregación de partículas) o el colapso de la estructura porosa (figura 40). Por esta razón, congelación mediante atomización ha sido usado frecuentemente en ciencia de materiales para preparar materiales con porosidad interconectada y áreas superficiales altas; Se reconoce que la liofilización es un proceso que consume mucho tiempo y consume mucha energía, la congelación suele durar unas horas o unos instantes, mientras que el proceso de secado requiere días con el secado primario que toma mucho más tiempo que el secado secundario (figura 41) [72].

Los métodos de granulación se pueden dividir en técnicas de agitación, presión o pulverización [73].

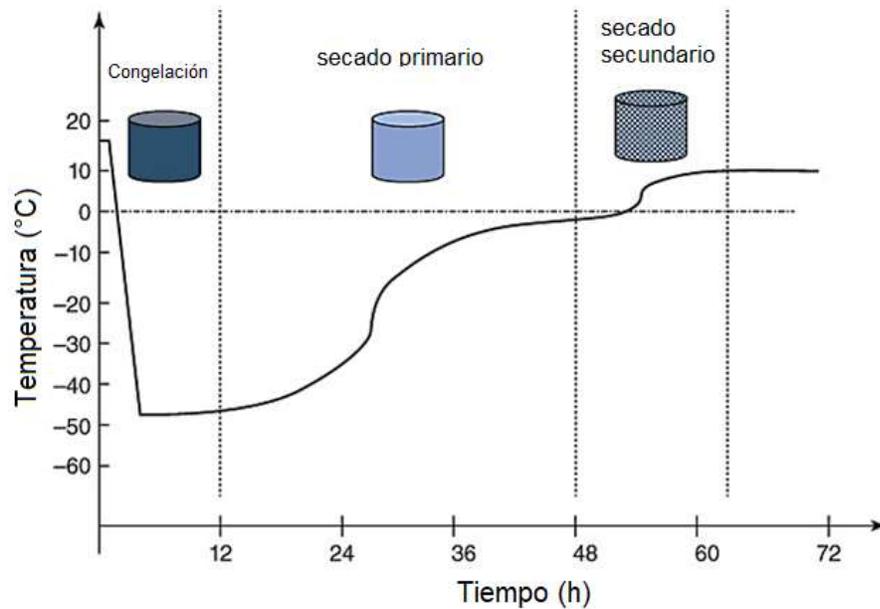


Figura 40. Representación esquemática de un proceso de liofilización. las escalas de temperatura y tiempo son aproximadas y son solo para indicación [67].

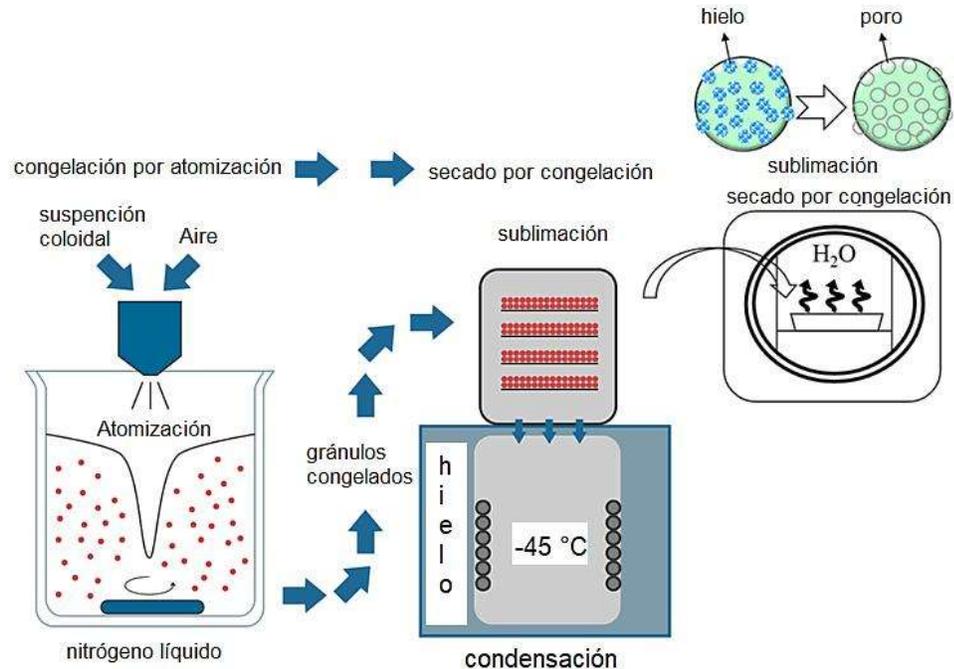


Figura 41. pasos típicos en un proceso de spray-freeze-dryer en el cual la eliminación de solvente se realiza por sublimación para crear un material poroso [71].



La etapa de secado primario consiste en eliminar los cristales de hielo por sublimación durante el secado primario, la cámara está bajo vacío y la presión se usa como presión del vapor de agua. En la cámara, la temperatura de la muestra es inferior a la temperatura del estante. La fuerza impulsora para el secado primario es la diferencia entre la presión de vapor de agua de la muestra y presión parcial en la cámara. Por lo tanto, para acelerar el proceso de secado primario se debe mantener un alto nivel de vacío en la cámara; Un vacío muy alto no solo es difícil de mantener, sino que también puede dificultar el proceso de secado; Al final del secado primario, todos los cristales de hielo se han eliminado por sublimación [74].

Secado secundario en liofilización

El secado secundario consiste en eliminar el agua no congelada por desorción de la fase concentrada de soluto. El agua se transporta desde el sitio de desorción a través de la porosidad interconectada en la matriz seca y luego se vaporiza y se elimina al vacío. Al comienzo del secado secundario, todavía hay una cantidad relativamente grande de agua residual (5–20% en sólido seco) presente. Al final del secado secundario, el contenido de humedad residual suele ser inferior a 1%, lo que garantiza una buena estabilidad y una larga capacidad de almacenamiento [75]. Las estructuras de los poros en la cerámica con plantilla de hielo se pueden clasificar en poros homogéneos o poros heterogéneos. Los poros homogéneos generalmente se crean por congelación lenta en una cámara fría o sumergiéndolo en un líquido frío (como nitrógeno líquido), con la característica de poros celulares altamente interconectados. Los poros heterogéneos pueden dividirse en poros alineados o poros graduados. Aplicar un gradiente de temperatura en una muestra líquida es fundamental para la producción de poros alineados o poros graduados, conocidos como congelación direccional. Esto es a menudo realizado sumergiendo la muestra líquida en un recipiente adecuado en nitrógeno líquido a temperatura controlada [76].

El contenido de sólidos está relacionado principalmente con la porosidad en la cerámica, la porosidad es inversamente proporcional al contenido sólido en la suspensión en el rango de concentración de 5–60% en volumen. En general, cuanto mayor sea concentración de partículas cerámicas, menor es la porosidad en la cerámica porosa fabricada; los poros se vuelven menos interconectados también; Sin embargo, cuando el contenido de cerámica o sólidos es demasiado alto (> 80% en peso), la estructura de poros deseada y la interconectividad de poros puede perderse. Por el contrario, para las cerámicas preparadas a partir de lodos de bajo contenido en sólidos, la contracción de los poros y el engrosamiento de las paredes de los poros fueron heterogéneos, y condujo a poros alargados. Las partículas cerámicas deben ser relativamente pequeñas para que una partícula estable pueda formar una suspensión para la preparación de materiales cerámicos homogéneos. Debido a que las partículas grandes pueden sedimentarse rápidamente en la lechada así como las fuerzas de unión de partículas causan aglomeración. En la atomización de la boquilla de presión en el spray freeze drying, la suspensión es forzada a pasar a alta presión a través de un



orificio de una boquilla de diámetro determinado, donde se desintegra en gotitas [77]. Los atomizadores de boquilla de presión forman partículas de 150–500 nm, Un secado rápido y una alta movilidad de partículas favorece la formación de una capa rígida de partículas en la superficie, antes de que las partículas en el interior de la gota entren en contacto con otras. En este caso, la velocidad de secado disminuye a medida que baja la permeabilidad de la carcasa lo que dificulta el flujo de líquido a la superficie. En última instancia, la estructura de la carcasa conduce a la formación de gránulos huecos que a menudo exhiben cráteres o los llamados "orificios de soplado" formado por un colapso interno de la coraza. Tal colapso puede explicarse por la formación de un vacío parcial por el movimiento inducido por capilaridad de partículas del interior a la superficie de la carcasa. Preferiblemente, los gránulos huecos deben evitarse en el prensado cerámico ya que perturban la homogeneidad del empaque y son claramente una fuente de defectos de prensado. Como el gránulo ideal debe ser una esfera sólida uniforme, se debe evitar un secado demasiado rápido ya que esto provoca la formación de una superficie rígida, antes de que la gota alcance su forma esférica estable después de la atomización, ya que finalmente dará como resultado un gránulo hueco. Los gránulos huecos se favorecen mediante el uso de lodos altamente desfloculados y baja carga de sólidos en la suspensión [78]. Una alta carga de sólidos y un cierto grado de floculación evitan la formación de corazas y conducen a la producción de gránulos sólidos. La cantidad de dispersante utilizada debe ser limitado y muy poco, ya que cualquier sobreestabilización que mejore la movilidad de las partículas dará como resultado la formación de una carcasa ya que se requieren bajas viscosidades durante el bombeo y atomización de las lechadas para evitar un estrés en las partículas, este estrés aumenta con la carga en sólidos; Las partículas primarias se rocían desde suspensiones con cargas de sólidos bajas [19].

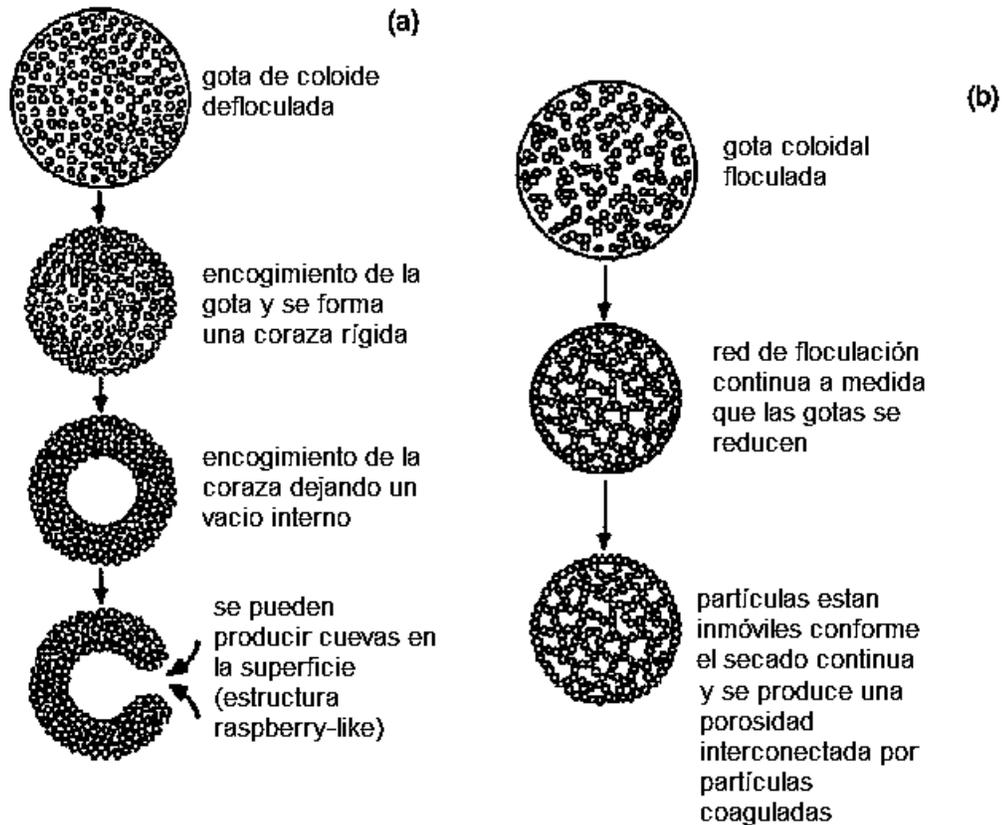


Figura 42. (a) Modelo de formación de gránulos para una suspensión desfloculada; (b) Modelo de formación de gránulos para una lechada floculada [16].

2.14. Materiales mesoporosos

Los materiales porosos se utilizan en una amplia gama de aplicaciones y se han utilizado intensamente en el ámbito de la investigación. Según la definición de IUPAC, los poros se pueden clasificar como macroporos (> 50 nm), mesoporos (2–50 nm) y microporos (< 2 nm). El Templar o el método de plantillas es probablemente el enfoque más común utilizado para la preparación de materiales porosos. Las plantillas utilizadas pueden ser plantillas duras o suaves (por ejemplo, coloides, partículas) o plantillas blandas (por ejemplo, ensamblaje de tensioactivos, polímeros, latex, emulsiones). Según la IUPAC, un material mesoporoso puede ser desordenado u ordenado en una mesoestructura (figura 43) [79].

Una amplia variedad de sólidos mesoporosos que tienen una estructura porosa ordenada con tamaños de poro generalmente de 2 a 20 nm y áreas específicas altas ($1000\text{--}1500$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y se han preparado: óxidos metálicos, metales y sulfuros metálicos. Los más estudiados son los silicatos



mesoporosos, preparados por el proceso sol-gel en presencia de tensioactivos orgánicos como agentes estructurantes a través de procesos de autoensamblaje.

Los silicatos mesoporosos ordenados presentan una porosidad abierta como las zeolitas; Sin embargo, también presentan diferencias importantes en comparación con las zeolitas. Las zeolitas son silicatos cristalinos o aluminosilicatos con diámetros de poro de menos de 2 nm. Por otro lado, los silicatos mesoporosos tienen un orden poroso, con tamaños de poro uniformes que varían de 2 a 10 nm [80].

En la figura 43 se muestra los tipos de porosidad generales presentes en materiales porosos.

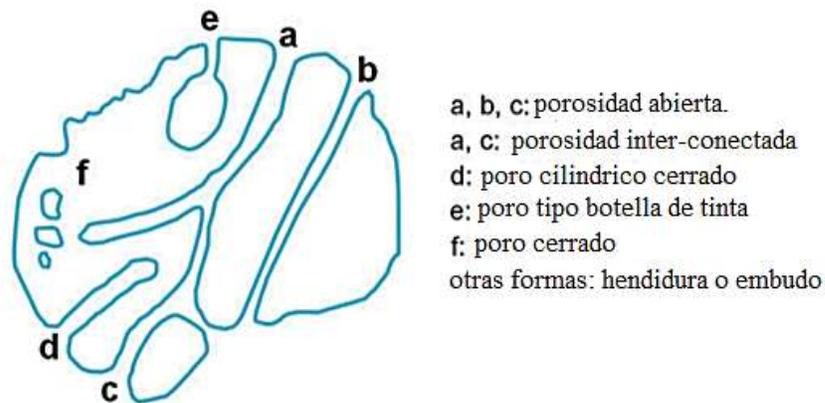


Figura 43. Representación de los tipos de poros presentes en materiales porosos [80].

2.15. Método de plantillas suaves (soft-templating method).

La síntesis de estos materiales ordenados implica un agente estructurante, que es un tensioactivo o surfactante (catiónico, aniónico o no iónico, zwitterionico o gemini). Las moléculas tensioactivas forman agregados cuyas interacciones con los precursores de silicato por ejemplo, dirigen la condensación hacia un sólido ordenado que contiene el tensioactivo. Eliminación del tensioactivo por extracción o calcinación conduce al material mesoporoso. El surfactante juega el papel de la plantilla en la construcción de la estructura porosa del sólido; La porosidad es controlada por la estructura del ensamblaje supramolecular del tensioactivo. Una amplia variedad de tensioactivos existen y exhiben una gran diversidad de conjuntos supramoleculares [64].

Los tensioactivos o surfactantes son compuestos anfifílicos, que consiste en una cabeza "polar" o liofílica (grupo iónico-aniónico catiónico o polar) y una parte o liofóbica (hidrófoba) o alifática (figura 44). La parte hidrofóbica es típicamente una cadena hidrocarbonada de longitud variable;



también puede ser un fluorocarbono o una cadena de dimetilsiloxano. Los tensioactivos se adsorben en interfaces líquido-aire y aceite-agua y disminuir las tensiones superficiales e interfaciales y las correspondientes fuerzas de adhesión. Los tensioactivos son moléculas anfifílicas. La palabra tiene un origen griego con amphi que significa "ambos" y phil que significa "me gusta"; es decir, los surfactantes son moléculas que les gustan un ambiente polar y no polar. Esto se debe a su estructura. Todos los surfactantes tienen al menos un grupo polar que quiere estar en agua y al menos una cola hidrofóbica que prefiere estar en un ambiente apolar; por lo tanto, la tendencia a ir a las interfaces. Los tensioactivos se pueden clasificar de acuerdo con la naturaleza de la "cabeza", es decir, su grupo hidrofílico (aniónico, no iónico, catiónico). El proceso de agregación de los surfactantes se llama "micelización" y los agregados se conocen como "micelas" que es la agrupación de micelas en diferentes formas también llamados cristales líquidos liotrópicos. Las micelas comienzan a formarse de manera distinta y con frecuencia, a partir de una concentración muy baja conocida como "concentración micelar crítica" o "CMC", que es la concentración de surfactante en la cual las moléculas de surfactante se agrupan en agregados supramoleculares y se da al superar esta concentración crítica [81].

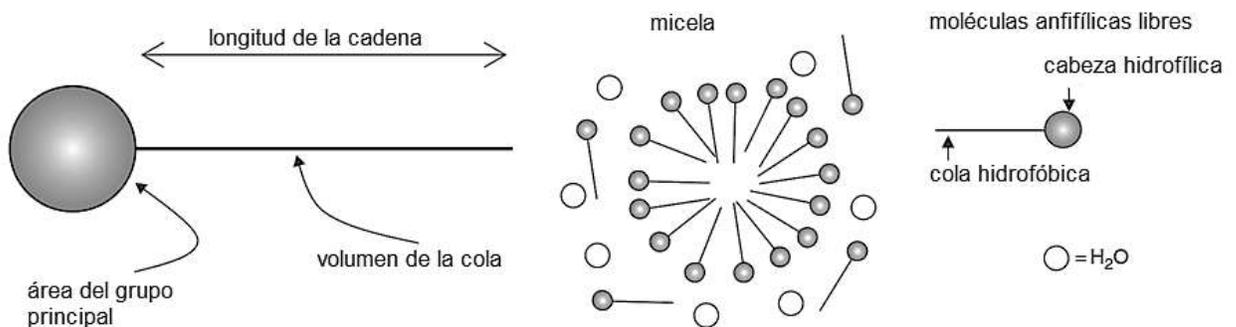


Figura 44. formación y agregación de una micela a partir de una molécula anfifílica y sus partes correspondientes.

Las moléculas hidrofílicas están compuestas de iones (como sulfonato, sulfato, carboxilato, fosfato y amonio cuaternario), grupos polares (como aminas primarias, óxidos, sulfóxidos y óxido de fosfina) y grupos no polares con átomos electronegativos (como el átomo de oxígeno en éteres, aldehídos, amidas, ésteres y cetonas y átomos de nitrógeno en amidas, nitroalcanos y aminas). Estas moléculas se asocian con el enlace de hidrógeno en la red en agua y dependiendo de los grupos hidrofílicos, los tensioactivos se clasifican en aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfótero y tensioactivos gemini y zwitteriónicos; los tensioactivos aniónicos se disocian en agua en un ion



cargado negativamente y un ion cargado positivamente y la cabeza hidrofílica está cargada negativamente (anión), son los tensioactivos más comunes y económicos.

Los tensioactivos catiónicos también se disocian en agua en un ion cargado negativamente y un ion cargado positivamente y la cabeza hidrofílica está cargada positivamente (catión). Debido a la carga positiva del grupo principal o cabeza, los tensioactivos catiónicos se adsorben fuertemente en Superficies cargadas negativamente como telas, cabello y membranas celulares de bacterias. Por otro lado los Tensioactivos no iónicos, no se disocian en agua y la cabeza hidrofílica tiene una carga neutra, los tensioactivos no iónicos se usan comúnmente en la formulación de emulsionantes, dispersantes y Dependiendo del pH, la cabeza hidrofílica de los tensioactivos anfóteros en el agua pueden tener una carga positiva, negativa o positiva y negativa a la vez; Por definición, los tensioactivos no iónicos son tensioactivos que no contienen grupos funcionales disociables (ionizables) y, por lo tanto, no se disocian en el agua en iones. Como todo tensioactivo, se compone de una parte no-polar y una parte polar. Como una parte no polar es principalmente una cadena alifática (de entre C12-C18), aunque hay tensioactivos no iónicos no alifáticos. Los grupos polares suelen ser un grupo alcohol o éter (figura 45) [82] [83]. Los tensioactivos no iónicos tienen grupos hidrófilos que contienen oxígeno unidos covalentemente, que están unidos a estructuras parentales hidrófobas.

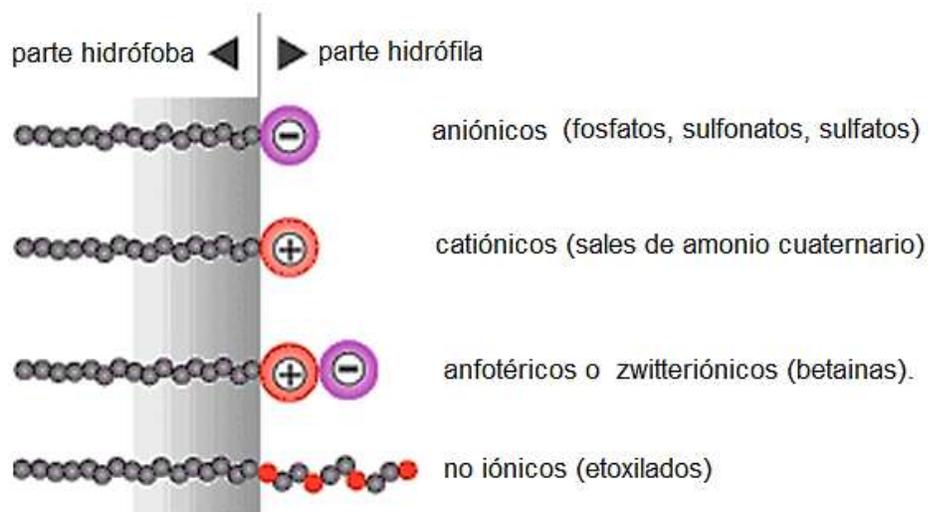


Figura 45. tipos de moléculas (clasificación) anfifílicas o surfactantes [83].

Con el aumento de la concentración de tensioactivo, el tamaño o la concentración de las micelas aumenta; es importante notar que estas micelas no son estructuras estáticas. Más bien, muestran un intercambio continuo de moléculas tensioactivas con los monómeros en la solución y, del mismo



modo, las micelas completas pueden desintegrarse y volver a formarse; A concentraciones de tensioactivo más altas, un empaquetamiento de los agregados micelares induce la formación de fases cristalinas líquidas liotrópicas, a veces también llamadas mesofases. El empaquetamiento adecuado de micelas esféricas en una red cúbica conduce a fases cúbicas, las micelas en forma de varilla forman fases hexagonales en las que el eje largo de las varillas está empaquetado en un arreglo hexagonal. Las bicapas forman fases lamelares. A altas concentraciones, las fases inversas pueden formarse; Por lo tanto, la secuencia de fases con una concentración creciente de surfactante es usualmente es : micelar isotrópico (L1), hexagonal (H1), laminar (L α), cúbico y fases inversas. La transición de una fase a otra ocurre debido a un cambio en la concentración pero, por supuesto, la temperatura también puede causar transiciones de fase [84].

Los cristales líquidos liotrópicos (LLC o CLL) se forman cuando algunas sustancias, particularmente de estructura anfifílica, se dispersan en un líquido a una determinada concentración (5, 10, 15 o 20% p/p) y cierto intervalo de temperatura (20 y 80 °C), así como en condiciones energéticas favorables (agitación mecánica, ultrasonificación, entre otras). El nombre deriva del latín *lyo*, que significa desleír o disolver. Es así que en los llc no son las moléculas en sí mismas, sino sus hidratos o solvatos. Por otro lado, con los cll, sucede igual como con los termotrópicos (CLT), una variación en la temperatura también puede causar una transición de fase entre diferentes mesofases, Los sistemas cll más comunes están constituidos por dispersiones de tensioactivos en agua. De lo anterior se deduce que una característica importante de los cll es el autoensamblaje de las moléculas anfifílicas como estructuras micelares supramoleculares, las cuales son las unidades básicas de las mesofases [85].

Las moléculas de cristal líquido liotrópicas pertenecen a una clase de sustancias llamadas compuestos anfifílicos. Estos compuestos se caracterizan por una especie de personalidad dividida – un extremo de la molécula es polar y se siente atraído por el agua mientras que el otro extremo no es polar y se siente atraído por hidrocarburos, o lipofílicos. En una solución, las moléculas se sitúan de tal forma que ni el extremo polar se disuelva en un solvente polar ni el otro extremo no polar se disuelva en un solvente no polar. El extremo opuesto se mantiene aislado del solvente opuesto. A medida que aumenta la concentración de las moléculas en la solución, toman diferentes ordenamientos o fases. Así mismo estas fases liotrópicas se pueden agregar en diferentes estructuras cristalinas periódicas en fase líquida como se muestra en la figura 46 [86].

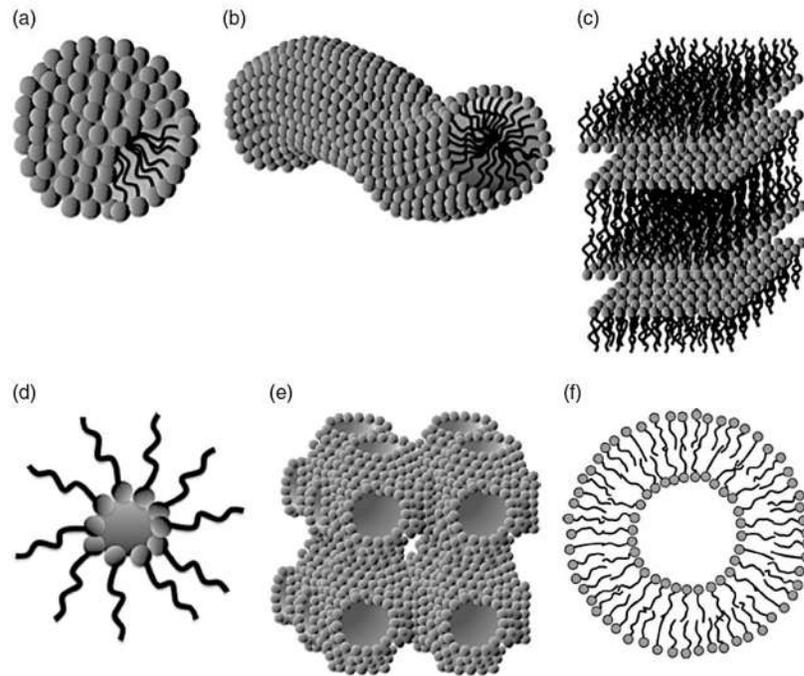


Figura 46. autoensamblaje de surfactantes para formar mesofases o cristales líquidos liotrópicos (CLL) [86].

El autoensamblaje de surfactantes conduce a una gama de estructuras diferentes, de las cuales algunas son mostradas. (a) micelas esféricas con un interior compuesto por las cadenas de hidrocarburos y una superficie de los grupos de cabeza polar (representados como esferas) frente al agua. Las micelas esféricas son caracterizadas por una baja concentración de surfactante, (b) micelas cilíndricas con un interior compuesto por cadenas de hidrocarburos y una superficie de grupos de cabeza polar frente al agua. La sección transversal del núcleo de la micela es similar a la de las esféricas, la longitud micelar es muy variable, por lo que estas micelas son polidispersas o índice de polidispersidad variable diferente de 1. (c) las bicapas de Surfactante que forman cristales líquidos lamelares tienen un núcleo hidrocarbonado con un espesor de aproximadamente el 80% de la longitud de dos cadenas de alquilo extendidas, (d) Las micelas invertidas tienen un núcleo de agua rodeado por los grupos de cabeza polar. Las cadenas de alquilo junto con el solvente constituyen el medio continuo. Al igual que las micelas "normales", pueden convertirse en micelas cilíndricas, (e) Una estructura bicontinua o cubica con las moléculas tensioactivas agregadas en películas caracterizadas por dos fases o mezclas de surfactantes de signo opuesto, (f) Las vesículas se construyen a partir de bicapas similares a las de la fase láminar y se caracterizan por dos compartimentos de agua distintos, uno que forma el núcleo y uno el medio continuo. Las vesículas pueden tener diferentes formas y también pueden ser vesículas inversas [87] [86].



Existen varios métodos para sintetizar materiales mesoporosos (figura 47), que tienen sus ventajas y desventajas particulares. Estos métodos pueden ser clasificados como plantillas suaves, plantillas duras o enfoques sin plantillas, y principalmente implican la formación de mesoporos dentro del bulto del material. En el enfoque de plantillas suaves (figura 1a), las moléculas tensioactivas y especies invitadas se agregan en compuestos mesoestructurados ordenados. Después de la eliminación de la plantilla, mediante calcinación por ejemplo, materiales mesoporosos con porosidad ordenada o desordenada son obtenidos; En este enfoque, la interacción entre las especies huéspedes y las moléculas del surfactante es crítica para la formación de mesoestructuras ordenadas [88].

Materiales mesoporosos con diversas morfologías y arquitecturas de poros ajustables han sido preparadas por muchas rutas sintéticas basadas en plantillas suaves, que incluyen, pero no limitadas a medios acuosos o no acuosos (también conocido como el proceso de autoensamblaje inducido por evaporación (EISA) y procesos hidrotermales (figura 48); El uso de tensioactivos también se le conoce como agentes directos estructurantes (SDA); en resumen el soft templating method involucra la formación y autoensamblaje de micelas en un medio acuoso, posteriormente se añade el precursor orgánico y se producen interacciones del precursor con las cabezas del surfactante o la parte liofílica de él, al haber una interacción en la parte hidrofílica se van a generar las reacciones de hidrólisis y condensación para la formación del cerámico en toda la micela (figura 49) y finalmente se calcina la muestra bajo condiciones de calentamiento y temperatura muy controlados para la remoción de la plantilla orgánica del surfactante y dejar la porosidad en el material debido a esta remoción, asimismo el proceso de calcinación nos va a dar como resultado un material cerámico cristalino definido que en el caso de la preparación de agregados nanoestructurados compuestos por diversas nanopartículas ha tomado fuerza en los últimos años (figura 50) [89] [79].



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

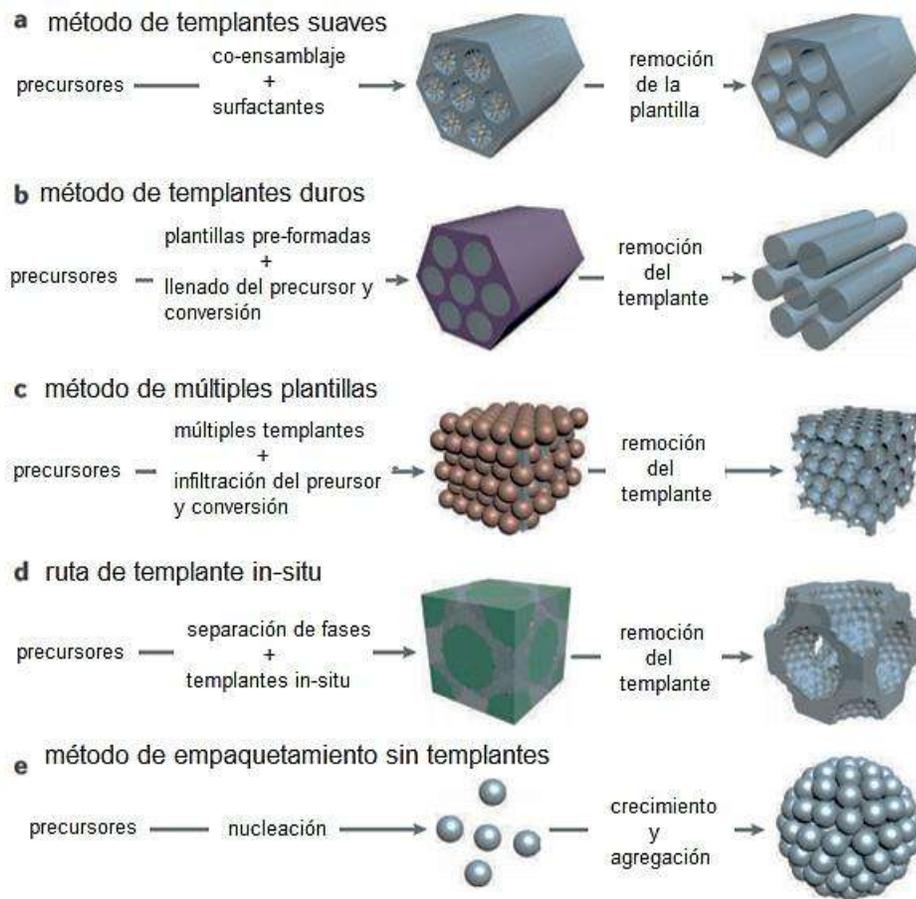


Figura 47. tipos de rutas en la síntesis de materiales mesoporosos (porosos) utilizando plantillas [90].



“Estudio de la obtención de TiO_2 nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO_2 ”

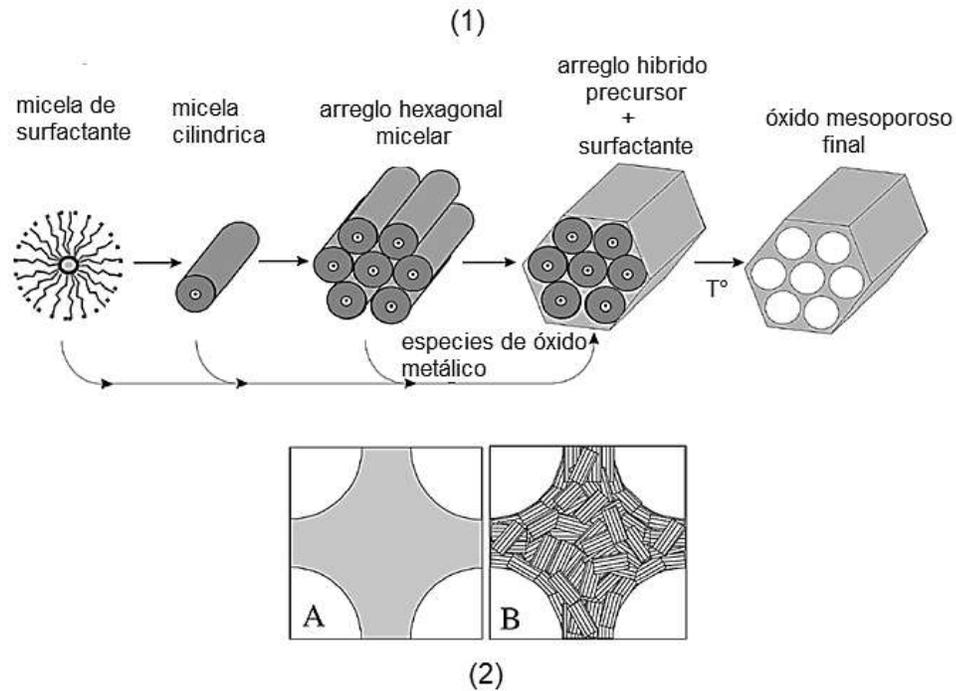


Figura 48. mecanismo en la formación de un material mesoporoso mediante el método de plantillas suaves debido a la agregación de moléculas anfifílicas (surfactantes) (1), formación de paredes nanocristalinas al terminar el proceso de calcinación o tratamiento térmico (2) [79].

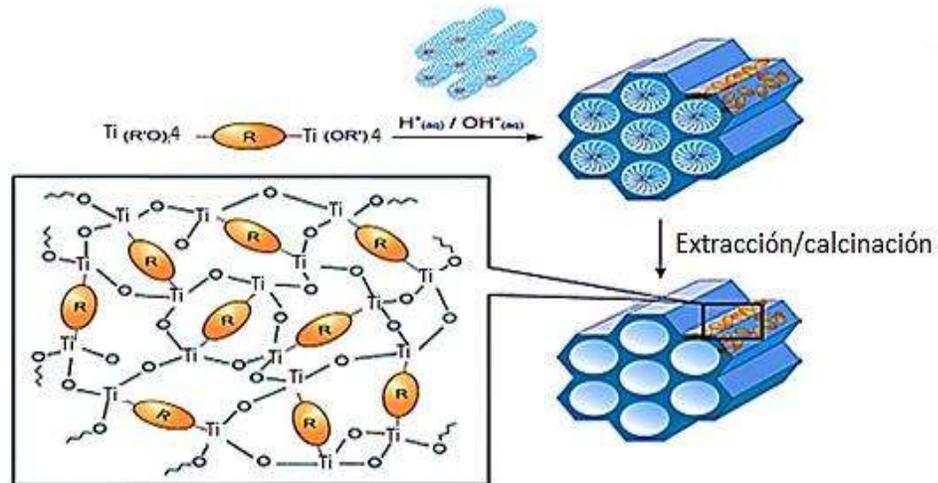


Figura 49. iniciación de las reacciones de hidrólisis y condensación alrededor de las micelas formadas por la adición del surfactante y la posterior eliminación de este para formar una porosidad ordenada [91].

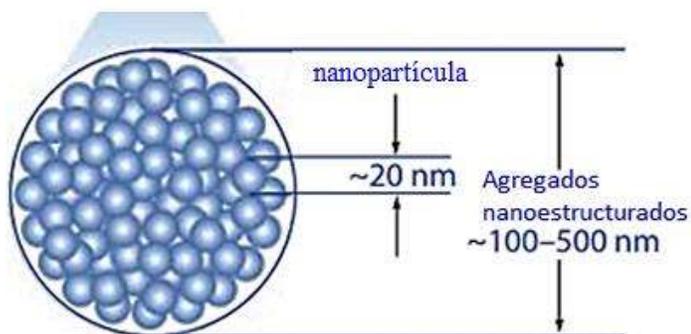


Figura 50. estructura de los agregados (clusters) que consisten en nanocrystalitas de TiO₂ [81].

2.16. Vías de interacción de tensioactivos y precursores de metales inorgánicos.

La formación de mesoestructuras es en realidad el autoensamblaje de surfactante orgánico con especies inorgánicas cargadas, poco polimerizadas o nanopartículas inorgánicas. Stucky y colaboradores propusieron cuatro rutas sintéticas generales: $S^+ I^-$, $S^- I^+$, $S^+ X^- I^+$, $S^- X^+ I^-$, $S^0 I^0$ y $N^0 I^0$ (S^+ = cationes del surfactante, S^- = aniones del surfactante, I^+ = cationes del precursor inorgánico, I^- = aniones del precursor inorgánico, X^+ = contraiones catiónicos y X^- = contraiones aniónicos, S^0 = amina neutra, I^0 = precursor inorgánico hidratado y N^0 = plantilla no iónica), respectivamente. Estas cuatro rutas han sido utilizadas con éxito para sintetizar materiales mesoestructurados con diversas estructuras y composiciones [92].

Para vías que involucran interacción electrostática, la carga de la fuente inorgánica está controlada por el pH y el punto isoeléctrico; el pH al cual la carga de las moléculas es cero se llama punto isoeléctrico, por ejemplo, la especie de sílice (punto isoeléctrico = 2) tiene una carga positiva a $pH < 2$ (condiciones ácidas), carga neutra a $pH = 2$ y carga negativa a $pH > 2$ (condiciones alcalinas). Tamices moleculares de sílice M41S fueron fabricados originalmente en condiciones alcalinas cuando especies aniónicas inorgánicas (I^-) se estabilizan con tensioactivos catiónico (S^+) a través de la interacción $S^+ I^-$ fuerte. Del mismo modo, la mesoestructura de sílice puede estar formada por un tensioactivo aniónico (S^-) en condiciones ácidas (especies inorgánicas I^+) utilizando el enfoque $S^- I^+$. Las rutas sintéticas que implican un ion mediador (p. ej., $S^+ X^- I^+$) tienen una interacción electrostática más débil entre el precursor catiónico I^+ y el activo $S^+ X^-$; Plantillas no iónicas y aminas también se usan como plantillas que interactúan con el precursor metálico a través de enlaces H (enlaces de hidrógeno) en medios ácidos (interacción $S^0 I^0 / N^0 I^0$) [93].



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

El ensamblaje inorgánico de tensioactivos y precursores inorgánicos con la misma carga también es posible. Sin embargo, los contraiones son necesarios (figura 51). Por ejemplo, en las síntesis de silicatos mesoporosos por el $S^+ X^- I^+$ en este caso el tensioactivo es catiónico, los iones X^- pueden ser iones halógenos (Cl, Br); Otro método de síntesis de enlace de hidrógeno (f), también reportado por Pinnavaia et al, el cual implica tensioactivos con grupos de cabeza de poli (óxido de etileno) (éteres) (tabla 3). Debido a la longitud del tensioactivo en la cola y grupo de la cabeza, poros en el rango de 2.0-5.8 nm podrían ser alcanzado; El grupo principal de poli (óxido de etileno) es no iónico (S^0), la ruta neutral ($S^0 I^0$), puede generar poros hexagonales de largo alcance en el ordenamiento de los poros; también, este procedimiento de síntesis presenta la ventaja de usar surfactantes de bajo costo, no tóxicos y biodegradables; Esta síntesis implica un mecanismo de plantilla neutral basado en enlaces de hidrógeno o puentes de hidrógeno entre aminas primarias neutras y moléculas precursoras inorgánicas neutras ($S^0 I^0$) (figura 52) [94] [95].

Tabla 3. Tipos de interacción entre el grupo principal de plantilla y el precursor inorgánico [94]

Tipo de surfactante	Vía de interacción	Tipo de interacción
Catiónico S^+	Interacción electrostática	$S^+ I^-$ $S^+ X^- I^+$
Aniónico S^-	Interacción electrostática	$S^- I^+$ $S^- M^+ I^-$
Neutro S^0/N^0	Interacción por puente de hidrógeno	$S^0 I^0$ $N^0 I^0$

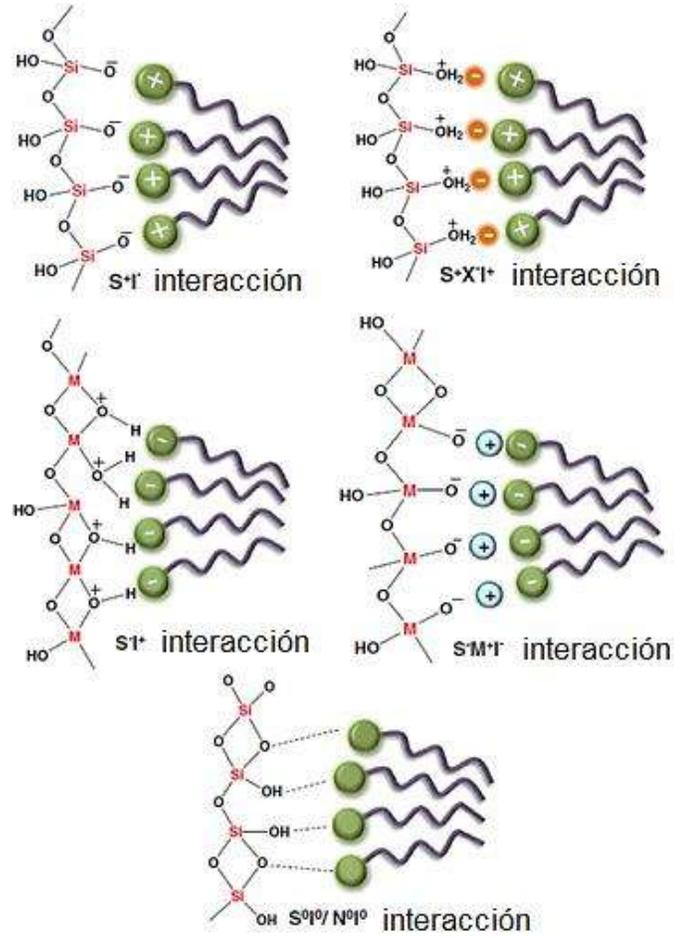


Figura 51. Diferentes tipos de interacciones tensioactivas en presencia de cationes metálicos [93].

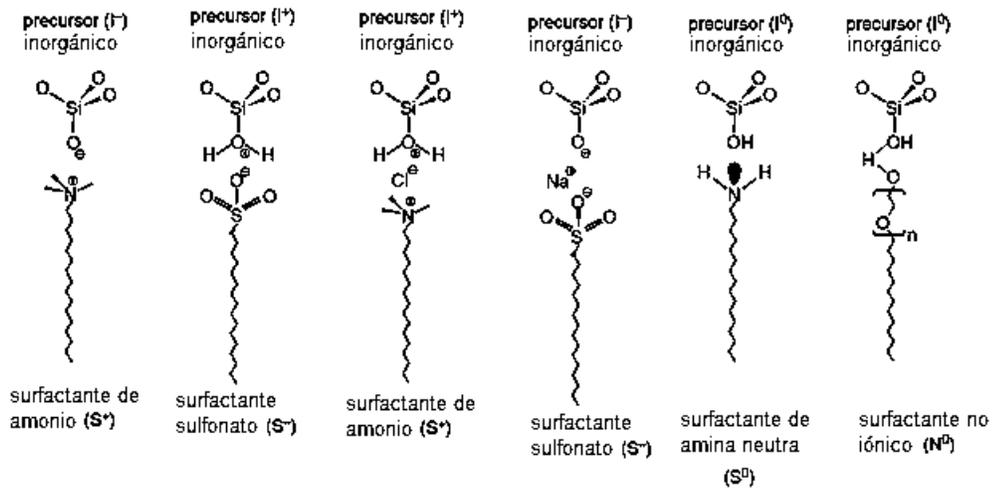


Figura 52. Interacciones entre tensioactivos y precursores de sílice [86].



2.17. Captura y Almacenamiento de carbono (CCS).

Las emisiones son el desafío del futuro para estabilizar el calentamiento global del CO₂ de las mezclas de gases que se producen industrialmente y es una actividad comercial hoy en día en plantas de purificación de hidrógeno, amoníaco y gas natural. Por lo general, el CO₂ se ventila a la atmósfera, pero en algunos casos, se captura y se usa. Los usos primarios actuales del CO₂ incluyen recuperación mejorada de petróleo (EOR) y la industria alimentaria (bebidas carbonatadas). El enfoque tradicional para la captura de CO₂ para estos usos es la absorción basada en sorbentes ayudado por un adsorbente líquido [96]. Además del CO₂, otros GEI incluyen metano, (CH₄), óxido nitroso (N₂O), hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF₆). Se espera que la captura y almacenamiento de dióxido de carbono (CCS) sea un componente principal de la cartera de opciones para mitigar las emisiones de CO₂ en la escala requerida; La Captura de CO₂ es más eficaz en fuentes puntuales, como grandes instalaciones de energía (biomasa) o combustibles fósiles, industrias con grandes emisiones de CO₂, procesamiento de gas natural, plantas de combustible sintético y plantas de producción de hidrógeno a base de combustibles fósiles. La Extracción de CO₂ del aire también es posible, aunque la concentración es mucho más baja de CO₂ en el aire (usualmente en ppm) presenta importantes desafíos en la ingeniería en comparación con las fuentes de combustión directas [4]. En términos generales, existen tres configuraciones diferentes de tecnologías para la captura: precombustión, postcombustión, y oxicomustión [4]:

En la captura posterior a la combustión (post-combustion), el CO₂ se elimina después de la combustión del combustible fósil; se refiere a la eliminación de CO₂ del gas de combustión de la central eléctrica antes de su compresión, transporte y almacenamiento en formaciones geológicas adecuadas. Se aplican varias técnicas diferentes, casi todas adaptaciones de los procesos de eliminación de gases ácidos utilizados en las industrias química y petroquímica. Muchas de estas técnicas existieron antes de la Segunda Guerra Mundial y, en consecuencia, la captura posterior a la combustión es la más desarrollada de las diversas metodologías en la captura de carbono; este es lo que se aplica a las centrales eléctricas que queman combustibles fósiles. Aquí, el dióxido de carbono se captura de los gases de combustión en las centrales eléctricas u otras fuentes puntuales grandes; El CO₂ puede ser capturado del escape de un proceso de combustión absorbiéndolo en un solvente adecuado. Esto se llama captura posterior a la combustión. El CO₂ absorbido se libera del disolvente y se comprime para su transporte y almacenamiento. Otros métodos para separar CO₂ incluyen filtración por membrana de alta presión, procesos de adsorción / desorción y separación criogénica.



La tecnología para la precombustión se aplica ampliamente en fertilizantes, químicos, combustibles gaseosos (H₂, CH₄) y producción de energía. En estos casos, el combustible fósil se oxida parcialmente, por ejemplo, en un gasificador. El CO del gas de síntesis resultante (syngas) (CO y H₂) reacciona con vapor agregado (H₂O) y se transforma en CO₂ e H₂. El CO resultante se puede capturar desde una corriente de escape relativamente pura. El H₂ ahora se puede usar como combustible; el dióxido de carbono se elimina antes de que tenga lugar la combustión. La captura previa a la combustión es aplicable a la gasificación, incluidas las centrales eléctricas de ciclo combinado de gasificación integrada (IGCC), donde el combustible sólido (es decir, el carbón) se convierte en combustible gaseoso (hidrógeno y monóxido de carbono, o "gas de síntesis") aplicando calor a presión en la presencia de agua en fase vapor y oxígeno. El gas de síntesis se usa para alimentar un generador de turbina de gas para producir electricidad. El calor recuperado se utiliza para producir vapor que también impulsa un generador de turbina diseñado para generar electricidad. El carbono se captura del gas de síntesis antes de quemar en la turbina de gas.

Un sistema de precombustión implica convertir primero combustible sólido, líquido o gaseoso en una mezcla de hidrógeno y dióxido de carbono utilizando uno de varios procesos, como la "gasificación" o "reformado". El reformado del gas está bien establecido y ya se utiliza a escala en refinerías y plantas químicas de todo el mundo. La gasificación se practica ampliamente en todo el mundo y es similar en algunos aspectos a la utilizada durante muchos años para producir gas en la ciudad.

En la combustión de oxi-combustible u oxi-combustión, el combustible se quema con oxígeno en lugar de aire. En pocas palabras, es el proceso de combustión de hidrocarburos en un entorno de oxígeno casi puro, en lugar de aire, de modo que el producto de reacción de combustión gaseosa es CO₂ casi puro en lugar de una mezcla de la que el CO₂ necesita separarse. Para limitar las temperaturas de llama resultantes a niveles comunes durante la combustión convencional, el gas de combustión enfriado se recircula e inyecta en la cámara de combustión. El gas de combustión consiste principalmente en dióxido de carbono y vapor de agua, el último de los cuales se condensa mediante enfriamiento. El resultado es una corriente de dióxido de carbono casi pura que puede transportarse al sitio de secuestro y almacenarse. Los procesos de la central eléctrica basados en la combustión de oxi-combustión a veces se denominan ciclos de "emisión cero", porque el CO₂ almacenado no es una fracción eliminada de la corriente de gases de combustión (como en los casos de captura previa y posterior a la combustión) sino la corriente de gases de combustión en sí. El dióxido de carbono se puede separar del aire o de los gases de combustión con tecnologías de absorción, adsorción o separación de gases de membrana. La absorción, o depuración de carbono, con aminas es la tecnología de captura dominante.

La captura y almacenamiento de carbono se refiere a todo el proceso de captura de CO₂ desde gases de combustión, compresión y transporte al sitio de almacenamiento [97]. El concepto básico de CCS es capturar CO₂ de las emisiones sin liberarlo a la atmósfera [98].



En el proceso de captura se abarca en 2 procesos, uno es el proceso de absorción y el proceso de adsorción [4,99,100].

En los procesos de absorción, la transferencia de masa tiene lugar entre gas y un líquido en cada etapa a lo largo de una columna. En el proceso de absorción el soluto, o el componente a absorber (p. ej., CO₂) se transfiere de la fase gaseosa al líquido y este adsorbato reacciona con el líquido. La absorción física requiere mucha menos energía para regenerar el solvente que la absorción química. En el proceso de extracción, ocurre lo contrario, es decir, la transferencia de masa ocurre desde el líquido a la fase gaseosa. La velocidad de transferencia de masa en un proceso de absorción es compleja y depende de factores, que incluyen la longitud de la zona de transferencia de masa, la solubilidad de CO₂ en un disolvente dado, la difusividad de CO₂ a través del disolvente, y la reactividad química entre CO₂ y el componente reactivo del solvente (figura 53).

Los procesos para capturar CO₂ basados en la absorción se distinguen según si el solvente reacciona químicamente con el sorbato (CO₂) para formar compuestos químicos a partir de los cuales el CO₂ se recupera posteriormente, o es químicamente inerte y absorbe el sorbato sin una reacción química; Estos procesos distintos se denominan absorción química y física respectivamente.

La absorción química para la captura de CO₂ se basa en la reacción exotérmica de un sorbente con el CO₂ presente en una corriente de gas, preferiblemente a baja temperatura.

La reacción se invierte en un proceso llamado decapado o regeneración a mayor temperatura. La absorción química es particularmente adecuada para captura de CO₂ a baja presión parcial, siendo las soluciones de amina o carbonato los métodos predominantes.

Los procesos de absorción física utilizan solventes físicos orgánicos o inorgánicos para absorber componentes de gases ácidos en lugar de reaccionar químicamente con ellos. La absorción por un solvente está determinada por el equilibrio vapor - líquido de la mezcla a través de la ley de Henry, que establece que, a una temperatura dada, la cantidad de un gas disuelto en unidad de volumen de un solvente es proporcional a la presión parcial del gas en equilibrio con el solvente. El metanol (CH₃-OH) se usa como solvente físico en la separación de CO₂ de gas natural, los líquidos iónicos también se han usado como absorbentes físicos; A diferencia de los sorbentes químicos, los sorbentes físicos son químicamente inertes para el tratamiento de corriente de gas, evitando la formación de sales termoestables que pueden ser problemáticas para procesos de absorción química.

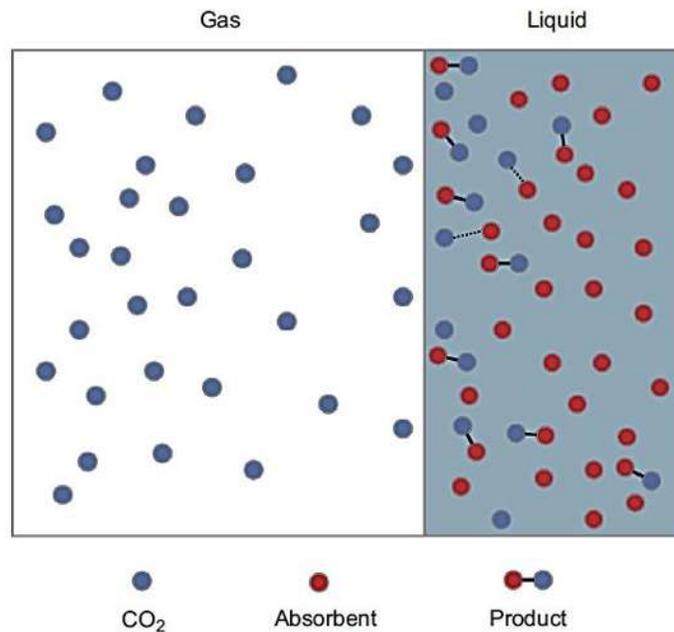


Figura 53. representación gráfica del gas CO₂ que cruza una interfaz de gas-líquido y experimentando una reacción química con un absorbente [4].

En la otra área de la CCS, la adsorción es un proceso por el cual las moléculas de gas son atraídas a las superficies de un sólido o líquido y, en consecuencia, separado de la corriente principal de gas. En la adsorción el material se llama adsorbente, y las moléculas de gas a ser adsorbidas se llaman adsorbato. La adsorción se puede clasificar como fisisorción y quimisorción. El primero es causado por las fuerzas de van der Waals y este último implica reacciones químicas entre el adsorbente y el adsorbato. Por lo tanto, los mecanismos y modelos para productos químicos La adsorción es más complicada que la adsorción física [101].

La fisisorción es un fenómeno de superficie donde el adsorbato permanecerá en la superficie del adsorbente [87]. La fuerza de atracción normal a la superficie tiende a agarrar moléculas adyacentes de adsorbato. La quimisorción es impulsado por una reacción química que tiene lugar en la interfaz adsorbato-adsorbente. Como resultado, se genera una nueva especie química en la interfaz. Tanto la fisisorción como la quimisorción pueden ocurrir simultáneamente al mismo tiempo usualmente ocurre en la monocapa una quimisorción y en las capas posteriores o multicapas ocurre la fisisorción La interfaz de adsorción y la adsorción física pueden continuar después de la adsorción química al completarse la capa de adsorción. Sin embargo, la fuerza de unión de la quimisorción es más fuerte que la de la fisisorción así mismo en la quimisorción ocurre un intercambio de electrones y generación de enlaces mientras que en la fisisorción solo son interacciones débiles de van der Waals.



Los fisioadsorbentes comunes incluyen:

- Carbón activado,
- gel de sílice,
- alúmina, sílice.
- aluminosilicatos (tamices moleculares) “zeolitas”, materiales mesoporosos, MOF’s, COF’s, POC’s, caltratos, líquidos porosos.

Al evaluar adsorbentes sólidos, es importante considerar su área superficial, densidad aparente, tamaño de poro y volumen, viabilidad de regeneración, estabilidad, abundancia y sostenibilidad. La Captura de CO₂ por adsorbentes sólidos se basa principalmente en el mecanismo de adsorción física eso también es interferido por algunas interacciones débiles entre CO₂ y la superficie del adsorbente (es decir, enlaces de hidrógeno o interacciones cuadrupolo eléctrico) (figura 54).

Un proceso de adsorción en medios porosos esta fuertemente relacionado con la interaccion de las paredes cristalinas del adsorbente y los átomos del adsorbato, así como también el tamaño o diámetro cinético de la molécula, El diámetro cinético es una medida aplicada a los átomos y moléculas que expresa la probabilidad de que una molécula en un gas choque con otra molécula. El diámetro cinético está relacionado con el camino libre medio de las moléculas en un gas. La trayectoria libre media es la distancia promedio que recorrerá una partícula sin colisión.

En un proceso de adsorción, una mezcla de gases entra en contacto con superficies porosas, que pueden selectivamente adsorber o formar un complejo con CO₂ para su eliminación efectiva de la mezcla de gases [102].

Dado que el tamaño de los poros influye en el tiempo que tarda el soluto para viajar a las partículas sorbentes y a la estructura de poros representativa del espacio vacío. Por ejemplo, las especies adsorbentes pueden viajar más fácilmente en partículas compuestas principalmente en poros de mayor tamaño. Sin embargo, una red compuesta por poros que son demasiado grandes, pueden limitar el área de superficie disponible y el volumen de poro requerido para lograr capacidades razonables de adsorción [103]. La distribución del tamaño de poro también juega un papel en determinar la extensión de la carga de sorbente.

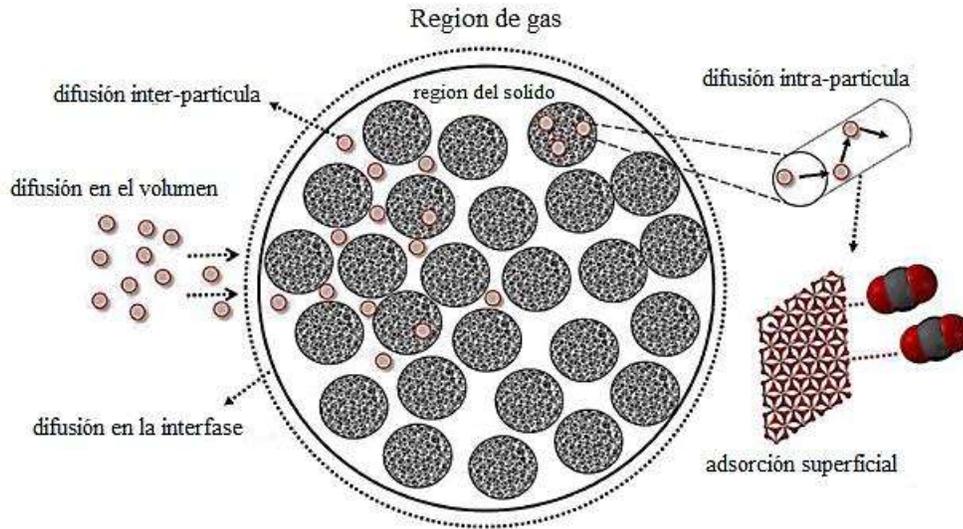


Figura 54. mecanismo de adsorción de CO_2 en un adsorbente poroso [100].

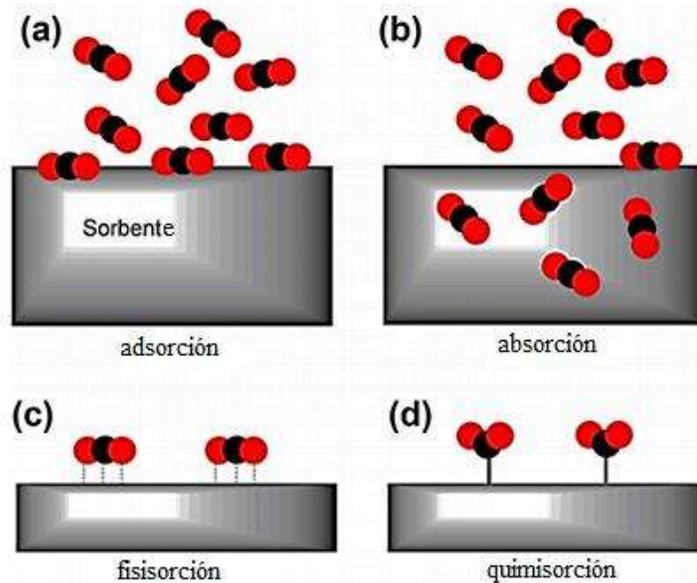


Figura 55. Representación esquemática de las interacciones entre las moléculas de dióxido de carbono y el material sorbente. Estos se pueden clasificar como (a) adsorción en la superficie; (b) absorción en el bulto; (c) fisisorción a través de interacciones moleculares no unidas; (d) quimisorción a través de la formación de enlaces químicos entre CO_2 y el sorbente [99].



En el ámbito de la absorción el uso de las aminas es el más utilizado y el empleado en este estudio; Las aminas y los absorbentes orgánicos relacionados se han aplicado como adsorbentes uniendo grupos funcionales a la superficie de sólidos de área específica alta tales como sílice meso o microporosa, alúmina o materiales basados en polímeros [104]

La absorción de CO₂ a base de aminas es una tecnología relativamente madura utilizada en el proceso del amoníaco, proceso de reformado de vapor y proceso de endulzamiento de gas natural. Las aminas son compuestos orgánicos derivados del amoníaco cuando uno o más átomos de hidrógeno del amoníaco se reemplazan con sustituyentes orgánicos. Las aminas se clasifican como aminas primarias, secundarias y terciarias basadas en el número de átomos de hidrógeno reemplazados, estas contienen una o más moléculas de hidroxilo; Las aminas son derivados compuestos de amoníaco (NH₃), que consiste de un átomo de nitrógeno central unido a un par solitario de electrones y más a tres grupos funcionales, o grupos R. Los grupos R consisten en un sustituyente, tal como un grupo metilo (-CH₃) u otro grupo alcano [105].

Las aminas se clasifican en primarias, secundarias o terciarias, dependiendo en el número de grupos R unidos a cada molécula (figura 56).

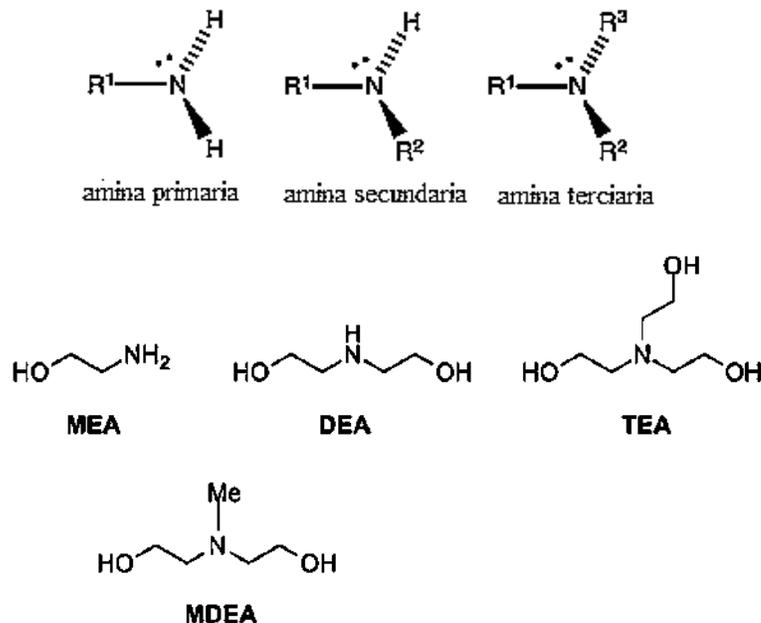


Figura 56. Tipos de aminas empleadas en la CCS [106].

La elección de la amina para la absorción de CO₂ depende de tres factores clave: la tasa de reacción, energía de regeneración y capacidad de carga. El disolvente ideal se caracteriza por una gran velocidad de reacción, baja energía de regeneración y gran capacidad de carga. Sin embargo,



ninguna de las alcanolaminas cumple con estos tres requisitos. En general, la velocidad de reacción de aminas sigue el orden de: primaria > secundaria > terciaria; el orden es invertido para energía de regeneración y capacidad de carga. La Etanolamina (C₂H₇NO o 2R-NH₂), también llamado 2-aminoetanol o monoetanolamina (MEA) es la amina de uso más común para la absorción de CO₂; Es una amina primaria, y también un alcohol. Entre todas las aminas probadas, la MEA mostró su alta reactividad con CO₂, y es utilizada principalmente para la captura de CO₂ en la industria. Las soluciones de aminas acuosas son básicas, De este modo, las aminas pueden reaccionar no solo con CO₂ sino también con otros gases ácidos como el SO₂ y NO₂ en grandes tasas de reacciones. Por lo tanto, SO₂ y NO₂ deben eliminarse de manera efectiva primero antes de la absorción de CO₂ si se va a utilizar para la captura de carbono después de la combustión. Eso también reduce la contaminación del solvente regenerado y el CO₂ recuperado. Las aminas generalmente se describen mediante el mecanismo de ion híbrido, mientras que la reacción con aminas terciarias se describen mediante la hidratación catalizada por bases de CO₂ [107].

La MEA se considera el disolvente de referencia para la captura de CO₂. La torre de absorción de CO₂ se conforma en un depurador de CO₂ típico, el gas de combustión a 40–60 ° C ingresa a la torre desde la parte inferior mientras que una solución de 20–30% en peso de MEA fluye hacia abajo continuamente desde la parte superior. Como el MEA es corrosivo, se usa MEA diluido en lugar de concentrado. Después de la absorción selectiva de CO₂ del gas de combustión, la solución de amina rica en CO₂ es drenado del fondo del absorbedor y el solvente se regenera en un separador que funciona de 100-140 ° C. La energía requerida para la regeneración del solvente puede ser de la recuperación del calor residual de Una caldera o intercambiador de calor. El gas recuperado contiene vapor y CO₂, que están separados entre sí por condensación.

Con base en esta afirmación, los disolventes de amina pueden regenerarse dentro de un rango de temperatura de 60–80 ° C a partir de los actuales 100-120 ° C en la práctica, que implica importantes ahorros de energía y reducción del efecto de degradación térmica. Esta será una gran ventaja para estos disolventes de aminas (figura 57) [97].

Estos absorbentes químicos presentan una funcionalidad de amina que sufre un ataque nucleofílico en el carbono de la molécula de CO₂ para la formación de un carbamato (en el caso de aminas primarias o secundarias) o una especie de bicarbonato (en el caso de las aminas terciarias).

Mientras que los depuradores de aminas son altamente selectivos en la captura de CO₂ en relación con otros su dilución con agua es posible a concentraciones que van del 20 al 40% en peso de la amina [107].

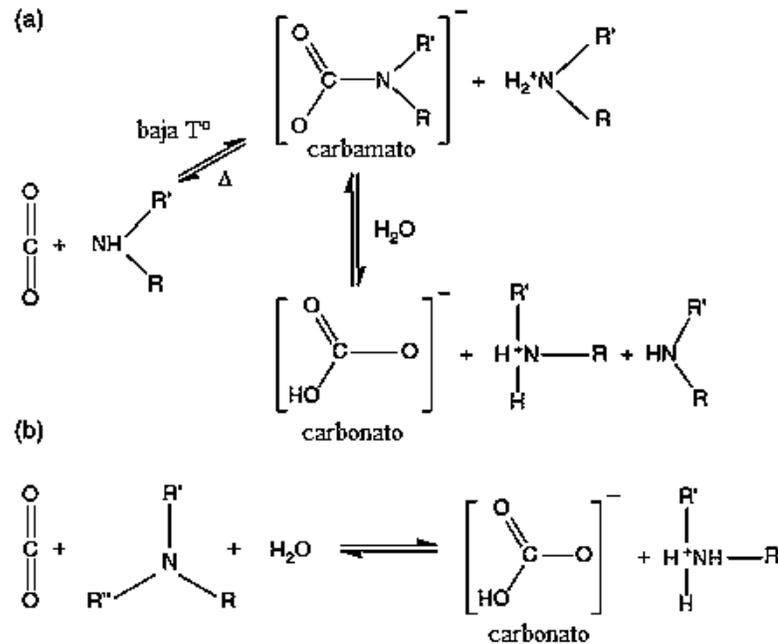


Figura 57. Esquema de reacción para dióxido de carbono con a (a) primario, secundario o (b) amina terciaria [108]

El proceso de absorción ocurre a 50 °C para formar el par de iones carbamato de amonio. Como una amina primaria tiene una reactividad razonable hacia el CO₂ y puede absorber a bajas presiones parciales. Se requiere una temperatura elevada para conducir la reacción puede absorber a bajas presiones parciales. Se requiere una temperatura elevada para impulsar la reacción, también se ha propuesto que el alcohol juega un papel en el proceso de sorción debido a su electronegatividad y a través de las interacciones de enlaces de hidrógeno. La reactividad de las aminas hacia el CO₂ generalmente disminuye en el orden primario > secundario > terciario [109]

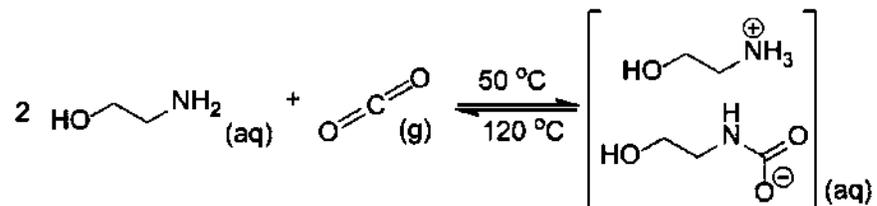


Figura 58. Reacción general de la MEA con CO₂ para la formación de un carbamato [109].

La reacción del CO₂ con aminas primarias y secundarias, como se muestra en la figura 58 implica la formación de un enlace carbamato entre el carbono de la molécula de CO₂ y el átomo de



nitrógeno de la amina. Una fracción de las especies formadas de carbamatos se hidrolizan posteriormente para formar bicarbonatos en presencia de agua o vapor de agua (humedad). Como resultado, la capacidad de carga de CO₂ para las aminas primarias y secundarias se encuentra en el rango de 0.5 moles de CO₂ por mol de amina primaria y muy rara vez 1 mol de CO₂, por lo general se requieren 2 moles de amina para producir una mol de CO₂. Para las aminas terciarias, el grupo R adicional se interpone en el camino de la reacción de carbamación (que no procede), dando una hidratación de CO₂ catalizada por bases para formar bicarbonato. Por lo tanto, se produce la reacción de CO₂ con aminas terciarias con una mayor capacidad de carga de 1 mol de CO₂ por mol de amina, aunque con una reactividad relativamente menor del CO₂ en comparación con aminas primarias [110].

El inconveniente de usar aminas primarias y secundarias como bases débiles es que, por cada mol de CO₂ que queremos, se necesitan cerca de 2 moles de amina. Dados los volúmenes de CO₂ con el que se están tratando, eso podría presentar un gran problema. Las buenas noticias sobre las reacciones de CO₂ con aminas primarias y secundarias es que, a pesar de que hay un calor significativo de absorción (aproximadamente $-80 \text{ kJ / mol CO}_2$), la reacción se puede “ajustar” variando la forma química del grupo R. Seleccionar aminas con diferentes grupos R sustituidos pueden afectar la magnitud de la energía de absorción de la reacción, permitiéndolo controlar la reactividad del solvente con CO₂. como por ejemplo las aminas con grupos R más voluminosos, se pueden inducir para producir un impedimento estérico. Estos sustituyentes más grandes reducen la estabilidad de sus carbamatos asociados, permitiéndonos alcanzar cargas de CO₂ muy superiores a 0.5 moles equivalentes en comparación con las primarias preferentemente. Las aminas terciarias forman bicarbonato directamente usando una relación molar 1:1 de amina a CO₂. Esta es una ventaja desde una perspectiva de costo, porque necesita menos solvente para procesar la misma cantidad de CO₂. Además, la reacción con CO₂ está asociada con un menor calor de absorción, lo que significa que se necesita menos energía para la recuperación en el separador. Finalmente, las aminas terciarias proporcionan el beneficio de ser muy ajustables debido a la presencia de tres grupos R funcionales. La desventaja de estas es que las moléculas es que son mucho más lentas para reaccionar con CO₂ por ende la cinética de reacción es mucho más lenta. La reacción de hecho, puede ser tan lenta que limita la transferencia de CO₂ gaseoso a la fase líquida. Además, la disolución puede estar limitada por la formación de bicarbonato [111].

La separación de CO₂ de una mezcla de gases usando absorción química reactiva es una combinación de procesos químicos y físicos. Se requieren dos moléculas de amina por molécula de CO₂ absorbido, porque el ácido carbámico inicialmente formado se desprotona a valores de pH relevantes y este protón es recogido por una segunda amina. Las aminas terciarias y estéricamente impedidas no sufren de esta desventaja; en general En condiciones secas sin H₂O y OH, la eficiencia máxima de la amina de un adsorbente de amina es 0.5 mol CO₂ por mol de N₂, mientras que en condiciones húmedas con H₂O como base, la eficiencia máxima de la amina es 1.0 mol por



mol de CO₂, lo que indica que una amina que reacciona con H₂O u OH proporciona más capacidad de captura de CO₂ [112].

2.18. Solventes eutécticos profundos (Deep eutectic solvents).

En las últimas décadas, los líquidos iónicos (IL) se han considerado disolventes adecuados en lugar de la monoetanolamina (MEA) para la captura de CO₂, actualmente se está proponiendo el uso de líquidos iónicos (IL) para muchas aplicaciones en las cuales los solventes tradicionales presentan desventajas como la toxicidad o evaporación del solvente; Las propiedades de los IL pueden ajustarse ajustando las estructuras de sus cationes o aniones para diferentes procesos. Sin embargo, el alto precio y la pobre biodegradabilidad limitan la aplicación adicional de IL tradicionales dentro del campo de la química verde. Una subclase de IL, llamada solventes eutécticos profundos (DES), han surgido y se han desarrollado significativamente. Los DES suelen ser una mezcla binaria de un aceptor de enlaces de hidrógeno (HBA) y un donante de enlace de hidrógeno (HBD), que a una determinada relación molar conduce a un sistema con un punto de fusión inferior a los compuestos puros de los que está compuesto el DES lo que se le conoce como punto eutéctico en un diagrama binario correspondiente. Los DES tienen propiedades solventes similares a las IL como: bajo costo, buena renovabilidad y baja toxicidad, Además, son fáciles de preparar, Un líquido iónico (IL) es una sal en estado líquido. En algunos contextos, el término se ha restringido a sales cuyo punto de fusión está por debajo de una temperatura arbitraria, como 100 ° C (212 ° F). Mientras que los líquidos ordinarios como el agua y la gasolina están hechos predominantemente de moléculas eléctricamente neutras, los líquidos iónicos están hechos principalmente de iones y pares de iones de vida corta. Estas sustancias se llaman electrolitos líquidos, fluidos iónicos, sales fundidas, sales líquidas o vidrios iónicos. Cualquier sal que se derrita sin descomponerse o vaporizarse generalmente produce un líquido iónico. El enlace iónico suele ser más fuerte que las fuerzas de Van der Waals entre las moléculas de los líquidos ordinarios. Por esa razón, las sales comunes tienden a fundirse a temperaturas más altas que otras moléculas sólidas. Algunas sales son líquidas a temperatura ambiente o inferior [113].

Los líquidos iónicos son a menudo conductores de electricidad moderados a pobres, no ionizantes, altamente viscosos y con frecuencia presentan baja presión de vapor. Sus otras propiedades son diversas: muchas tienen baja combustibilidad, son térmicamente estables, con amplias regiones líquidas y propiedades de solvatación favorables para una gama de compuestos polares y no polares. Muchas clases de reacciones químicas, como las reacciones de Diels-Alder y las reacciones de Friedel-Crafts, se pueden realizar utilizando líquidos iónicos como solventes. Los IL pueden servir como solventes para la biocatálisis. La miscibilidad de los líquidos iónicos con agua o solventes orgánicos varía con las longitudes de las cadenas laterales en el catión y con la elección



del anión. Pueden funcionalizarse para actuar como ácidos, bases o ligandos, y son sales precursoras en la preparación de carbenos estables y Se ha descubierto que se hidrolizan (figura 59) [114].

La solubilidad del gas sigue la misma tendencia, con gas de dióxido de carbono que muestra una buena solubilidad en muchos líquidos iónicos preferentemente a altas presiones. El monóxido de carbono es menos soluble en líquidos iónicos que en muchos solventes orgánicos populares, y el hidrógeno es solo ligeramente soluble (similar a la solubilidad en agua) y puede variar relativamente poco entre los líquidos iónicos más comunes (figura 60) [115].

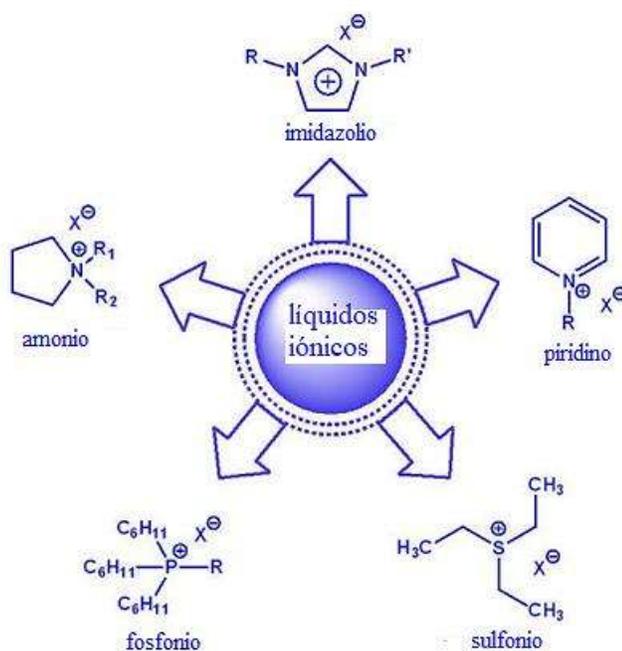


Figura 59. tipos de líquidos iónicos más comunes estudiados hasta la fecha [115].

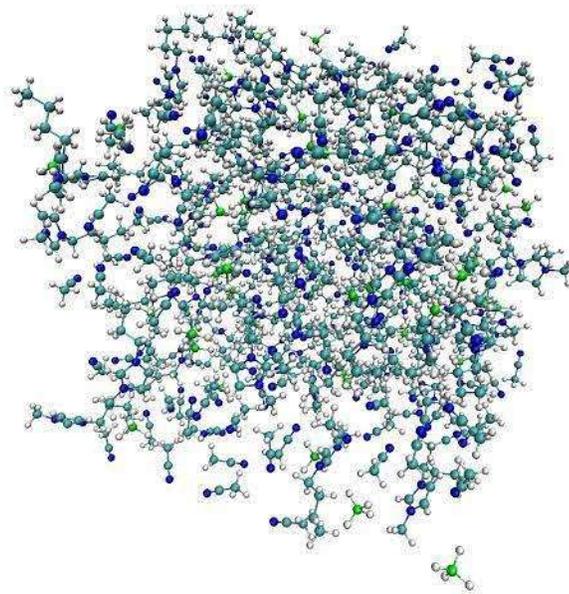


Figura 60. representación molecular de un líquido iónico y las interacciones entre moléculas [114].

Los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTIL'S) son sales líquidas a temperatura ambiente, Estos líquidos tienen una presión de vapor insignificante, un rango de líquido de hasta más de 400 K y densidad mayor que el del agua. Los RTIL son generalmente compuestos de grandes cationes orgánicos asimétricos y aniones inorgánicos u orgánicos. Además de las interacciones existentes en disolventes orgánicos convencionales (enlaces de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo y van der Waals) los líquidos iónicos tienen interacciones iónicas (atracción electrostática mutua o repulsión de partículas cargadas), lo que las hace muy miscibles con sustancias polares. Al mismo tiempo la presencia de la cadena alquílica en el catión determina su solubilidad en fluidos menos polares, para que una sustancia se considere como RTIL, su punto de fusión debe estar por debajo de 100 °C. Los principales factores que influyen en el punto de fusión son la distribución de carga en los iones, capacidad de enlace de H, la simetría de los iones y las interacciones de van der Waals. Está claro que la mayor parte de la reducción en la temperatura de fusión es causada por la sustitución de pequeños cationes inorgánicos por cationes voluminosos orgánicos asimétricos. La mayoría de los RTIL conocidos son más densos que el agua con valores que oscilan entre (1 y 1.6) g.cm⁻³. La mayoría de los RTIL son líquidos viscosos, con viscosidades más comparable a las viscosidades de los aceites, siendo de dos a tres órdenes de magnitud mayor que las de los disolventes orgánicos convencionales; Su alta viscosidad es una desventaja importante ya que afectará negativamente la transferencia de masa y los requisitos de mezclado en sistemas heterogéneos líquido-líquido. Las tensiones superficiales de los RTIL son inferiores al agua (72.7 N m⁻¹ a 20 ° C). Como la longitud de la cadena de alquilo en los RTIL aumenta el valor de la tensión superficial pero disminuye para los alcanos [116].



Los solventes eutécticos profundos (DES) son mezclas binarias de la composición definida de dos componentes que al mezclarse en una determinada composición de acuerdo a un diagrama de fases presentan un punto eutéctico caracterizado por que en él se presenta la temperatura más baja de fusión conocido como punto eutéctico, que en muchos casos en estos nuevos solventes se encuentra debajo de la temperatura ambiente, hablando de los componentes uno es iónico debido a un anión presente en uno de los componentes, al combinarlos producen una fase líquida en condiciones ambientales, 25°C (figura 61) [117].

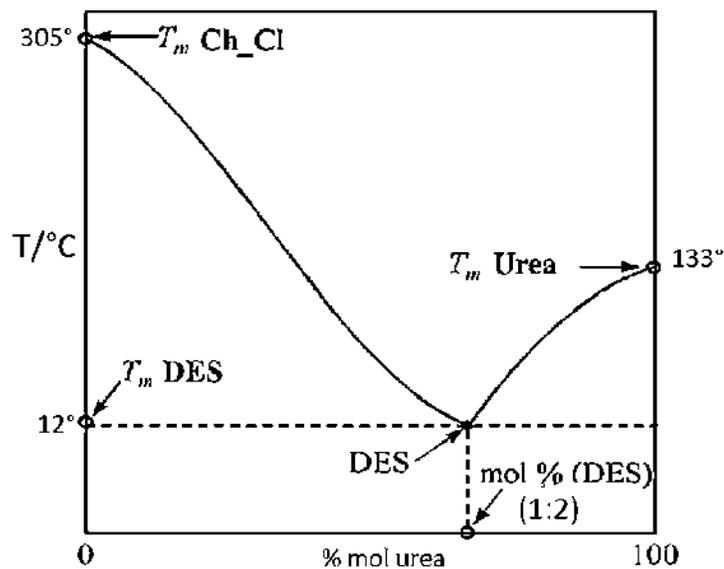


Figura 61. Diagrama de fase del cloruro de colina-urea en proporción molar 1:2 [117].

Un modo general para la formulación de un solvente eutéctico profundo es tener un componente de la mezcla binaria, un aceptor de enlace de hidrógeno (HBA), por ejemplo, un componente iónico con un anión como el cloruro, y el otro un donante de enlace de hidrógeno (HBD), como una amida, un alcohol o un ácido carboxílico. El disolvente eutéctico profundo mantiene las identidades de los componentes que interactúan mediante enlaces de hidrógeno, y no se forma ningún compuesto covalente entre ellos. La relación óptima del receptor de enlace de hidrógeno y el donante de enlace de hidrógeno que forma el eutéctico depende de las interacciones mutuas de enlaces de hidrógeno de los componentes [117]. En la figura 62 se muestran los ingredientes de solventes eutécticos profundos y las estructuras correspondientes de los componentes donantes de enlace de hidrógeno [118].



“Estudio de la obtención de TiO_2 nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO_2 ”

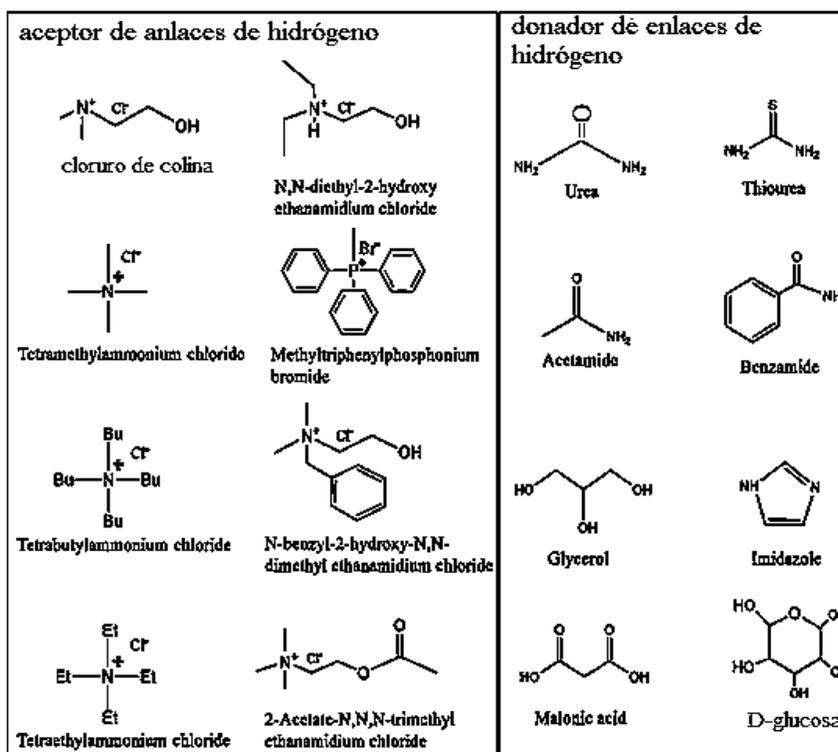
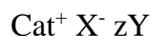


Figura 62. tipos de aceptores de hidrógeno y donadores de hidrógeno en la preparación de solventes eutécticos profundos (DES) [117].

Los disolventes eutécticos profundos se pueden describir mediante la fórmula general



Donde: Cat^+ es, en principio, cualquier amonio, fosfonio o catión de sulfonio, y X es una base de Lewis, generalmente un anión haluro; Las especies aniónicas complejas se forman entre X^- y un ácido de Lewis o Brønsted Y (z se refiere al número de moléculas que interactúan con el anión) [119].

Los DES se clasifican en gran medida según la naturaleza del agente complejante como se muestra en la tabla 4.



Tabla 4. Clasificación Principal de los solventes eutécticos profundos (DES) [117]

Type	Formula	Terms
I	$Cat^+X^- zMCl_x^-$	M: Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In
II	$Cat^+X^- zMCl_x \cdot yH_2O$	M: Cr, Co, Cu, Ni, Fe
III	$Cat^+X^- zRZ$	Z: CONH ₂ , COOH, OH
IV	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+ \cdot RZ + MCl_{x+1}^-$	M: Al, Zn; Z: CONH ₂ , OH

Los DES formados a partir de MCl_x y las sales de amonio cuaternario que son del tipo I y pueden considerarse del tipo análogo al haluro metálico o sistemas de sal de imidazolio. Los ejemplos de estos eutécticos de tipo I incluyen la sal de cloroaluminato / imidazolio y varios haluros metálicos, incluido FeCl₂, AgCl, CuCl, LiCl, CdCl₂, CuCl₂, SnCl₂, ZnCl₂, LaCl₃, YCl₃ y SnCl₄.

Los Eutécticos tipo III, formados por cloruro de colina y donantes de hidrógeno orgánicos han sido de interés debido a su capacidad para solvatar una amplia gama de especies de metales de transición, incluidos los cloruros y óxidos. Se han estudiado una gama de donantes de enlaces de hidrógeno, con solventes eutécticos profundos formados con amidas, ácidos carboxílicos y alcoholes o polioles. Estos líquidos son simples de preparar y relativamente poco reactivos con agua; muchos son biodegradables y tienen un costo relativamente bajo/medio. Esta clase de solventes eutécticos profundos han demostrado ser particularmente versátiles, con una amplia gama de posibles aplicaciones, incluida la eliminación de glicerol del biodiesel, procesamiento de óxidos metálicos y la síntesis de derivados de celulosa [120].

El cloruro de colina empleado en este trabajo, es un sólido cristalino blanco, tiene una masa molar de 139,62 g/mol y tiene un punto de fusión de 302 ° C (se descompone al derretirlo). Es muy hidrofílico y es altamente soluble en agua, el cloruro de colina es irritante y peligroso para la piel y dañino en caso de ingestión, pero en la elaboración de los DES es de uso común, El material es combustible pero no fácilmente inflamable; por otro lado la urea (O=C(NH₂)₂), se produce en masa como fertilizante nitrogenado, Es un sólido cristalino blanco, tiene una masa molar de 60.06 g/mol, y tiene un punto de fusión de 132.7° C. Es moderadamente hidrofílico pero es altamente soluble en agua, La urea es irritante para la piel, aunque la urea no es inflamable, puede ser un combustible a altas temperaturas [121].

En la tabla 5. Se resumen algunas propiedades de los DES base cloruro de colina empleadas en este trabajo.



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

Tabla 5. Resumen de propiedades de 2 solventes eutécticos profundos empleados en este estudio [117].

DES	HBA	HBD	T _{me} /° C	ρ (g/cm ³)	σ (mNm ⁻¹)	η (mPas)	pH	Cp (298 K)	a ₁	a ₂	10 ³ _{a3}
ChCl:urea [1:2]	Ch ⁺ Cl ⁻	urea	12	1.197	52	829	10	180.2	247.4	-0.563	1.141
ChCl:D- glucosa [2:1]	Ch ⁺ Cl ⁻	D- glucosa	15	1.242	71.57	6310	6	327.5	-891	6.56	-8.87

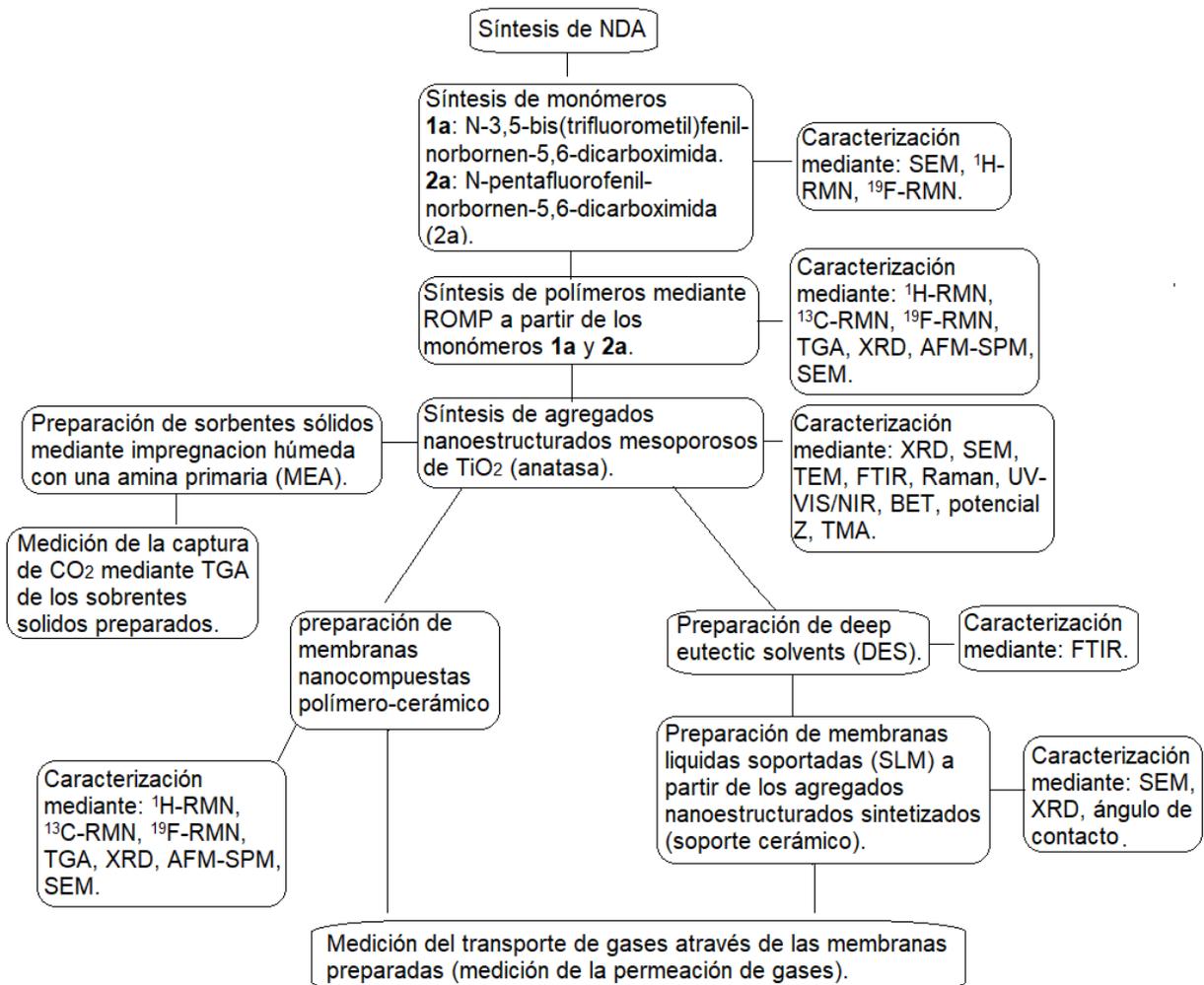
En resumen de los DES, los Tipo I son los formados por una sal cuaternaria y un haluro metálico, los Tipo II formados por una sal cuaternaria y un haluro metálico hidratado, los Tipo III formados por un donante de enlaces de hidrógeno y una sal cuaternaria y los Tipo IV formados por un donador de haluro metálico y formador de enlace de hidrógeno, desde las primeras descripciones del fenómeno eutéctico basado en estudios de mezclas de urea y cloruro de colina hay un gran número de artículos sobre DES formados por ChCl con urea, etilenglicol o glicerol, generalmente en relaciones molares 1: 2, los DES surgieron como sustitutos versátiles para los IL convencionales e inicialmente fueron tratados como una nueva generación de IL. En términos generales, los DES se caracterizan por un bajo punto de fusión, baja volatilidad, no inflamabilidad, baja presión de vapor, naturaleza dipolar, estabilidad química y térmica, alta solubilidad, baja toxicidad y biodegradabilidad. La característica principal de los DES es las bajas presiones de vapor de que poseen que los hacen mucho menos susceptibles a la contaminación del aire que los solventes orgánicos comunes. El uso de compuestos naturales renovables para la síntesis de líquidos iónicos a temperatura ambiente, tales como aminoácidos, compuestos similares a lípidos o aquellos que involucran ácidos y compuestos de origen natural-vegetal, estos componentes están emergiendo y prometen ser un área muy emergente y de mucho futuro para mitigar los efectos y el uso de los solventes orgánicos comunes usados hoy en día [122].



Capítulo 3. Desarrollo experimental.

A continuación, se expone la metodología para la preparación del monómero, los polímeros, el TiO_2 fase anatasa y las membranas nanocompuestas que conformarán este proyecto de investigación y de igual forma, se muestra un diagrama de flujo (tabla 6) de los pasos y la metodología seguida en esta investigación, así como de la síntesis y preparación de diversos materiales y su respectiva caracterización.

Tabla 6. Diagrama de flujo de los pasos seguidos de este trabajo en la síntesis y caracterización de los materiales elaborados.

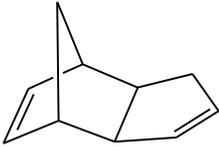
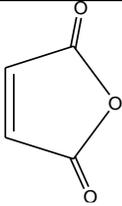
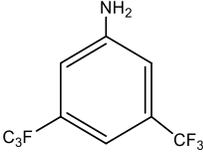




3.1 Reactivos: síntesis de los polímeros.

En la Tabla 7 se muestran los reactivos que fueron adquiridos del proveedor Sigma- Aldrich Co. Los cuales se usaron tal y como se recibieron.

Tabla 7. Reactivos requeridos en la síntesis de polinorboren dicarboximidias.

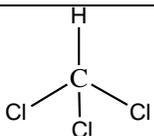
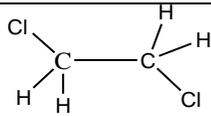
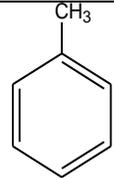
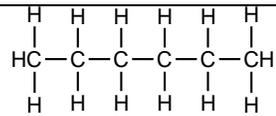
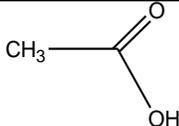
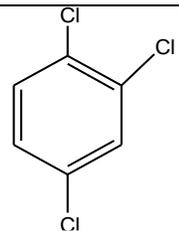
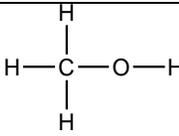
Reactivo	Código	Estructura química
Diciclopentadieno	454338	
Anhidrido maleico	M188	
3,5-bis(trifluorometil) anilina	193135	
2,3,4,5,6-pentafluoroanilina	103713	

Los disolventes mostrados en la Tabla 8 fueron adquiridos del proveedor J. T. Baker. El 1,2-dicloroetano fue secado con CaH₂ y posteriormente destilado. El resto de los disolventes fueron utilizados sin purificación alguna.

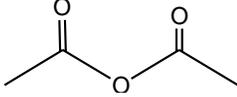


“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

Tabla 8. Disolventes requeridos en la síntesis de polinorbornén dicarboximidas

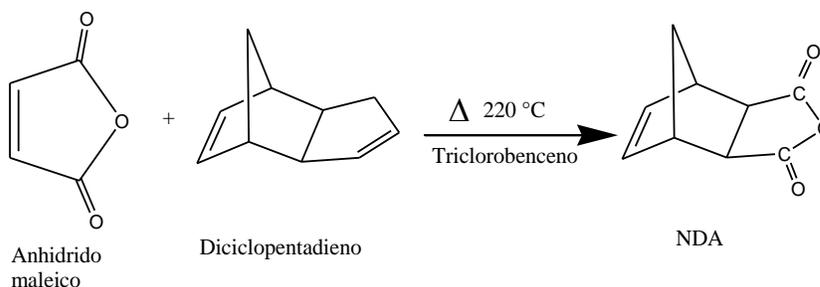
Disolvente	Fórmula química	Estructura química
Cloroformo	CHCl ₃	
1,2-Dicloroetano	C ₂ H ₄ Cl ₂	
Tolueno	C ₇ H ₈	
Hexano	C ₆ H ₁₄	
Ácido acético glacial	CH ₃ COOH	
1,2,4-Triclorobenceno	C ₆ H ₃ Cl ₃	
Metanol	CH ₃ OH	



Anhídrido acético	(CH ₃ CO) ₂ O	
Ácido clorhídrico	HCl	H-Cl

3.2 Síntesis de NDA (anhídrido norbornen-5,6-dicarboxílico).

Se prepara mediante la reacción del anhídrido maleico con el dicitropentadieno (reacción de Diels-Alder) para obtener NDA con rendimiento del 97%. Se preparó mediante la reacción de Diels-Alder entre el dicitropentadieno y el anhídrido maleico. Se disuelven 18 g (0.18 mol) de anhídrido maleico en 60 mL de triclorobenceno calentando a 220 °C. Posteriormente se añaden gota a gota 12 g (0.09 mol) de dicitropentadieno a la solución de anhídrido maleico y se mantiene en agitación durante 3 h. Enseguida la mezcla se enfría a temperatura ambiente y se precipita en 200 mL de hexano. El precipitado se filtra a vacío, se lava varias veces con hexano y se deja secar. Se recrystaliza 3 veces a partir de tolueno y se obtiene el producto (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis del anhídrido exo (90%)-endo (10%)-norbornen-5,6-dicarboxílico, NDA.

Rendimiento= **65%**. Punto de fusión= **102-104 °C**.

3.3. Síntesis de monómeros.

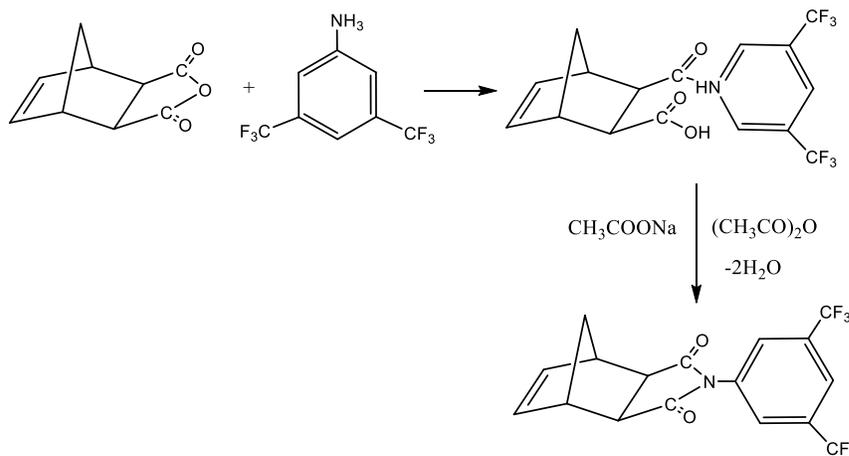
3.3.1. Síntesis de N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-norbornen-5,6-dicarboximida (1a).

Se disuelven 1 g (0.006 mol) de NDA y 1.3970 g (0.00609 mol) de 3,5-bis(trifluorometil)anilina en 20 mL de cloruro de metileno. La mezcla de reacción se calienta a 50-60 °C y se mantiene con agitación durante 2 h. El ácido ámico obtenido **1a** se disuelve en 20 mL de anhídrido acético y se



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

adicionan 2 g de acetato de sodio anhidro. La mezcla se calienta a 60-70 °C, se mantiene con agitación por 12 h y posteriormente se enfría a temperatura ambiente y se precipita en agua a 0°C (Figura 63) (Esquema 2). El producto se recrystaliza en hexano. El monómero puro **1a** es de color blanco.



Esquema 2. síntesis de N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-norbornen-5,6-dicarboximida (**1a**).

Rendimiento= **65%**. Punto de fusión= 216-218 °C

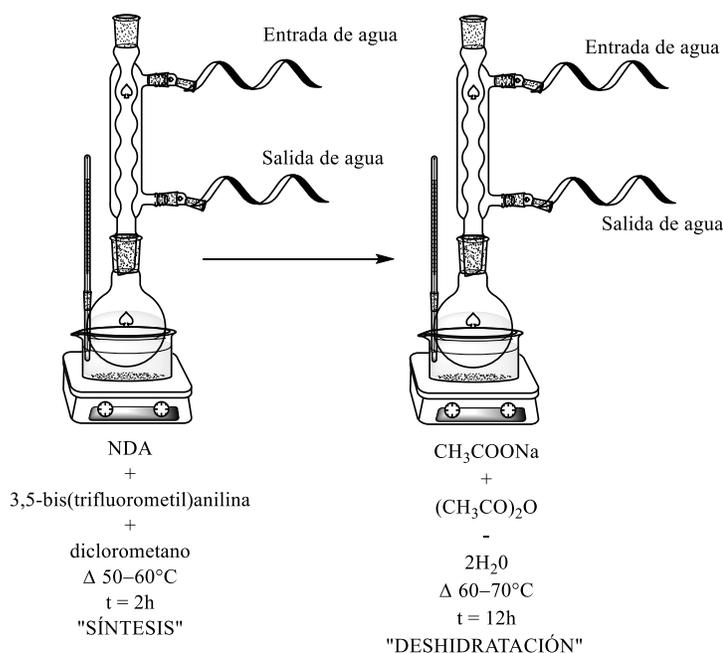
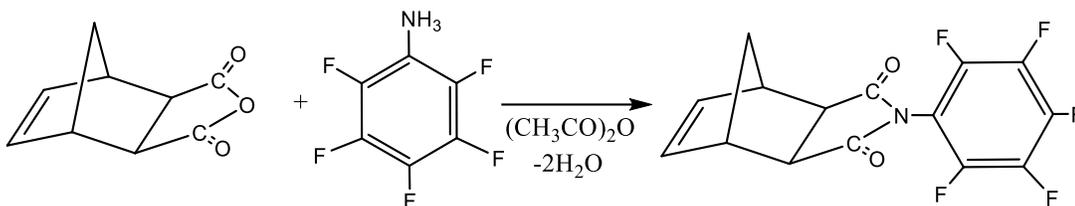


Figura 63. Montaje de la reacción de síntesis en 2 pasos de: N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-norbornen-5,6-dicarboximida (**1a**).



3.3.2. Síntesis de N-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida (**2a**).

Se disuelven 1 g (0.00163 mol) de **NDA** y 0.3 g (0.00163 mol) de 2,3,4,5,6-pentafluoroanilina en 10 mL de ácido acético glacial. La mezcla de reacción se calienta a 130-140 °C y se mantiene con agitación durante 24 h. posteriormente se enfría a temperatura ambiente y se precipita en agua a 0°C (Figura 64) (Esquema 3). El producto se recrystaliza en hexano. El monómero puro **2a** es de color blanco.



Esquema 3. síntesis de N-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida (**2a**).

Rendimiento= **55%**. Punto de fusión= **118-120 °C**

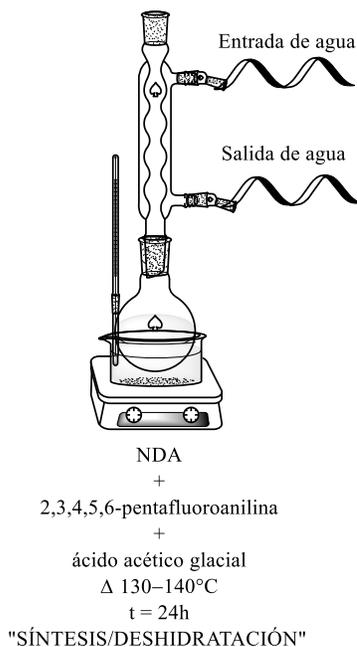


Figura 64. Montaje de la reacción de síntesis en 1 paso de: N-pentafluorofenil-norbornen-5,6-dicarboximida (**2a**).



3.4. Caracterización de los monómeros 1a y 2a.

3.4.1. Resonancia Magnética Nuclear ¹H-RMN, ¹³C-RMN y ¹⁹F-RMN.

La estructura química de los monómeros sintetizados se confirmaron mediante resonancia magnética nuclear. Para ello, se disolvieron las muestras en cloroformo deuterado, CDCl₃, a una concentración típica de 0.1 g/mL. El tetrametilsilano (TMS) se utilizaró como estándar en los análisis de ¹H-RMN y ¹³C-RMN mientras que el ácido trifluoroacético se utilizó como estándar en los análisis de ¹⁹F-RMN los cuales se efectuarán a 300, 75 y 300 MHz, respectivamente, en un equipo Varian modelo Unity 300.

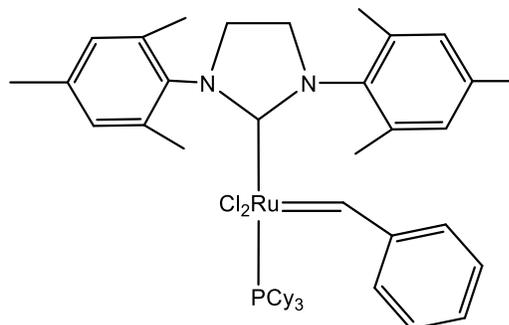
3.4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se analizaron las muestras monoméricas mediante microscopía electrónica de barrido, se utilizó un microscopio electrónico de emisión de campo JEOL, modelo FEG-SEM 7600F. Las muestras se analizaron con un metalizado de cobre (Cu), para favorecer que la muestra sea conductora y obtener mejor calidad de imágenes y resolución; todo esto, con la finalidad de estudiar más a detalle la morfología y superficie de los monómeros sintetizados.

3.5. Síntesis de polímeros (Poli-norbornen dicarboximidaz).

La polimerización se efectúa en un matraz con atmósfera de nitrógeno y se usa el catalizador [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno](PCy₃)Cl₂Ru=CHPh (C₄₆H₆₅Cl₂N₂PRu) de 2^a generación (II) (Esquema 4), tanto para el monómero **1a** y para el monómero **2a** respectivamente, en ambos casos, las polimerizaciones se llevaron a cabo a temperatura de 45 °C en un baño de aceite.

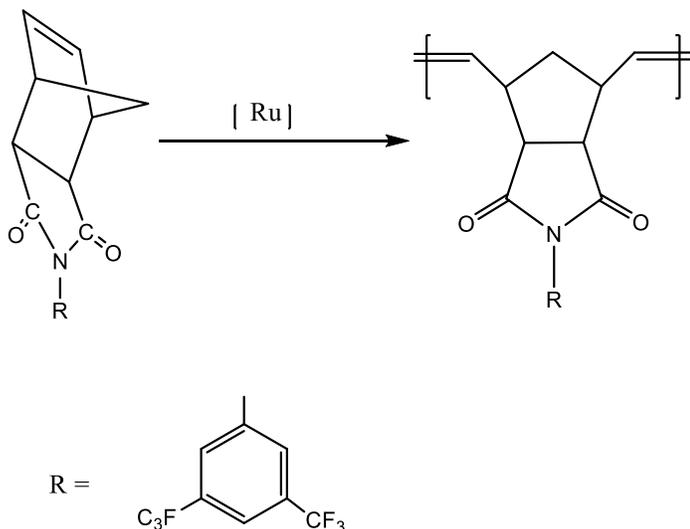
La polimerización se inhibe al verter la mezcla de reacción en un vaso de precipitados que contiene metanol en exceso y 3 gotas de ácido clorhídrico concentrado; Finalmente, el polímero se obtiene por filtración, y es secado bajo vacío a 60 °C por 12 h (**figura 9**).



Esquema 4. Catalizador de Grubbs de 2° generación (II). Cy: ciclohexil.

3.5.1. Polimerización de 1a.

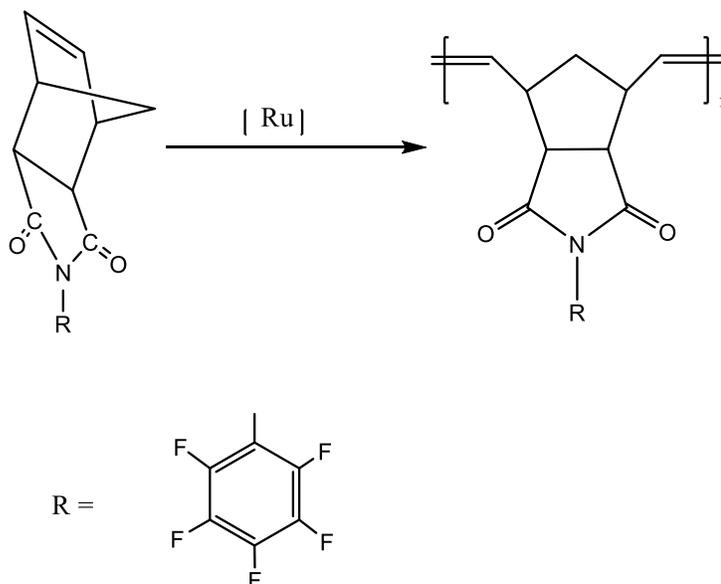
En un matraz con atmósfera de nitrógeno, se disuelven 0.200 g (5.6003×10^{-4} mol) de monómero **1a** en 1 mL de 1,2-diclorometano. La disolución se mantiene con agitación a 45 °C. Posteriormente se le agregan 0.014 g (1.6490×10^{-5} mol) del catalizador II. Después de 2 h de reacción, el polímero se precipita en un vaso de precipitados con 50 mL de metanol (Esquema 5) (figura 65). Finalmente, se filtra y seca bajo vacío. El polímero obtenido es de color blanco.



Esquema 5. Polimerización del monómero **1a** vía ROMP.

3.5.2. Polimerización de 2a.

En un matraz con atmósfera de nitrógeno, se disuelven 0.200 g (6.4308×10^{-4} mol) de monómero **2a** en 1 mL de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantiene con agitación a 45 °C. Posteriormente se le agregan 0.014 g (1.7011×10^{-5} mol) del catalizador II. Después de 2 h de reacción, el polímero se precipita en un vaso de precipitados con 50 mL de metanol (Esquema 6). Finalmente, se filtra y seca bajo vacío (Figura 65). El polímero obtenido es de color blanco.



Esquema 6. Polimerización del monómero **2a** vía ROMP.

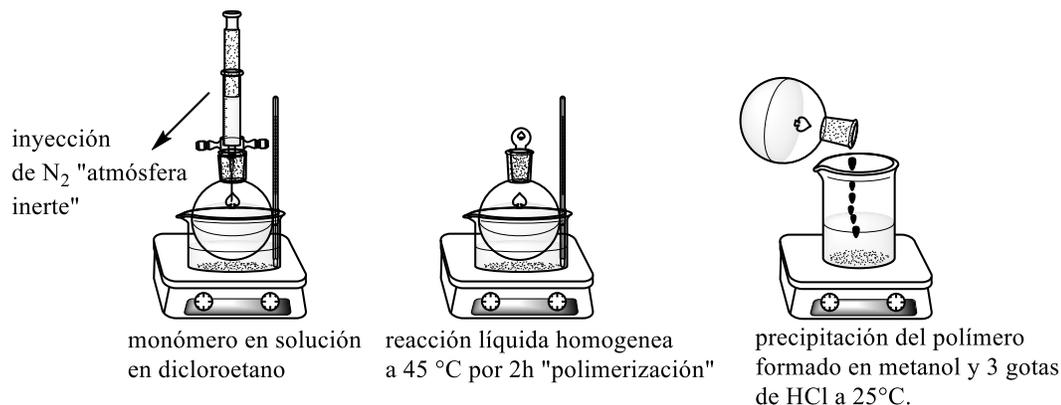


Figura 65. Montaje general de las reacciones de polimerización de los polímeros **1a** y **2a**.

3.6. Preparación de membranas poliméricas.

Se disuelven 0.20 g de polímero en 10 mL de cloroformo a temperatura ambiente. La disolución se filtra y se adiciona a una caja Petri, la cual es cubierta para que el disolvente se evapore lentamente hasta formar la película. El producto final es una película translúcida, posteriormente se seca con vacío a 60 °C durante 12 h (Figura 66).

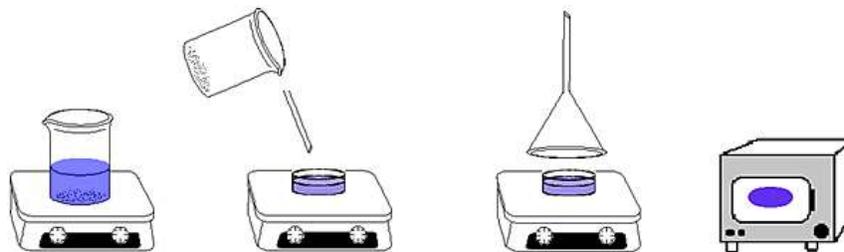


Figura 66. Procedimiento de preparación de las membranas poliméricas

3.7. Métodos de caracterización de los polímeros.

3.7.1. Resonancia Magnética Nuclear ¹H-RMN, ¹³C-RMN y ¹⁹F-RMN.

La estructura química de los monómeros y polímeros sintetizados se confirmó mediante resonancia magnética nuclear. Para ello, se disolvieron las muestras en cloroformo deuterado, CDCl₃, a una concentración típica de 0.1 g/mL. El tetrametilsilano (TMS) se utilizó como estándar en los análisis de ¹H-RMN y ¹³C-RMN mientras que el ácido trifluoroacético se utilizó como estándar en los análisis de ¹⁹F-RMN los cuales se efectuarán a 300, 75 y 300 MHz, respectivamente, en un equipo Varian modelo Unity 300.

3.7.2. Análisis termo-gravimétrico (TGA).

Las temperaturas de descomposición de los polímeros (T_d) se determinaron mediante un análisis termogravimétrico (TGA), los cuales serán efectuados a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno utilizando un instrumento DuPont2100.

3.7.3. Difracción de rayos x (XRD).

La difracción de Rayos X se efectuó en un difractómetro Bruker D8 advance entre 4 y 70 grados de la escala de 2θ, a 35 kV y 25 mA, utilizando radiación de cobre Kα = 1.54 Å. Las muestras se analizarán en películas de 5 cm de diámetro y 0.1 mm de espesor obtenidas a partir de disoluciones de polímero en cloroformo.

3.7.4. Mediciones de densidad (método de arquímedes).

La densidad de los polímeros (membranas) fue determinada por el método de flotación utilizando alcohol etílico a temperatura ambiente en una balanza de densidad Sartorius modelo Quintix 124-



1S. Las mediciones de densidad se repitieron tres veces en las condiciones dadas, y se informaron los promedios de los valores obtenidos.

3.7.5. Microscopía de fuerza atómica (AFM-SPM).

Se realizó microscopía de fuerza atómica de modo intermitente (Tapping), en atmósfera de aire utilizando un microscopio de sonda de barrido (SPM) mediante un equipo JSPM-5200 Scanning Probe Microscope de la marca japonesa JEOL. Las muestras se fotografiaron en condiciones ambientales y en modo imagen y topografía (imágenes topográficas) de alta resolución (HR).

3.8. Síntesis de agregados nanoestructurados de TiO₂.

3.8.1. Reactivos de síntesis.

En la Tabla 9 se muestran los reactivos que fueron adquiridos del proveedor Sigma-Aldrich Co. Los cuales se usaron tal y como se recibieron; y en la tabla 9 el respectivo disolvente usado.

Tabla 9. Reactivos requeridos en la síntesis de agregados nanoestructurados de TiO₂.

Reactivo	código	Estructura química
Tween 20 (Monolaurato de polioxietilen(20)sorbitano)	P-1379	<p style="text-align: center;">$W+Y+Z=20$</p>
Butóxido de titanio 97%	244112	



Tabla 10. Disolventes requeridos en la síntesis de agregados nanoestructurados TiO₂ fase anatasa.

disolvente	Fórmula química
Agua desionizada	

3.8.2. Síntesis de Titania mesoporosa nanoestructurada.

La síntesis se efectúa en un vaso de precipitados y se usa el surfactante Tween 20[®] Monolaurato de polioxietileno(20)sorbitano (C₅₈H₁₁₄O₂₆), así como el alcoxido Titanato de tetrabutilo (butóxido de titanio), [Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄]. La reacción de síntesis sol-gel, se llevó a cabo a temperatura de 60 °C en un baño maría en agua.

Pasado el tiempo de reacción se procede con un método de procesamiento cerámico de spray-freeze dryer (secado mediante congelamiento por aspersión) que consiste en verter la reacción sol-gel previamente realizada en un spray-freeze dryer que contiene nitrógeno líquido; Finalmente, el polvo cerámico que se obtiene se procede a colocarlo en un liofilizador para su secado bajo vacío a -30 °C por 15 h.

3.8.3. Síntesis de TiO₂ mesoporoso M1.

En un vaso de precipitados, se disuelven 2.937g (2.3925x10⁻³ mol) de tween 20 en 30 g de agua desionizada (30ml) (1.6 mol), en una relación en volumen Tween 20[®]: agua 1:32 para la formación de micelas las cuales en ellas se realizarán las reacciones de hidrólisis y condensación para la formación del cerámico y por ende ayudarán a generar porosidad en los agregados nanoestructurados. La disolución se mantiene con agitación a temperatura ambiente por 15 minutos. después se aumenta la temperatura del sistema a 60 °C y se mantiene ahí por otros 15 minutos, posteriormente se le agregan 4 g (4 ml) (0.01175 mol) de butóxido de titanio a temperatura de 60°C; todo esto con relaciones en volumen finales de Tween 20[®]:agua:butóxido de 1:32:1.5 respectivamente. Después de 3 h de reacción, se procede a utilizar un spray freeze dryer para aspersar el coloide formado en 350 ml de N₂ líquido para la congelación del solvente (figuras 67 y 68). Consecutivamente, el polvo blanco obtenido es colocado en un liofilizador para la sublimación del respectivo solvente de síntesis (agua). Finalmente se procede a realizar la calcinación del polvo obtenido de la liofilización en una mufla de calentamiento a 400°C por 3 h con una rampa de calentamiento de 1°C/min. El polvo seco final obtenido es de color blanco.



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

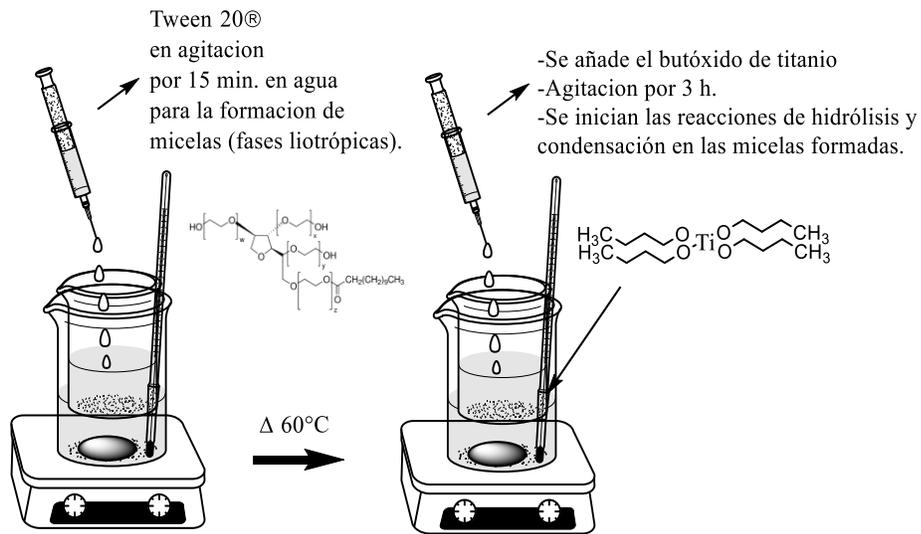


Figura 67. Montaje para la síntesis orgánica sol-gel de TiO₂.mesoporoso M1.

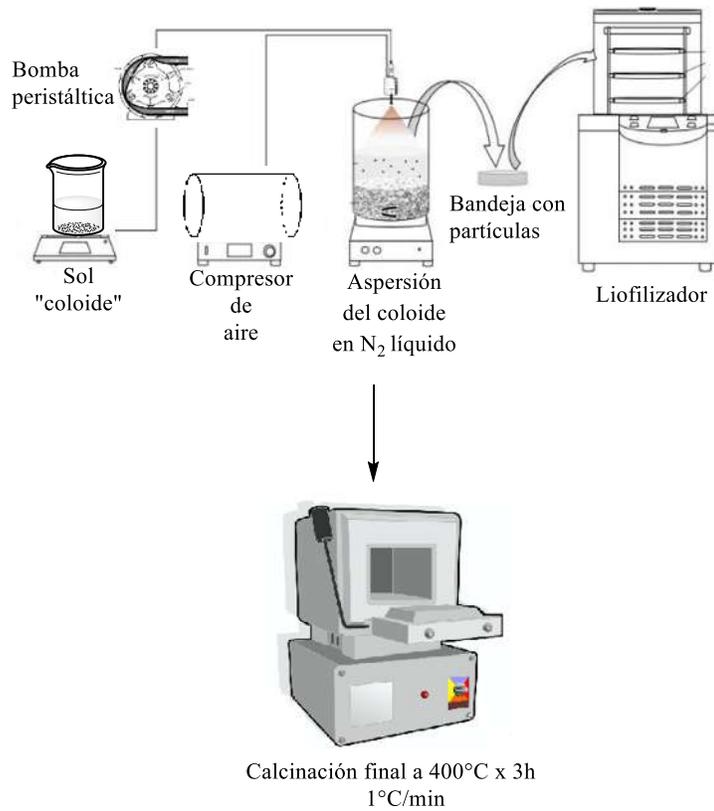


Figura 68. Montaje para el procesamiento del polvo mediante spray-freeze dryer del TiO₂.mesoporoso M1 y su respectiva calcinación.



3.8.4. Caracterización estructural de los agregados nanoestructurados mesoporosos de TiO_2 .

3.8.4.1. Difracción de rayos x (XRD).

Para conocer las fases presentes en la muestra, se realizaron estudios por difracción de rayos X, de los polvos sintetizados en un difractómetro de la marca modelo BRUKER D8 ADAVANCE DAVINCI, Se usó una fuente CuK_{α} con tiempo por paso de 5 s, toma de lectura cada 0.02° y rango de barrido 2θ de 10° - 80° .

3.8.4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para el estudio por microscopía electrónica de barrido el sistema de TiO_2 mesoestructurado, tratados térmicamente a las temperaturas y tiempos antes mencionados, se utilizó un microscopio electrónico de emisión de campo JEOL, modelo FEG-SEM 7600F empleando el modo GB-HIGH. Las muestras se analizaron sin recubrimiento de carbón y sin metalizado para evitar la obstrucción de los mesoporos en la muestra semiconductor, todo esto permitió identificar el tamaño de partícula obtenido mediante el método sol-gel asistido crio-químicamente, así como la distribución y tamaño de poro, elementos presentes y características superficiales de las partículas sub-micrónicas.

3.8.4.3. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopía de infrarrojo permite identificar grupos funcionales a través de la determinación de la frecuencia a la que los enlaces de las moléculas vibran dando lugar a bandas de absorción en el rango de energía del infrarrojo. Esta técnica se basa en las vibraciones de los átomos. Los movimientos vibracionales de los componentes de un enlace químico tienen frecuencias naturales dentro del rango de frecuencia del infrarrojo. En la tabla 11, se muestran las longitudes de onda que definen los tres tipos de radiación infrarroja que pueden ser utilizados en este análisis espectrográfico.

Tabla 11. Zonas espectrales del infrarrojo

INFRARROJO	LONGITUD DE ONDA (nm)
<i>Cercano</i>	800 – 2500



<i>Medio</i>	2500 – 50,000
<i>Lejano</i>	50,000- 150,000

Todos los compuestos pueden manifestar una serie de bandas de absorción y cada banda corresponde con un movimiento de vibración de un enlace en concreto dentro de la molécula. Para la técnica de espectroscopia de IR se usó el equipo marca Bruker modelo Tensor 27, con accesorio de transmisión (técnica de transmisión) para pastillas, estas se prepararon en una prensa uniaxial con una carga de 10 ton del polvo cerámico y KBr grado espectrofotométrico.

3.8.4.4. Espectroscopía Raman.

para obtener información sobre el tamaño de los cristales y complementar los modos vibracionales de excitación con modos de baja frecuencia y complementarios a la espectroscopía infrarroja en la muestra M1 se emplea la espectroscopía Raman que proporciona información cristalográfica y química permitiendo la identificación de un cristal o molécula sin la destrucción de esta. El efecto de Raman se produce cuando un fotón incide sobre una molécula e interacciona con la nube de electrones de los enlaces de esa molécula. El fotón incidente excita la molécula a un estado virtual, por ende un cambio en el potencial molecular de polarización o cantidad de deformación de la nube electrónica; para identificar los desplazamientos o bandas Raman de la titania mesoporosa se utilizó un equipo de micro-Raman BRUKER SENTERRA II, para el análisis se utilizó un láser Nd:YAG de 532.07 nm (verde) con intensidad de 73.9 mW un rango de análisis de 100 - 4000 cm⁻¹.

3.8.4.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Para identificar los defectos presentes en la muestra, así como identificar los nanocristales, observar la orientación y desorientación de estos, e identificar la estructura cristalina presente se empleó un Microscopio electrónico de Transmisión (TEM) (Phillips Tecnai F20). Mediante microscopía electrónica de transmisión, se logró el análisis nanoestructural, mesoestructural y cristalográfico de los agregados nanoestructurados Para la preparación de la muestra, se tomó una cantidad sumamente pequeña de polvo y se dispersó en alcohol etílico (etanol) mediante ultrasonido por 15 min, posteriormente se colocó en un vial de 2.5 mL después se colocó una gota de esta suspensión en una rejilla de cobre de 3 mm x 3 mm con recubrimiento de carbón dejándose secar para poder ser analizadas. Ya presentes en el microscopio, la rejilla se colocó en el porta-muestras del equipo para su análisis a un voltaje único de 200 kV.



3.8.4.6. Espectroscopía UV-Vis.

La espectroscopía UV-Vis. se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética ultravioleta y visible, cuando ésta interacciona con la materia en el entorno de longitudes de onda entre 200 nm y 1000 nm. La media de la reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas direcciones por la muestra. El equipo empleado fue un espectrómetro VARIAN CARRY-5000 UV-VIS/NIR con una longitud de onda o rango de trabajo de 200-2500 nm configurado con esfera integradora. En este equipo se puede obtener las longitudes de onda en las cuales los polvos cerámicos absorben. Las muestras empleadas se conformaron en pastillas de 3 cm de diámetro mediante una prensa hidráulica empleando una presión de 5 ton. métricas.

3.8.4.7. Medición de área superficial (BET).

Se analizó el área superficial específica del polvo sintetizado para conocer la relación entre el área superficial total y la masa del sólido definida en m²/g y nos es importante para la interacción química entre superficies sólidas con gases; el área superficial específica y la porosidad son parámetros fundamentales al caracterizar sólidos ya que con ella se pueden determinar propiedades físico-químicas y también catalíticas llevadas a cabo mediante procesos de Fisisorción o quimisorción. El instrumento empleado para las mediciones de adsorción-desorción de N₂ usando el método Brunauer – Emmett –Teller (BET) a 77.35 K fue un analizador de área superficial multipunto QUANTACHROME INSTRUMENTS NOVA TOUCH 1LX, con una celda de 9mm, con condiciones de desgasificación de 150°C por 3 horas; ya en el análisis, se manejaron 40 puntos para la adsorción y 40 para la desorción, así mismo se utilizó el modelo Barret – Joyner – Halenda (BJH) para determinar el volumen y radio de poro de los agregados nanoestructurados.

3.8.4.8. Análisis de medición de potencial Z.

El potencial Zeta es el potencial eléctrico total que existe en el plano de corte de la partícula, con una distancia corta de la superficie. Las partículas coloidales dispersas en una solución están cargadas eléctricamente gracias a sus características iónicas y características de bipolaridad. Cada partícula dispersa en una solución se rodea de iones cargados con carga opuesta que se denomina capa de Stern. Fuera de esta capa fija o capa difusa, existen distintas composiciones de iones de polaridad opuesta, formando un área nebulosa o zona de electroneutralidad. De esta manera se crea una capa doble eléctrica en la región de interfase partícula- líquido. La doble capa consiste en dos partes: una región interna que incluyen iones unidos fuertemente a la superficie y una externa, o región de difusión donde la distribución de iones se determina por un balance de fuerzas electrostáticas y movimiento térmico aleatorio. De esta forma, el potencial en esta región decae o disminuye con la distancia desde la superficie, hasta que a cierta distancia se vuelve cero y cuando



se suministra un voltaje a una solución con partículas dispersas, las partículas son atraídas por el electrodo de polaridad opuesta, acompañados de la capa fija y parte de la doble capa difusa. El potencial Zeta es un término científico para el potencial electrocinético en dispersiones coloidales. En la literatura de química coloidal, generalmente se denota usando la letra griega zeta (ζ), de ahí el potencial ζ . Las unidades habituales son voltios (V) o milivoltios (mV). Desde un punto de vista teórico, el potencial zeta es el potencial eléctrico en la doble capa interfacial (DL) en la ubicación del plano de deslizamiento en relación con un punto en el fluido a granel alejado de la interfaz. En otras palabras, el potencial zeta es la diferencia de potencial entre el medio de dispersión y la capa estacionaria de fluido unida a la partícula dispersa.

El potencial zeta es causado por la carga eléctrica neta contenida dentro de la región limitada por el plano de deslizamiento, y también depende de la ubicación de ese plano. Por lo tanto, se usa ampliamente para la cuantificación de la magnitud de la carga total. Sin embargo, el potencial zeta no es igual al potencial Stern o al potencial de superficie eléctrico en la doble capa. El potencial zeta es un indicador clave de la estabilidad de las dispersiones coloidales. La magnitud del potencial zeta indica el grado de repulsión electrostática entre partículas adyacentes cargadas de manera similar en una dispersión. Para moléculas y partículas que son lo suficientemente pequeñas, un alto potencial zeta conferirá estabilidad, es decir, la solución o dispersión resistirá la agregación. Cuando el potencial es pequeño, las fuerzas atractivas pueden superar esta repulsión y la dispersión puede romperse y flocular. Entonces, los coloides con alto potencial zeta (negativo o positivo) se estabilizan eléctricamente, mientras que los coloides con bajo potencial zeta tienden a coagularse o flocular como se muestra en la tabla 12, el potencial Z se midió con un analizador de potencial z ZETAPROBE ANALYZER marca COLLOIDAL DYNAMICS.

Tabla 12. Comportamiento de estabilidad de un coloide dependiendo del potencial zeta

<i>Potencial Z (mV)</i>	<i>Estabilidad</i>
0 a ± 5	Rápida coagulación/floculación.
± 10 a ± 30	Estabilidad incipiente.
± 30 a ± 40	Estabilidad moderada.
± 40 a ± 60	Buena estabilidad
>61	Excelente estabilidad.



3.8.4.9. Análisis de tamaño de partícula.

Se determinó el tamaño de partícula promedio para concluir el rango de tamaños que presentan los polvos sintetizados mediante el spray-freeze dryer y así, inferir el tamaño que presentarían por el uso del equipo de aspersión y la influencia de las condiciones de síntesis y procesamiento. Se utilizó un equipo analizador de partícula mediante difracción láser BECKMAN COULTER LS-13-320 XR, las mediciones se efectuaron en vía húmeda con un módulo de micro-líquidos para pequeños volúmenes, la muestra en polvo (0.5-1 g) se dispersa ultrasónicamente en agua desionizada (100 ml) y se procede a realizar el análisis.

3.8.4.10. análisis termo-mecánico de dilatometría (TMA).

Se realizaron pruebas de termogravimetría para determinar los eventos en cambio de dimensiones del polvo sintetizado de TiO₂ que abarca eventos de contracciones en la muestra, este estudio se realizó para proponer la temperatura ideal, tiempo y grado de sinterización (grado de densificación) en la muestra. La medición se realizó en una muestra prensada uniaxialmente de polvo puro de TiO₂ utilizando un equipo de TMA francés: SETARAM® SETSYS Evolution mediante un análisis dinámico a una temperatura desde 25°C hasta 1400 °C con una rampa de calentamiento de 10°C/min, en una atmósfera de aire extra seco.

3.9. Preparación de nanocompuestos polímero-cerámico.

3.9.1. Preparación de membranas nanocompuestas.

Primeramente, en un vaso de precipitados se añade el correspondiente porcentaje en peso (0.5, 1 y 2 % *w*t) de TiO₂ con respecto al peso del polímero, se añaden 15 ml de cloroformo y se colocan en un baño ultrasónico para su dispersión por un tiempo de 15 minutos, esto con la finalidad de separar conglomerados o agregados muy grandes y poder minimizar su tamaño, después se disuelven 0.2 g de polímero sintetizado en los 15 ml de cloroformo previamente preparados con el polvo cerámico ya dispersado ultrasónicamente a temperatura ambiente, se colocan en una parrilla con agitación moderada por 30 min, pasado el tiempo la suspensión se adiciona a una caja Petri mediante una pipeta con goteo lento, la caja Petri es cubierta para que el disolvente se evapore lentamente hasta la formación de la película. El producto final es una película nanocompuesta que finalmente se seca en un horno de vacío a 60 °C durante 12 h (figura 69).

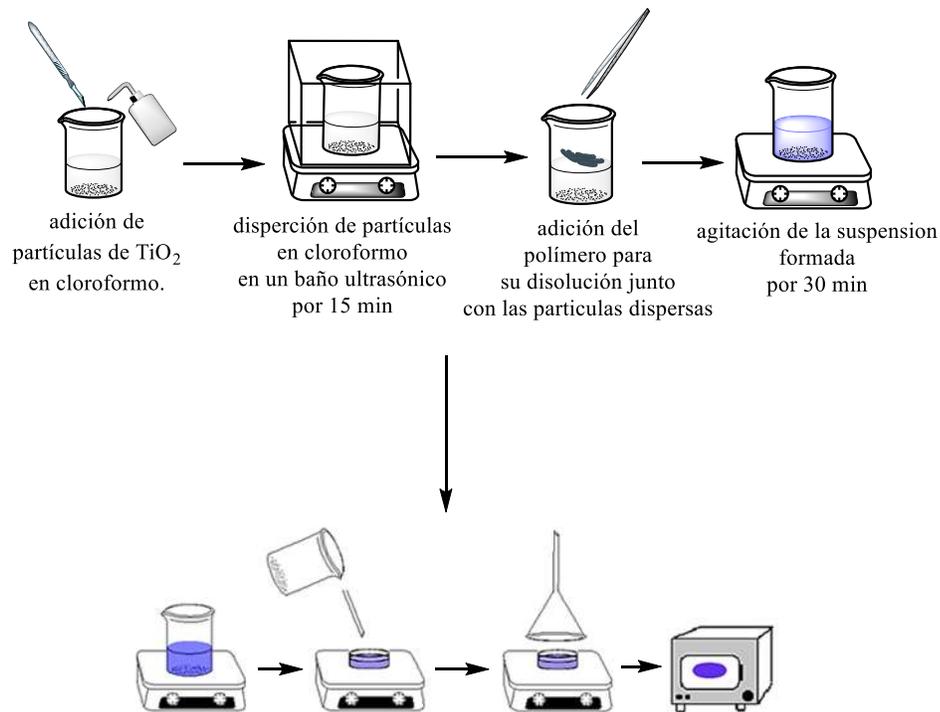


Figura 69. Montaje para la preparación de las membranas poliméricas nanocompuestas.

3.9.2. Caracterización de las membranas nanocompuestas.

Con la espectroscopía de infrarrojo (FTIR) se confirmaron los grupos funcionales de los nanocompositos elaborados. Las mediciones se realizarán empleando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo IS10.

Para observar la morfología y la dispersión del TiO₂ se procederá a realizar microscopía electrónica de barrido (SEM) en el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL 7600 F.

Las temperaturas de descomposición de los nanocompósitos (T_d) se determinaron mediante un análisis termogravimétrico (TGA), los cuales fueron efectuados a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno utilizando un instrumento DuPont2100.

La difracción de Rayos X se efectuó en un difractómetro Bruker® D-8 ADVANCE entre 3 y 80 grados de la escala de 2θ , a 35 kV y 25 mA, utilizando radiación de cobre $K\alpha = 1.54 \text{ \AA}$. La muestra se analizó en películas de 5 cm de diámetro y 0.1 mm de espesor.



La estructura química de los nanocompositos fue confirmada mediante resonancia magnética nuclear. Para ello, se disolvieron las muestras en cloroformo deuterado, CDCl₃, a una concentración típica de 0.1 g/mL. El tetrametilsilano (TMS) se utilizó como estándar en los análisis de ¹H-RMN y ¹³C-RMN mientras que el ácido trifluoroacético se utilizó como estándar en los análisis de ¹⁹F-RMN los cuales se efectuarán a 300, 75 y 300 MHz, respectivamente, en un equipo Varian modelo Unity 300.

La densidad de las membranas poliméricas nanocompuestas fue determinada por el método de flotación utilizando alcohol etílico a temperatura ambiente en una balanza de densidad Sartorius modelo Quintix 124-1S. Las mediciones de densidad se repitieron tres veces en las condiciones dadas, y se informaron los promedios de los valores obtenidos.

Se realizó microscopía de fuerza atómica de modo intermitente (Tapping), en atmósfera de aire utilizando un microscopio de sonda de barrido (SPM) mediante un equipo JSPM-5200 Scanning Probe Microscope de la marca japonesa JEOL. Las muestras se fotografiaron en condiciones ambientales y en modo imagen y topografía (imágenes topográficas) de alta resolución (HR).

3.10. Preparación de sorbentes sólidos.

Los pasos seguidos para la síntesis de muestras de *TiO₂-MI -xMEA* a través del método de impregnación húmeda se describe en esta sección.

Apropiadamente, Se añadió una cantidad específica de TiO₂-M1 en un matraz kitasato; después, una cantidad específica de monoetanolamina (MEA) se disolvió en metanol (1-1.5 ml) utilizando un agitador magnético. Después de la disolución completa de la MEA en metanol (formación de una pasta o slurry) y simultáneamente en el polvo mesoporoso, la solución y se calentó a 70 °C con flujo de gas N₂ (atmósfera inerte) durante 3 h, en este paso y a esa temperatura se favorece la eliminación del metanol para que la amina quede impregnada en los mesoporos de la muestra cerámica, aunado a esto, el metanol funciona como un diluyente de la monoetanolamina para que esta logre penetrar en los poros de la muestra y haya una mejor mojabilidad de la amina con el cerámico y se logre una buena impregnación (figura 70).

La muestra resultante fue nombrada como *TiO₂-MI -xMEA*, donde X se refiere a la cantidad de MEA cargada en el adsorbente. El valor de x se calculó de la siguiente manera: $x = \text{gr de MEA} / (\text{gr de MEA} + \text{gr de TiO}_2\text{-M1})$.

$$X = \frac{\text{g de MEA}}{(\text{g de MEA} + \text{g de TiO}_2\text{-M1})}$$



Fueron preparadas muestras con porcentaje en carga de amina de 30 al 80%, nombradas $\text{TiO}_2\text{-M1-30MEA}$, $\text{TiO}_2\text{-M1-40MEA}$, $\text{TiO}_2\text{-M1-50MEA}$, $\text{TiO}_2\text{-M1-60MEA}$, $\text{TiO}_2\text{-M1-70MEA}$ y $\text{TiO}_2\text{-M1-80MEA}$ respectivamente.

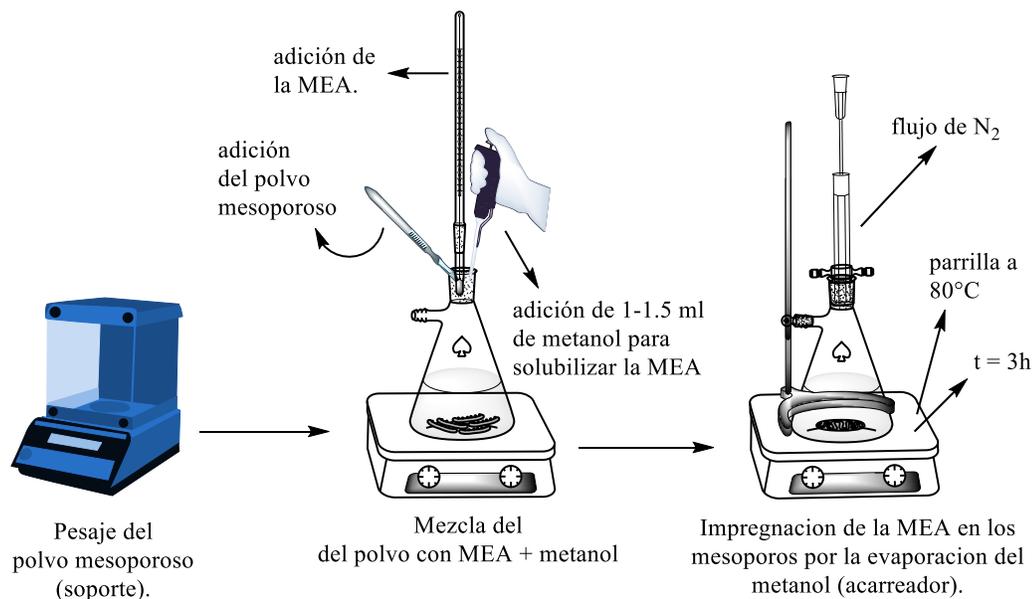


Figura 70. Montaje para la impregnación de la monoetanolamina en el soporte cerámico de TiO_2 .

3.11. Preparación de membranas cerámicas “Supported liquid membranes” (SLM) basadas en solventes eutécticos profundos (DES).

Con los polvos crioquímicamente sintetizados previamente de la sección 3.8.2, se prepararon soportes porosos (membranas cerámicas) en forma de disco a través de un prensado uniaxial y mediante una sinterización en estado sólido consiguiendo una sinterización parcial del 60% en una mufla de calentamiento a una temperatura de 1150°C por un tiempo de 10 h con una rampa de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, a la membrana cerámica preparada y sinterizada se le etiquetó con la clave $\text{TiO}_2\text{-MM1}$; posteriormente a las membranas con una porosidad del 40% se les infiltro capilarmente un DES urea:ChCl [2:1] y otro DES ChCl:D-glucosa[2:1] en una parrilla de calentamiento con un rango de temperatura de $70\text{-}80^\circ\text{C}$ por 12 horas (figura 72).

Para la preparación del DES se pesaron 2.312 g de urea (0.0385 mol) y 2.687 g de cloruro de colina (0.0192 mol), después se molieron y mezclaron parcialmente en un mortero de ágata hasta el punto de formar una pasta; posteriormente, esa pasta color blanco se vierte en un crisol de alúmina y se añade un flujo de N_2 para generar una atmósfera inerte y así terminar de homogeneizar la pasta formada e impedir que esta pueda reaccionar con el ambiente; por ende, se formará un líquido transparente y viscoso a temperatura ambiente (condiciones STP), que en un punto eutéctico de



una diagrama de fases de estos componentes, la mezcla de los 2 sólidos con puntos de fusión diferentes (ChCl:305 °C ; urea:133°C) forman una composición eutéctica de bajo punto de fusión en una relación urea:ChCl [2:1]; a la membrana cerámica infiltrada con DES se le etiquetó con la clave **TiO₂-MMDES-1** (figura 71) (esquema 7).

De igual manera se preparó DES pero con la variante de usar D-glucosa en el cual se pesaron 3.0390 g de cloruro de colina (0.02176 mol) y 1.950 g de D-glucosa (0.01088 mol) y se procede a seguir el procedimiento antes descrito con la única variante de que para la preparación de este DES se requiere subir la temperatura en la parrilla de 60-80°C para una mejor solubilización y homogeneización del DES y se procedió finalmente a infiltrar una membrana cerámica capolarmente con este DES y se le etiquetó con la clave **TiO₂-MMDES-2** (esquema 8).

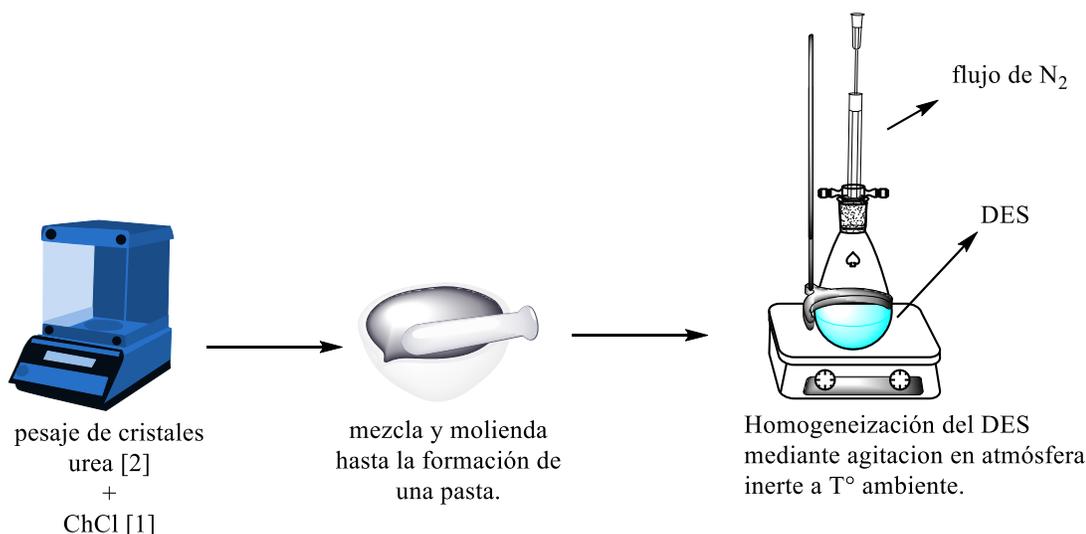


Figura 71. Montaje para la preparación del DES urea:ChCl [2:1] y DES ChCl:D-glucosa [2:1].

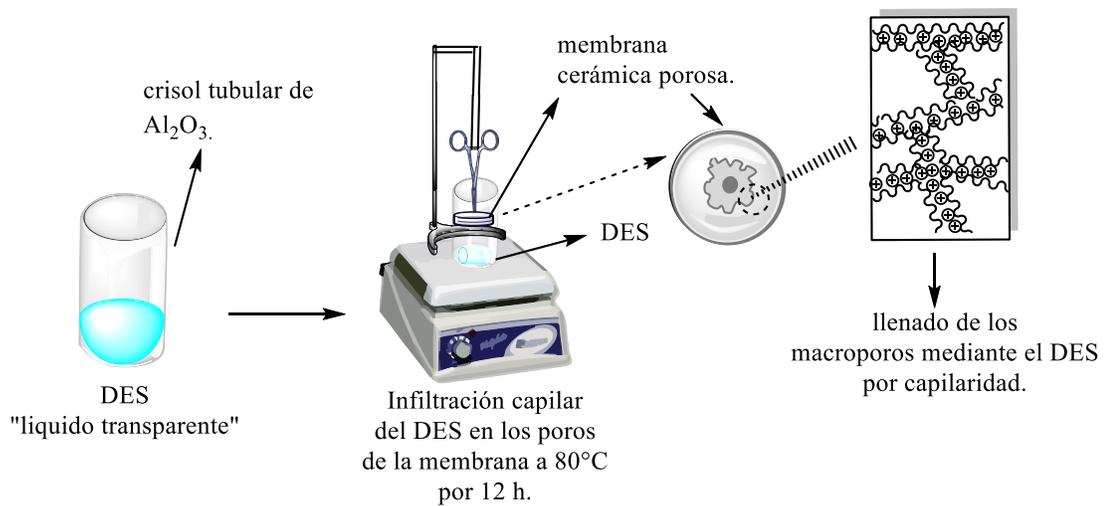
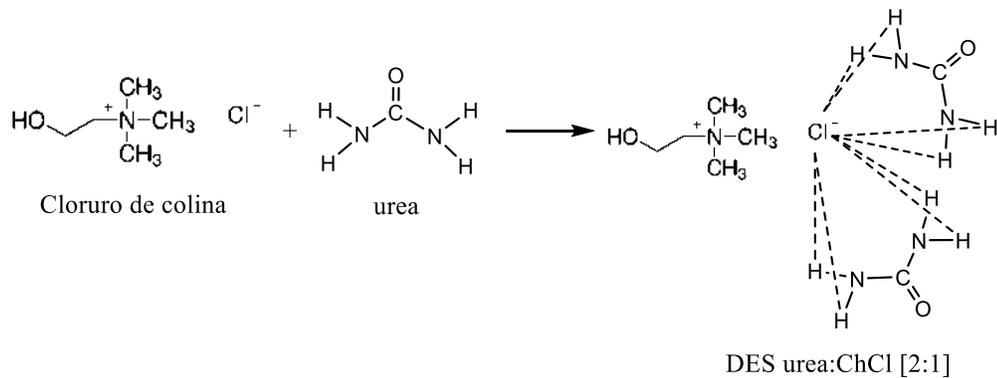
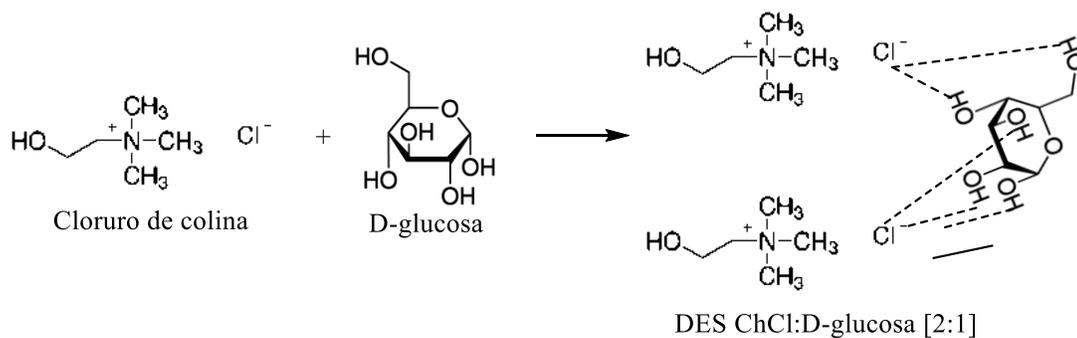


Figura 72. Montaje para la infiltración por capilaridad del DES urea:ChCl [2:1] y DES ChCl:D-glucosa [2:1] en la membrana cerámica macroporosa.



Esquema 7. Representación esquemática de la formación de un solvente eutéctico profundo con ChCl y urea.



Esquema 8. Representación esquemática de la formación de un solvente eutéctico profundo con ChCl y D-glucosa.



Finalmente se sinterizo un monolito cerámico para efectuar un análisis de ángulo de contacto y mojado de los DES sintetizados en las membranas cerámicas preparadas anteriormente; primeramente, mediante una molienda mecánica de baja energía a 300 rpm (molienda de alta energía > a 700 rpm) durante un tiempo de 3h y se efectuó para reducir el tamaño de partícula y lograr una alta densidad y empaquetamiento que se logra mediante un tratamiento térmico de sinterización, posteriormente el polvo obtenido es prensado uniaxialmente a una presión de 3 ton, finalmente es calcinado a una temperatura de 1400°C durante 14 h y así se obtuvo una densidad del 99% en la pieza cerámica.

3.12. Caracterización de los de sorbentes sólidos mesoporosos impregnados con MEA mediante TGA.

3.12.1. Medición de adsorción de CO₂ mediante análisis termo-gravimétrico (TGA).

Se determinó la capacidad de captura de los soportes cerámicos impregnados con carga de amina del 30-80% de MEA mediante el uso de un equipo de TGA, se utilizó un equipo alemán TGA NETZSCH® STA 2500, los análisis se llevaron a cabo a temperaturas de 30, 40, 50, 60°C. Alrededor de 10 mg de la muestra se cargó en un crisol de TGA y primeramente se calentó la muestra a 70 °C con gas de N₂ con un caudal de gas de 60 ml/min durante 1 h con una rampa de calentamiento de 3°C/min (figura 73).

Después de mantener la muestra durante 1 h bajo el flujo de gas N₂, la temperatura se redujo (enfriamiento) a 30, 40, 50, 60°C dependiendo del experimento y luego el gas de alimentación se cambió a CO₂ puro extra seco, el CO₂ se alimentó con un caudal de 30 ml/min (atmósfera saturada) durante 90 minutos y así, evaluar la reacción y ganancia de peso debido a la formación de carbamatos entre el CO₂ alimentado y la MEA impregnada en el soporte cerámico. Posteriormente se hicieron análisis de las muestras post-captura con flujo de aire a una temperatura de 500°C con una tasa de calentamiento de 3°C/min hasta una temperatura de 500°C y se registró el cambio o pérdida de masa para evaluar la influencia de la temperatura sobre la descomposición de los carbamatos formados por la reacción del CO₂ con la MEA y la desorción de CO₂ de la muestra.

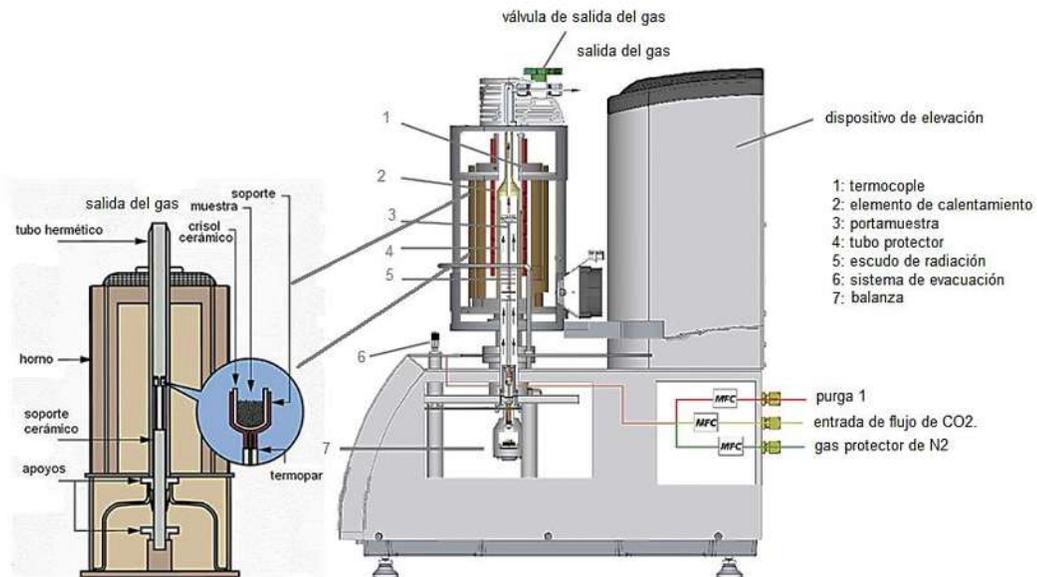


Figura 73. análisis TGA con atmósfera reductora para la medición de captura del CO₂ de los agregados nanoestructurados mesoporosos impregnados con MEA.

3.13. Medición de la permeabilidad de gases en membranas.

Se empleó un dispositivo consistente en una celda de acero inoxidable, en el interior de la misma se encuentra la membrana objeto del experimento, El gas se introduce abriendo la válvula 3 y 4 para primeramente realizar vacío al cilindro de gas denominado “depósito” para que ahí pueda almacenarse el gas permeado por las membranas y su posterior registro en el sensor de presión y el vacío, así como también vacío a la celda de permeación para que nos pueda dar un valor más real de permeación, el vacío se detiene hasta que el sensor de presión alcance el valor deseado, después se cierran las válvulas 3 y 4 para evitar el paso del gas a la membrana y así mantener el vacío tanto del depósito como de la celda de permeación, posteriormente se abre la válvula 1 que son las de los cilindros de gas y la válvula 2 para abrir el paso del gas hacia la celda de permeación, manteniendo las válvulas 5 y 6 abiertas, Tomando como cero el tiempo en el cual la válvula 2 se abre, el sensor de presión conectado a la cámara de baja presión de la válvula 6 envía los datos de presión registrados a un sensor de presión digital con pantalla e ir registrando el aumento de presión en el deposito debido al gas permeado de la membrana (figura 74). En los experimentos se utilizaron gases He, N₂, O₂, CO₂, CH₄, a una temperatura de 30, 60 y 80 °C y presión de 1 atm o 14.695 psi, todas las mediciones se realizaron en estado no estacionario (non-steady state).

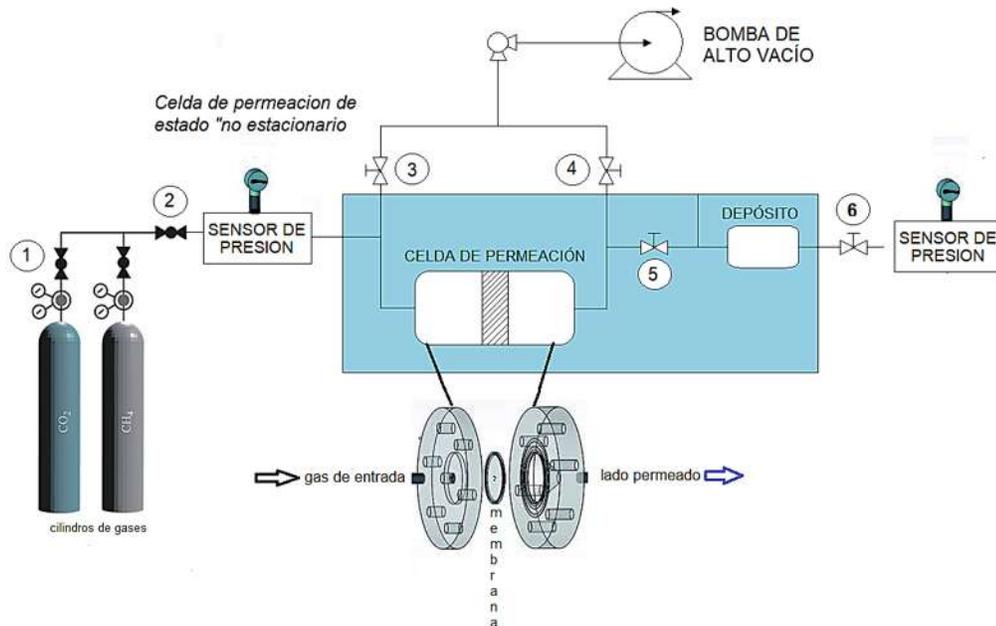


Figura 74. equipo experimental utilizado para las mediciones de permeación de gases en membranas.

Para los experimentos efectuados a 60 y 80°C se utilizó una mantilla de calentamiento la cual la celda de permeación de acero inoxidable. Se cubre con la mantilla de calentamiento y esta mediante un regulador se controla el voltaje y por ende la temperatura de la mantilla y así efectuar las mediciones de permeación con temperatura (figura 75).

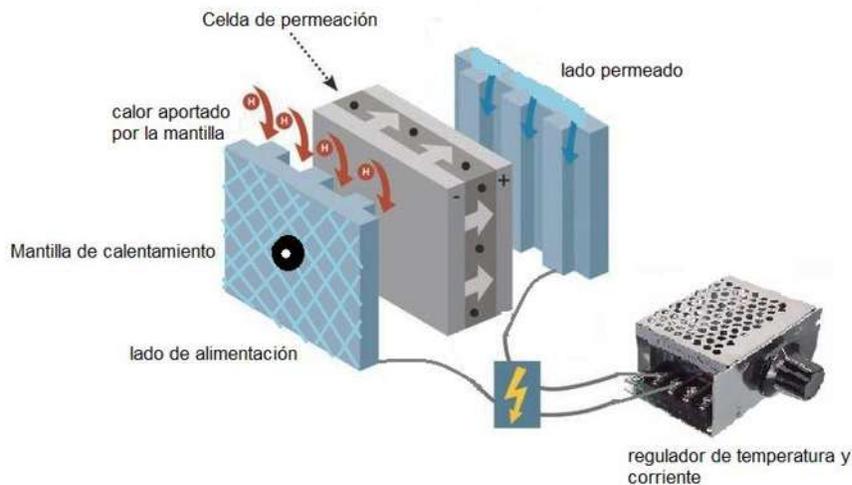


Figura 75. medición a alta temperatura de las membranas preparadas mediante una mantilla térmica cobijada en la celda de permeación.



Capítulo 4. Análisis y discusión de resultados.

En esta sección se presentarán las técnicas de caracterización empleadas en este estudio con el fin de determinar las características físico-químicas de los materiales sintetizados, así como su comportamiento en la captura y separación del gas CO₂. De igual forma, se presentará la discusión y análisis de estas técnicas

4.1. Difracción de rayos x (XRD).

4.1.1 Agregados nanoestructurados mesoporosos de TiO₂.

Mediante la difracción de rayos x se pudo determinar las fases presentes en los agregados nanoestructurados mesoporosos de TiO₂ sintetizados mediante síntesis sol-gel y calcinados a 400°C, el patrón de difracción se muestra en la Figura 76, en el cual se muestran los planos más intensos característicos de la fase anatasa de la muestra M1 de acuerdo con la tarjeta de difracción ICSD 98-017-2914 de estructura tetragonal, perteneciente al grupo espacial I 41/a m d, el cual se puede establecer el pico principal correspondiente al plano (001); se identificó también la fase brookita con la tarjeta de difracción ICSD 98-007-7693 de estructura ortorrómbica, perteneciente al grupo espacial PBCA, el cual se pueden establecer los picos principales correspondientes a los planos (210) y (211) como se puede mostrar en la figura 76; en ella se observa el traslape en intensidad y en la posición 2θ de 25.183° de los picos de los planos (001) por parte de la fase anatasa y el plano (210) correspondiente a la brookita, por ende el pico del plano (211) perteneciente a la brookita también nos permitió determinar la presencia de esta fase aunado a esto se realizó un refinamiento Rietveld (tabla 12) y una cuantificación de fases (tabla 13) la cual nos confirmó la presencia de esta fase, así como también el ensanchamiento de los picos es un indicativo que hay presencia de cristales en un nivel nanométrico, los picos representativos de la presencia de fase anatasa son en los valores 2θ : 25.33, 36.98, 37.83, 38.60, 48.08, 53.93, 55.11, 62.74, 75.12, 76.11 y 82.76. asimismo, los picos característicos de la fase brookita en los valores 2θ son: 25.37, 25.72, 30.83, 36.27, 37.36, 40.18, 42.40, 46.09, 48.09, 49.20, 54.33, 55.30, 57.20, 62.09, 63.74, 65.07, 65.94, 68.96, 70.55, 77.03, 83.83, 86.79. en el caso de la muestra M1 los picos característicos de la brookita son en 2θ : 30.41 y 42.46 lo que nos indica la presencia de esta fase cristalina ortorrómbica, lo que respecta a la anatasa todos los demás picos son característicos de la fase tetragonal. De igual manera el pico característico de la anatasa y brookita es en 2θ : 25.01 y 25.14 respectivamente lo cual podemos decir que hay un traslape de picos de mayor intensidad (1000 u.a.).

De la tabla 13 se muestra un ajuste o refinamiento para la muestra TiO₂-M1 en el cual se determinaron los parámetros de red reales de la muestra y el tamaño de cristalita de las fases



presentes en la muestra que para la anatasa la cristallita tiene y tamaño de 9.64 nm y para la brookita es de 11.7 nm, esto debido a que en el proceso sol-gel nos permite obtener materiales nanoparticulados, esto es de esperarse ya que la brookita posee parámetros de red mas grandes en a y b con excepción de c que es mas grande para la anatasa, debido a esto se espera que la cristallita de la brookita sea mas grande pero esto no es debido a la densidad atómica ya que en el caso de la anatasa es mayor sino debido a los espacios entre octaedros generados en la estructura ortorrómbica ya que en el caso de la anatasa esta posee mas estructuras octaédricas (13) en comparación con la ortorrómbica de la brookita (8) (figura 77).

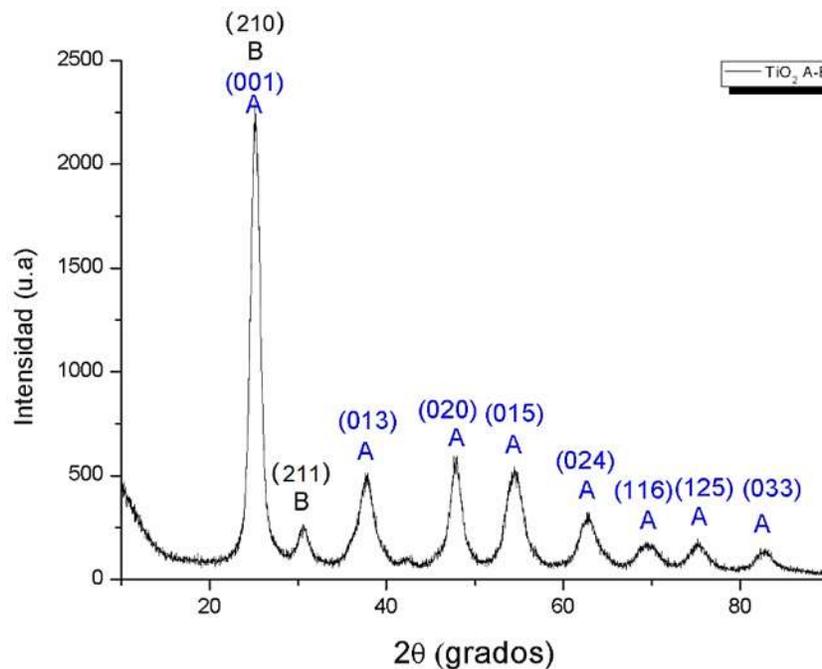


Figura 76. Patrón de XRD del nanocompósito de TiO₂ anatasa-brookita calcinados a 400°C.

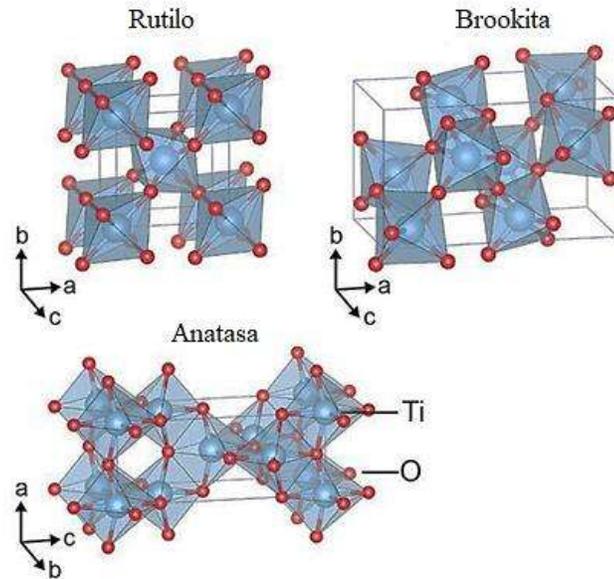


Figura 77. Estructuras cristalinas obtenidas a partir de los resultados del ajuste de XRD (refinamiento) realizado a la muestra TiO_2 M1.

Tabla 13. Parámetros de red cuantificados mediante refinamiento de la muestra TiO_2 -M1

Muestra	celda	Estructura cristalina	a(A°)	b (A°)	c(A°)	Tamaño de cristalita (nm)	R _{wp}
TiO₂ M1	I41/AMD	Tetragonal	3.79	3.79	9.50	9.64	7.67
	PBCA	Ortorrómbica	9.22	5.44	5.14	11.7	7.22

I41/AMD = Anatasa: $a = b \neq c$.

PBCA = Brookita: $a \neq b \neq c$.



Tabla 14. Resultados de cuantificación de fases realizado a la muestra TiO_2 M1

fase	Formula de celda	Fracción de Intensidad (%)	W _t (%)	$\alpha = \beta = \gamma$
Anatasa	Ti_4O_8	68.411	67.531	90
Brookita	Ti_8O_{16}	30.664	32.468	90

Como puede observarse en la tabla anterior (tabla 14) la fase que se encuentra en mayor proporción es la anatasa con un porcentaje en peso de 67.531%, mientras que la brookita se encuentra en un 32.468 %, esto de acuerdo a la muestra TiO_2 -M1.

Se realizó un difractograma a polvo obtenido pre-calcinación para determinar la cristalinidad de los nanocristales sintetizados vía sol-gel, en la figura 78 se aprecia el patrón de difracción de la muestra M1 pre-calcinada en el cual, se observa la presencia de los mismos planos que en el difractograma anterior (figura 76), lo cual revela que en condiciones pre-calcinación ya se puede obtener un material con buena cristalinidad, lo que se observa en el difractograma anterior es que los picos reflejan una mayor cristalinidad y menor porcentaje de fase amorfa que el realizado en condiciones pre-calcinación, ya que en este último los picos son un poco más anchos reflejando un cierto porcentaje de fase amorfa, en comparación con los picos de la muestra ya calcinada en el cual se observan picos más esbeltos reflejando mayor cristalinidad en el material debido al tratamiento térmico y a la eliminación de cualquier materia orgánica presente.

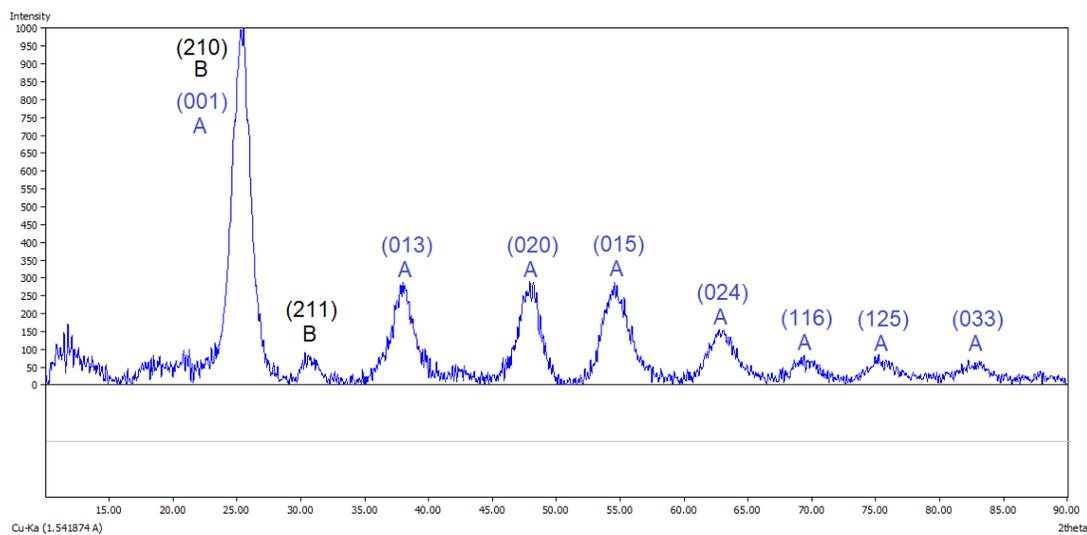


Figura 78. Patrón de XRD del nanocompuesto de TiO_2 anatasa-brookita en condiciones de pre-calcinación.



Para evaluar la mesofase obtenida se realizó un patrón de bajo ángulo para determinar el arreglo formado por la acción de las micelas formadas por el surfactante, el patrón a bajo ángulo se muestra en la figura 79, en él se puede observar un solo pico de correlación de difracción a $2\Theta = 0.56$ el cual indica un único arreglo tipo wormlike (arreglo de gusano) 3D de estructura porosa, que no puede ser asignada a un marco hexagonal desordenado ni mucho menos ordenado, ya que deben de aparecer otras señales o picos para asegurar un ordenamiento ordenado de largo alcance en la muestra cristalina, aunque la aparición de este solo pico de difracción puede estar relacionado a la geometría del tipo worm-like del marco poroso [123]. Para que pueda este material ser considerado un MCM-41 el pico a bajo ángulo más intenso debe aparecer en un 2Θ de 2.46 correspondiente al plano (100), otros picos menos intensos en 4.17 y 4.68 correspondientes a los planos (110) y (200), que en el caso de nuestra muestra En el rango de medición 0.5–10 no se observan picos de ángulo bajo, lo que sugiere que los materiales tienen una mesoestructura desordenada sin un orden de largo alcance en la disposición mesoporosa, este arreglo desordenado mesoporoso no periódico es conocido como estructura worm-like que corresponde a la familia de materiales mesoporosos tipo MSU (Michigan State University), estos fueron sintetizados en 1995 usando surfactantes no iónicos a pH neutro, muchos tipos de materiales MSU han sido preparados usando diferentes surfactantes, la familia mesoporosa MSU-X se puede preparar de una estructura porosa con diámetros de canal uniformes por ejemplo los MSU-1 están preparados mediante tergitol que es un surfactante no iónico con segmentos de poli-óxido de etileno, MSU-2 están preparados con el surfactante triton x y los MSU-3 están preparados mediante co-polímeros en bloque como el pluronic y también mediante ésteres de sorbitán etoxilados no iónicos de tipo Tween (X = 4) o MSU-4, estos materiales generalmente solo poseen un orden localizado estructural no periódico e irregular llamado worm-hole o worm-like (estructura de gusano), materiales con mesoporosidad ordenada periódica se han sintetizado y se denominan MSU-H. donde H significa la presencia de una fase o arreglo hexagonal mesoporoso [88].

Por ende, en la muestra TiO₂-M1 al solo aparecer un pico en $2\Theta=0.52$, este material posee un marco tipo gusano 3D poroso (worm-like) con simetría cristalográfica mal definida y desordenada.



“Estudio de la obtención de TiO_2 nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO_2 ”

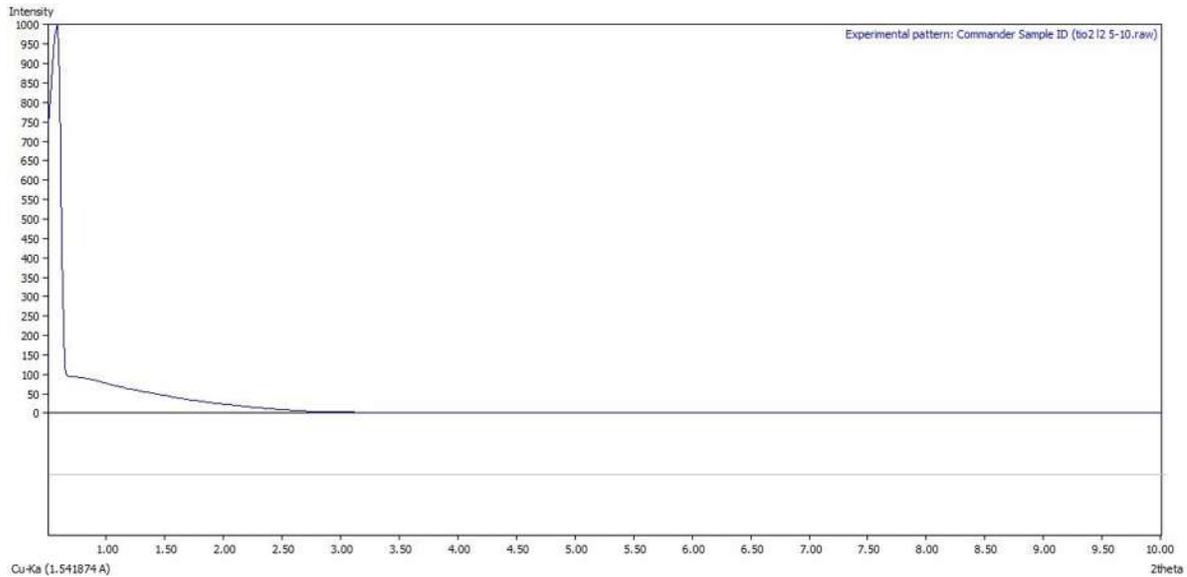


Figura 79. Patrón de XRD a bajo ángulo de la muestra TiO_2 -M1 anatasa-brookita.

4.1.2. Membrana macroporosa cerámica de TiO_2 .

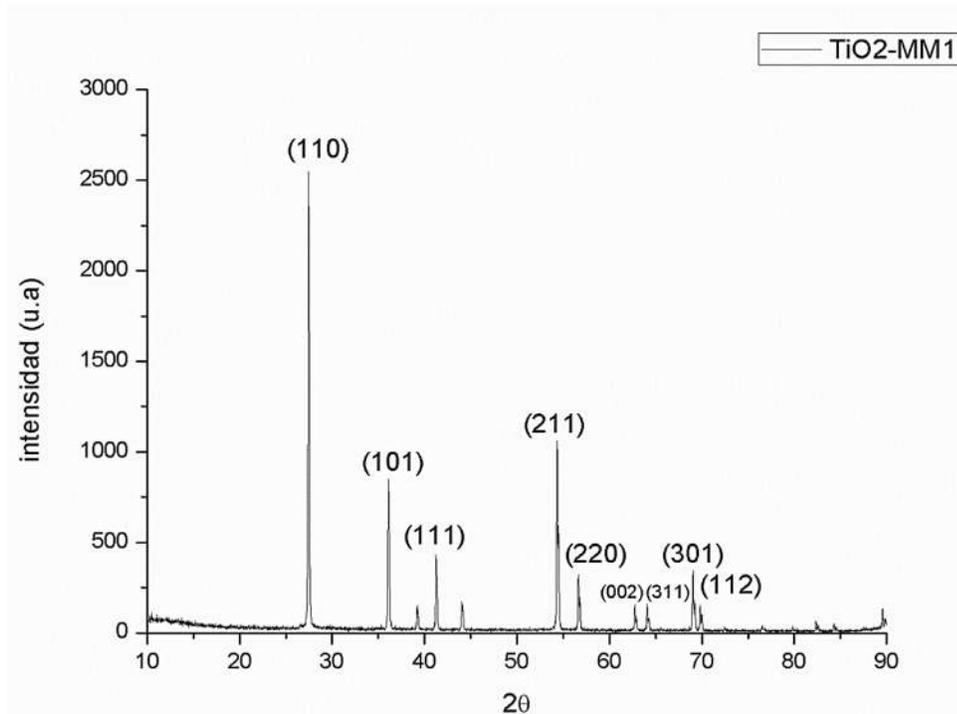


Figura 80. Patrón de XRD de la muestra TiO_2 -MM1 sinterizada a 1000°C por 10 h de la membrana cerámica.



En la figura 80 se observa el patrón de rayos x de la muestra **TiO₂-MM1** sinterizada a 1000°C por 10 h de la membrana cerámica, en la cual se muestran los picos característicos de la fase rutilo, la fase rutilo fue asignada mediante la tarjeta de difracción 99-101-0954 de estructura tetragonal y grupo espacial p42/mnm (136) con parámetros de red $a= 4.5937 \text{ \AA}$ $c= 2.9581 \text{ \AA}$ con una densidad de 4.2513 g/cm^3 correspondiente al rutilo, así se puede decir que la anatasa mediante el calentamiento se transformó en rutilo a 1000°C, lo cual no afecta, ya que lo que se busca con la membrana cerámica con una porosidad del 37% y densidad del 63% es que el líquido se infiltre en los macroporos de la membrana y sirva de soporte para que mediante fuerzas capilares el DES se mantenga en los poros.

La fase rutilo se identifica como la fase más estable termodinámicamente, mientras que la anatasa y brookita son metaestables y se pueden transformar en Rutilo irreversible, la temperatura de transición de anatasa-rutilo no está bien definida, sin embargo, en estado puro el dióxido de titanio sintético la transición ocurre entre 600 °C y 700 °C [17]. El tamaño es uno de los factores más importantes para controlar la estabilidad de fase de las nanopartículas de TiO₂. Así que si el tamaño de cristalita de las tres fases nanocristalinas son iguales, la anatasa es más estable termodinámicamente en tamaños menores de 11 nm, brookita es más estable para el tamaños de cristal entre 11 y 35 nm, y el rutilo es más estable en tamaños mayores de 35 nm [124]. Por lo tanto, la brookita se transformaría directamente a rutilo y la anatasa puede transformarse directamente a rutilo o brookita y luego a rutilo. Se sabe que la tasa de transformación B – R es mucho más rápida que la transformación A – R. Por lo tanto, se sugiere que la transformación A – R se mejore con la transformación B – R. Esto puede explicarse por el mayor volumen del sitio de nucleación con brookita [125]. Así mismo el número de sitios potenciales de nucleación es el factor limitante de la velocidad en la transformación anatasa-rutilo. Además, la presión en pequeños cristales de anatasa también puede promover la tasa de reacción reduciendo la energía de deformación que acompaña a la formación de un núcleo de rutilo [126]. Por otro lado, la interfaz entre la brookita y la anatasa con alta energía interfacial proporcionará posibles sitios de nucleación para la transición A – R. Los polvos con mayor fracción de volumen de brookita tendría una mayor cantidad de sitios de nucleación y tienen mayor velocidad de reacción y menores temperaturas de transición. La existencia de brookita, por lo tanto, es responsable de la mejora de la transición A – R, la anatasa a granel pura se considera ampliamente para comenzar a transformarse irreversiblemente a rutilo en aire a aprox. 600 °C, la transformación anatasa-rutilo no es instantánea; depende del tiempo porque es una transición reconstructiva [127]. También fue encontrado que las temperaturas iniciales y finales para la transformación anatasa-rutilo aumentaron al aumentar el valor de pH de síntesis como en la Figura 81. Además, la transición de fase para la brookita es completada antes que la transición A – R [125].

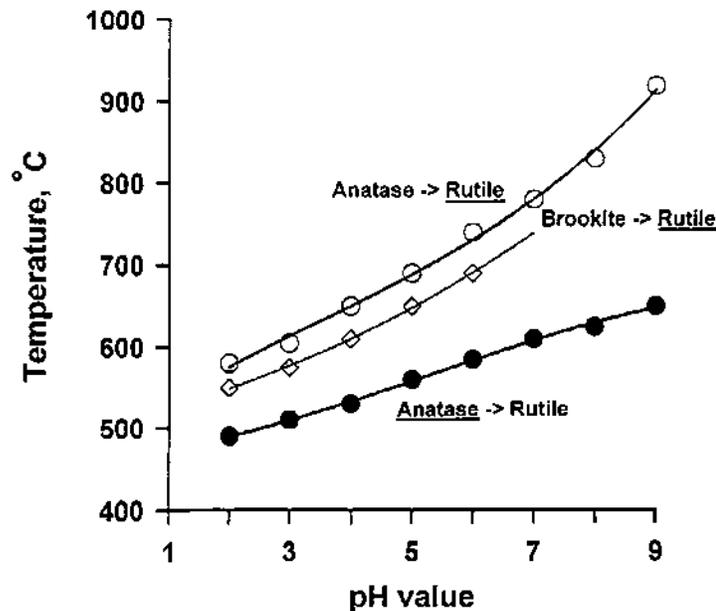


Figura 81. transiciones de fase en función del pH y la temperatura en la síntesis de dióxido de titanio nanoestructurado [125].

La transición de anatasa a rutilo, a veces denominada “ART”, es un proceso de nucleación y crecimiento y la cinética de esta transición depende de variables como impurezas, morfología, método de preparación, condiciones de flujo de calor, etc. En anatasa pura, el rutilo puede nuclear en interfaces gemelas a la anatasa, como estos sitios son estructuralmente similares al rutilo [125]. La anatasa con grupo espacial $I4 / amd$, y rutilo grupo espacial $P42 / mnm$, son de estructura tetragonal. Ambas estructuras de cristal consisten en octaedros de TiO_6 , que comparten cuatro bordes en anatasa y dos en rutilo [17]. La transformación de anatasa a rutilo es reconstructiva, lo que significa que la transformación implica la ruptura y reordenamiento de los enlaces. Esto está en contraste con una transformación desplazante, en la cual los enlaces originales son distorsionados pero retenidos. La transformación reconstructiva anatasa-rutilo implica una contracción del eje c y una contracción del volumen general de aprox. 8%, esta contracción de volumen explica la mayor densidad del rutilo con respecto a la anatasa. El eje c de la anatasa parece ser significativamente más largo que el del rutilo, solamente porque la anatasa tiene más átomos por unidad de celda que el rutilo. Es ampliamente aceptado que el rutilo no puede ser transformado en anatasa. la transformación puede ser mejorada o impedida influyendo en la reorganización de los átomos en la anatasa. Se entiende que el factor importante que afecta la transformación de fase es la presencia y cantidad de defectos en la red del oxígeno; que, en el caso del rutilo, sería, TiO_x . la facilidad de reordenamiento y la transformación se ve reforzada por la relajación (disminución de rigidez estructural) de la gran red de oxígeno a través de la mayor presencia de vacancias de oxígeno. Este efecto se ha demostrado en diferentes atmósferas, donde en condiciones neutras o



reductoras de baja presión parcial de oxígeno generalmente mejora en gran medida la transformación de anatasa a rutilo, aunque efectos contrarios han sido reportados como en condiciones de vacío y se ha observado que ralentiza la transformación de fase. Esto podría ser el resultado de una transferencia de calor reducida porque las condiciones de vacío dan una transferencia de calor por convección menor que el aire. La promoción de la transformación de fase se considera que el uso de una atmósfera reductora se debe en gran medida al aumento de los niveles de vacancias de oxígeno durante el calentamiento en tales ambientes [128].

Se informa ampliamente que el rutilo exhibe deficiencias de oxígeno y puede describirse más apropiadamente teniendo la fórmula TiO_{2-x}. Tal estequiometría requiere, en principio, la presencia de iones reticulados de titanio, impurezas no intencionales y / o dopantes añadidos intencionalmente y valencias inferiores a 4 mantienen el equilibrio de carga [45,124]. Se pueden esperar vacancias de oxígeno en la anatasa para mejorar la transformación al rutilo debido a la reorganización facilitada de iones. En contraste con el uso de dopantes, la atmósfera utilizada durante el calentamiento de anatasa puede afectar la probabilidad y Cinética de la transformación al rutilo. Es decir, atmósferas inertes o reductoras (hidrógeno) pueden aumentar el número de vacancias de oxígeno en la red de anatasa (relativa al calentamiento en aire), promoviendo así la transformación en rutilo. Por el contrario, el calentamiento en al aire o en atmósfera oxidante (O₂) retrase la transformación debido al llenado de vacancias y se requiera mayor temperatura. También si la velocidad de cristalización de la solución es aumentada, la formación de anatasa, es estadísticamente favorecida, por el contrario, una cristalización más lenta producirá la fase rutilo. Este razonamiento también puede explicar por qué la anatasa es generalmente el producto de la mayoría de los métodos industriales de fabricación de titanio que tienden a implicar la cristalización rápida de titanio a través de la pirólisis de llama de TiCl₄.

4.1.3. Membranas poliméricas.

XRD es la técnica mas apropiada en el ámbito de los polímeros para determinar si un compuesto macromolecular en este caso los polímeros son cristalinos o amorfos y también para conocer la distancia entre cadenas que existen (d-spacing), se realizó la difracción de rayos x de las muestras BN, B-0.5%, B1%, B-2% (figura 82) y de las muestras PN, P-0.5%, P-1% y P-2% (figura 83). Primeramente en las muestras de la serie del polímero sintetizado a partir de la 3,5-Bis(trifluorometil) anilina, en ellas se observa en el rango de 16-21 en 2 θ la presencia de la señal de tipo amorfo o como se le conoce “joroba de amorficidad” presente en polímeros amorfos, como se puede observar las señales de las 4 membranas sintetizadas no muestran alguna señal del tipo cristalina que sería la aparición de más señales o picos que significaría un acomodo preferencial de las cadenas poliméricas, de igual manera, se presentan las distancias intercadena de los polímeros determinada mediante la fórmula de la ley de Bragg, $n\lambda=2d\text{sen}\Theta$, obtenemos una



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

distancia de separación entre cadenas poliméricas, d , para el polímero BN de 4.987 Å, B-0.5% de 4.6810 Å, B-1% de 5.0355 Å y B-2% de 4.5870 Å, lo cual a menores ángulos en 2θ la distancia d entre cadenas se hace más grande lo que significa que hay un incremento en la separación entre cadenas poliméricas y ocurre al contrario si nos vamos a ángulos 2θ más grandes hay una distancia entre cadenas más pequeña lo que significa que las cadenas están más juntas y con menor espacio entre sí del orden de angstroms (Å) por ende, la distancia d se presenta en estas unidades.

Los polímeros son moléculas de cadena larga unidas covalentemente compuestas de unidades repetitivas de carbono e hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio y/o flúor. La unión covalente en polímeros impone direccionalidad en su disposición espacial en estructuras periódicas o polímeros semicristalinos. Las cadenas poliméricas exhiben debilidad en las fuerzas intermoleculares debido a las atracciones de Van der Waals. La capacidad de las cadenas de polímeros para empacar en una matriz ordenada depende en gran medida de la estereorregularidad de sus grupos pendientes. Las cadenas de polímeros se juntan más densamente cuando son más cristalinas simplemente porque se alinean mejor entre sí. Es la misma razón por la que una bola de cuerda tiene una densidad más alta que una maraña aleatoria de cuerda, por ende, la densidad en materiales poliméricos cristalinos es más alta que en polímeros amorfos en donde los cambios aleatorios se deben al contenido de partículas cerámicas añadidas a la membrana (matriz polimérica), grado de dispersión de estos agregados nanoestructurados en la matriz en donde la muestra B-1% muestra una mayor distancia intercadena lo que nos dice es que la red de cadenas poliméricas esta un tanto mas abierta por ende se genera un mayor volumen libre (FFV) en la membrana.

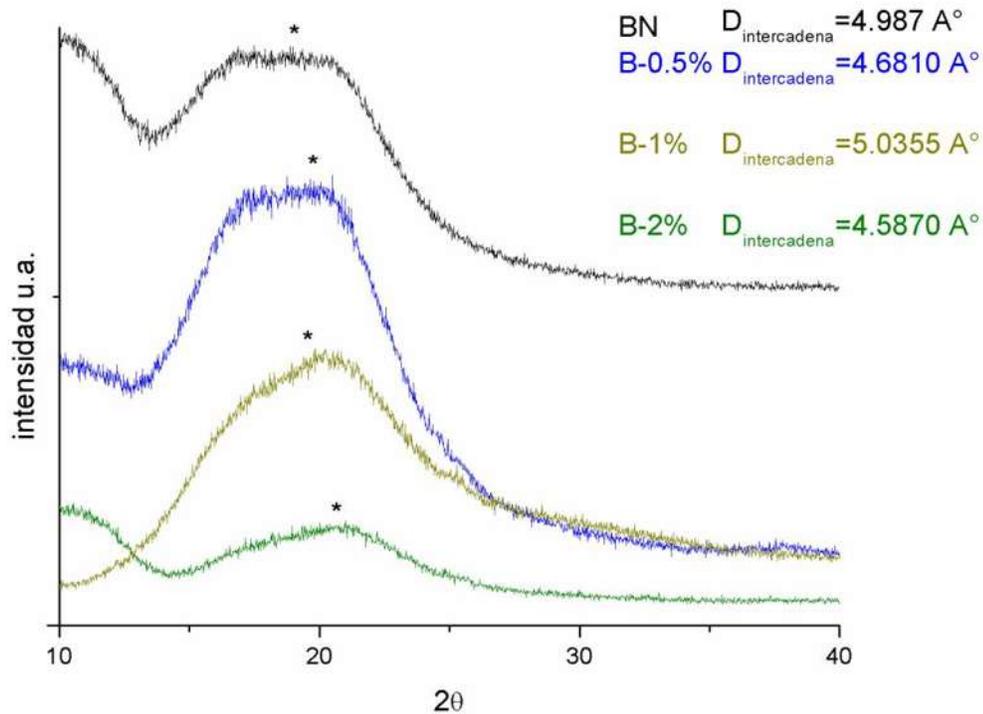


Figura 82. patrón de XRD de las membranas poliméricas B-N, B-0.5%, B-1%, y B-2%.

En la figura 83. Se muestra los difractogramas de los polímeros sintetizados a partir de la 2,3,4,5,6-Pentafluoroanilina en el que, de igual manera, se observa en todas las muestras la joroba de amorficidad en el rango de 2θ de 16 a 19°, así como también, no se observan señales de cristalinidad en las muestras ya que por ser membranas para permeación de gases es requerido y necesario que sean completamente amorfas ya que si presentan regiones de cristalinidad estas no permearán ya que un cristal “orgánico” no puede permear gas ya que requiere haber un cierto volumen libre en el material para que pueda difundir el gas cosa que en los polímeros cristalinos no sucede o no existe por ende al tener unas fracciones cristalinas se espera que se vea afectada la permeabilidad de gases en las membranas y un detrimento en las propiedades mecánicas de esta, las distancias intercadena de las muestras son: PN de 5.4012 Å, P-0.5% de 5.4706 Å, P-1% de 5.2665 Å y P-2% de 5.1816 Å. Lo cual en todas las muestras buscamos que sean 100% cristalinas para una correcta medición de propiedades de transporte de gases.

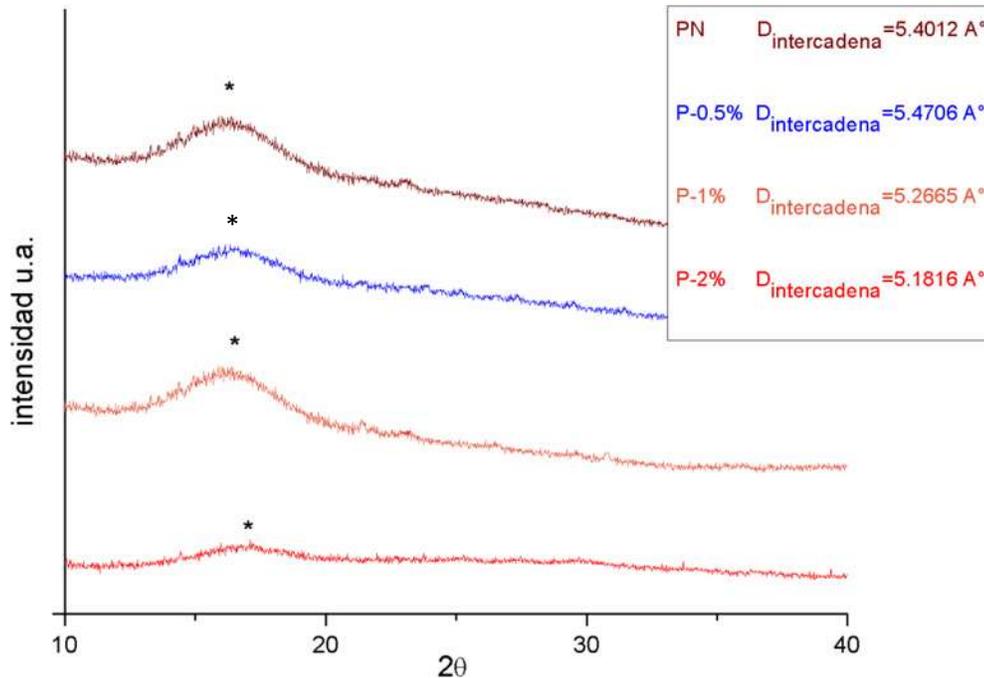


Figura 83. patrón de XRD de las membranas poliméricas P-N, P-0.5%, P-1%, y P-2%.

4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

4.2.1. Agregados nanoestructurados mesoporosos de TiO_2 .

Se realizó microscopía electrónica a los agregados nanoestructurados sintetizados mediante spray-freeze dryer que se muestran en las figuras 84 a 87, en ellas se observan los conglomerados de partículas de tamaño alrededor de 400-500 nm (sub-micrónicas). Se observa también la mesoporosidad formada por el surfactante y la contribución del spray-freeze dryer que ayudó a incrementar la porosidad de los agregados nanoestructurados, se observa que la porosidad se extiende en todo el volumen del material, lo cual es excelente ya que en si todas las partículas son porosas en todas las direcciones y los poros rondan un tamaño de 4-5 nm, por lo cual estos poros caen en el rango de mesoporos, ya que el rango es de 2-50 nm, los agregados poseen una porosidad tipo esponja, con una porosidad abierta interconectada en todo el volumen del agregado nanoestructurado



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

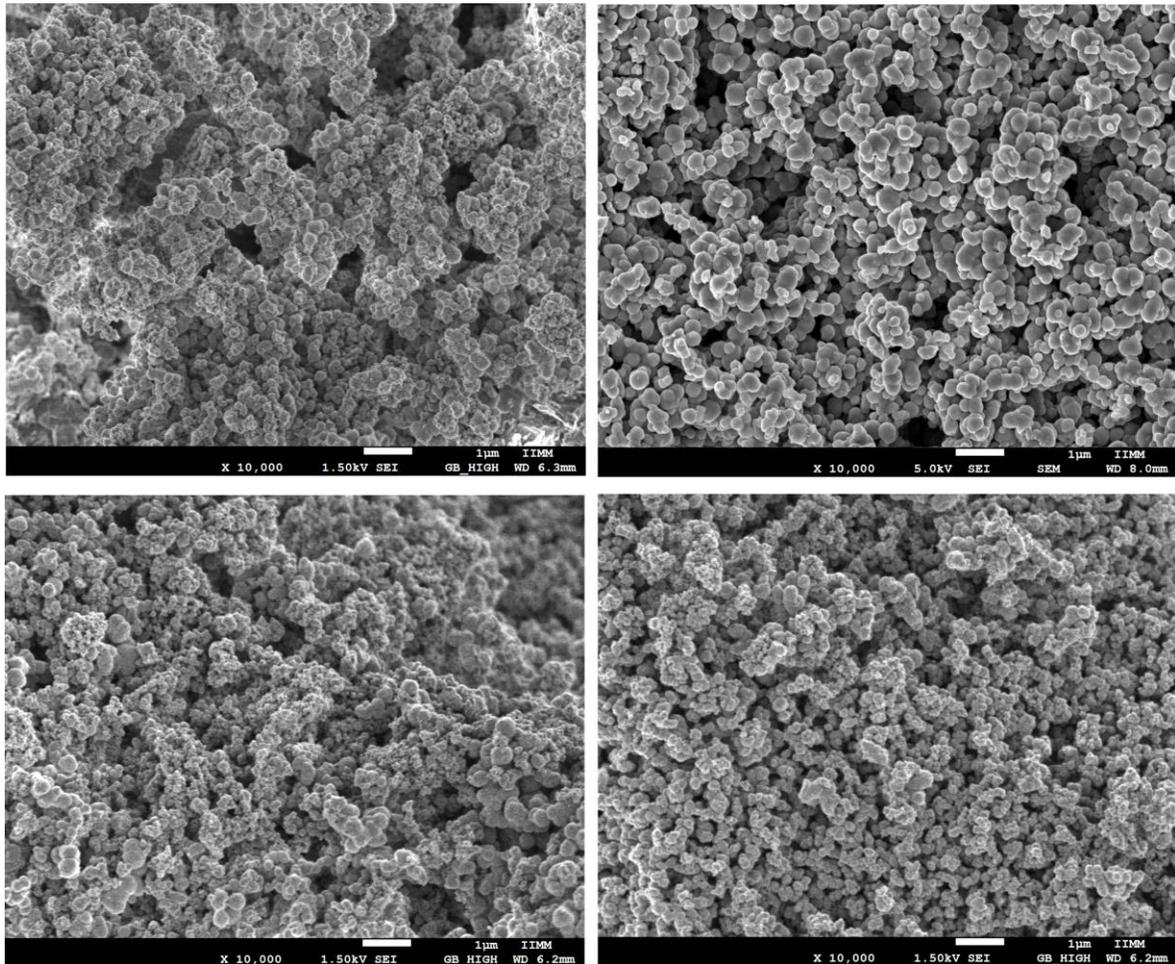


Figura 84. Micrografías de SEM a 10,000 x de la muestra TiO₂-M1.

En la figura 84, se muestran los agregados nanoestructurados mesoporosos a diez mil aumentos (10,000 x) y se observa que los agregados poseen una morfología esférica irregular un poco alargada, se puede apreciar la intensa aglomeración de los agregados debido a la alta energía superficial que poseen, aunque se identifica que son partículas submicrónicas aglomeradas.



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

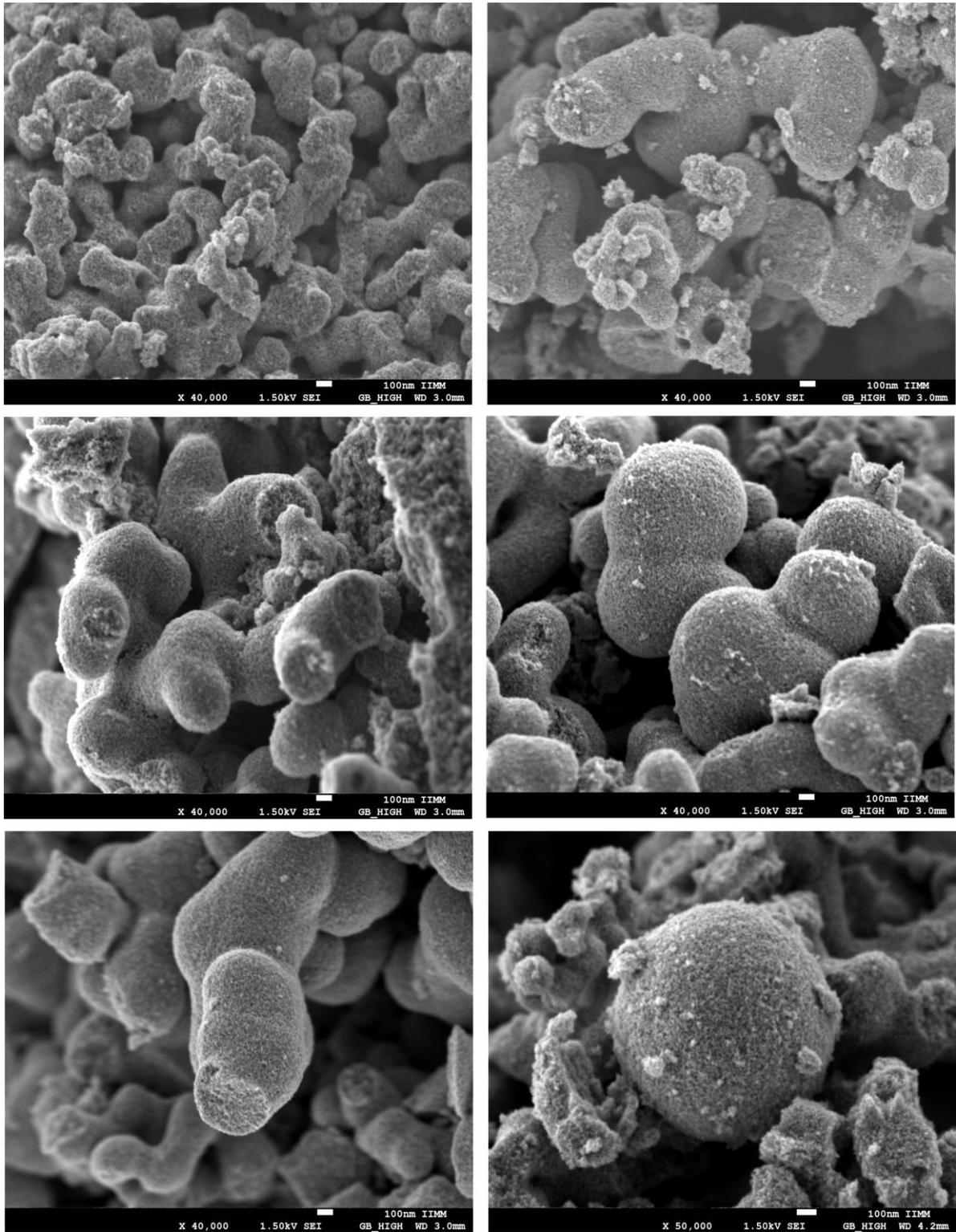


Figura 85. Micrográficas de SEM a 40,000 x de la muestra TiO₂-M1.



“Estudio de la obtención de TiO_2 nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO_2 ”

En la figura 85 se pueden apreciar mejor los agregados mesoporosos que poseen una morfología alargada y un tanto esférica, el propósito de la investigación no estaba centrada en gran medida en la morfología sino la parte fundamental es que fueran porosos y esponjosos estos agregados, para fines de adsorción y absorción y que no solamente fueran porosos en la superficie sino que también al interior o en el volumen del material para así poder maximizar la sorción del gas CO_2 tanto con y sin modificación con amina.



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

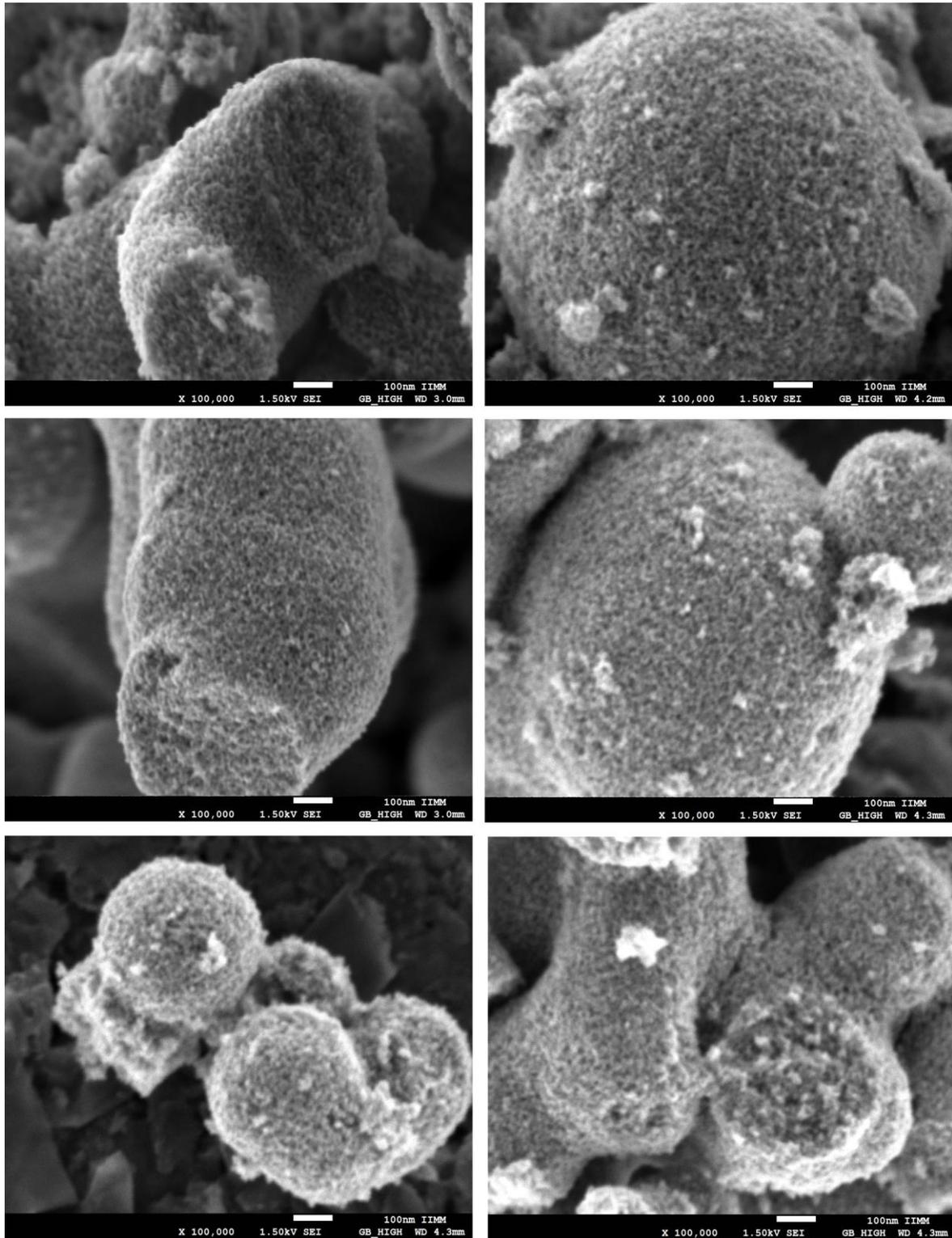


Figura 86. Micrografías de SEM a 100,000 x de la muestra TiO₂-M1.

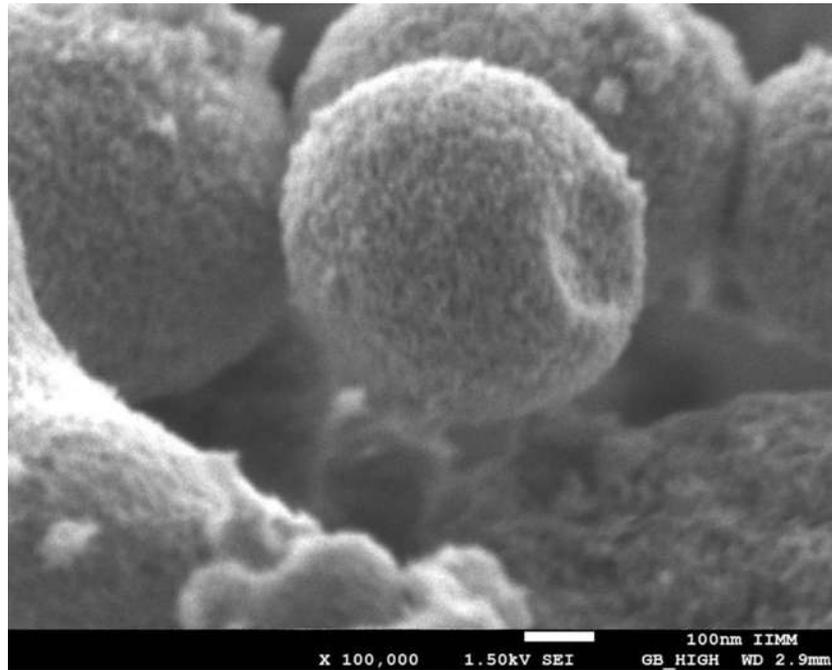


Figura 87. Micrografía de SEM de una partícula mesoporosa a 100,000 x de la muestra TiO₂-M1.

En las micrografías anteriores tomadas a 100,000 x se aprecia a gran detalle la porosidad tipo coral-like de los agregados nanoestructurados sintetizados así como la textura superficial altamente porosa

En la figura 88 se muestra los resultados del análisis EDS de la muestra TiO₂-M1 en el cual se muestran las señales de los elementos titanio y oxígeno presentes en la muestra; así mismo en la tabla 15 se muestra el microanálisis efectuado a la muestra en el cual los resultados arrojan la mayor presencia de átomos de oxígeno lo cual concuerda con una mayor presencia de átomos de oxígeno en la red de la anatasa, aunque cabe señalar que este solo es un análisis semi-cuantitativo y no nos sirve para determinar con mayor exactitud la cantidad de oxígeno presente en la muestra..

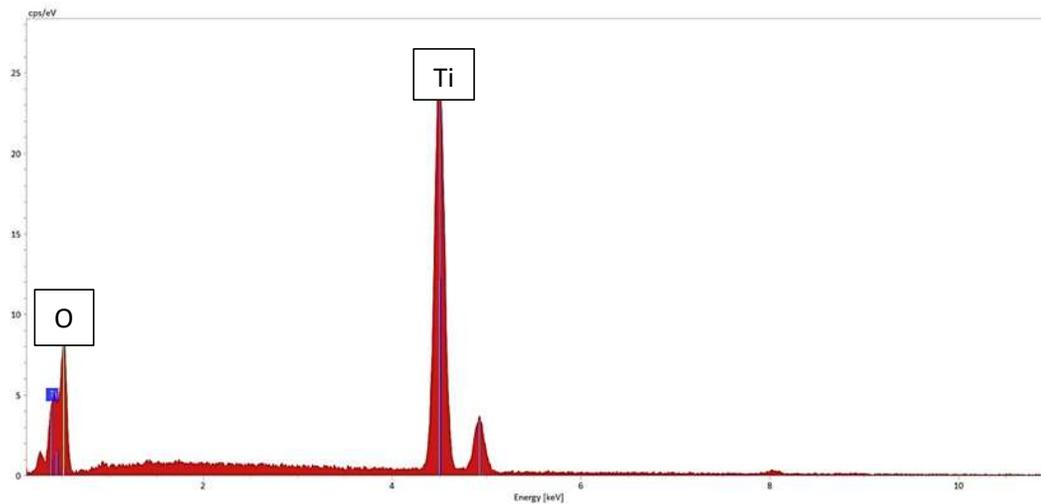


Figura 88. EDS de la muestra TiO₂-M1.

Tabla 15. Porcentaje atómico y en masa del microanálisis a partir del EDS de la muestra TiO₂-M1

Elemento	No. Atómico	Masa [%]	Atómico [%]
Oxígeno	8	54.4525326	75.9906501
Titanio	22	51.4859548	24.0093499

En la figura 89 se observa micrografías del mapeo elemental efectuado a la muestra TiO₂-M1 en el cual se observan las señales de los átomos de titanio (Ti) y oxígeno (O) distribuidos en toda la muestra, los átomos de titanio coloreados de rojo y el oxígeno en verde en donde se puede apreciar una buena homogeneidad de los elementos y su distribución en el material característica que es propia del procesamiento sol-gel en el cual la principal característica es la homogeneidad del material. En el caso contrario de que no hubiera homogeneidad química indicaría la segregación o disociación de los átomos de titanio y oxígeno por lo que en una micrografía observaríamos islas de titanio metálico, pero al usar el proceso sol-gel y un medio acuoso (H₂O) el oxígeno se acopla o asocia con el titanio para formar el óxido correspondiente.



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

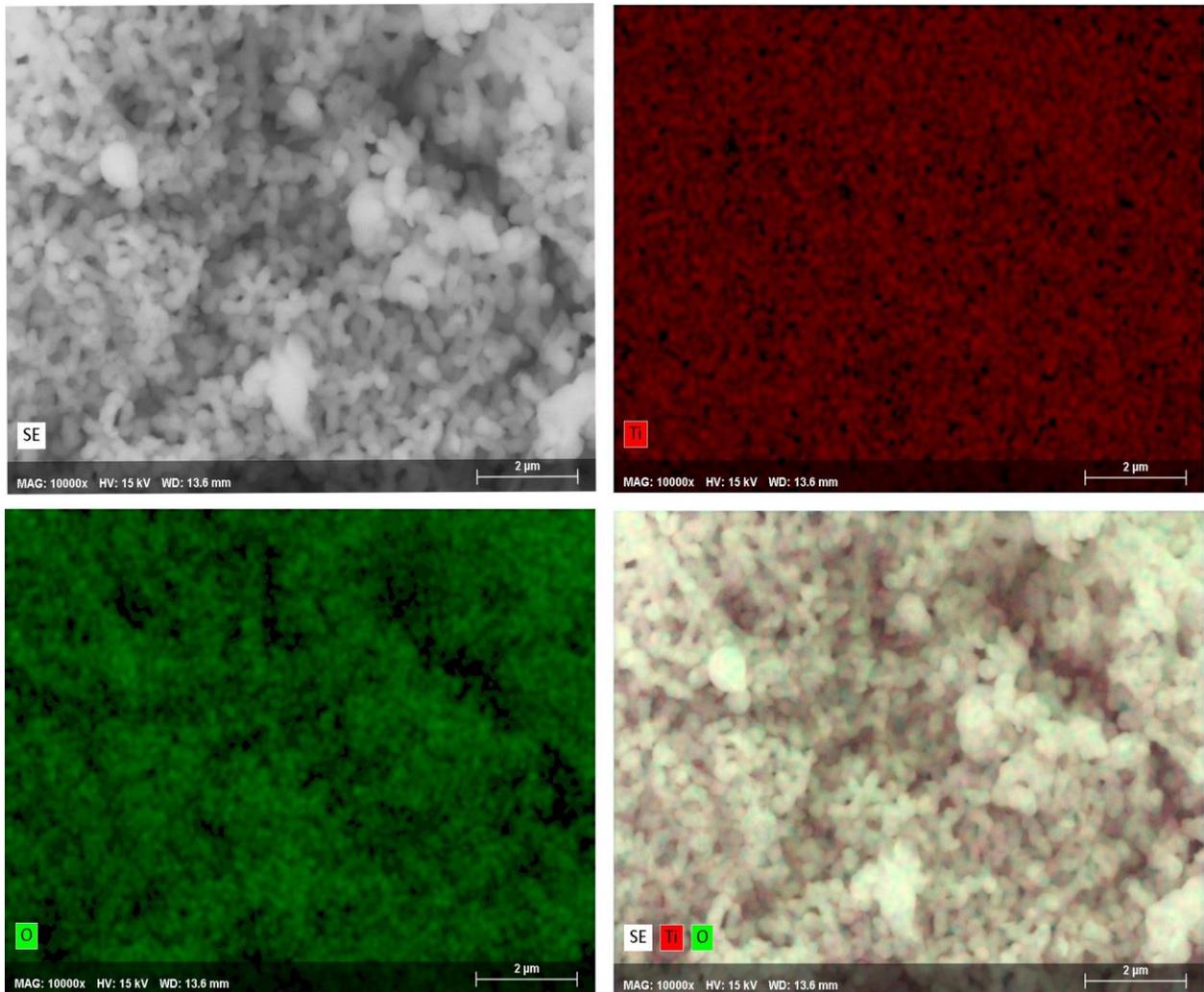


Figura 89. Mapeo químico de los elementos Ti y O, y su distribución de la muestra TiO₂-M1.



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

4.2.2. Membrana macroporosa cerámica de TiO₂.

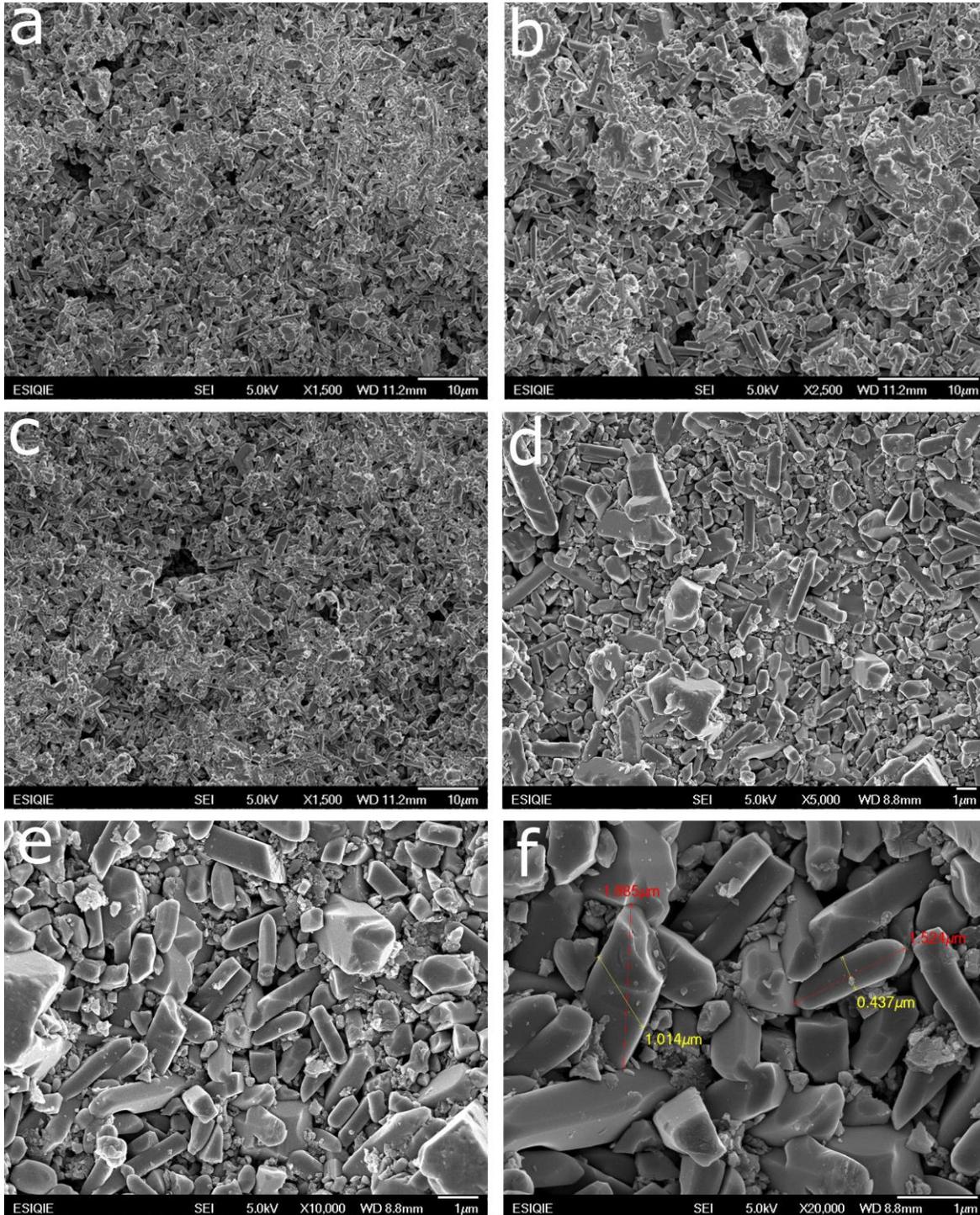




Figura 90. Micrografías de SEM a 1500 (a y c), 2500 (b), 5000 (d), 10,000x (e), 20,000x (f) de la muestra TiO₂-MM1.

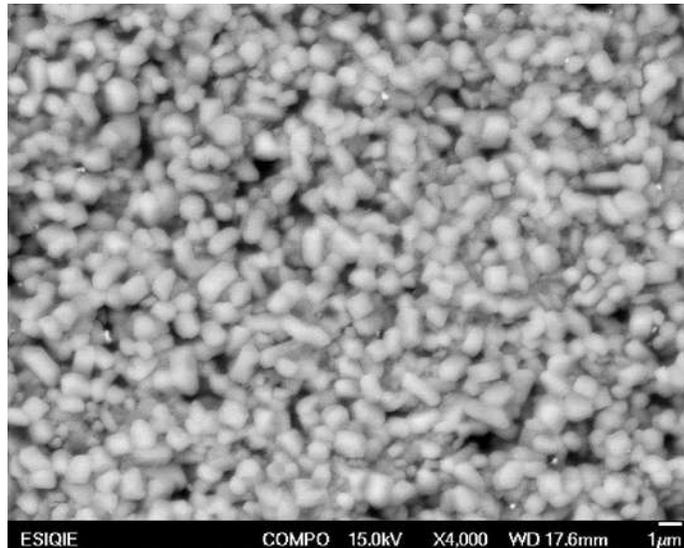


Figura 91. Micrografía de SEM en modo COMPO de la membrana de la muestra TiO₂-MM1.

En la figura 90 se muestran micrografías de la muestra **TiO₂-MM1** sinterizada a 1000°C por 10 h, en el cual se observan los cristales formados en la sinterización los cuales crecieron debido a un engrosamiento de los cristales por acción del tiempo y la temperatura y el coalescimiento de partículas para formar un cristal más grande debido a la reducción en la energía interfacial total y estas partículas en un estado intermedio en la sinterización se muestran poros interconectados entre las partículas y debido a la temperatura hay un transporte de material y difusión de átomos de una partícula esférica a otra mediante fenómenos difusivos de transporte de átomos lo que permite que los cristales crezcan en otras palabras, la fusión de 2 partículas esféricas, y la formación de un cuello entre las partículas.

Durante la densificación de compuestos iónicos, el transporte de material ocurre principalmente por difusión con el material manteniendo su estequiometría, en otras palabras, se produce la difusión de cada especie iónica. bajo un gradiente de potencial químico derivado de una diferencia de presión capilar y un gradiente de potencial eléctrico resultante de una diferencia en la movilidad entre los cationes y el aniones [44]. Los flujos de difusión de cationes y aniones de hecho están interrelacionados y ocurren en la misma dirección. El tamaño pequeño del polvo contribuye a mejorar los detalles estructurales y el acabado de la superficie, La gran superficie de partículas finas aumenta la energía superficial del polvo y disminuye la temperatura de sinterización. Por lo



tanto, la sinterización de nanopartículas generalmente precede a la de micropartículas[45]. Tal desajuste permite que las micropartículas obstaculicen la contracción uniforme de las nanopartículas actuando como estructuras esqueléticas rígidas e induciendo poros en la etapa inicial de la sinterización [49].

Las nanopartículas en los agregados mesoporosos a un nivel de densidad menor al 90% impidió el crecimiento del cristal a tamaños mayores a 4 micras, así la cantidad de nanopartículas añadidas podría suprimir eficazmente el crecimiento del grano abrupto. Las nanopartículas fácilmente se aglomeran debido a su gran energía superficial. Por esta razón, la densificación de NP's (nanopartículas) a menudo sigue dos mecanismos, que son la eliminación de poros intrapartícula e interpartícula. Al aumentar la temperatura, las nanopartículas aglomeradas se someten a contracción. En esta etapa, los poros entre aglomerados permanecen debido al tamaño suficientemente grande de las aglomeraciones. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura, comenzaron a encogerse [50].

Las nanopartículas se aglomeran para formar una partícula grande, pueden conducir a la generación de grietas entre dos partículas aglomeradas durante la sinterización, como la temperatura aumenta, las fases durante la disolución-precipitación y el crecimiento cristalino se rigen principalmente por un fuerte proceso dinámico a través de la precipitación directa de especies iónicas y / o grupos atómicos que se difunden y luego precipitan en sitios cristalinos con menor potencial químico, ya que son termodinámicamente más favorables. El exceso de energía libre en la superficie se minimiza y si la fuerza impulsora dinámica sigue siendo lo suficientemente fuerte, el crecimiento del cristal por maduración de Ostwald puede ocurrir a través de la fusión de pequeños cristallitos a la formación de cristales relativamente más grandes [44]

Después de que se forma el cuello, Las partículas adyacentes sufren un cambio en la energía del límite de grano. Los poros abiertos en nanopulvos inhiben el crecimiento de grano de manera similar que los poros evitan el engrosamiento de granos en cerámicas del tamaño de grano ordinario, La formación y eliminación de poros en materiales sinterizados se ve afectada principalmente por las velocidades de migración de los límites de grano y los poros. En el proceso de sinterización, los poros pueden considerarse como una segunda fase, que puede aumentar la energía requerida para frenar el crecimiento del grano. A medida que continúa la sinterización, desaparecen numerosos poros muy pequeños y se disminuye drásticamente la porosidad del volumen sinterizado [48]. Cuando el proceso de sinterización ha alcanzado un cierto grado, los poros restantes dentro del monolito sinterizado son suficientes para evitar un mayor crecimiento de grano y los tamaños de grano alcanzan sus límites Si se produce una pequeña contracción en este momento, los poros interpartícula desaparecen, lo que lleva a la migración de los límites de grano. Por lo tanto, los granos simultáneamente continúan creciendo y anexando granos vecinos y el número de límites de grano aumenta. Este aumento da como resultado el aumento de la curvatura



límite, y a su vez, el crecimiento del grano continúa independientemente del efecto inhibitor de los poros restantes en algunos casos [47].

Los límites del grano se mueven libremente durante el proceso de crecimiento del grano, y los poros están cerrados dentro de los granos. Esto conduce a la transición de porosidad de intragranular a intergranular. Poros ubicado en los límites de grano retarda el inicio del crecimiento del grano, porque el límite solo se mueve si los poros se mueven [129]. El "Engrosamiento" del grano se define como el aumento del tamaño de las partículas en la etapa inicial de sinterización a través de mecanismos de transporte de masa entre partículas en lugar de la migración del límite de grano. La nano-sinterización sigue la misma termodinámica que gobierna la fuerza impulsora de la sinterización en función de los tamaños de partícula, pero el engrosamiento de las partículas de nano-tamaño, que comienza a temperaturas muy bajas y juega un papel más dramático durante la nano-sinterización que durante la sinterización convencional [130]. El engrosamiento de partículas es un mecanismo primario en el cual en la etapa inicial que conduce tanto a la densificación como a un aumento en el tamaño promedio del grano. Durante esta etapa inicial de sinterización, la fusión y la reorganización de partículas reduce el número de coordinación alrededor de los poros, y altera el equilibrio de la tensión superficial alrededor de las superficies de los poros y que impulsa el cierre de los poros. El engrosamiento que ocurre durante la etapa inicial de sinterización es un paso crítico que determina el tamaño del grano sinterizado con respecto a su capacidad para retener características a nanoescala después de la densificación completa cuando el tamaño de partícula disminuye de $1\ \mu m$ a $10\ nm$, lo que mejora la sinterización de los nanopulvos. Además, también la energía superficial específica γ aumenta con la disminución del tamaño de partícula en la escala nanométrica, lo que contribuye a mejorar la sinterización de los nanopulvos [46]. Similar al comportamiento de partículas del tamaño de micras, hay un período de crecimiento lento del grano cuando la densidad relativa es inferior al 90%, seguida de un crecimiento exponencial del grano cuando la densidad relativa es superior al 90%. El proceso de crecimiento del grano puede dividirse en dos etapas principales: la etapa inicial y la etapa última. La mayor parte del crecimiento del grano ocurre durante la última etapa de sinterización cuando la densidad es aprox. del 90%. Esto se debe a que los poros en la última etapa de sinterización se cierran y en algunos casos desaparecen y sus efectos sobre la fijación de los límites de grano disminuyen, en comparación con los canales de poros abiertos e interconectados presentes durante la etapa inicial de sinterización. Por lo tanto, La migración del límite de grano es el mecanismo de proceso dominante para el crecimiento del grano en la última etapa de sinterización [131].

Por el contrario, cuando la densidad relativa es $<80\%$, se producen canales de poros abiertos en el cuerpo poroso. Por lo tanto, Este proceso involucra el transporte masivo de partículas más pequeñas a partículas más grandes mediante un mecanismo como la difusión de superficie, que



predominaría hasta que Las partículas grandes y pequeñas alcanzan un valor crítico, donde los efectos de fijación de los poros en la migración del límite de grano ya no serían efectivos. Este proceso, es decir, el aumento de la relación de tamaño de partícula grande a pequeña, es referido como "engrosamiento por ende los tamaños de grano se vuelven más gruesos que la nanoescala durante la etapa inicial, llevando el material fuera de la región de la nanoescala a la micro escala [131].

También los contactos o cuellos entre partículas podrían servir como conductos para el transporte masivo entre las partículas que conduciría al engrosamiento [46]. El aumento inicial del tamaño de grano se logra así mediante engrosamiento de las partículas. En las imágenes se muestra una evolución constante de partículas de tamaño nanométrico de forma circular a alargada o irregulares a partículas de forma gradual, más regulares con una forma más delineada o facetada. Estas observaciones también sugieren la coalescencia de las partículas durante este proceso, ya que el número de partículas disminuyó y el tamaño de las partículas aumentó dramáticamente. Debido al engrosamiento y migración del límite de grano. El crecimiento comienza con el cuello al comienzo de la sinterización, que es seguido por el proceso de engrosamiento cuando el tamaño del cuello se estabiliza después de un período de tiempo. Durante el proceso de engrosamiento, la relación de tamaño entre partículas grandes y pequeñas aumenta como resultado del transporte masivo de partículas pequeñas a partículas grandes. Está claro de que el proceso de engrosamiento tarda más tiempo en completarse y, por lo tanto, es el paso de control cinético para el crecimiento general del grano inicial. Una vez que la relación de tamaño de partícula grande a pequeña alcanza un valor crítico, comienza la migración del límite de grano y esta se completa rápidamente. La relación crítica entre el tamaño de partícula grande y pequeño para la migración del límite de grano depende del ángulo diédral. Una condición necesaria para el engrosamiento de las partículas que es la diferencia de tamaño entre las dos partículas [44]. La diferencia en potencial químico entre las dos partículas es la fuerza impulsora para el transporte masivo a través de la difusión superficial de menor a mayor tamaño de partícula. Como se describió anteriormente, se cree que la difusión superficial es el mecanismo de transporte masivo para el engrosamiento de partículas durante la etapa inicial de sinterización. El engrosamiento es uno de esos mecanismos que puede reducir el número de coordinación, permitiendo que continúe la sinterización y la densificación [49]. En un polvo compacto con una amplia distribución del tamaño de partícula, el potencial químico entre partículas de diferentes tamaños impulsarán el proceso de engrosamiento en el que crecerán partículas grandes y las partículas pequeñas se encogerán y desaparecerán. Por lo tanto, el engrosamiento de las partículas contribuye no solo al aumento del tamaño medio del grano, sino también a la densificación (eliminación de poros) del material. Porque el engrosamiento al comienzo del proceso de sinterización se realiza por difusión superficial, por lo tanto, la difusión superficial puede contribuir indirectamente a la densificación. Además, el papel indirecto de la difusión superficial en la densificación inicial También se puede explicar como el resultado del



reordenamiento de partículas inducido por el engrosamiento al comienzo de la nano-sinterización [45]. El término "nano-sinterización" se utiliza aquí para referirse al proceso de fabricación de materiales nanocristalinos y el sinterizado de partículas de tamaño nano. El ángulo en la unión entre dos granos se conoce como ángulo diedral [132].

El transporte de masa en la etapa inicial de sinterización fue la difusión de la superficie, lo que resultó en el cuello y el engrosamiento, y la difusión del límite del grano, acompañado por el crecimiento del grano. La difusión del enrejado causó una densificación significativa. En las micrografías se observa también los poros en los cuales serán llenados por el DES correspondiente mediante capilaridad, la densificación alcanzada fue del 68% y una porosidad del 38% lo cual en esta porosidad nos permitirá infiltrar el solvente eutéctico profundo en la membrana. Nuestro único objetivo con la membrana es dejar una porosidad abierta para la infiltración del líquido y que sirva de soporte de este líquido.

En la figura 92 se muestra el mapeo químico elemental de la muestra **TiO₂-MM1**, en donde se observan las señales del titanio coloreadas en azul turquesa y las del oxígeno en color rojo, así como también en la figura 93 se muestra el análisis de EDS en el cual se observan las señales del titanio y del oxígeno presentes en la muestra sinterizada. De igual manera en la tabla 16 se muestran los resultados del microanálisis efectuado.



“Estudio de la obtención de TiO_2 nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO_2 ”

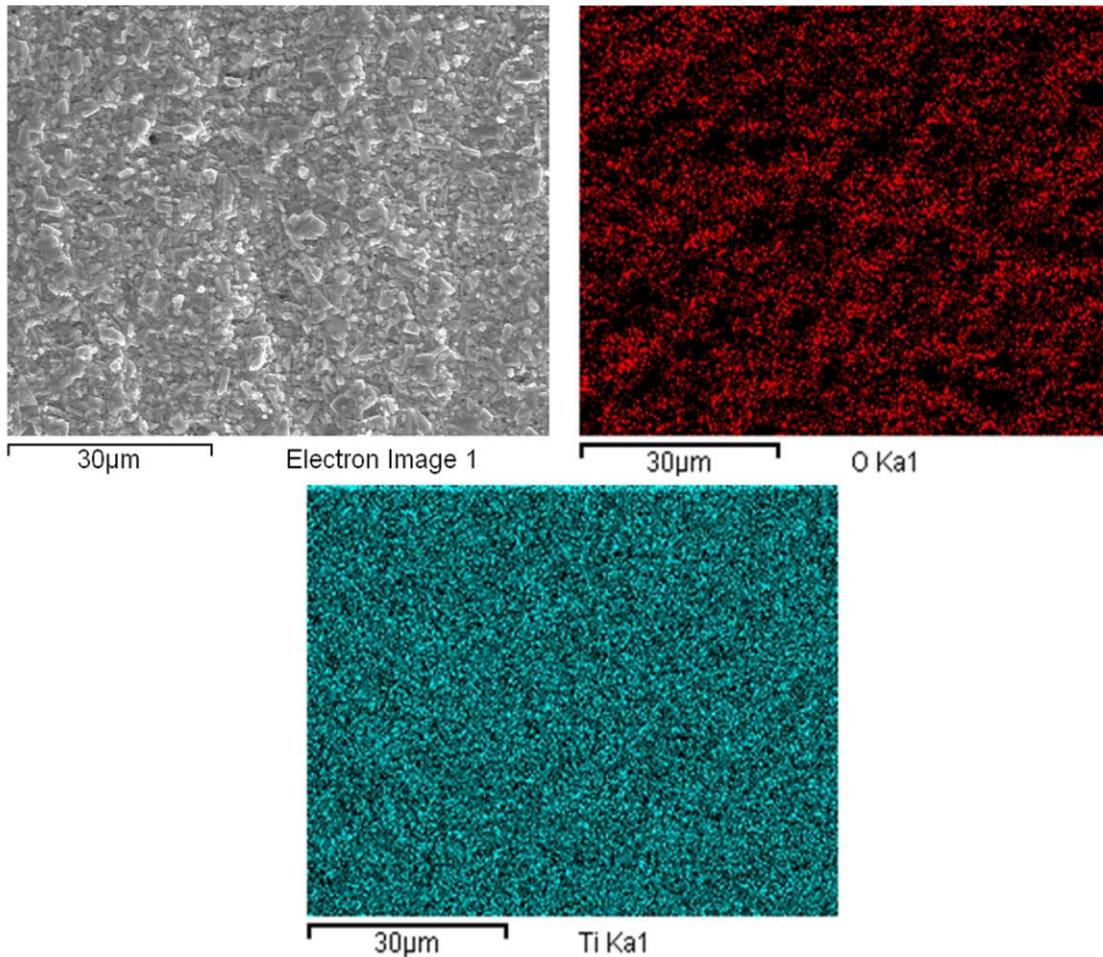


Figura 92. Mapeo químico de los elementos Ti y O, y su distribución de la muestra TiO_2 -MM1.

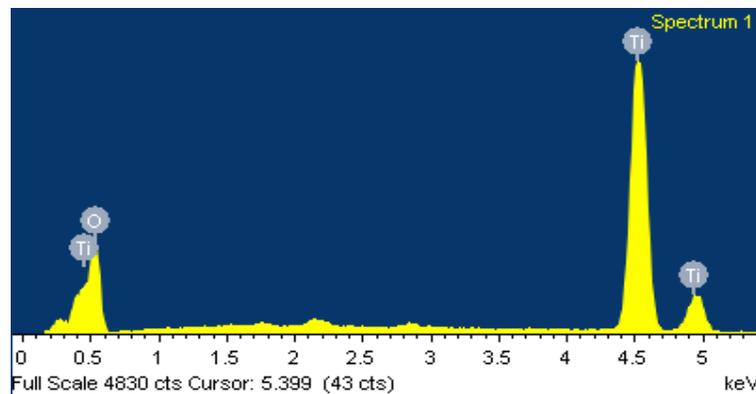


Figura 93. EDS de la muestra TiO_2 -MM1.



Tabla 16. Por ciento atómico y en masa del microanálisis a partir del EDS de la muestra TiO₂-MM1.

Elemento	No.		
	Atómico	Masa [%]	Atómico [%]
Oxígeno	8	46.913825	72.5706501
Titanio	22	53.094858	27.4393499

4.2.3. Monómeros 1a, 2a y NDA.

En la figura 94 se observan las micrografías obtenidas mediante SEM del NDA, el cual es un precursor fundamental para la obtención del polímero, en las imágenes se muestra que este anhídrido está compuesto de materia particulada conglomerada en racimos de material, lo cual revela que a las condiciones dadas de síntesis se obtiene este material particulado en forma esférica.

En la figura 95 se muestran las micrografías de los monómeros sintetizados en las figuras a y b se observa el monómero **1a** el cual presenta morfología acicular o de agujas alargadas mientras que las imágenes c-e se muestra el monómero **2a** el cual presenta morfología en forma de cubos (cúbica) o “cristales de sal”.

En la figura 96 se observan las micrografías de las membranas nanocompuestas con los porcentajes en peso acotados previamente que es del 0.5, 1 y 2% en peso de la membrana, la figura a) corresponde al polímero virgen de **1a** y en ella no se aprecia contraste alguno ya que el polímero al ser amorfo y no contener ninguna partícula cristalina solo se puede apreciar las características de la superficie aparentemente lisa, aunque esto es un decir ya que cualquier superficie o material posee una rugosidad o relieves en su superficie a excepción del vidrio que ese material si posee una rugosidad muy baja, en la figura b) corresponde a la membrana con 0.5% en peso, en ella se puede apreciar ligeramente la presencia de las partículas cargadas en la membrana, estas partículas poseen nanopartículas en ellas debido a ello son agregados nanoestructurados y por ende a las membranas se les puede considerar nanocompuestas, ya que un componente de ellas está en la escala nanométrica, conforme incrementamos la cantidad en peso de polvo cerámico se puede apreciar un mayor contraste de la fase cerámica como podemos apreciar en la figura c) y d) el cual corresponden al 1% en carga y 2% en carga, respectivamente podemos identificar mejor la fases presentes el cual es la matriz polimérica y la fase cerámica, las imágenes fueron capturadas mediante electrones retrodispersados y mediante electrones secundarios de baja energía para obtener un mejor contraste superficial y poder identificar la fase cerámica de la matriz polimérica y así determinar el grado de dispersión del cerámico.

En la figura 97 se muestran las micrografías de SEM a 400x de a) PN, b) P-0.5% c) P-1% d) P-2% obtenidas mediante modo COMPO en el SEM y mediante este modo se puede apreciar mejor la dispersión y la diferencia de fases en la membrana, así como la distribución de los agregados



“Estudio de la obtención de TiO_2 nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO_2 ”

cerámicos, de igual manera en la figura a) se observa la membrana de polímero virgen, en la figura b) la membrana pentafluorada al 0.5% en peso, la figura c) presenta al 1% y la d) al 2% en ellas se observa que conforme aumentamos el contenido de cerámico se puede apreciar mejor su dispersión y distribución a lo largo del volumen (bulk) y superficie del material.



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

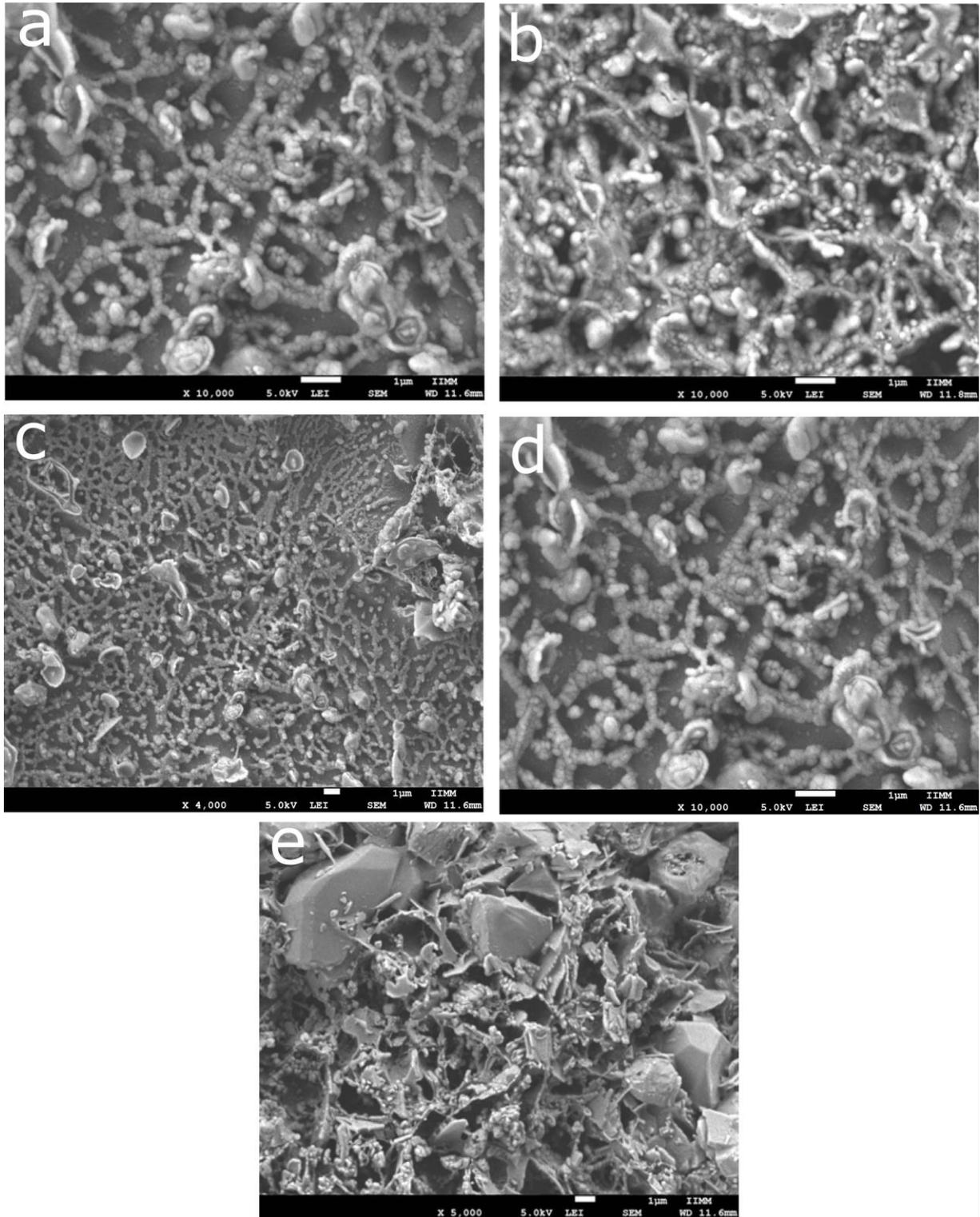


Figura 94. Micrografías de SEM del NDA (anhídrido norbornen dicarboxílico).



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

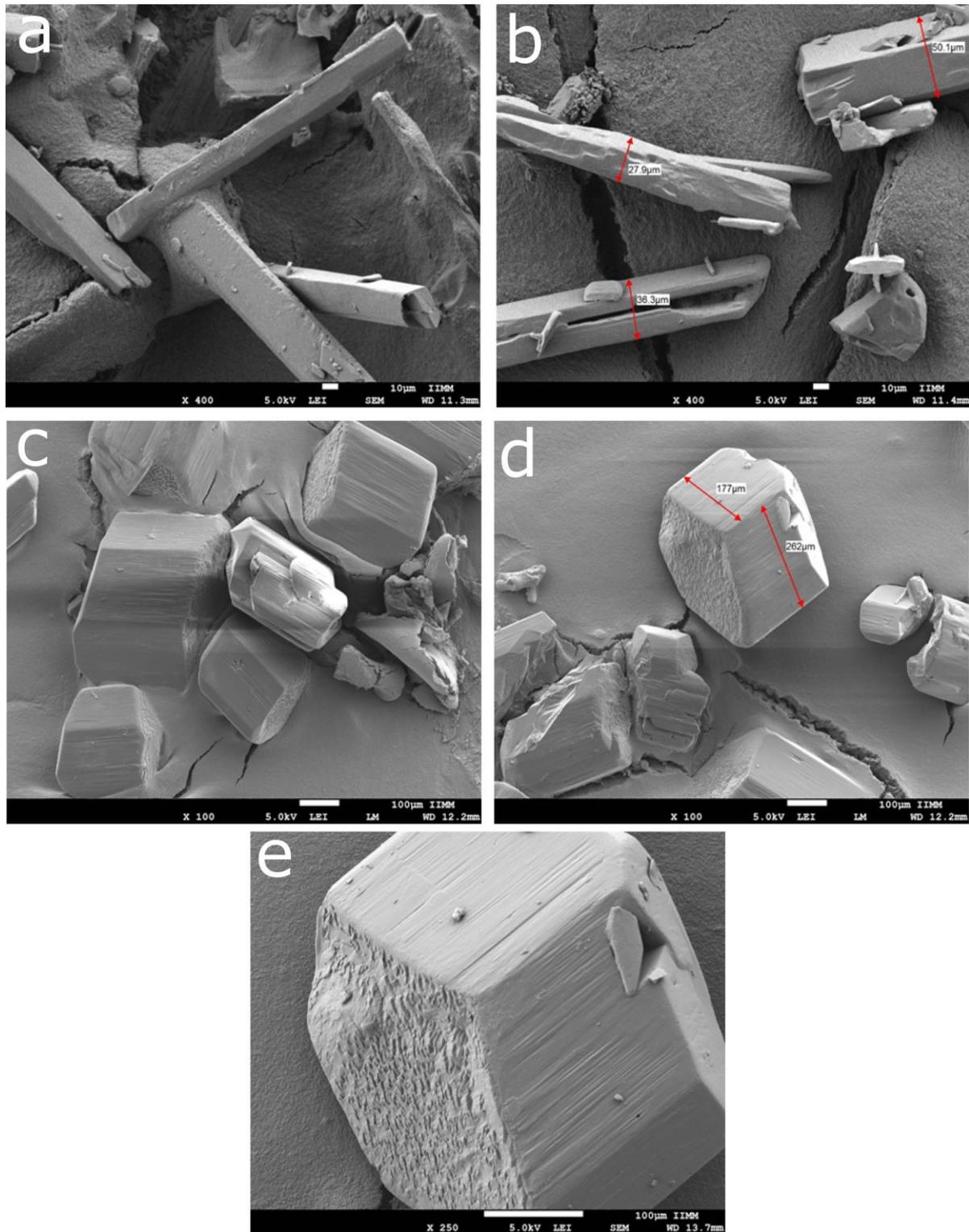


Figura 95. Micrografías de SEM del monómero **1a** (a y b) y **2a** (c, d, e).

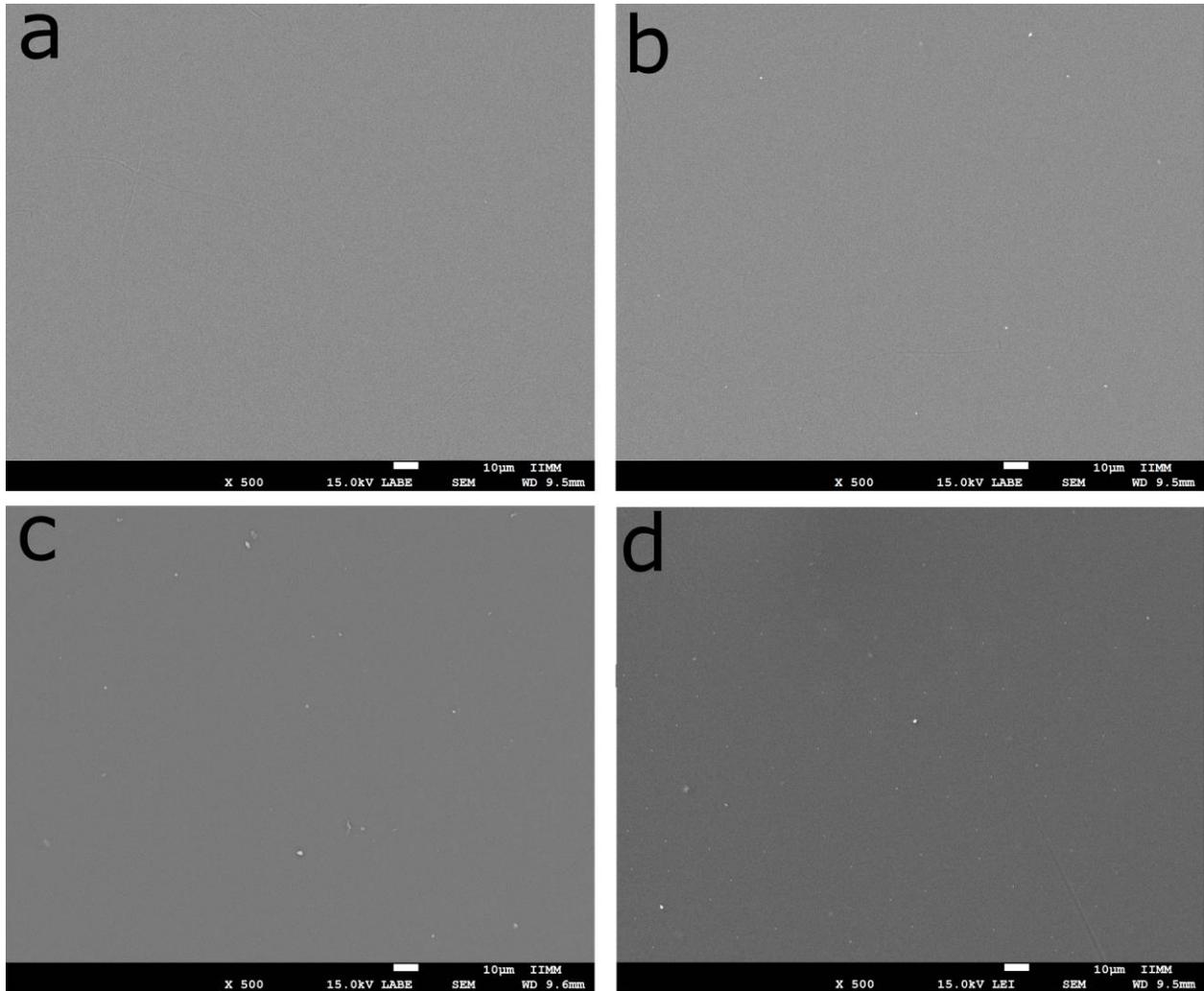


Figura 96. Micrografías de SEM a 500x de a) Bis-N, b) Bis-0.5% c) Bis-1% d) Bis-2%.



“Estudio de la obtención de TiO_2 nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO_2 ”

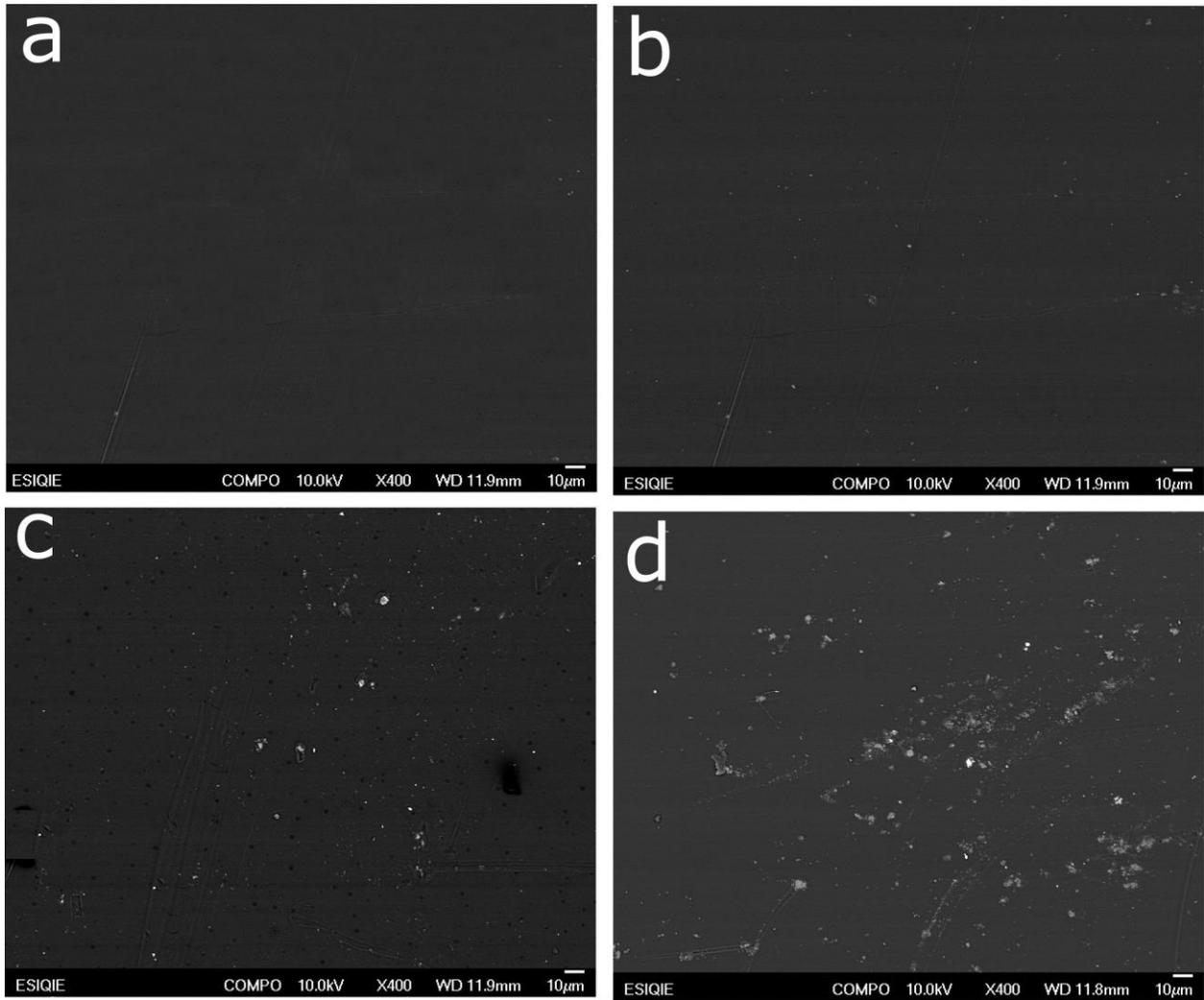


Figura 97. Micrografías de SEM a 400x de a) PN, b) P-0.5% c) P-1% d) P-2%.

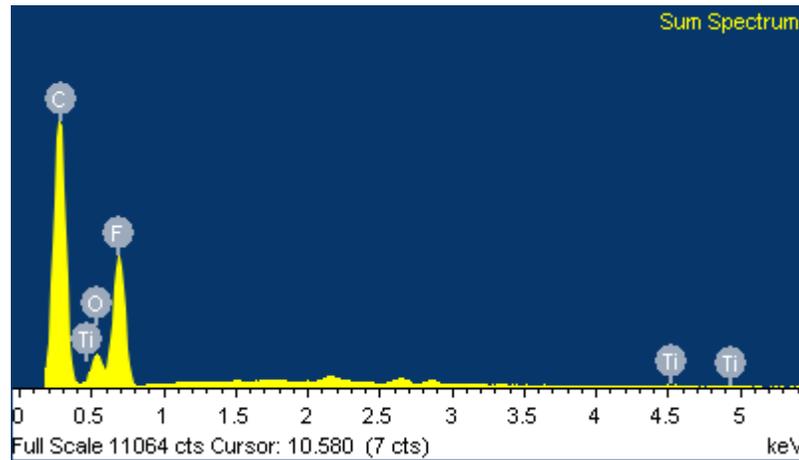


Figura 98. EDS de las muestras P-0.5%, P-1%, P-2%.

Tabla 17. Porcentaje atómico y en peso del microanálisis a partir del EDS de las muestras P-0.5%, P-1%, P-2%.

Elemento	Peso (%)	Atómico (%)
C	54.83	64.96
O	9.38	8.34
F	35.55	26.63
Ti	0.24	0.07
Total	100.00	

En la figura 98 se muestra el EDS efectuado a las muestras pentafluoradas las cuales presentan las señales del titanio debido a los agregados nanoestructurados añadidos y del oxígeno presente también en el óxido, se aprecian las señales del carbono, y fluor presentes en la muestra, la señal importante es la del fluor el cual nos puede decir que hubo una permanencia del fluor por parte de la amina y que no hubo un desacoplamiento del fluor en los pasos de síntesis con la amina por ende la presencia del fluor en la membrana es muy importante en los pasos de medición de propiedades



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

de transporte de gases, sobre todo del CO₂, así como también en la tabla 17 los resultados del microanálisis efectuado de igual manera a las membranas pentafluoradas mostrando las señales previas del EDS las cuales se muestran en porcentaje en peso y porcentaje atómico.

La dispersión puede verse mejor en la figura 99 que corresponde al mapeo químico elemental mediante espectroscopía de rayos X de energía dispersiva de (EDS) en donde se aprecia perfectamente las señales del titanio y oxígeno correspondiente a la dispersión de las nanopartículas en la membrana el cual es muy buena, lo que se puede apreciar es que aunque los agregados no estén visiblemente apreciables en la imagen creada por electrones secundarios, los agregados están formados por nanopartículas entonces al dispersarlas ultrasónicamente estas pueden desprenderse distribuyéndose más homogéneamente y en una buena proporción en el volumen del polímero dándonos como resultado las señales mostradas, lo cual indica la presencia y dispersión de nanopartículas en la membrana y considerarla nanoestructurada.



“Estudio de la obtención de TiO_2 nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO_2 ”

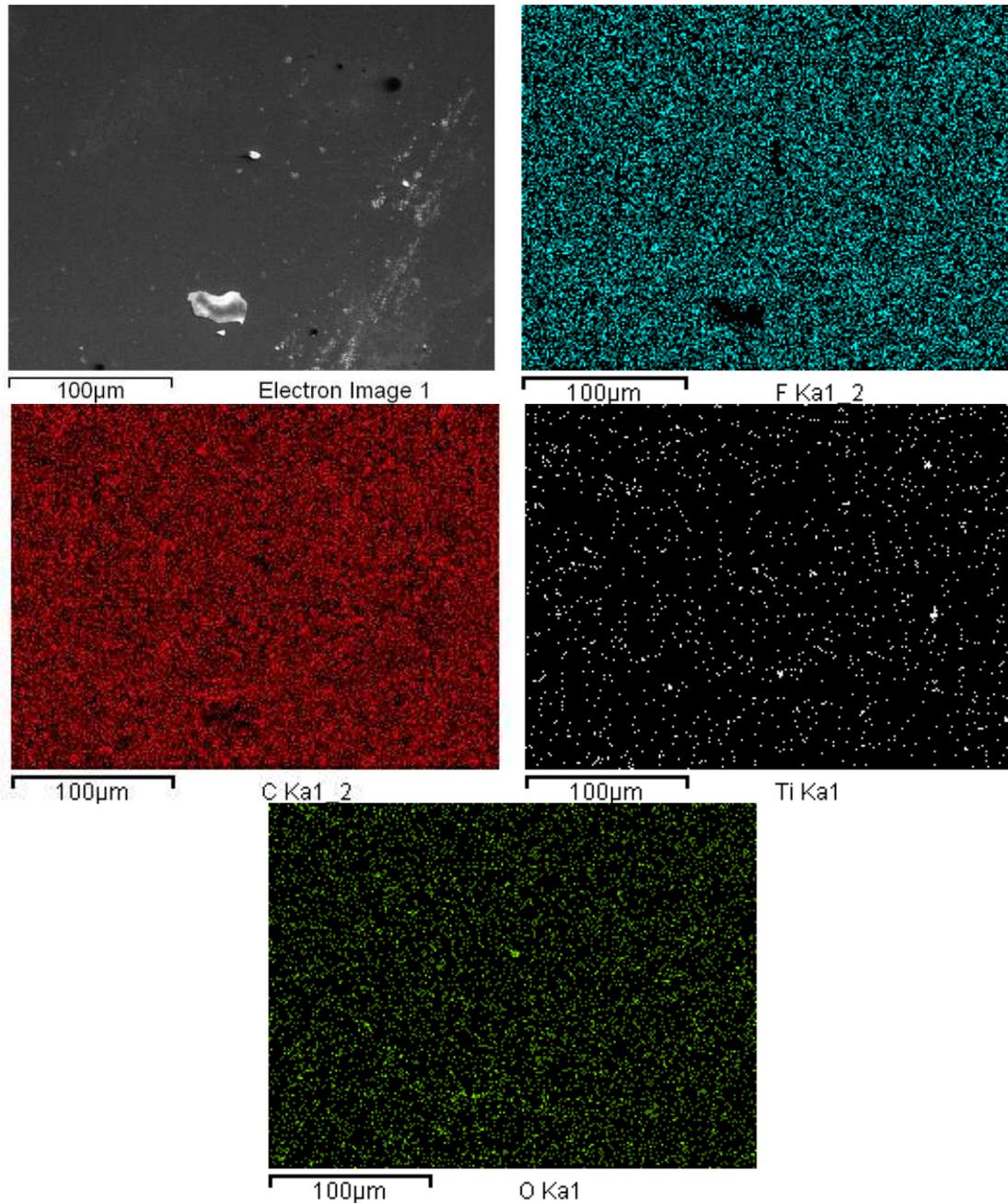


Figura 99. Mapeo químico de los elementos F, C, Ti y O, y su distribución general en las muestras P-0.5%, P-1% y P-2%.



4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En la figura 100. Se muestran micrografías mediante microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) el cual en este modo las imágenes están formadas por electrones que pasan a través de la muestra. Sin embargo, en STEM el haz de electrones se enfoca en un punto fino (con el tamaño de punto típico 0.05 - 0.2 nm) en otras palabras la apertura es mas pequeña que luego se escanea sobre la muestra en un sistema de iluminación construido para que la muestra se ilumine en cada punto con el haz paralelo al eje óptico. El haz a través de la muestra hace que STEM sea adecuado para técnicas analíticas como la imagen de campo oscuro anular de contraste Z y el mapeo espectroscópico mediante espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX) o espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) [133]. Estas señales se pueden obtener simultáneamente, lo que permite la correlación directa de imágenes y datos espectroscópicos, hablando de la muestra TiO₂-M1 se observa la porosidad presente en los agregados nanoestructurados, el cual es una porosidad tipo esponja en la cual son poros abiertos interconectados por efecto del surfactante utilizado en la síntesis y el procesamiento cerámico mediante spray-freeze dryer, el cual los poros son de tamaño de 3-5 nm captados con mejor resolución mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, estas micrografías capturadas correspondientes a STEM forman parte de un método de mapeo denominado: Imagen de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) [134].

Por el contrario, el detector HAADF utilizado en STEM es más eficiente (una abertura anular del condensador), aunque la eficiencia de recolección permanece baja porque relativamente pocos electrones están dispersados elásticamente a través de grandes ángulos. Como resultado, STEM ha sido poco utilizado por los biólogos, que a menudo tratan con especímenes o muestras sensibles a la radiación o voltaje de entrada (200 kv) [135]. La microscopía Electrónica de transmisión de barrido de contraste Z (STEM) posee una resolución actual de 1.16 Å.

La imagen de campo oscuro TEM convencional utiliza una apertura objetiva para recolectar solo electrones dispersos que pasan a través de ella. En contraste, las imágenes de campo oscuro STEM no usan una apertura para diferenciar los electrones dispersos del haz principal, sino que usan un detector anular para recolectar solo los electrones dispersos. En consecuencia, los mecanismos de contraste son diferentes entre las imágenes convencionales de campo oscuro y el campo oscuro STEM. Un detector anular de campo oscuro recolecta electrones de un anillo alrededor del haz, muestreando electrones mucho más dispersos que los que pueden pasar a través de una apertura objetiva. La imagen anular de campo oscuro de alto ángulo (HAADF) es una técnica STEM que produce una imagen anular de campo oscuro formada por electrones dispersos incoherentemente de ángulo muy alto (retrodispersados de Rutherford dispersos desde el núcleo de los átomos), en



oposición a los electrones dispersos de Bragg. Esta técnica es altamente sensible a las variaciones en el número atómico de átomos en la muestra (imágenes de contraste Z) [136]. Para elementos con una Z (numero atómico) más alto, se dispersan más electrones en ángulos más altos debido a las mayores interacciones electrostáticas entre el núcleo y el haz de electrones. Debido a esto, el detector HAADF detecta una señal mayor de los átomos con un número atómico más alto, haciendo que aparezcan más brillantes en la imagen resultante. Esta alta dependencia de Z (número atómico) hace que HAADF sea una forma útil de identificar fácilmente áreas pequeñas de un elemento con una Z alta en una matriz de material con una Z más baja, por ejemplo, en nanopartículas core-shell. Con esto en mente, una aplicación común para HAADF está en la investigación de catálisis heterogénea, ya que la determinación del tamaño de las partículas metálicas y su distribución es extremadamente importante [135]. La resolución de la imagen en HAADF-STEM es alta y está determinada principalmente por el tamaño de la sonda electrónica, que a su vez depende de la capacidad de corregir las aberraciones de la lente del objetivo, en particular la aberración esférica. La alta resolución le da una ventaja sobre la detección de electrones dispersos hacia atrás (EEB), que también se puede utilizar para detectar materiales con una Z alta en una matriz de material con una Z más baja [137]. En la figura 100 podemos apreciar el campo oscuro característico de este modo de imágenes en campo oscuro como su nombre lo indica.

En la figura 101. Podemos apreciar un macroporo interpartícula (entre partículas) mediante campo claro, en el cual en la periferia del poro pueden apreciarse las nanopartículas de las que está conformado siendo estas muy pequeñas de aprox. 9-15 nm lo cual el macromaterial está compuesto de nanopartículas, todas estas unidas mediante el tratamiento térmico (400°C) efectuado en una mufla, así mismo, la alta energía superficial que poseen las mantienen unidas por estas fuerzas debido a esto las nanopartículas se aglomeran y es el principal problema de estas, ya que es muy difícil tenerlas aisladas unas de las otras, el método para evitar un poco esta aglomeración es inducir una estabilización estérica o electroestérica para evitar el contacto unas con otras pero este no es el caso de utilizar tales técnicas químicas de estabilización.



“Estudio de la obtención de TiO_2 nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO_2 ”

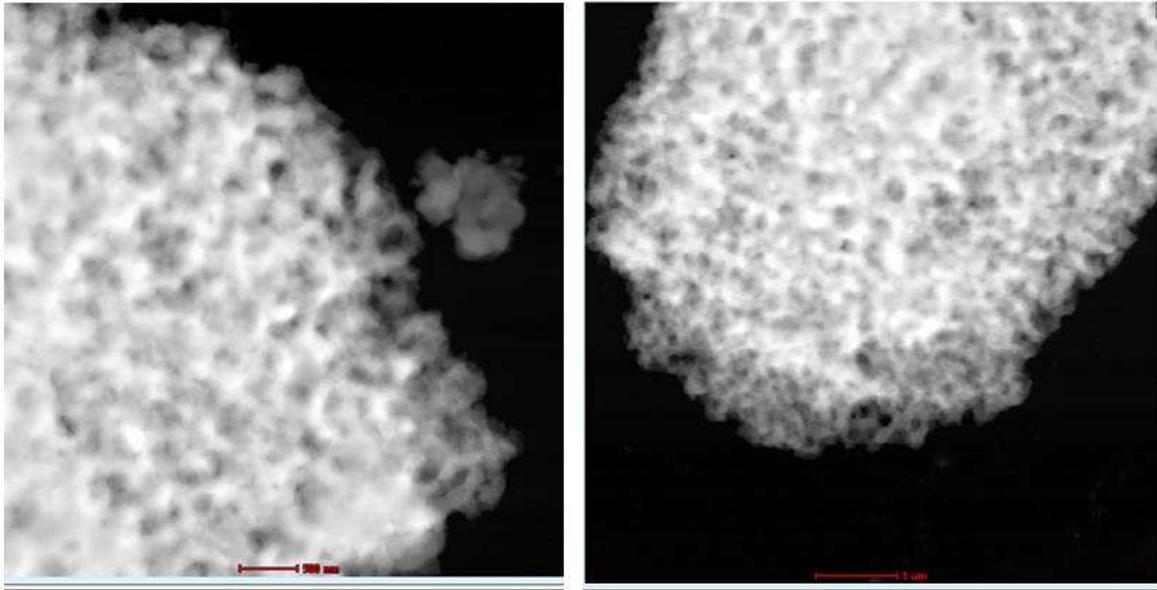


Figura 100. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) de la muestra TiO_2 -M1

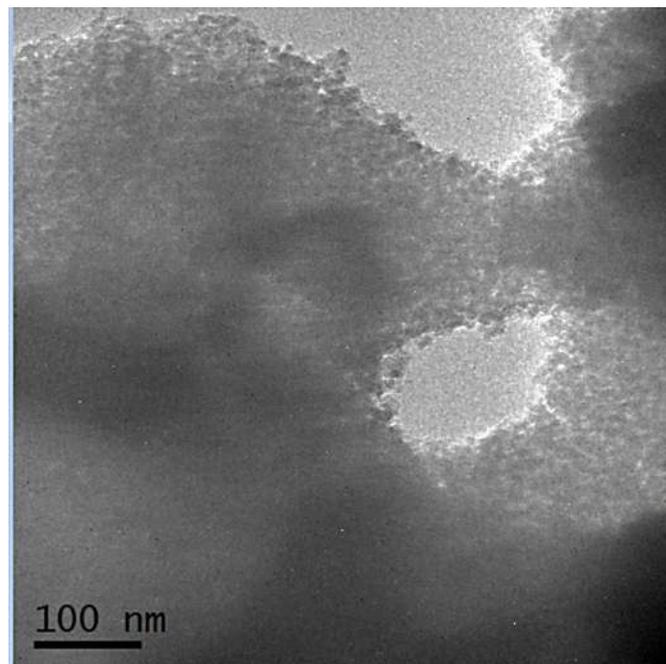


Figura 101. micrografía de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de campo claro de la muestra TiO_2 -M1.

En la figura 102. Se aprecia con detalle micrografías de campo claro en donde se observan las nanopartículas que conforman el agregado nanoestructurado, se puede apreciar en este caso que son esféricas y algunas otras de forma irregular debido al tratamiento térmico efectuado en el cual



en algunas de ellas se aprecia una sinterización entre partículas por efecto de la temperatura, la parte importante es la presencia de nanoestructuras en nuestro polvo cerámico.

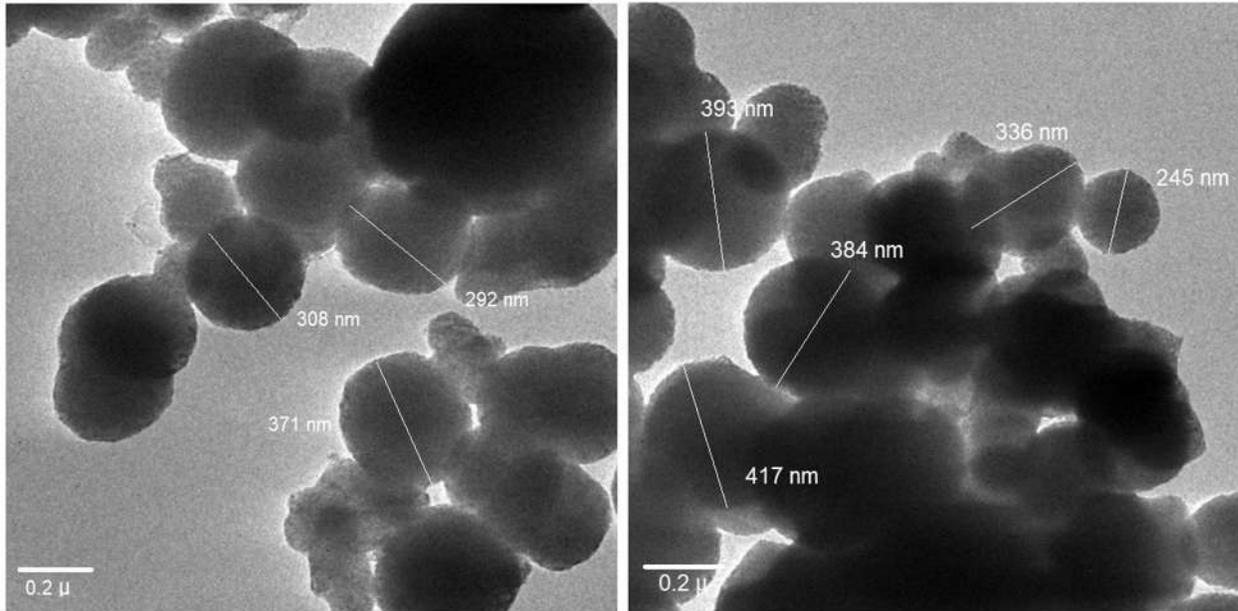


Figura 102. Micrográficas de campo claro de las nanopartículas cerámicas que componen la muestra TiO₂-M1.

En la figura 103. Se aprecian micrográficas de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM), en las cuales se observan nanopartículas perfectamente visibles encerradas en un círculo de color, las partículas varían en tamaño de 10 a 15 nm lo que nos revela el diminuto tamaño de estas por efecto de la ruta de síntesis (sol-gel) la cual nos da como resultado materiales en la escala nanométrica y con una homogeneidad química y estructural muy buena, se aprecian las columnas atómicas que conforman la partícula vistas desde el plano imagen del microscopio electrónico, las imágenes fueron capturadas en áreas centrales de la muestra enfocada.

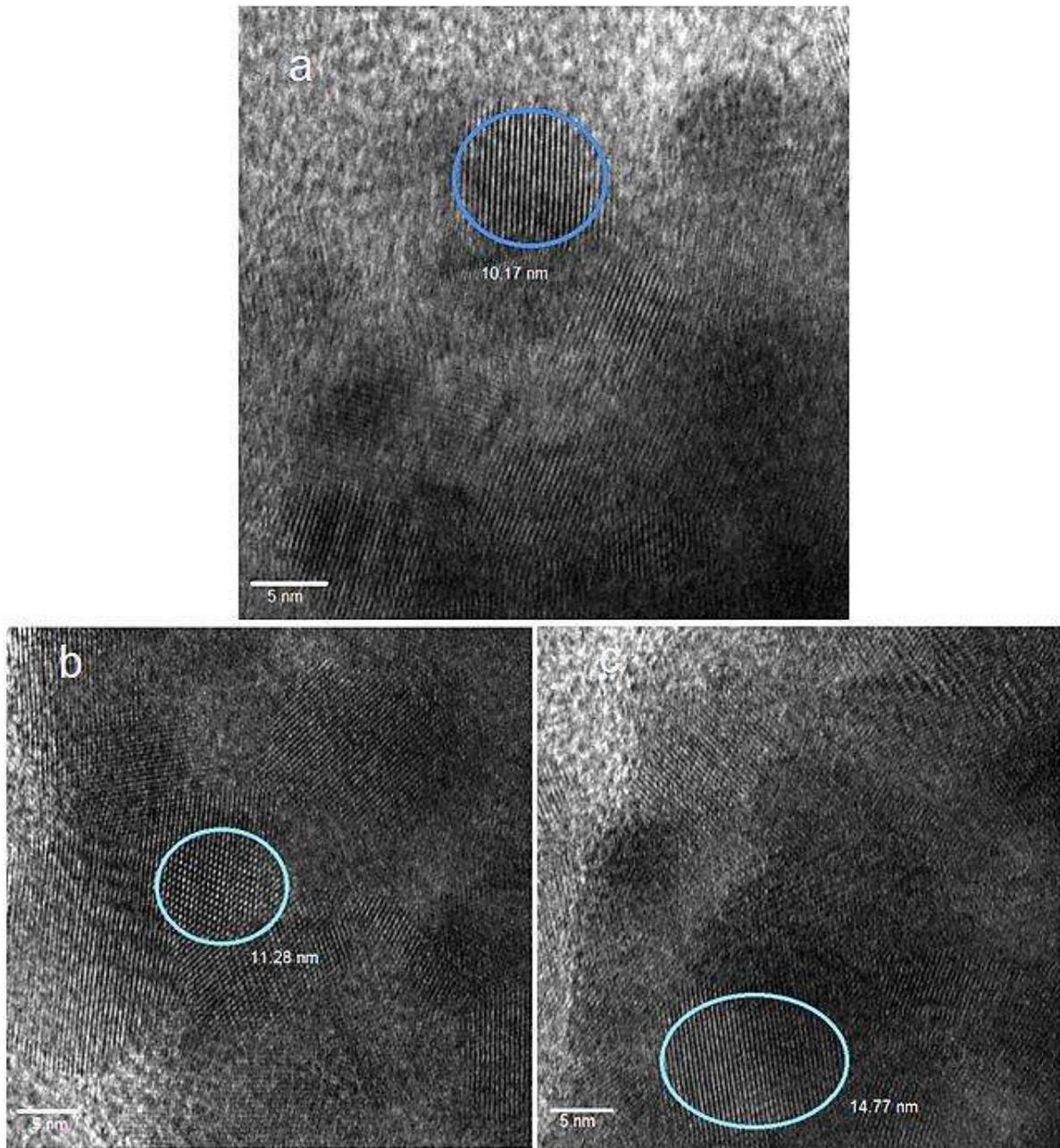


Figura 103. Nanopartículas cristalinas de diversos tamaños de la muestra TiO₂-M1 capturadas mediante HRTEM en zonas centrales del plano imagen.



En la figura 104. Se aprecia a gran detalle una nanopartícula aislada de tamaño de 13.89 nm capturada en los bordes de la muestra seleccionada, presenta una forma irregular, pero se observa con buena claridad las columnas de átomos que la conforman.

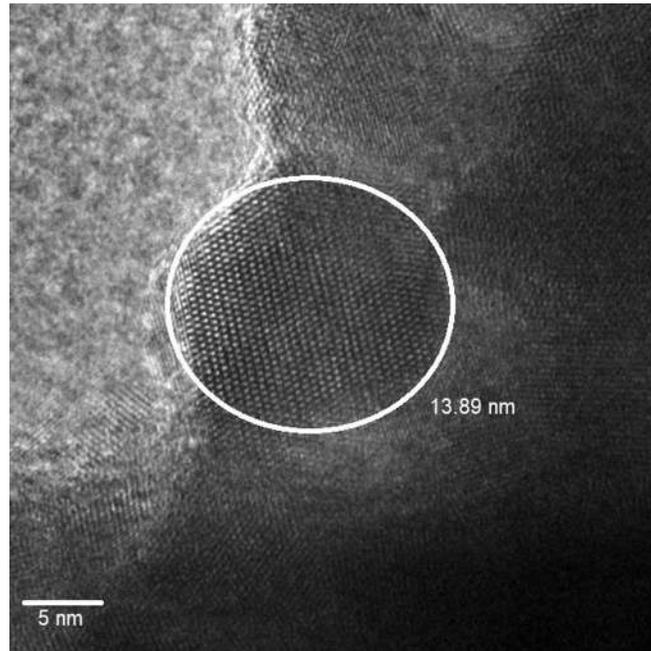


Figura 104. Nanopartícula cristalina aislada de TiO₂ de la muestra TiO₂-M1, tomada mediante HRTEM en el cual se observa las columnas de átomos.

En la figura 105. Se observan otras nanopartículas aisladas en los bordes de la muestra en las que están en un rango de tamaño de 7-12 nm.



“Estudio de la obtención de TiO_2 nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO_2 ”

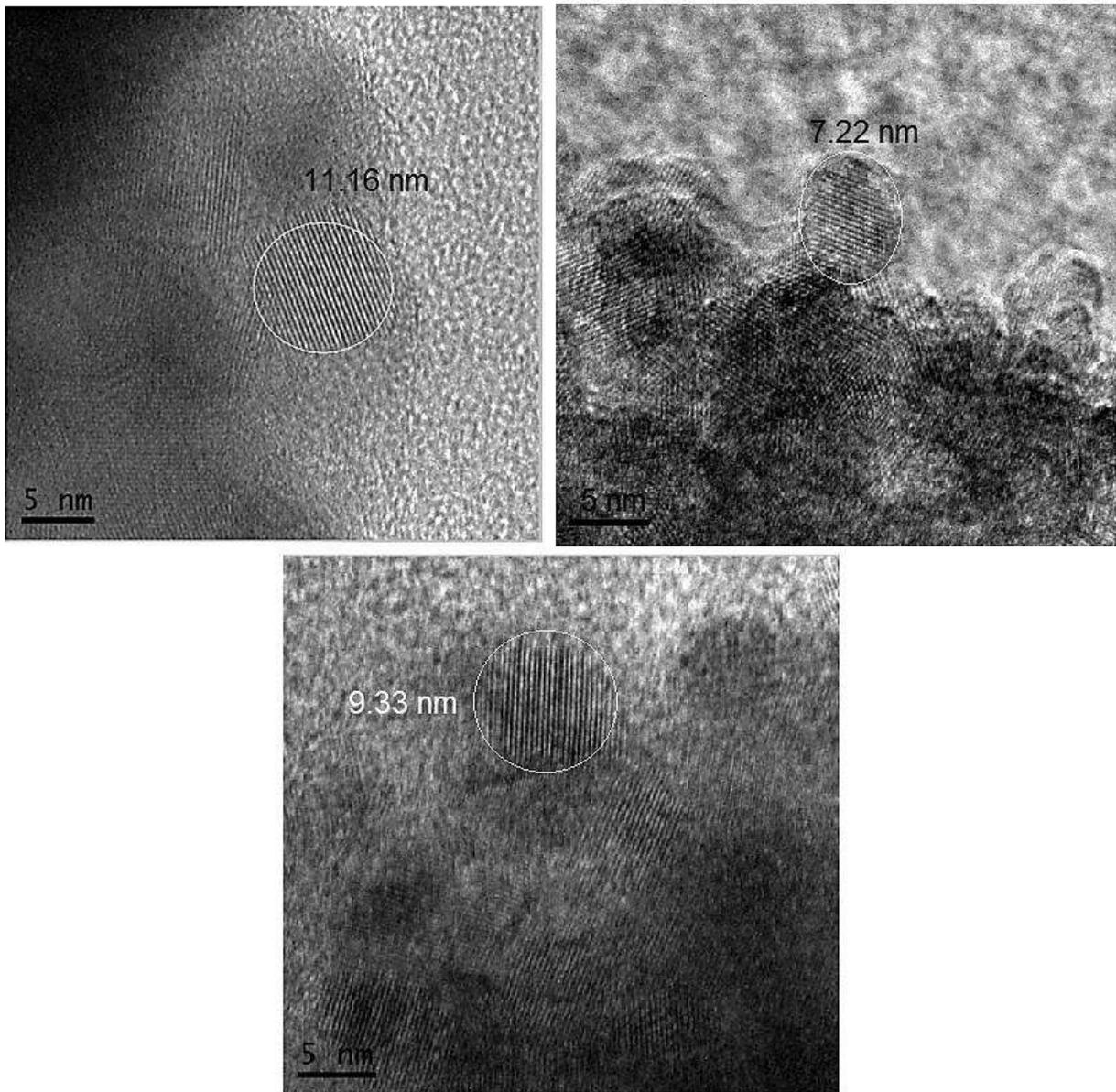


Figura 105. Nanopartículas aisladas en la muestra TiO_2 -M1, capturadas mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) provenientes de los bordes del plano imagen.



4.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

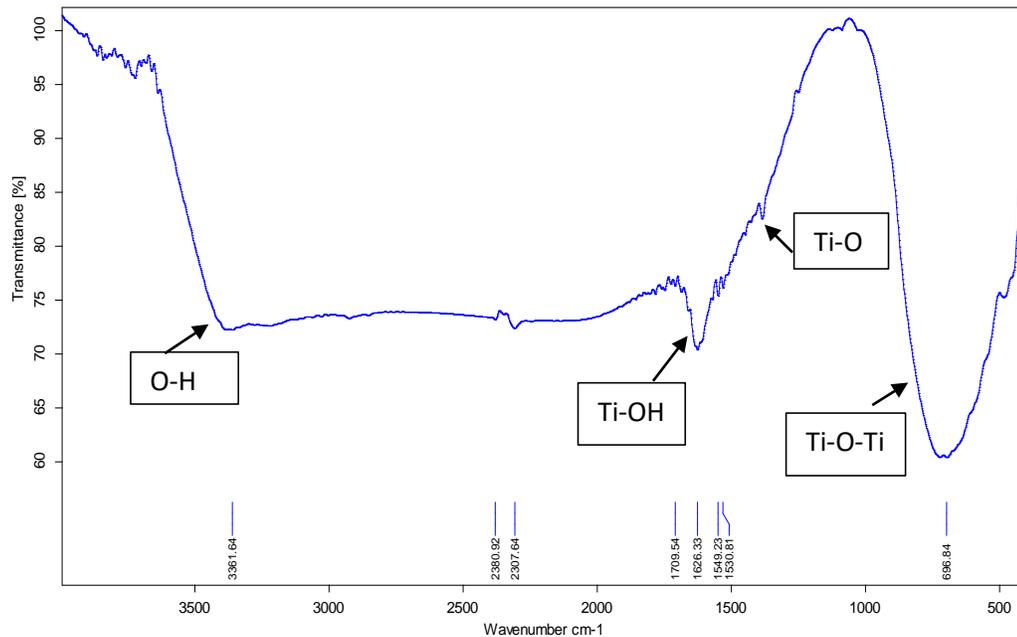


Figura 106. Espectro de FTIR de la muestra TiO_2 -M1.

En la figura 106 se muestra el espectro de infrarrojo de la muestra TiO_2 -M1 en el cual observamos las bandas de la señal O-H en el 3350 cm^{-1} después, la señal del Ti-OH en 1630 cm^{-1} , posteriormente la señal del enlace Ti-O en el 1470 cm^{-1} y finalmente la señal más intensa ubicada en 695 cm^{-1} correspondiente al Ti-O-Ti [138] [139].

Las nanopartículas de TiO_2 tienen grupos hidroxilo significativos en la superficie. Además, los pequeños cristalitas nanométricos podrían dar lugar a la amplitud de los picos. La banda espectroscópica se observa alrededor de 3391.72 cm^{-1} , que se describe a la vez simétrica y vibraciones de estiramiento asimétrico del grupo hidroxilo (Ti-OH). Una banda ancha observada entre 3600 y 3000 cm^{-1} está relacionada con el modo de estiramiento O-H del grupo hidroxilo, lo que indica la presencia de humedad en la muestra. El pico característico en 1626.28 cm^{-1} está asociado con las vibraciones de flexión de O-H de las moléculas de agua absorbida [140] [141].

Se informó que la banda ancha de 1000 a 400 cm^{-1} región se atribuye al estiramiento Ti-O y Ti-O-Ti. Para el TiO_2 , los picos a 463.88 y 728.77 cm^{-1} en el rango de 400 – 800 cm^{-1} son las contribuciones de la fase anatasa [142]. La banda ancha de absorción entre 450 y 800 cm^{-1} se



atribuye a la absorción de vibraciones de los enlaces Ti-O-Ti y Ti-O en la red TiO_2 (anatasa titania), e indica que los ligandos orgánicos provenientes del polisorbato 20 (surfactante) se eliminó completamente después del tratamiento térmico a 400 °C. Se observó que la banda ancha que se encuentra a 3421 cm^{-1} corresponde a la presencia de la fase brookita, lo cual, la zona del valle que va de 3421 a 1710 corresponde a la presencia de esta fase en el material por ende, se formó un nanocompósito anatasa-brookita [143].

Los enlaces presentes en los polímeros sintetizados mediante ROMP fueron determinados espectroscopía infrarroja a partir del accesorio de ATR (reflectancia total atenuada) para ambas muestras de polímero virgen en donde en la figura 107. Se muestra el espectro de la muestra B-N, a 677 cm^{-1} y 2991 cm^{-1} se observan las vibraciones del enlace C-H, a 1121 y 1176 cm^{-1} la vibración de estiramiento del enlace C—C, en 1275 cm^{-1} se observa la vibración del enlace C-F presente y característico de los polímeros fluorados, en 1393 cm^{-1} se observa el enlace C-N presente en las poliimidas y poliamidas, en 1468 cm^{-1} se presenta la vibración del doble enlace C=C proveniente del anillo aromático que contiene al par trifluorometil, en 1704 se presenta la vibración del enlace C=O presente en la sección del grupo imida y finalmente a 3087 cm^{-1} la vibración conjunta del enlace H-C=C presente en el doble enlace de la sección del ciclopentano producido a partir del norborneno inducido a ROMP.

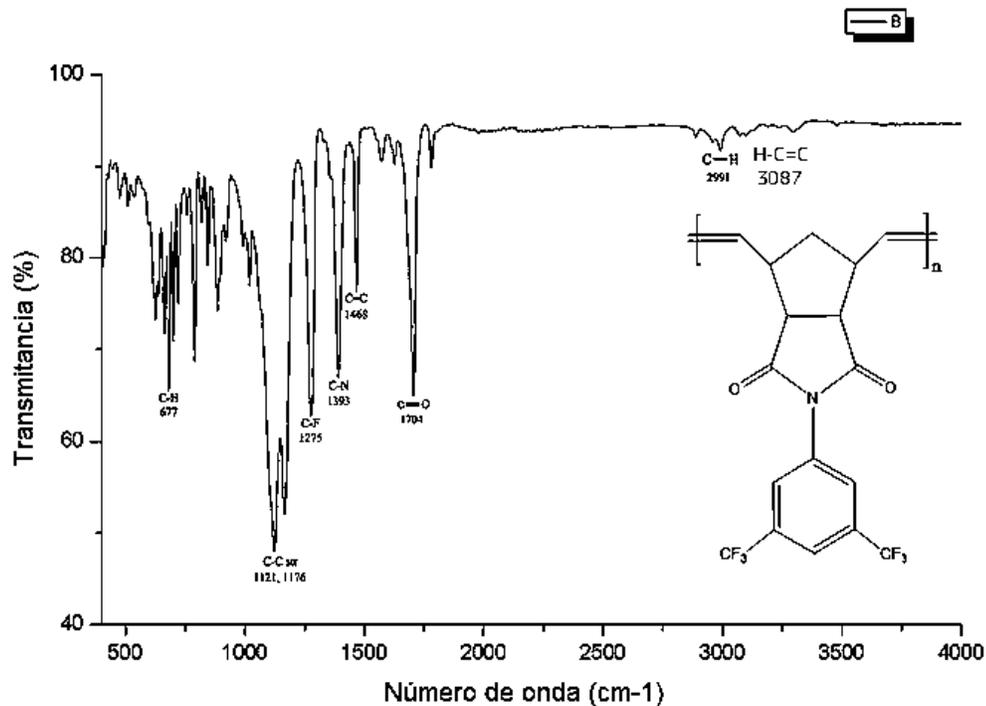


Figura 107. Espectro de FT-IR de la muestra B-N.



De igual manera en la figura 108. Se muestra el espectro de FT-IR ahora de la muestra P-N en la cual a 621 y 2882 cm^{-1} se presentan las bandas de vibración del grupo C-H, A 1147 Y 1180 cm^{-1} se muestra la vibración del enlace C-C, a 1292 cm^{-1} se presenta la vibración del enlace C-F presente en el anillo aromático del grupo colgante, a 1357 cm^{-1} se presenta la vibración del C-N presente en el grupo imida, a 1522 cm^{-1} se observa la vibración del doble enlace C=C presente en el anillo aromático que contiene a los 5 átomos de fluor, a 1719 cm^{-1} se presente la vibración del enlace C=O (carbonilo) del grupo imida presente en el polímero, finalmente a 3056 cm^{-1} la vibración del conjunto de enlaces H-C=C presente en el doble enlace de la sección del ciclopentano producido a partir del norborneno por la polimerización de apertura de anillo.

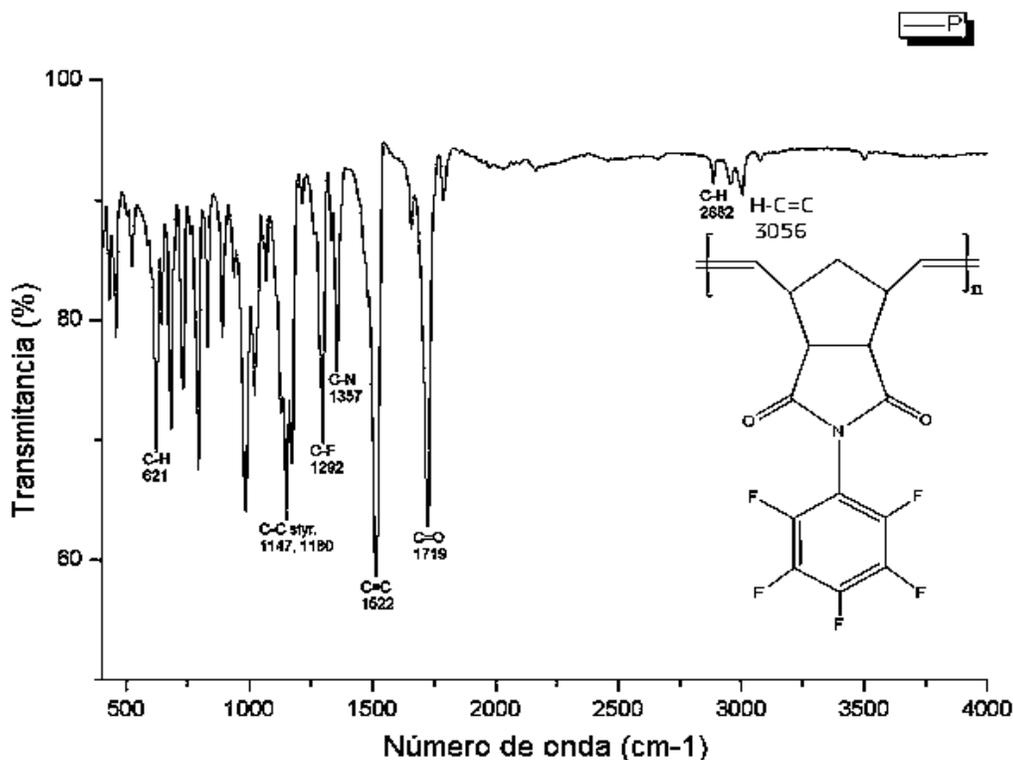


Figura 108. Espectro de FT-IR de la muestra P-N.

En la figura 109 se muestra el espectro de infrarrojo del DES $\text{ChCl}:\text{Urea}$ [1:2], en donde las Bandas vibratorias a 3260 cm^{-1} se refieren al estiramiento simétrico de NH_2 y al grupo hidroxilo (O-H), a 1477 cm^{-1} , la flexión de CH_2 de un grupo alquilo a 929 cm^{-1} , los grupos funcionales de la urea con las señales de estiramiento simétrico C-N, a 1420 cm^{-1} , a 1615 cm^{-1} y 1611 cm^{-1} a las vibraciones



de los enlaces carbonilo $\text{C}=\text{O}$ (estiramiento), el grupo amida NH_2 (tijereteo) y banda de flexión $\text{N}-\text{H}$, respectivamente [144][145].

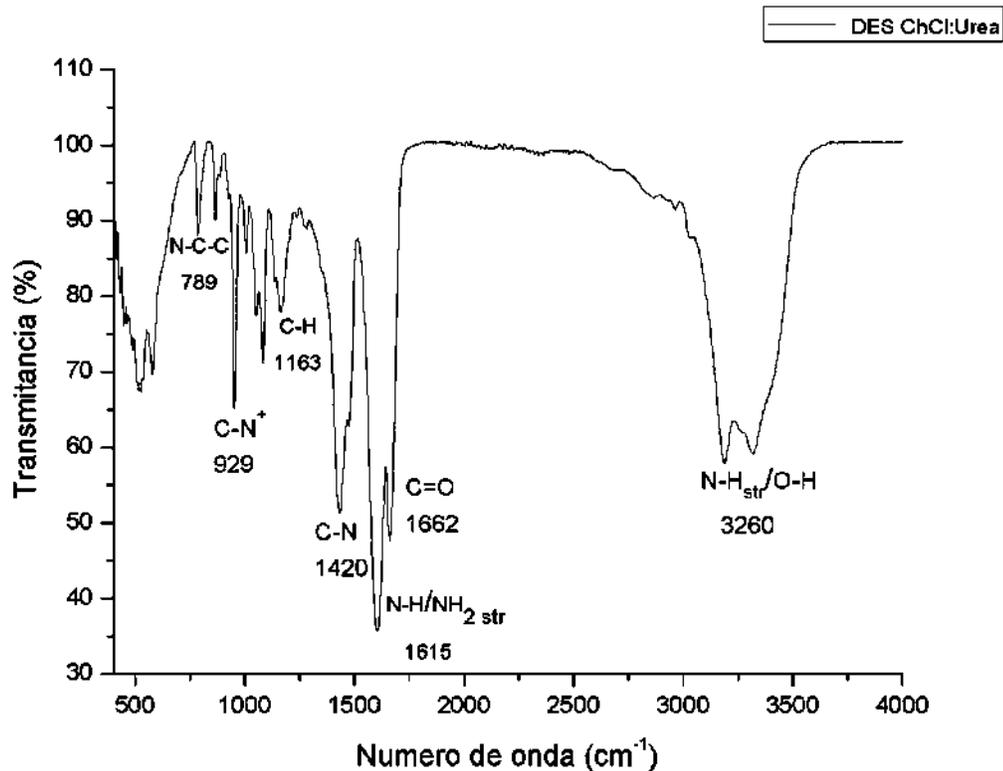


Figura 109. Espectro de FT-IR del DES ChCl:Urea [1:2].

En la figura 110 se muestra el espectro de infrarrojo del DES ChCl:D-glucosa [2:1] en donde se exponen las Bandas vibratorias en la región. de 3600 a 3000 cm^{-1} se combinan con el estiramiento vibratorio de los grupos hidroxilos $\text{O}-\text{H}$ y la vibración del enlace $\text{N}-\text{H}$. Banda a 2923 cm^{-1} se asocia con el estiramiento $\text{C}-\text{H}$, en el rango de 1417-1479 cm^{-1} se empalman una combinación de bandas de $\text{C}-\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{N}$, y la flexión del grupo metilo “alquilo” (CH_2), a 1643 cm^{-1} la señal $\text{C}=\text{O}$ de estiramiento del grupo carbonilo, la banda intensas a 1048 y 922 cm^{-1} se debe a las vibraciones de estiramiento $\text{C}-\text{O}$ y $\text{C}-\text{C}$, y la banda a 914 cm^{-1} es asignado al estiramiento del enlace $\text{C}-\text{C}$ [144].

Los resultados del FTIR del DES ChCl:D-glucosa muestra que hay un empalme de bandas o una transposición del cloruro de colina y del anómero (D-anómero “Se define anómero como el isómero de un monosacárido de más de 5 átomos de carbono que ha desarrollado una unión hemiacetalica, lo que le permite tomar una estructura cíclica y determinar dos posiciones diferentes para el grupo hidroxilo: α , o β , según sea su orientación bajo el plano, o sobre el plano, los ángulos



de unión de los carbonos de los extremos de los monosacáridos de más de 5 carbonos permiten un enroscamiento de las moléculas lineales, en la que la función aldehído de las aldosas en el carbono 1 se ubica próxima al hidroxilo del carbono 5 para formar una unión hemiacetálica (reacción de un aldehído o cetona con un alcohol), lo que provoca la ruptura del doble enlace de la primera función para unirse con el grupo oxhidrilo del carbono 5. Lo mismo sucede con las cetosas, pero en este caso la unión hemicetálica aparece entre el carbono 2 y el carbono 5. Es esta estructura cíclica de isomería la que determina que el glúcido sea α o β .) pero aun así en este empalme se pueden determinar que hubo una interacción y la formación de este DES ya que sus características a diferencia con el de urea es que este posee mayor viscosidad y para su elaboración se requirió una temperatura de 90°C y es de color blanco, por ende, al formarse el líquido y que hay un cambio de color es significativo de la formación del solvente eutéctico.

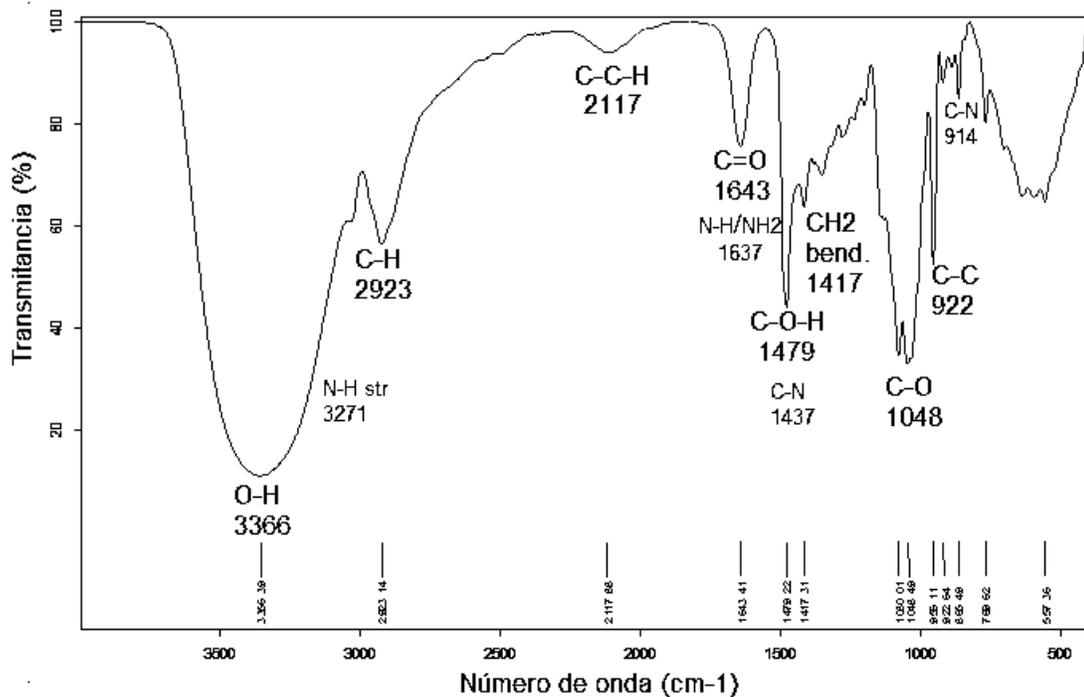


Figura 110. Espectro de FT-IR del DES ChCl:D-glucosa [2:1].

4.5. Espectroscopía Raman.

Las fases presentes y la estructura cristalina de los agregados nanoestructurados obtenidos mediante síntesis crio-química se confirmaron mediante la espectroscopía Raman en el rango de $100\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, mediante un láser (*light amplification by stimulated emission of radiation*) de longitud de onda de 532 nm (láser verde: Nd:YAG) como se muestra en la Fig. 111 y 112. El



espectro Raman de la muestra TiO₂-M1 muestra los modos activos Raman de la fase anatasa y brookita, Por ende, los picos Raman muestran un desplazamiento característico de una estructura bifásica, entonces, la mezcla de anatasa y brookita se presenta en la muestra formándose una heterounión y se sabe que la espectroscopía Raman es sensible a la composición de fases de TiO₂. Se sabe también que la posición de los modos Eg en TiO₂ es sensible al diámetro de partículas <20 nm debido a los efectos de confinamiento cuántico y de fonones [124]. De hecho, las nanopartículas de brookita TiO₂ con un diámetro de 11-35 nm son los termodinámicamente más estables del TiO₂ [146] [125].

Modos activos de Raman de TiO₂ P25 que consisten en el modo vibracional Eg (144, 14 y 638.55 cm⁻¹), B1g (397 cm⁻¹) y A1g (518 cm⁻¹) Para la estructura anatasa (grupo espacial de I41 / amd) y la vibración B1g (314.54 cm⁻¹) para la estructura brookita (grupo espacial PBCA) [147] [148]

En la figura 111. Se muestra el espectro raman realizado en un equipo de micro-Raman con la ventaja de que la microespectroscopía láser Raman los análisis son más eficientes y más sensibles así mismo se muestra una micrografía de la zona en que se efectuó el análisis y los puntos de colores las respectivas zonas diferenciales (elementos diferenciales) en las cuales el láser fue enfocado para el análisis.

En la figura 112. Se muestra el espectro Raman con los modos activos identificados y señalados presentes en la muestra indicándose con la letra A los correspondientes a la anatasa y B los correspondientes a la brookita.

En la tabla 18. Se compendian y ejemplifican las señales de cada fase presente en la muestra, sus modos activos y la respectiva ubicación en el eje X correspondiente al desplazamiento Raman.



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

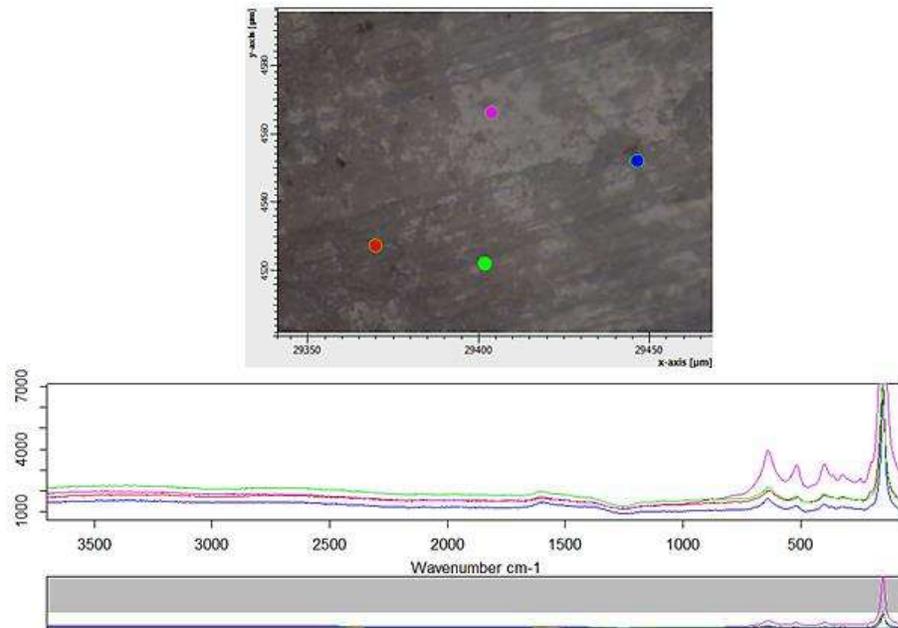


Figura 111. Espectro de micro-Raman de la muestra TiO₂-M1

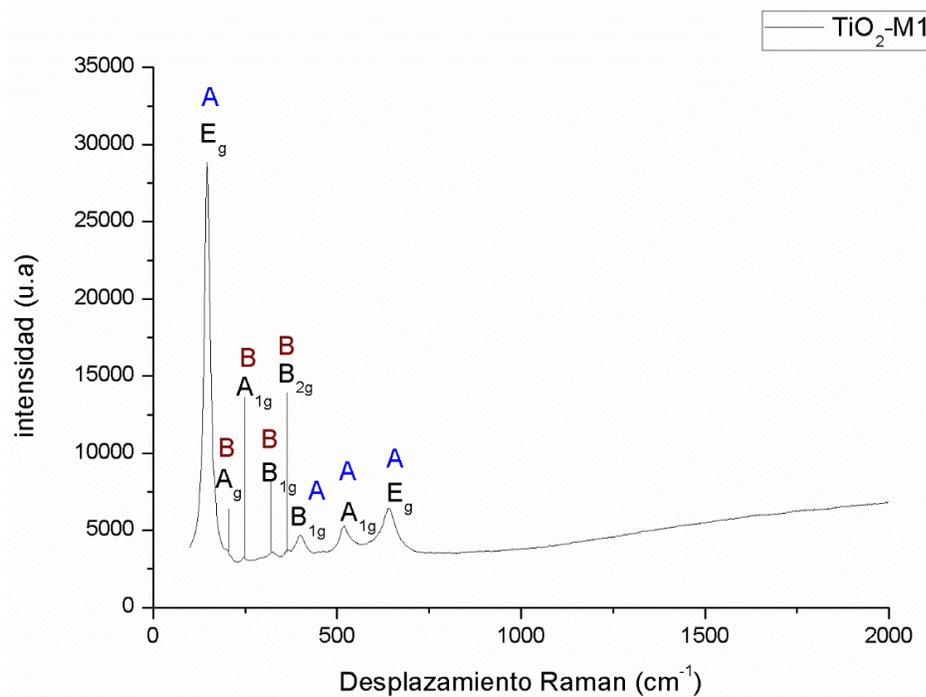


Figura 112. Espectro Raman de la muestra TiO₂-M1.



Tabla 18. Bandas de vibración Raman y las asignaciones correspondientes de la muestra TiO₂-M1, a una longitud de onda de excitación de 532 nm.

Muestra	Asignaciones	
	Anatasa	Brookita
TiO ₂ -M1	E _g [144.14, 638.55]	A _g [207.63]
	A _{1g} [518.17]	A _{1g} [247.81]
	B _{1g} [397.58]	B _{1g} [314.54]
		B _{2g} [368.39]

4.6. Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis).

En la figura 113 se muestra el espectro de reflectancia difusa obtenido del análisis de UV-VIS/NIR con una longitud de onda o rango de trabajo de 200-2500 nm configurado con esfera integradora, de los resultados primeramente podemos decir que a una longitud de onda de 363 nm (región del ultravioleta visible) donde inician los eventos de reflectancia Como la luz no puede penetrar muestras opacas (sólidas), se refleja en la superficie de las muestras. la luz incidente reflejada simétricamente con respecto a la línea normal se llama "reflexión especular", mientras que la luz incidente dispersada en diferentes direcciones se llama "reflexión difusa", se observa que a 1200 nm (infrarrojo cercano) la reflectancia decae debido posiblemente al envejecimiento por la radiación infrarroja. Este espectro fue utilizado posteriormente para mediante un análisis Kubelka-Munk poder determinar el band-gap o brecha de energía del material.

En la figura 114 se analiza el espectro de reflectancia mediante el modelo Kubelka-munk, el cual nos arroja un band gap de 3.36 eV, aquí también nos indica o podemos relacionarlo con una heterounion o heterojunction en la cual en la sección de espectroscopía infrarroja nos dio un indicio de esta heterounion y mediante esta técnica es confirmada ya que al solo haber una curva nos indica que los cristales de anatasa y brookita forman una heterounion, en donde el band-gap de la anatasa es 3.2 eV y el de la brookita es de 3.14, en las mediciones nos dio como resultado de 3.36 eV [149].

Desde el punto de vista termodinámico, la temperatura y el tamaño de la partícula importan mucho en qué fase será estable o inestable. En la fase a granel, la fase rutinaria será más estable, mientras que, si el tamaño de partícula es inferior a 15 nm, la anatasa será la fase estable [45].

La brecha de energía de la Anatasa y Rutilo es diferente. el primero muestra 3.2eV mientras que la segunda muestra 3.0 eV [146]. Esto se debe a la base estructural; Las distancias de Ti-Ti en la



estructura anatasa son mayores que en las del rutilo. mientras que las distancias de Ti-O son más cortas. Estos cambios estructurales de la densidad de masa conducen a diferentes configuraciones electrónicas. La fase rutilo es un 9% más densa que la anatasa. presentando una localización más pronunciada de los estados 3d y, por lo tanto, una banda 3d más estrecha. Además, la hibridación del Oxígeno 2p y (Ti) 3d es diferente en dos estructuras. La Anatasa exhibe banda de valencia y conducción con carácter (O) 2p y (Ti) 3d. Estas características diferentes son responsables de la diferencia de banda diferente [138]. a pesar de ser tanto anatasa como rutilo tetragonal, tienen una disposición diferente de unidades de TiO₆ (octaédrica) para formar la estructura cristalina de la anatasa y el rutilo. Tal disposición diferente obviamente está afectando las propiedades ópticas / eléctricas del TiO₂.

Las energías de los espacios de banda de los semiconductores dependen de muchos factores como [150]:

La estructura cristalina (sistema cristalino, grupo de puntos, grupo espacial, dimensiones de la unidad de celda, volumen y su empaquetamiento cercano.

Los parámetros de rutilo y anatasa son sin duda, ambos no son estequiométricos con la fórmula general TiO_{2-y} (y se encuentra entre 0.008-0.1). Pero los valores de (y) difieren en ambos porque la anatasa es metaestable tiene más materia volátil. Esto hace que tengan un número diferente de defectos no estequiométricos por unidad de volumen que están relacionados con las energías de banda prohibida. Debido a la diferencia en los valores de sus parámetros de red, poseen diferentes coeficientes de expansión térmica. Esta termalización de las redes cristalinas también puede afectar las energías de banda del rutilo y la anatasa al establecerlas en vibraciones reticulares en diferentes extensiones.

La síntesis de anatasa se logra generalmente en soluciones con pH > 1 donde la titania amorfa es insoluble. por lo tanto, se espera que los procesos de disolución-precipitación sean insignificantes. Estos resultados sugieren que la anatasa se forma debido a la energía superficial más baja en comparación con las otras fases. La energía de la superficie inferior afecta la formación de fases en términos de termodinámica y cinética. Termodinámicamente, la anatasa es la estructura con la energía total más baja si las nanopartículas son lo suficientemente pequeñas [151].

Usualmente, la actividad fotocatalítica de TiO₂ es fuertemente dependiente en su estructura, tamaño de cristalita, área superficial específicas y la estructura de poros. Aunque la anatasa tiene una capacidad de absorción menor hacia la luz solar que el rutilo debido al mayor intervalo de banda (3.2 eV) que la del rutilo (3.0 eV), la actividad fotocatalítica de la anatasa es obviamente superior a la del rutilo [152]. La explicación anterior se debe a que la anatasa tiene una mayor capacidad de adsorción en la superficie para grupos hidroxilo y una tasa de recombinación de portador de carga



inferior que el rutilo. La menor actividad fotocatalítica del rutilo también es relacionada con su gran tamaño de grano, áreas de superficie específicas más bajas y que tiene una peor capacidad de adsorción superficial. Además, La vida útil de los electrones y huecos (par electrón-hueco) fotogenerados en la anatasa es aproximadamente un orden de magnitud mayor que el de los electrones-huecos fotogenerados en el rutilo, lo que aumenta enormemente la posibilidad de electrones fotoexcitados y agujeros en la anatasa que participan en reacciones químicas de superficie [150]

La actividad fotocatalítica de las fases mixtas de TiO₂ es a menudo más alta que el exhibido por los polimorfos simples puros. Por lo general, la presencia contemporánea de las diferentes fases del mismo semiconductor son beneficiosas para mejorar la fotoactividad. A este efecto se le conoce como heterounión. Una heterounión es la interfaz que ocurre entre dos capas o regiones de semiconductores cristalinos diferentes con bandgaps desiguales [153]. Estos materiales semiconductores tienen espacios de banda desiguales en lugar de una homounión.

La combinación de múltiples heterouniones juntas en un dispositivo se denomina heteroestructura, aunque los dos términos se usan indistintamente [154]. El requisito de que cada material sea un semiconductor con espacios de banda desiguales es algo flexible, especialmente en escalas de longitud pequeña, donde las propiedades electrónicas dependen de las propiedades espaciales. Una definición más moderna de heterounión es la interfaz entre dos materiales de estado sólido, incluidas las estructuras cristalinas y amorfas de materiales metálicos, aislantes, conductores de iones rápidos y semiconductores [155]. El comportamiento de una unión de semiconductores depende fundamentalmente de la alineación de las bandas de energía en la interfaz. Las interfaces de semiconductores se pueden organizar en tres tipos de heterouniones: espacio intermedio (tipo I), espacio escalonado (tipo II) o espacio roto (tipo III). Se puede formar una heteroestructura bien definida utilizando diferentes materiales con una interfaz estrecha. Las propiedades fisicoquímicas de las heteroestructuras pueden ser sintonizado para obtener funcionalidades deseables [155].

Las heteroestructuras pueden clasificarse según los materiales utilizados para prepararlas en cinco categorías: (i) heterouniones metálicas o semimetálicas / semiconductores; (ii) heterouniones semimetálicas / aislantes; (iii) heterouniones basadas en semiconductores / semiconductores; (iv) heterouniones basadas en semiconductores / aisladores; y (v) heterouniones basadas en metal / semimetal. El uso de materiales con diferentes bandas, índices de refracción y otras propiedades aumenta enormemente la flexibilidad en el diseño de dispositivos semiconductores, y permite una nueva funcionalidad y un mayor rendimiento [43]. Sin embargo, debido a la banda ancha en la anatasa (3.2 eV), solo es fotoactiva bajo la luz ultravioleta (UV). Como la luz UV solo aporta alrededor del 4% de la energía solar, los fotocatalizadores de TiO₂ tienen un límite intrínseco en su eficiencia de cosecha de energía [125]. La anatasa es la fase más popular que se emplea como fotocatalizador debido a su alta actividad fotocatalítica. Por otro lado, la heterounión de anatasa /



brookita bifásica puede lograr una mayor actividad fotocatalítica que el TiO₂ monofásico, debido al posible efecto sinérgico entre las dos fases [153].

En la figura 114 se muestra el espectro utilizando el método de Kubelka-Munk en donde anteriormente, el espectro de reflectancia difusa nos sirve como base para mediante el método de Kubelka-Munk, este método plantea que cuando la luz viaja a través de un medio difusor, una parte de la radiación incidente no se propaga libremente, sino que es difundida (scattered light), o absorbida. Como resultado de ello, una parte de la luz que incide sobre un medio puede emerger por la superficie de entrada, fracción que se conoce como reflectancia. Esta fracción, lógicamente depende de la longitud de onda, por lo que resulta adecuado hablar de “reflectancia espectral”, denotada por $R(\lambda)$. La importancia de la reflectancia espectral radica en que la forma de esta función, o espectro de reflectancia, caracteriza un color, que en este caso este método nos permite saber el band-gap o brecha de energía del material el cual mediante una línea paralela que toca a la pendiente e intersecta al eje x graficado en energía (eV) se determina esta brecha de energía; que en este caso nos dio como resultado 3.36 eV para la muestra TiO₂-M1 bifásica nanocompuesta de anatasa-brookita.

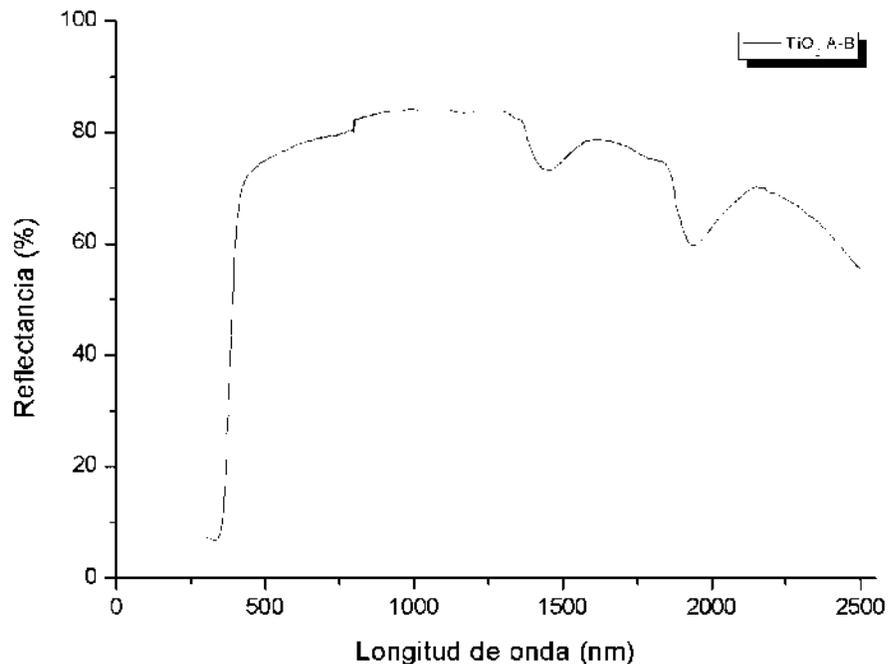


Figura 113. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis de la muestra TiO₂-M1

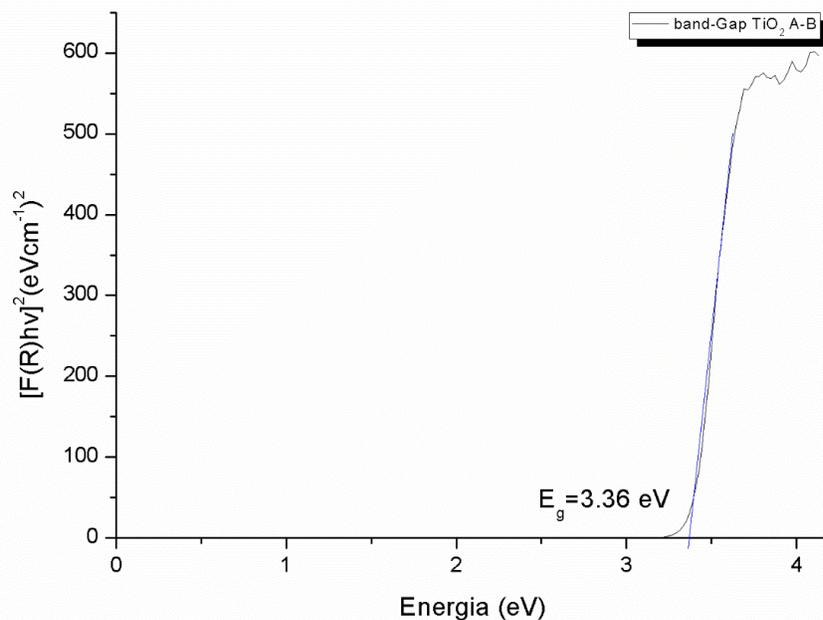


Figura 114. Análisis de Kubelka-Munk del espectro de reflectancia difusa UV-VIS de la muestra TiO₂-M1.

4.7. Medición de área superficial (BET).

Una característica importante de los materiales mesoporosos es el ordenamiento tridimensional de la estructura porosa. Esto es particularmente importante para mejorar la accesibilidad a sitios activos y maximizar los fenómenos de difusión que puedan proporcionar eficiencia de difusión en catálisis de gases o reacciones gas-sólido. De acuerdo con IUPAC en la figura 115 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K en donde la línea punteada azul representa los valores de “adsorción” y la línea roja punteada representa los valores de desorción, ambos graficados en una representación donde el eje “y” representa el volumen adsorbido en cc/g y en el eje de las “x” la presión relativa, Esta isoterma es representativa de todas las muestras, porque en todos los casos encontramos una isoterma tipo IV representativa de sólidos mesoporosos La isoterma tipo IV se obtiene con sólidos mesoporosos (tamaño de poro 2-50 nm). La curva histéresis está asociada con el proceso secundario de condensación capilar, lo que resulta en el llenado completo de los mesoporos en $P/P_0 < 1$. con una curva de histéresis tipo H5, que indica la existencia de la textura mesoporosa desordenada o indica también una estructura compleja y de baja definición. Las curvas de histéresis Tipo H5 se encuentra generalmente en sólidos con una muy amplia distribución del tamaño de poro, aunque mediante SEM observamos que los poros son medianamente uniformes en tamaño de 3-5 nm (mesoporos). La rama de adsorción tiene un perfil de dos pasos, que conduce



a un bucle de histéresis con una forma compleja, como los reportados para materiales que contienen una contribución de mesoporos con pasajes parcialmente tapado aun así abiertos e interconectados. En la clasificación reciente de la IUPAC, dichas histéresis se han denominado tipo H5 [156].

Los bucles de histéresis H se caracterizan por una pequeña curva de histéresis, que representa la isoterma. Estas curvas aumentan lentamente a bajas presiones relativas y luego aumentan dramáticamente a altas presiones relativas P/P_0 (P representa la presión de equilibrio y P_0 es la presión de saturación) La histéresis por encima de $P/P_0 \sim 0.4$ con N_2 a 77 K se debe a la presencia de mesoporos. La curva de histéresis para las muestras TiO₂-M1 son de tipo H5, lo que indica que los poros desarrollados son irregulares y abiertos con buena conectividad entre poros intragranulares abiertos, que es propicio para el transporte de gases y reacciones catalíticas. El ciclo de histéresis tipo H5 no es muy común, pero puede atribuirse a materiales con mesoporos abiertos y parcialmente abiertos [150].

las isothermas Tipo IV se adaptan a los sólidos mesoporosos y se caracterizan por un ciclo de histéresis y una meseta de saturación en p/p_0 iniciando en 0.6 [89]. El ciclo de histéresis en la isoterma se debe a la condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos al aumentar la presión relativa. En bajas presiones relativas, la curva se asemeja a la de sólidos macroporosos, con la superficie cubierta por una monocapa. A presiones intermedias se produce una adsorción multicapa y, al aumentar la presión por encima de cierto nivel capilar, la condensación tiene lugar con un fuerte aumento del volumen adsorbido. Después del llenado de los mesoporos (cuando están completos), la adsorción continúa en la superficie externa. las formas de las curvas de histéresis están asociadas con la deformación de las paredes de poros no rígidos o con una adsorción química (quimisorción). En tales casos, una forma de intentar eliminar el adsorbato residual de la superficie es mediante una alta temperatura de desgasificación (130-180 °C) [157].

De acuerdo con las clasificaciones IUPAC, los poros se subdividen en tres partes: microporos (diámetro de poro <2 nm), mesoporos (diámetro de poro 2-50 nm) y macroporos (diámetro de poro > 50 nm). La rama de adsorción contiene una región de baja pendiente asociada con adsorción multicapa en las paredes de poros, seguido de condensación de poros en mesoporos, terminando con una región de meseta que indica que los mesoporos están completamente llenos y una macroporosidad limitada o inexistente [157] [150]. La rama de desorción procede a un estrecho circuito de histéresis, con la rama de desorción paralela a la adsorción, indicativa de una distribución estrecha de mesoporos uniformes y efectos de red limitados. De 0 a 0.4 en el eje de las “X” es la parte de una adsorción multicapa, el segmento de 0.45 a 0.90 indican los fenómenos de condensación capilar, finalmente en la sección de 0.9 a 1 corresponde al llenado completo de los poros [158]. De acuerdo a la isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno de la muestra TiO₂-M1 el cual la muestra posee un área superficial de 150.13 m²/g lo cual es una buena área



considerando el uso que se le dará como adsorbente, en la tabla 19 se tabulan y compilan las propiedades texturales de la muestra.

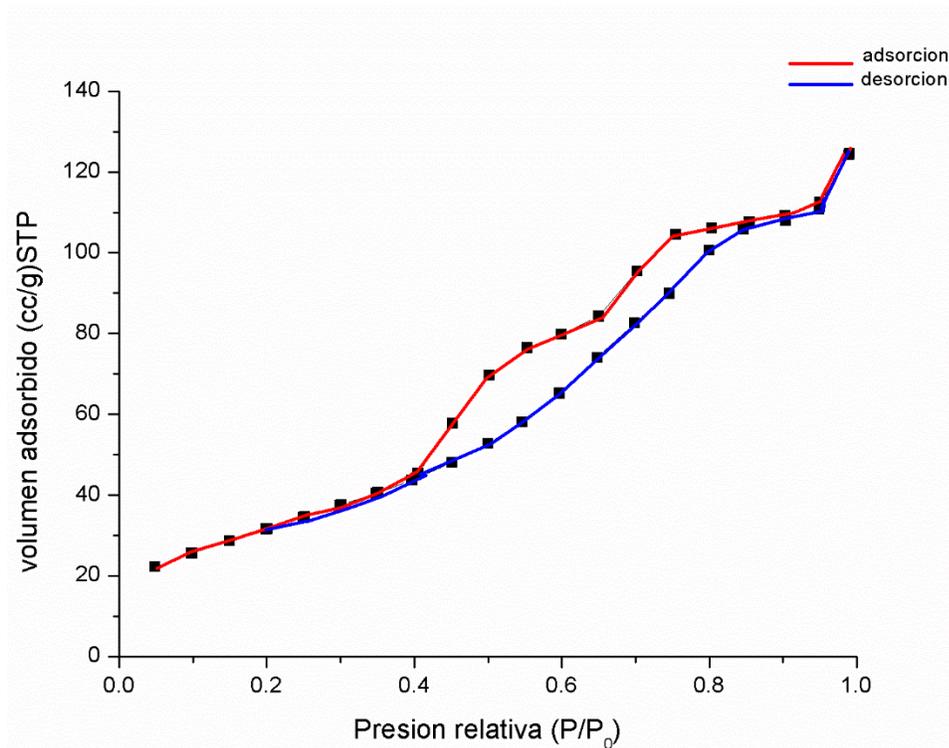


Figura 115. Isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de la muestra TiO_2 -M1.

El volumen de poro acumulado resultante y las curvas de distribución de tamaño de poro para los datos de desorción de la muestra TiO_2 -M1 y la distribución del tamaño de poro obtenida mediante la aplicación del Método BJH a partir de la isoterma se muestran en la Figura 116. En la línea punteada azul podemos decir que el valor máximo de la gráfica se da con un radio de poro de aprox. 2.7 nm en las muestras mesoporosas, así mismo en la línea punteada roja se despliega el respectivo volumen de poro el cual nos da un resultado con valor máximo de 0.3 cc/g.



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

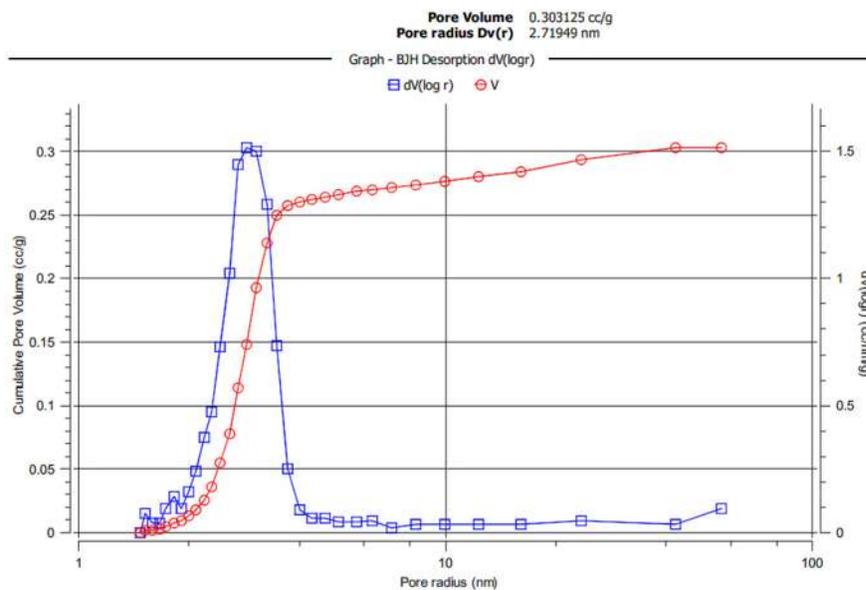


Figura 116. Gráfica del volumen de poro y radio de poro calculados mediante el método BJH.

Tabla 19. Resumen de las propiedades texturales de la muestra mesoporosa TiO₂-M1.

Muestra	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Tamaño promedio de poro (nm)	Volumen de poro Cc/g	Tamaño promedio de partícula (nm)
TiO ₂ -M1.	150.12	5.42	0.3031	518



4.8. Medición del potencial Z.

Cuando una nanopartícula se dispersa en una solución acuosa, ionización de superficie y adsorción de cationes o aniones resultan en la generación de la carga superficial y una se desarrollará potencial eléctrico entre la partícula superficie y la mayor parte del medio de dispersión. Dependiendo de la técnica de medición, superficie la carga puede ser representada por la carga superficial densidad (titulación potenciométrica) o el potencial zeta (métodos electrocinéticos). El punto donde la superficie densidad de carga igual a cero se define como punto de cero carga (PZC), mientras que el punto donde potencial zeta igual a cero se define como punto isoelectrico (IEP). La superficie de las nanopartículas de TiO₂ dispersas en agua es generalmente cubierto por un grupo hidroxilo como se muestra en la ecuación 1 [159].



La carga superficial de titanía es una función de la solución pH, que se ve afectado por las reacciones que ocurren en el superficie de partículas como se muestra en las ecuaciones 2 y 3 [159]



El pH al cual la superficie de titanía es neutra es el punto de carga cero o punto isoelectrico. Si no hay una adsorción de los iones específicos de la solución en la superficie de la partícula, el pH a PZC y IEP sería lo mismo. Cuando el pH es menor que IEP, ec. 2, positiva y un potencial zeta positivo. Cuando el pH es mayor que el IEP, ec. 3 se crea en la superficie una carga superficial negativa y un potencial zeta negativo por ende, incrementando la carga superficial de la partícula (potencial zeta) se puede mejorar la fuerza electrostática repulsiva y suprimir la aglomeración [160]

Cerca del IEP, se produce una aglomeración significativa; se producen flóculos grandes, ya que la carga de la superficie de las partículas es cercana a cero y las fuerzas atractivas van der Waals son dominantes. Cuando el pH es significativamente diferente del IEP para titanía, el valor absoluto del potencial zeta se vuelve más alto a pH ácidos así, cuando la nanopartícula de TiO₂ se dispersa en agua, su superficie es cubierta por grupos hidroxilos. En consecuencia, el pH de la solución se disminuye a medida que se generan más iones de hidrógeno [161]. Si no se produce aglomeración, las fuerzas repulsivas son completamente dominantes sobre las fuerzas atractivas [162].

Como se muestra en la figura 117, el pH en el cual hay un potencial Z de 0 o como se le conoce “punto isoelectrico” (IEP) es aproximadamente a 7.68 pH_{IEP} en donde las zonas con potencial más alto positivo y la zona con potencial más bajo negativo son las zonas de mayor estabilidad de la suspensión coloidal por ende en estas zonas las partículas se van a encontrar dispersas en todo el



líquido, por el contrario, si nos encontramos en el punto isoeléctrico las fuerzas de atracción serán las predominantes por mucho a las de repulsión, por ende, en este punto es donde las partículas floculan y coagulan entre ellas y sedimentan bajo estas condiciones fisicoquímicas, las fuerzas de la doble capa repulsiva son relativamente débiles en comparación con las fuerzas atractivas de van der Waals y, por lo tanto, la cinética de agregación de las NP's de TiO_2 da pie a la colisión (coagulación) de más de dos partículas aisladas como se muestra en la fig # [163].

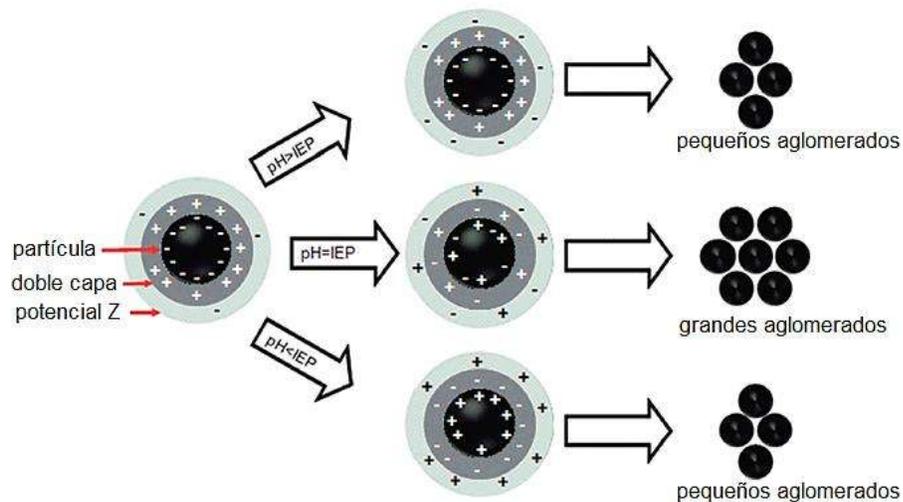


Figura 117. Diagrama esquemático de los efectos del pH en una nanopartícula de óxido metálico. El potencial zeta se mide como el indicador primario del tipo de carga superficial. La carga superficial se altera cuando el pH aumenta o disminuye y es un cambio en estado de aglomeración o dispersión de las partículas [163]

Para obtener una idea de la estabilidad de TiO_2 en función del pH, curvas de auto-titulación para valores de pH en rango 2-12 se realizaron. En la figura 118, se muestra que para un valor de pH inferior a 7, los NP de TiO_2 exhiben fuertes y estables valores de potencial zeta positivos en el rango de $\pm 12-34$ mV. A medida que aumenta el pH, el potencial zeta disminuye rápidamente hasta el punto de carga cero en $pH = pH_{PZC}$, del $TiO_2 = 7.6$. Un aumento adicional del pH conduce a una inversión de carga debido al acoplamiento de grupos O-H y se observa una estabilización de carga superficial para un rango de pH de 9-11 con un valor potencial ζ (potencial z) en un rango de -31.2 a -38.7 mV.

Para valores de pH entre 2 y 6, las NP's de TiO_2 son estables a $pH = pH_{PZC}$, $TiO_2=7.6$, hay la formación de grandes aglomerados en el rango de tamaño de micras. Un aumento adicional del pH conduce rápidamente a la disminución de TiO_2 . A $pH > 8$ se encuentra un dominio de estabilización de las NP's de TiO_2 por ende, se encuentran estabilizadas contra la aglomeración y no se espera



que ocurra aglomeración entre nanopartículas cargadas negativamente debido a repulsiones electrostáticas.

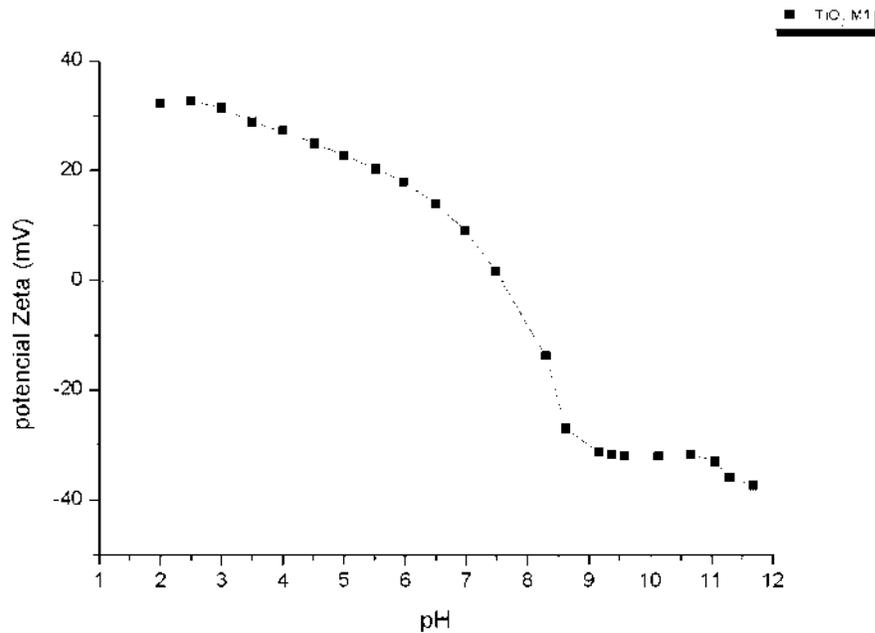


Figura 118. Potencial Z vs pH de la muestra TiO₂-M1.

Como se puede observar en la figura 119 las diferentes capas que conforman la superficie de una partícula teniendo en cuenta que el potencial Z es la suma de la capa stern, la densidad de carga de la partícula y el plano de corte con la capa difusa (límite de la capa de stern) pero sin tomar en cuenta esta [164]; Aunado a que la estabilidad está determinada por las nanopartículas involucradas si el rango de la interacción (definida por el grosor de la capa difusa) es variable al tamaño de estas capas que rondan los 15 nm y que la interacción se puede dar tanto para 2 nanopartículas aisladas como para 2 agregados nanoestructurados (figura 120).

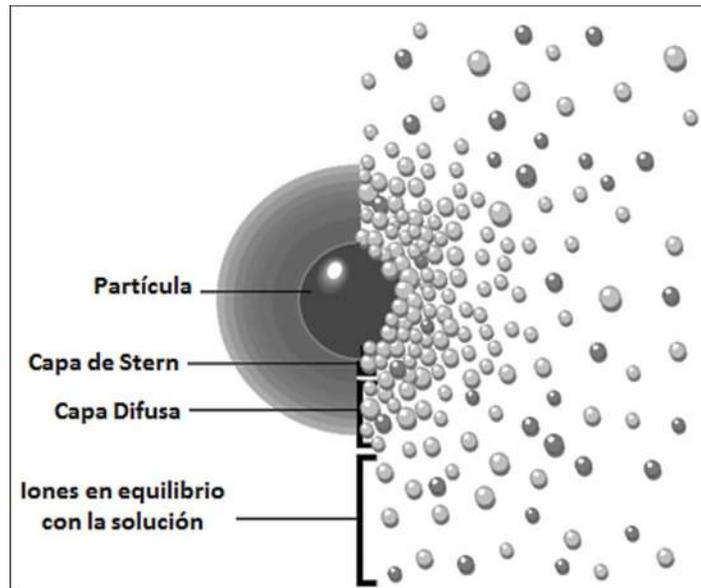


Figura 119. Capas iónicas o atómicas presentes alrededor de una partícula en la determinación del potencial Z [164].

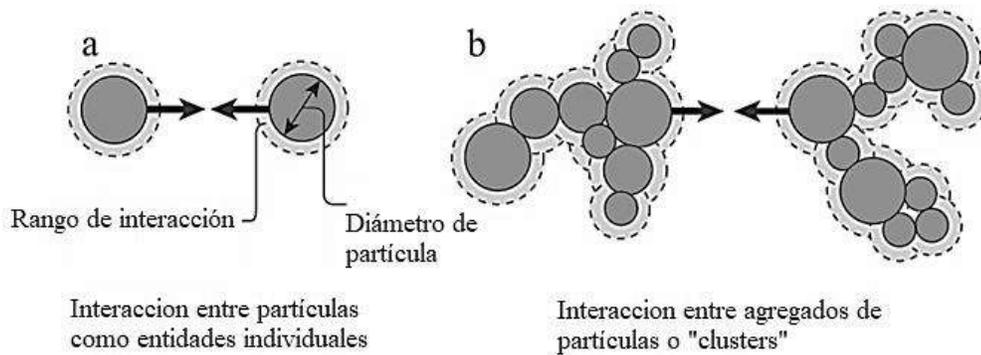


Figura 120. comportamiento de agregación de dos nanopartículas (a) y de dos agregados (b) [165].



4.9. Medición de tamaño de partícula.

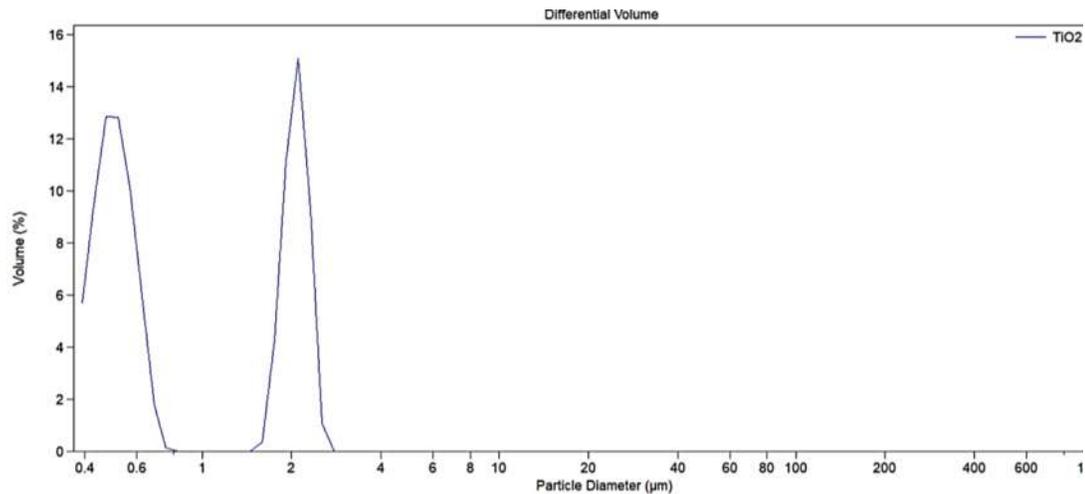


Figura 121. Gráfica de tamaño de partícula mediante difracción laser de la muestra $\text{TiO}_2\text{-M1}$.

En la figura 121 se aprecia el resultado de la medición de tamaño de partícula en el cual podemos observar 2 señales o bandas las cuales nos indican 2 tamaños en la muestra, el primero en un rango de 400-500 nm el cual nos indica el tamaño de las partículas esféricas más pequeñas formadas en el proceso de spray-freeze dryer debido al diámetro de la boquilla y la presión del aire de entrada, entonces estas partículas rondan en tamaño un promedio de 518 nm, la otra señal o banda está en los 2.1 micras lo cual nos indica el tamaño que tienen estos aglomerados esféricos debido a las altas fuerzas de atracción entre partículas y la energía superficial que poseen estas que esta energía las obliga a aglomerarse en aglomerados más grandes de 2.1 micras.

4.10. Densidad absoluta.

Se determinó la densidad absoluta de todas las muestras sintetizadas que en este caso es: la muestra $\text{TiO}_2\text{-M1}$, $\text{TiO}_2\text{-MM1}$, B-N, B-0.5%, B-1%, B-2%, P-N, P-0.5%, P-1%, P-2%

La muestra en polvo de $\text{TiO}_2\text{-M1}$ se obtuvo su densidad mediante el método del picnómetro de acuerdo a la norma ASTM D854 [166] y siguiendo el procedimiento del picnómetro de agua (análisis en agua destilada), a diferencia de las muestras $\text{TiO}_2\text{-MM1}$, B-N, B-0.5%, B-1%, B-2%, P-N, P-0.5%, P-1%, P-2% las mediciones se efectuaron en una balanza de densidad mediante el método de Arquímedes. Los resultados de las mediciones de densidad de todas las muestras sintetizadas y membranas preparadas se muestran en la tabla 20.



Tabla 20. Densidad de las muestras sintetizadas por sol-gel y membranas preparadas mediante ROMP.

Muestra (s)	Densidad (g/cm ³)
TiO ₂ -M1	4.06
TiO ₂ -MM1	4.21
B-N	1.411
B-0.5%,	1.442
B-1%,	1.460
B-2%,	1.493
P-N	1.454
P-0.5%,	1.480
P-1%,	1.504
P-2%	1.528

Como podemos observar para el caso de la muestra TiO₂-M1 la densidad es de 4.06 g/cm³, si consideramos que la densidad de la anatasa pura es de 3.9 g/cm³ y la densidad de la brookita 4.12, y considerando que tenemos un porcentaje en peso de 32.46 % podríamos decir que tenemos una densidad intermedia entre la anatasa y la brookita de acuerdo al resultado dado; en el caso de la muestra TiO₂-MM1 tenemos la densidad del rutilo ya que de acuerdo al difractograma realizado, este muestra una conversión total de anatasa-brookita a rutilo a 1000°C que fue la temperatura de sinterización efectuada en esta muestra. En el caso de los polímeros B-N y P-N muestran densidades diferentes ya que son polímeros fluorados distintos lo cual las características difieren que en el caso del polímero B-N este posee 2 átomos de carbono lo que le confiere propiedades distintas aunado a que posee 6 átomos de flúor en comparación a la muestra P-N que no posee átomos de carbono en el grupo colgante y posee 5 átomos de flúor (pentafluorado) y que por parte de la muestra P-N posee una hibridación sp² y la muestra B-N posee una hibridación sp³; por parte de las muestras nanocompuestas se presenta un aumento de la densidad en todas las muestras esto producido por una distancia entre cadenas más corta debido al acoplamiento de los agregados nanoestructurados mesoporosos, estos agregados comprimen las cadenas poliméricas compactándolas más de algún modo y cerrando espacios entre las cadenas por ende hay un



empaquetamiento de cadenas debido a la incorporación del filler cerámico y este comportamiento es observado en todas las membranas nanocompuestas, las membranas vírgenes (que no poseen filler) muestran una densidad menor debido a que las cadenas en estas membranas se encuentran más separadas unas con otras debido a la ausencia de un filler o relleno que comprima la estructura amorfa de las membranas, por ende a mayor separación de las cadenas poliméricas menor será la densidad y a una menor separación de cadenas poliméricas mayor será la densidad o se verá incrementada como en este caso.

4.11. Análisis térmicos mediante dilatometría.

La dilatometría es un método para caracterizar los cambios dimensionales de un material en función de la temperatura. La figura 122 muestra el comportamiento en la contracción de la muestra TiO₂-M1 para poder diseñar la rampa de sinterización para producir las membranas cerámicas (soportes) para elaborar la membrana soportada en líquido (SLM) conservando un cierto grado de porosidad en la muestra para que el líquido pueda ser infiltrado en la porosidad interpartícula, en la gráfica observamos que a una temperatura de 550 °C comienza el inicio de uno de los fenómenos de contracción hasta aprox 800°C, debido al colapso del volumen de poros dentro de las partículas esféricas y una disminución drástica en la porosidad y por ende en el área superficial, así como también del inicio de la transformación de anatasa-rutilo, ya que en esta transformación hay un reordenamiento de enlaces y átomos; después, hay otro incremento en la contracción debido a que los parámetros de red del rutilo son más pequeños que la anatasa, por ende al transformarse la anatasa en rutilo hay una contracción en la red que puede observarse en el rango de 550-800 °C, posteriormente a una temperatura de 820°C hay otra contracción debido a una sinterización entre partículas individuales (sinterización interpartículas); para los polvos derivados del método sol-gel, se observa un proceso de sinterización más convencional la densificación de los gránulos comienza a una temperatura de alrededor de 900°C y casi termina a 1400 °C, a una temperatura de 1000° C es donde termina completamente la transformación anatasa-rutilo lo cual toda la anatasa presente es transformada en rutilo irreversiblemente [167][168], por ende para una correcta rampa de sinterización es necesario un análisis de dilatometría para saber los eventos que ocurren en la muestra y en este caso se necesita una porosidad remanente en el material ya que si sinterizamos a una más alta temperatura de lo debido y el tiempo podemos cerrar toda la porosidad y obtener piezas con una densidad del 90-95% siento esto perjudicial ya que no habrá espacio para que el DES pueda ser infiltrado y no obtener una membrana líquido soportada, por ende los parámetros correctos de acuerdo a los resultados de dilatometría las condiciones de sinterización correctas son a 1000°C por un tiempo de 10 h con una rampa de calentamiento lenta de 1°C/min.

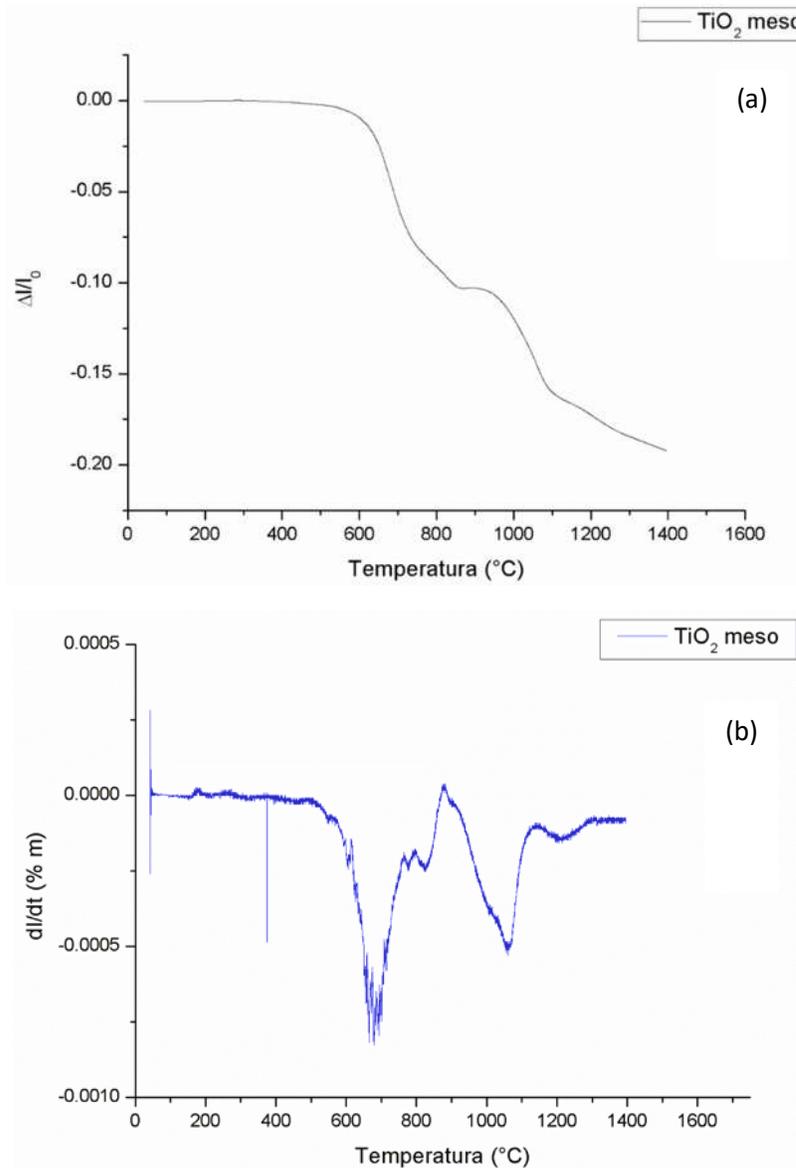


Figura 122. (a) Comportamiento de contracción de la muestra TiO₂-M1 para efectuar una rampa de sinterización, (b) primera derivada de los resultados de contracción.

De igual forma, se muestra la primera derivada del análisis anterior de dilatometría en el cual la gráfica de la primera derivada nos permite observar mejor las disminuciones en dimensiones y a que temperatura corresponde esa disminución, en donde en cada valle corresponde a una disminución en volumen de la muestra produciéndose una contracción en el material, así como una transición de fase.



4.12. Medición de ángulo de contacto del DES en el soporte cerámico sinterizado.

Se evaluaron las características de mojado u humectación de la superficie de las membranas cerámicas de TiO₂ para ser infiltradas por el DES midiendo el ángulo de contacto entre la superficie y las gotas de líquido iónico (DES), en base al esparcimiento de la gota del líquido. El aparato necesario para medir las dimensiones de las gotas y su respectivo ángulo de mojado consta de los siguientes elementos: Un microscopio de baja potencia equipado con un ocular micrométrico y un accesorio de cámara, La superficie sólida requiere un soporte ajustable mediante movimientos de cremallera y piñón en las tres direcciones, Una micro-pipeta para formar las gotas pequeñas y soltarlas cuidadosamente sobre la superficie a evaluar. El monolito cerámico preparado y sinterizado previamente con una densidad calculada mediante el método de Arquímedes del 99% (porosidad 1%), lo cual nos dice que la molienda de baja energía efectuada con anterioridad a la sinterización nos ayudó a alcanzar este nivel de sinterización aunado a la temperatura de 1400° C y el tiempo de 14 h en los que se efectuó la corrida. Las mediciones se efectuaron con el propósito de evaluar a que temperatura el líquido mojará el sustrato cerámico (membrana) para que pueda el líquido mojar el sustrato y así con la porosidad que poseen las membranas el líquido pueda ser mantenido ahí mediante fuerzas capilares y pueda mantenerse ahí y evaluar las propiedades de transporte de gases ya que el líquido será el responsable del mecanismo de solución-difusión a través de él; por ende como se puede apreciar en la figura 123 se observa los diferentes rangos en los que el ángulo de contacto moja, moja incompletamente o no moja (superficie hidrofóbica o súper-hidrofóbica), como puede apreciarse cuando el ángulo de contacto α es de 0° en donde hay un completo mojado del líquido sobre el sustrato, cuando un ángulo de mojado o de contacto es $<90^\circ$ se produce un buen mojado del líquido al sustrato, cuando el ángulo de contacto es igual a 90° ($\alpha=90^\circ$) se produce un mojado muy incompleto o parcial y finalmente, si $\alpha > 120^\circ$ se considera que no hay mojado o el sustrato es completamente hidrofóbico.

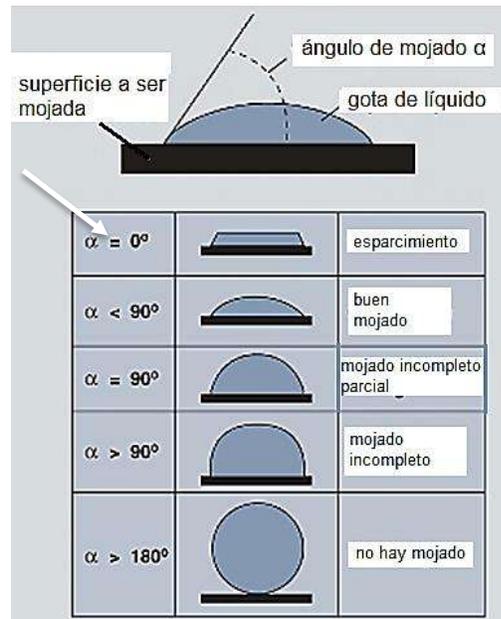


Figura 123. Tipos de ángulo de contacto y el tipo de mojado que presentan los líquidos sobre un sustrato.

En la figura 124 inciso (a) podemos observar la imagen del resultado de la medición de ángulo de contacto a 25°C del DES ChCl-Urea [1:2] en donde mediante el Análisis LBADSA “Low bond Axisymmetric Drop Shape Analysis” se determinó que a STP el ángulo de contacto del DES con el sustrato cerámico es de 94°, lo cual significa un mojado incompleto y no hay una buena interacción del DES con la superficie cerámica para poder efectuar una infiltración capilar correcta y que el líquido DES se infiltre en los poros de la membrana cerámica, por ende es necesario reducir la tensión superficial del líquido DES, debido a esto se calentó el líquido en una atmosfera inerte de N₂ a 80°C y se procedió a efectuar el análisis colocando una gota de líquido caliente sobre el sustrato cerámico como se muestra en el inciso (b).

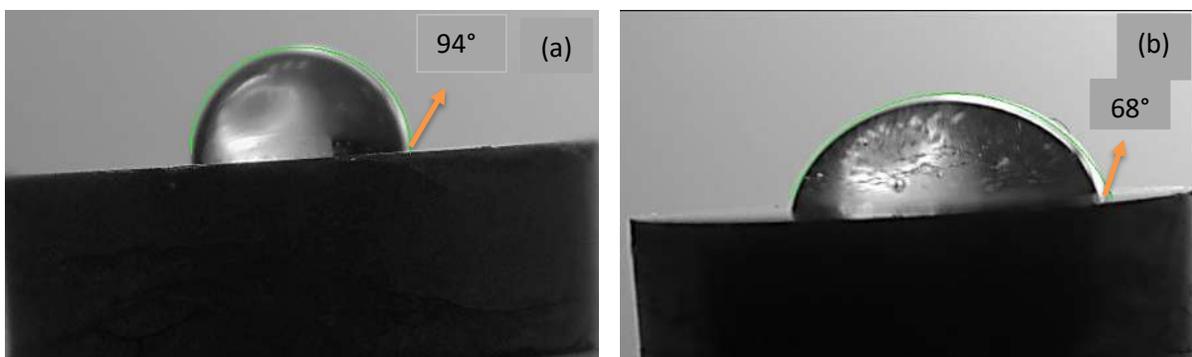


Figura 124. Medición de ángulo de contacto a 25°C del DES ChCl-Urea [1:2] (a) y a 80°C (b) sobre el sustrato de Titania sinterizada.



Como puede observarse en la figura (b). El resultado del análisis de ángulo de contacto es de 68° lo cual nos indica ya un buen mojado del DES sobre el sustrato cerámico. Así mismo, se logró reducir la tensión superficial del líquido aumentando la temperatura a 80°C debido a esto la temperatura correcta para infiltrar el DES en la membrana cerámica es a 80°C ya que a una mayor temperatura el DES puede sufrir una degradación o descomposición afectando notablemente las mediciones de permeación de gases en el líquido cambiando de color y formando productos indeseados debido a esta degradación.

Aplicando la misma metodología que fue efectuada para el análisis, pero ahora con el DES ChCl-D-glucosa [2:1] sobre el soporte cerámico denso de titania. En la figura 125, se muestra en resultado del análisis de ángulo de contacto a 25°C (STP).

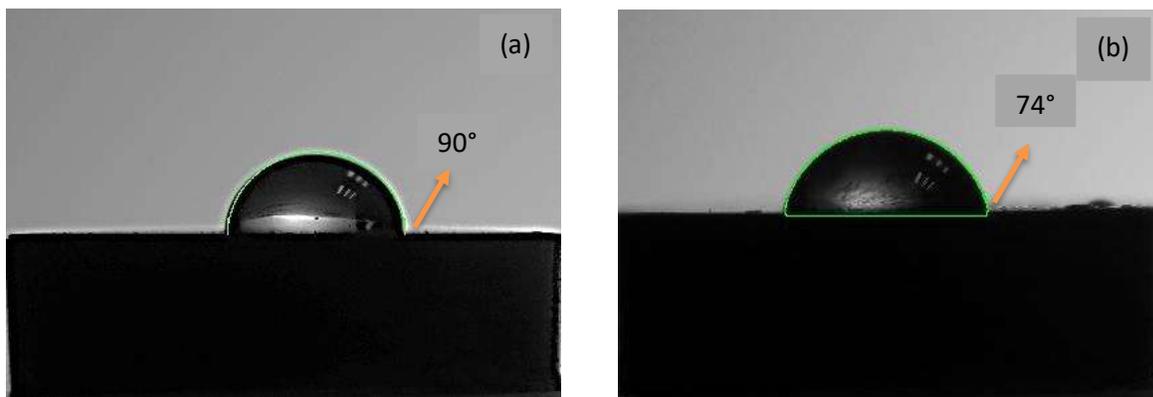


Figura 125. Medición de ángulo de contacto a 25°C del DES ChCl-D-glucosa [2:1] (a) y 80°C (b) sobre el sustrato de Titania sinterizada.

Como puede observarse a temperatura ambiente (25°C) (a) el DES ChCl-D-glucosa [2:1] el resultado de ángulo de contacto es de 90° lo cual nos indica un mojado incompleto o muy parcial lo cual nos perjudica ya que no aseguramos el verdadero mojado del líquido con el sustrato cerámico por ende, como anteriormente se hizo hay que elevar la temperatura del DES y efectuar la medición que en este caso de igual manera se realizó a 80° C (b) y observar su comportamiento a esta temperatura. El resultado de esta medición fue de 74° lo cual a esta temperatura logra reducirse la tensión superficial y las fuerzas de cohesión que mantienen las moléculas del DES unidas y presenta un comportamiento similar al DES ChCl-Urea [1:2], por lo cual se efectuó la impregnación capilar a esta misma temperatura de 80°C y lograr el mojado del DES con el sustrato. Finalmente, ambas impregnaciones capilares fueron efectuadas a 80°C con una atmósfera controlada inerte de N₂ y así poder realizar las mediciones correspondientes de transporte de gases en estas membranas soportadas en líquido (SLM).



4.13. Resonancia magnética nuclear ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y ^{19}F -RMN.

La estructura química de los monómeros sintetizados es determinada a partir de los espectros de ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y ^{19}F -RMN. En los espectros de ^1H -RMN (figura 126 y 129) se muestran las señales correspondientes a los protones del doble enlace carbono-carbono existentes en cada una de las moléculas de los monómeros son observadas en 3.34 y 6.32, ppm para los monómeros **1a** y **2a** respectivamente, así mismo las señales de los protones aromáticos 7.71 y 7.85 mientras que los protones metilénicos se localizan entre 5.63 y 2.97 ppm para el monómero **1a**, y 1.55 y 1.69 ppm para el monómero **2a**. En los espectros de ^{13}C -RMN (figura 127 y 130) también pueden observarse tanto la señal del grupo carbonilo como la del doble enlace en 177.9 ppm y 138.9 ppm correspondientes al monómero **2a**, para el monómero **2a** se localizan en 175.3 ppm y 137.8 ppm. Mientras que las señales pertenecientes al doble enlace se de los grupos aromáticos se encuentran en 125.1, 122.6, 123.9 ppm del monómero **1a**, finalmente en los espectros de ^{19}F -RMN (figuras 128 y 131) en el caso de la muestra 1a se observa una sola señal en -65 ppm y para el monómero **2a** se observan 3 señales en 145.2, 153.8 y 163.3 ppm lo que nos confirma la presencia de flúor en los monómeros y la correcta síntesis de estos.

De igual forma la estructura química de los polímeros sintetizados es determinada a partir de los espectros de ^1H -RMN y ^{19}F -RMN, en donde para el polímero 1a. La Figura 132 muestra el espectro de ^1H RMN y en ella, Se puede observar que la señal olefínica del monómero en $\delta = 6.29$ es reemplazada por nuevas señales en $\delta = 5.78$ y 5.59 ppm, correspondientes a los dobles enlaces *trans* y *cis* del polímero, respectivamente. Las señales correspondientes a los grupos CH_2 están en 2.18 y 1.61 ppm, también en la figura 134 se muestra el espectro del polímero 2a, en donde las señales olefínicas del doble enlace están en 5.66 y 5.74 ppm y las señales correspondientes a los grupos metilo CH_2 están en 1.84 y 2.38 ppm.

Por su parte en las mediciones de ^{19}F -RMN de los polímeros sintetizados, para el caso del polímero 1a (figura 133) se muestra una sola señal en -64.35 ppm ya que en este caso los 2 grupos trifluorometil (CF_3) son simétricos, para la muestra polimérica 2a (figura 135) se muestran 3 señales correspondiente a las señales del anillo aromático pentafluorado en 145.6, 154.8, 163.9 ppm y con esto se confirma la presencia de los átomos de flúor después de la polimerización mediante ROMP de olefinas y la presencia neta de este elemento en las membranas poliméricas preparadas mediante casting de solución, la presencia de estos átomos de flúor son importantes en las membranas ya que nos va a permitir una mejora en las propiedades de transporte de gases y una selectividad hacia el CO_2 incrementada debido a su electronegatividad y a que en el caso del grupo CF_3 es un grupo voluminoso lo que expandirá la red del polímero incrementando su FFV y la distancia entre cadenas del polímero y con esto mejorando la permeabilidad del polímero.



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

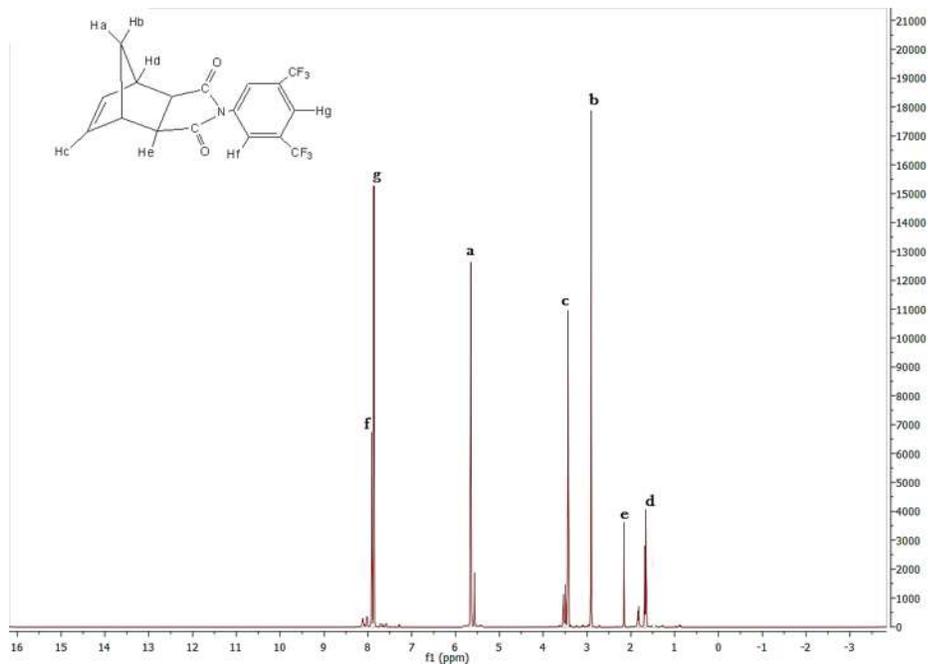


Figura 126. Espectro de RMN ¹H del monómero 1a.

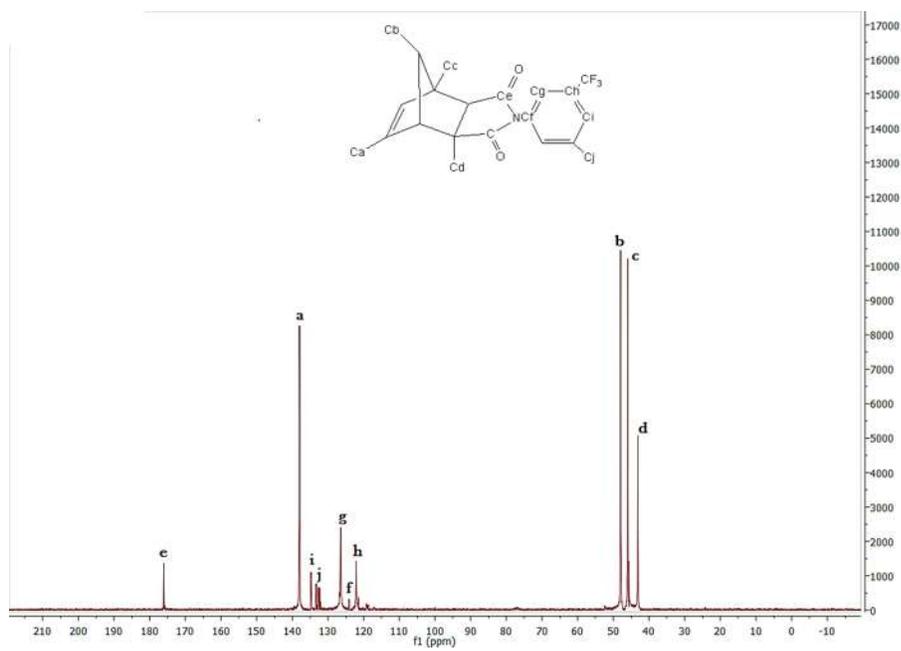


Figura 127. Espectro de RMN ¹³C del monómero 1a.



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

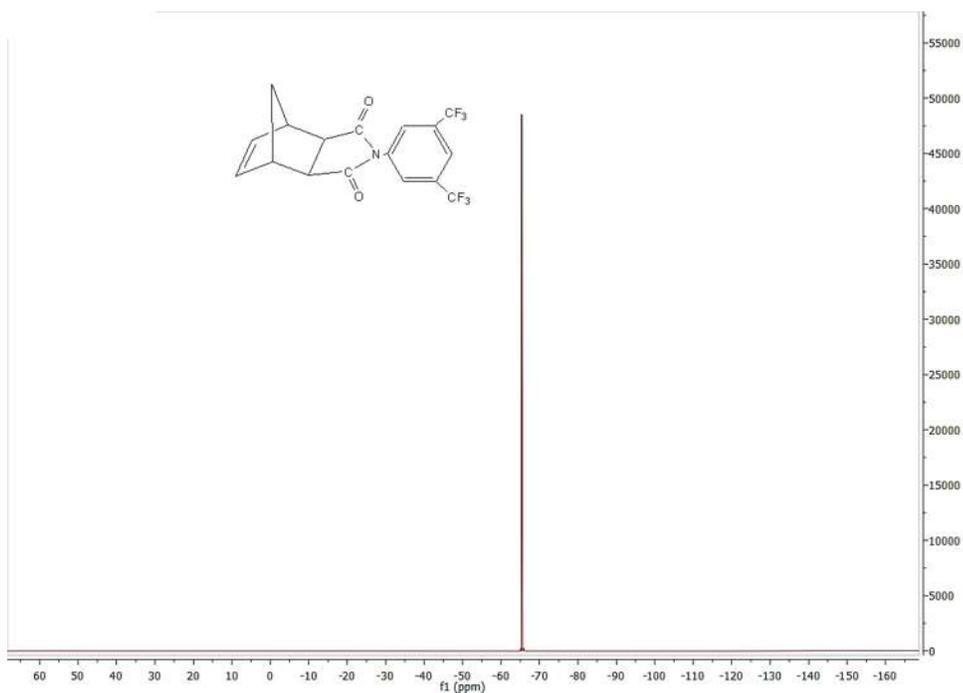


Figura 128. Espectro de RMN ¹⁹F del monómero 1a.

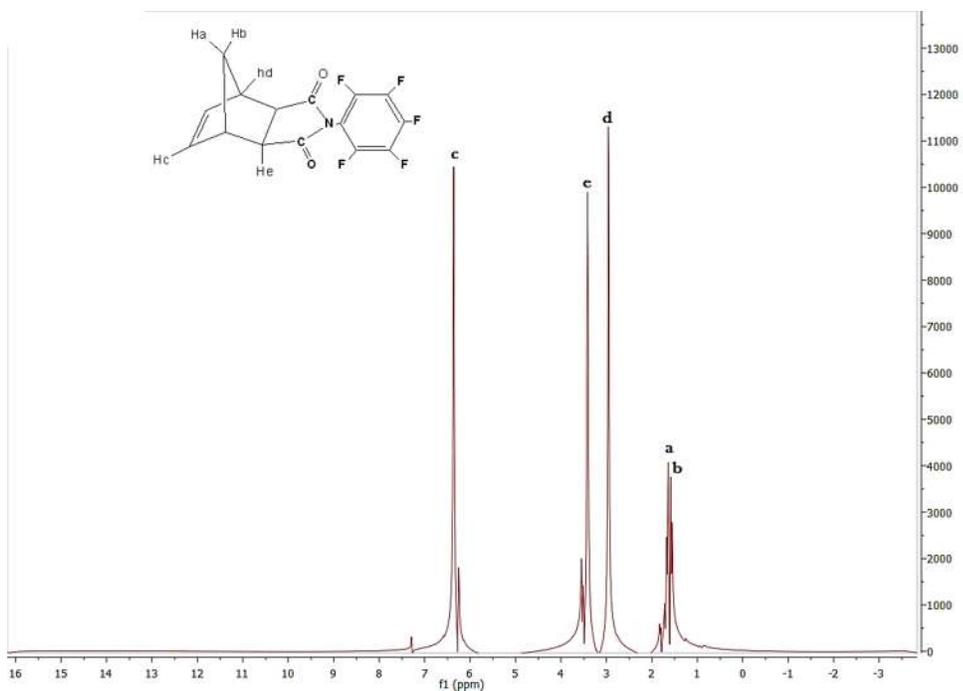


Figura 129. Espectro de RMN ¹H del monómero 2a.



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

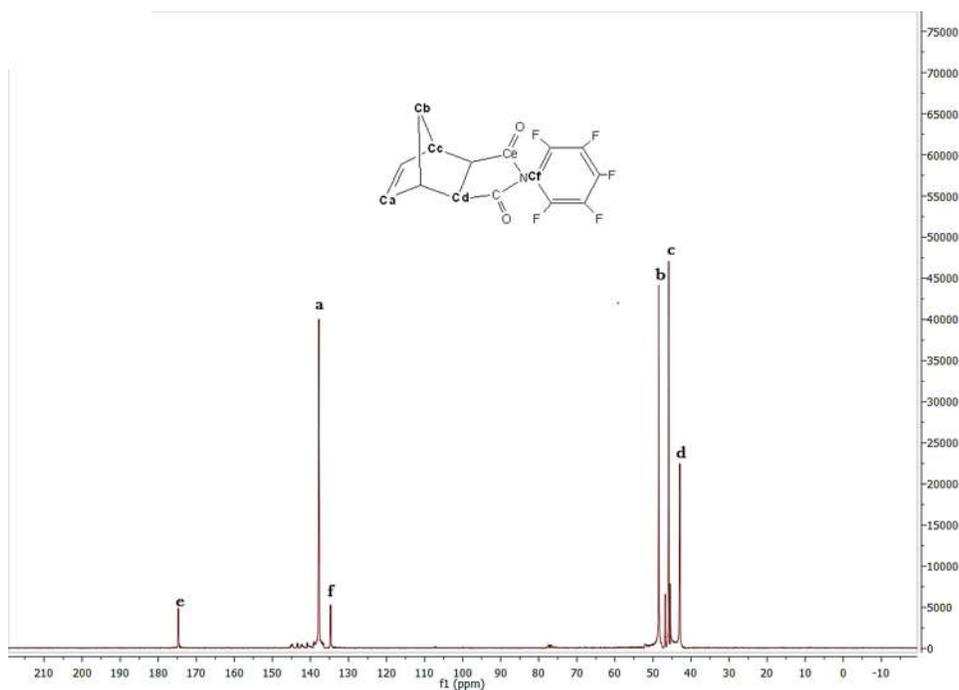


Figura 130. Espectro de RMN ¹³C del monómero 2a.

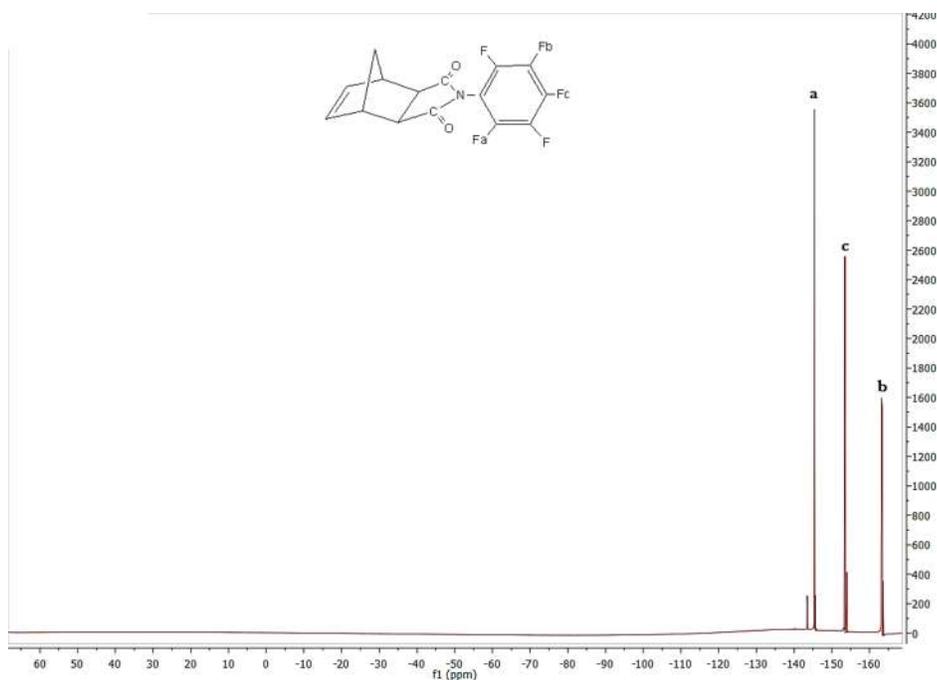


Figura 131. Espectro de RMN ¹⁹F del monómero 2a.



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

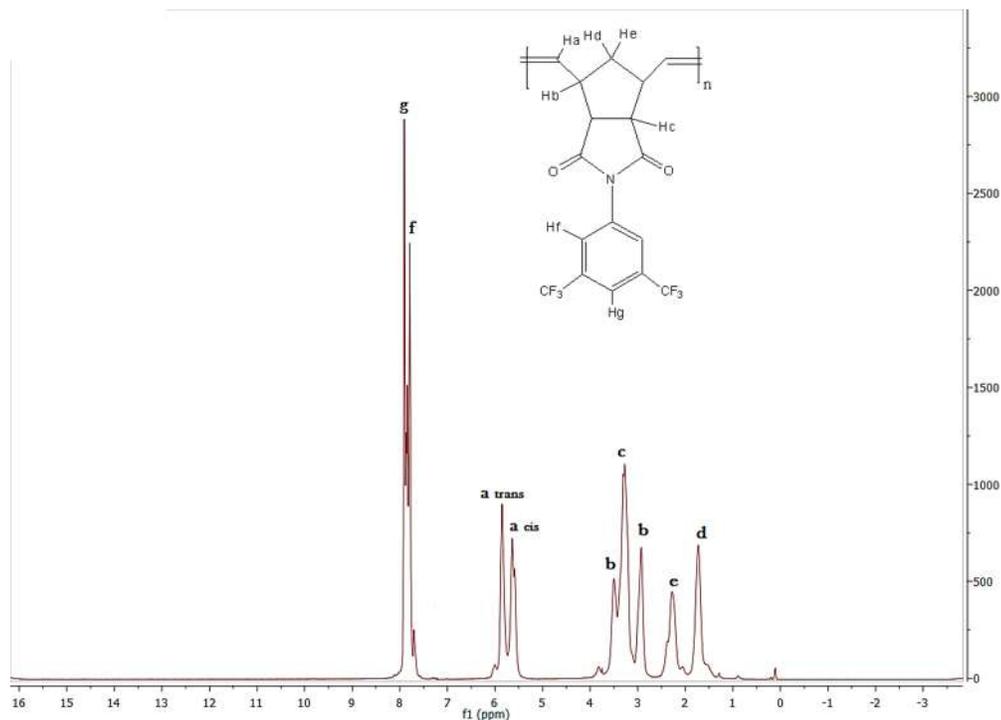


Figura 132. Espectro de RMN ¹H del polímero B-N.

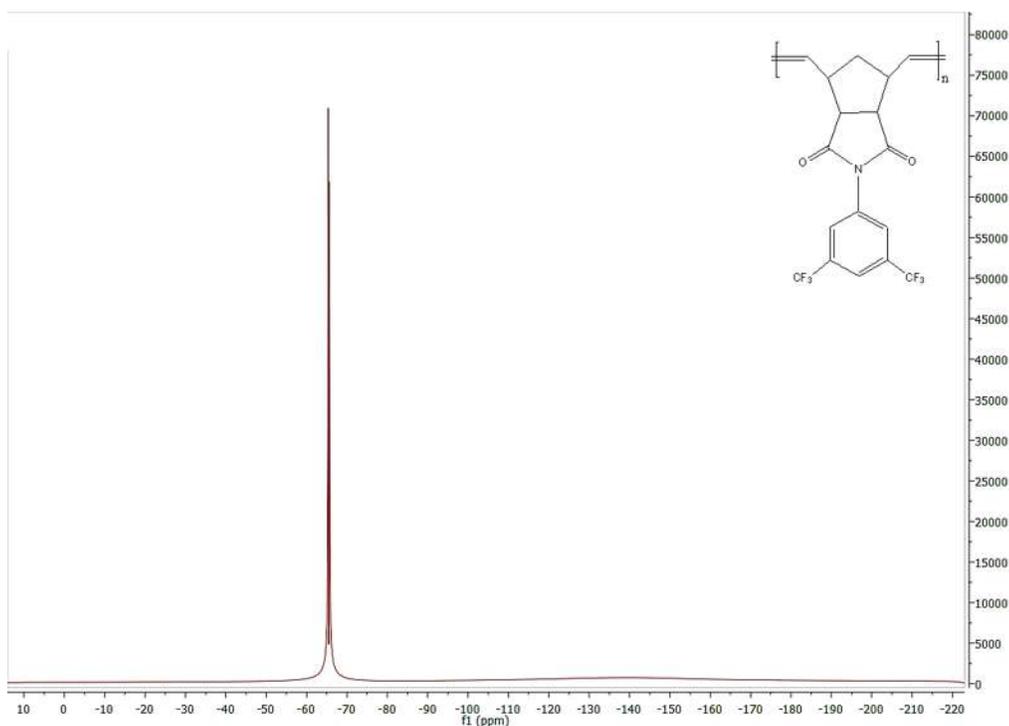


Figura 133. Espectro de RMN ¹⁹F del polímero B-N.



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

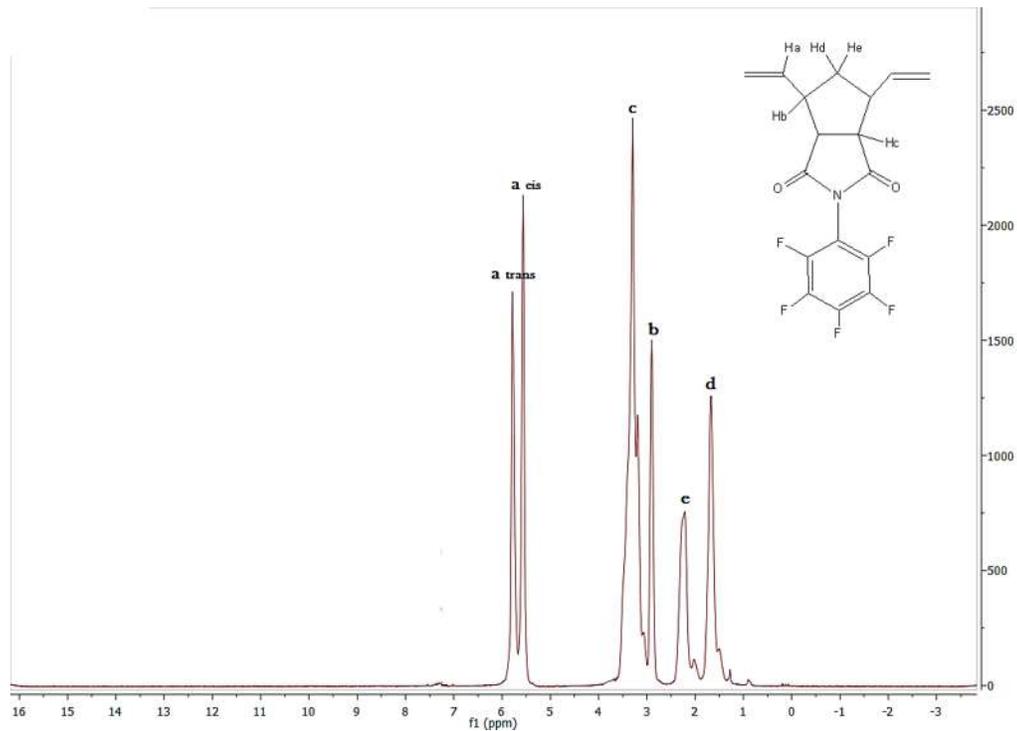


Figura 134. Espectro de RMN ¹H del polímero P-N.

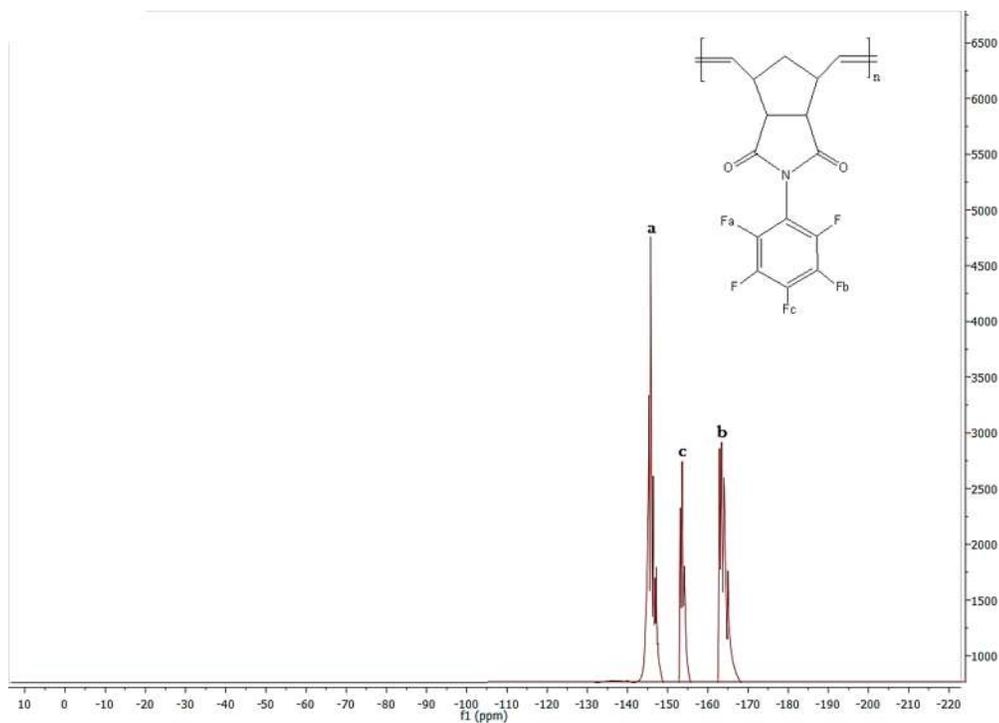


Figura 135. Espectro de RMN ¹⁹F del polímero P-N.



4.14. Estudio de adsorción de CO_2 mediante impregnación húmeda en los agregados nanoestructurados mesoporosos de TiO_2 .

Se evaluaron mediante análisis térmicos (TGA) las muestras impregnadas con monoetanolamina mediante el método de impregnación húmeda así como también la muestra en polvo sin impregnar, las muestras impregnadas se titularon con el nombre de amina 30%, amina 40%, amina 50%, amina 60%, amina 70% y amina 80% en donde el porcentaje (30%, 40%, 50%, 60%, 70% y 80%) indica la cantidad de amina utilizada en la impregnación tomando en cuenta 0.2 g de polvo, a estos materiales impregnados con una amina se les conoce como adsorbentes de clase 1, son conceptualmente los más fáciles de preparar y puede ser el más práctico para usar a grandes escalas en la separación de gases, estos materiales se basan en la combinación física de aminas pre-sintetizadas y varios soportes de sílice o titania como es el caso. Típicamente, se usan polímeros que contienen amina, ya que estos tienen baja volatilidad, aunque las aminas primarias y secundarias son ampliamente utilizadas en la industria.

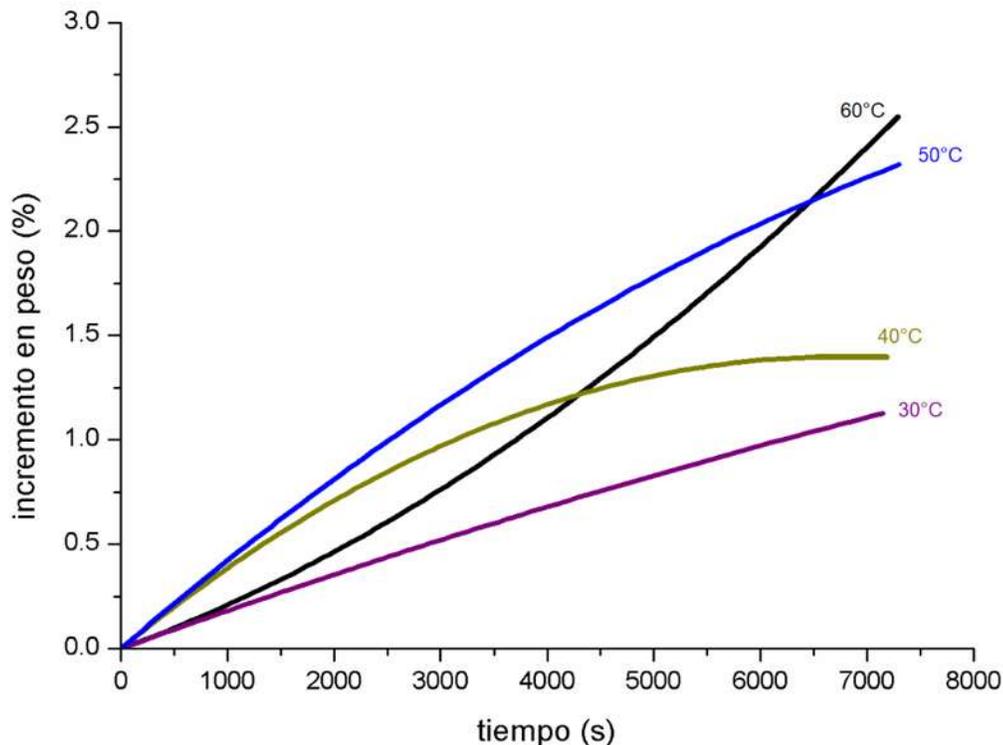


Figura 136. Isotermas a 60, 50, 40 y 30 °C del incremento en peso de la muestra TiO_2 meso.



Típicamente, los soportes porosos están impregnados con las aminas, para dar materiales compuestos físicamente con las aminas adsorbidas sobre el soporte. Así, se realizaron las mediciones de la ganancia en peso mediante TGA de un proceso de absorción química producto de la reacción de la MEA con el CO₂ así los resultados del análisis de la muestra TiO₂ meso mostrados en la figura 136 revelan un interesante comportamiento de esta muestra sin impregnar en donde se observa una ganancia en peso por la adsorción superficial que hubo en la superficie de la titania y a diferencia de las muestras con amina esta se considera absorción química entonces en este caso la interacción se da principal por fuerzas electrostáticas o interacciones entre los átomos de del titanio y oxígeno que conforman la red cristalina del material o soporte cerámico y se puede producir de dos maneras: fisisorción y quimisorción Mientras que la fisisorción ocurre a través de la formación de interacciones electrostáticas intermoleculares, como las fuerzas de dispersión de London o fuerzas de van der Waals, la quimisorción implica la transferencia neta de electrones entre el adsorbente y el adsorbato con la formación de enlaces químicos entre las dos especies provocando la adhesión de las moléculas de adsorbato aunque es mas probable que la interacción sea por interacciones electrostáticas o fisisorción que por una quimisorción [101]. Ahora, el CO₂ es una molécula anfótera: el átomo de carbono es ácido mientras que el oxígeno los átomos son débilmente básicos y de igual manera los iones Ti⁴⁺ actúan como sitios ácidos de Lewis, y los iones O²⁻ actúan como sitios básicos de Lewis [169]. Cuando el CO₂ se adsorbe como una base, el modo de unión puede involucrar uno o dos átomos de oxígeno del CO₂ ya que el oxígeno tiene presente un par de electrones libres formando interacciones en forma monodentada o bidentada y uno o dos centros de Ti. Por otro lado, como especie ácida, el CO₂ podría unirse al oxígeno presente en la red cristalina tetraédrica en la superficie de los agregados nanoestructurados mesoporosos en una interacción O-C coordinada (figura 137). se descubrió que la molécula de H₂O adsorbida previamente se une competitivamente a sitios de unión de CO₂ a través de enlaces H. y todo asociado con la adsorción de CO₂ en los sitios Ti⁴⁺ en una superficie perfecta y Ti³⁺ en una superficie con sitios de defectos, respectivamente. En base a estos hallazgos, se espera que Las energías de unión del CO₂ en la superficie anatasa sea mucho mayor en el plano (101) de la anatasa que dicho sea de paso es la superficie más estable de anatasa (figura 138) [170] [171].

Los defectos presentes en el cerámico como vacancias, átomos extras intersticiales metálicos (cationes) influyen en el proceso de adsorción física Por un lado, ha sido demostrado que la superficie anatasa tiene una tendencia menor que la superficie del rutilo para formar defectos de oxígeno (vacancias) De hecho, la aparición de una vacancia de un átomo de oxígeno de la superficie (101) anatasa da como resultado dos sitios de Ti³⁺ coordinados en cuatro partes, que son menos estables que los dos sitios Ti³⁺ coordinados 5 veces normalmente formados en vacancias de oxígeno en la superficie del rutilo (110), también se encontró que las superficies estequiométricas no promueven transferencia de electrones hacia el CO₂ y esa presencia en de la vacancia de oxígeno se encontró que es un paso clave en la reducción fotocatalítica del CO₂ en el vacío, la superficie de anatasa (101) muestra una mayor concentración de defectos superficiales que la superficie del rutilo



(110), consistente con la mayor actividad fotocatalítica de anatasa sobre rutilo. Entre estas configuraciones más estables incluyen CO₂ unido a un par de átomos de superficie de Ti (5f) y Ti (6f). Las vacantes de oxígeno bajo la superficie pueden mejorar ligeramente la energía de adsorción de la molécula de CO₂ en comparación con la superficie no defectuosa. Los sitios de unión preferenciales en este caso corresponden al vecino más cercano que son los Sitios de Ti relativos a la vacancia. Para la superficie anatasa (101) el Átomo de Ti aumenta la energía de unión de CO₂. Los defectos superficiales se encuentran en gran número y modifican las propiedades de adsorción de CO₂ en el rutilo y la superficie de la anatasa, y por lo tanto se anticipa que jugarán papel para problemas aún más complejos relacionados con la fotocatálisis de CO₂, Fotorreducción de CO₂ y conversión selectiva de CO₂ a los combustibles. Sobre la superficie de anatasa (101), la adsorción de CO₂ se produce preferentemente en los átomos de Ti, con energías relativamente débiles. Vinculantes en un estilo inclinado es el más estable [172].

Estudios indican que cuando el TiO₂ está empapado en atmósfera de H₂O, los átomos de H y OH presentes en la humedad pueden ser firmemente agarrados por el TiO₂ y hacer que la superficie de TiO₂ tenga un gran número de grupos hidroxilo debido a la alta afinidad electrónica del catión Ti⁴⁺ y obteniendo la capacidad protónica del anión O²⁻ (figura 139) [173].

De igual forma en la figura 140 se ilustra la porosidad presente en los agregados nanoestructurados mesoporosos y la interacción del gas CO₂ con las paredes cristalinas de la fase anatasa del TiO₂.

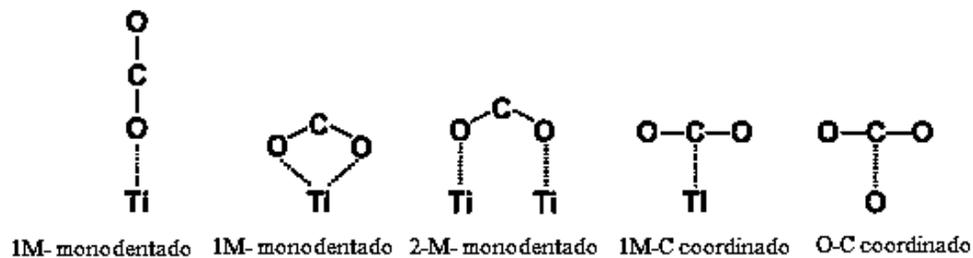


Figura 137. Diferentes modos de interacción del CO₂ con el TiO₂ (etiquetas con 1-M o 2M se refiere al número de centros metálicos involucrados en la interacción) [171].

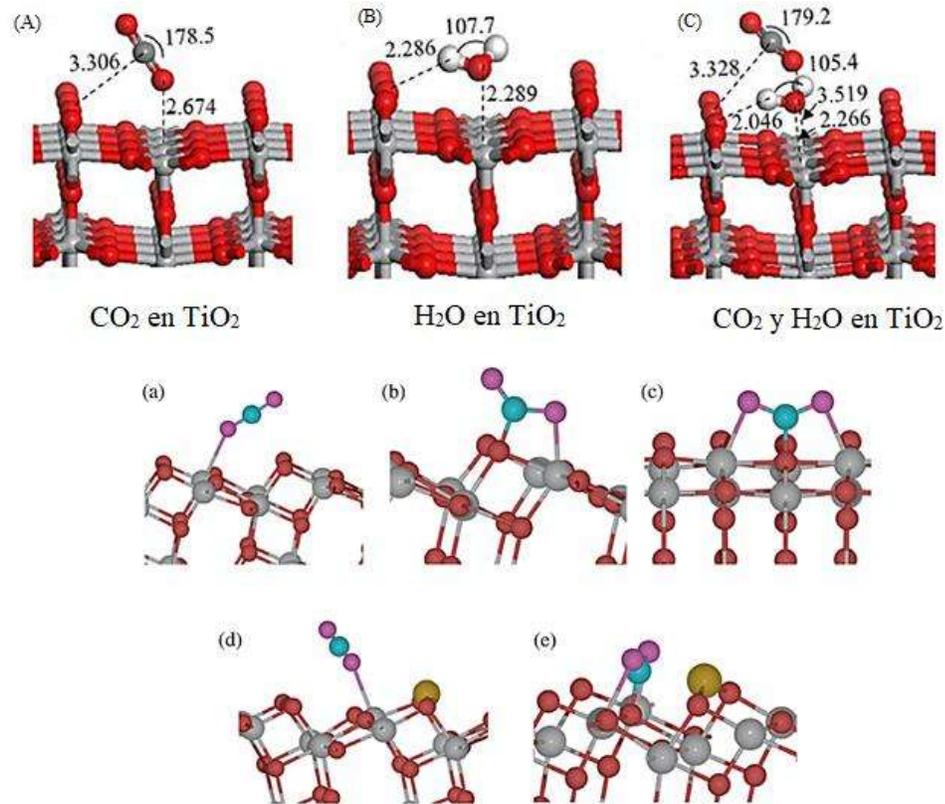


Figura 138. (A) interacción del CO_2 con la red cristalina del rutilo, (B) interacción de la molécula de agua con la red cristalina del rutilo; (C) interacción combinada de la molécula de CO_2 y H_2O con la red cristalina; (a), (b), (c), (d), (e) interacción del CO_2 con la red cristalina de la anatasa [173].

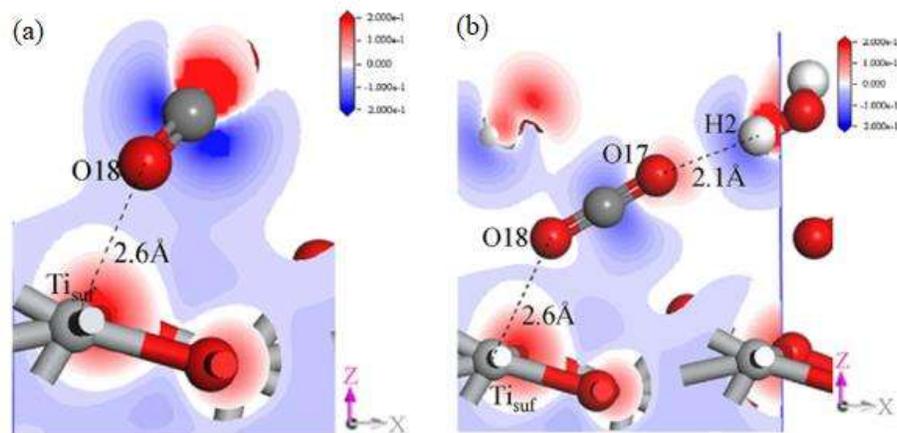


Figura 139. Acercamiento en la Interacción del átomo de oxígeno con el catión titanio de la red de la anatasa (a) y (b) interacción combinada del H_2O y el CO_2 en la red cristalina [172].

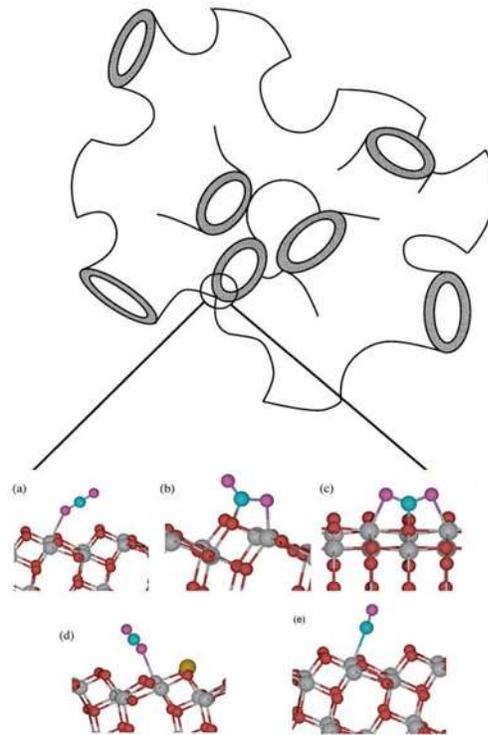


Figura 140. Ilustración de la interacción del CO₂ con la mesoporosidad presente en los agregados nanoestructurados cristalinos [173].

A todo esto observamos también que a medida que aumentamos la temperatura en la medición hay un progresivo incremento en la ganancia en peso de la muestra lo que nos indica que a temperaturas suaves o bajas se puede mejorar la interacción ya que elevando cuidadosamente la temperatura hay una mayor movilidad de los pares electrón-hueco, en este caso los huecos, como su nombre indica, son el lugar que deja un electrón cuando deja la capa de valencia y se convierte en un electrón libre. Esto es lo que se conoce como pares electrón - hueco y su generación se debe a la temperatura (como una aplicación, al caso, de las leyes de la termodinámica) o a la luz (efecto fotoeléctrico) [174]. En un semiconductor puro (intrínseco) se cumple que, a temperatura constante, el número de huecos es igual al de electrones libres. Si se eleva la temperatura del monocristal de silicio por encima de 0 K, parte de la energía térmica permite liberar alguno de los electrones, ello produce el siguiente efecto:

Aparece un electrón libre capaz de moverse a través de la red en presencia de un campo eléctrico. En el átomo al que se asociaba el electrón aparece un defecto de carga negativa, es decir, una carga positiva, que se denomina hueco [175].

Globalmente, el cristal mantiene la neutralidad eléctrica, ya que no ha ganado ni perdido cargas. Cuando se producen electrones libres en un semiconductor únicamente por agitación térmica, existen huecos y electrones en números iguales, porque cada electrón térmicamente excitado deja



detrás de sí un hueco. Un semiconductor con un número igual de huecos y electrones se denomina intrínseco el hueco es un enlace covalente "no satisfecho". Si un electrón atraviesa la zona en la que se encuentra el hueco puede quedar atrapado en él. A este fenómeno se le denomina recombinación, y supone la desaparición de un electrón y de un hueco. Sin embargo, como en el caso anterior, el material mantiene su neutralidad eléctrica como en un átomo normal o en una red cristalina, la carga negativa de los electrones se equilibra con la carga positiva de los núcleos atómicos, la ausencia de un electrón deja una carga positiva neta en la ubicación del agujero [176]. Agujeros en un metal o red cristalina de semiconductores pueden moverse a través de la red como pueden hacerlo los electrones y actuar de manera similar a las partículas cargadas positivamente. Si un electrón se excita a un estado superior, deja un agujero en su estado anterior [177].

Entonces al haber mas temperatura hay mas electrones que se desplazan a la banda de valencia a la banda de conducción por ende generan huecos positivos en donde los electrones libres de los oxígenos del CO₂ que serian dos pares electrónicos ya que el oxígeno posee 6 electrones y solo esta compartiendo 2 electrones con el carbono y que, aunque la regla del octeto esta completa para este elemento puede interactuar con los huecos positivos del TiO₂. por el contrario, aunque se ve beneficiada la adsorción del CO₂ en la muestra debido a un incremento en la temperatura; una elevación por arriba de 90°C resulta en un proceso inverso o desorción de la molécula debido a un incremento en la energía cinética de las moléculas y el rompimiento de la interacción del gas con los cationes de titanio.

Los gases que tienen un momento dipolar o cuadrupolo alto como el CO₂, interactúan fuertemente con el campo eléctrico creado por cationes estructurales que promueven la adsorción.

La interacción entre la molécula de CO₂ y la superficie adsorbente mediante iones polares y altas atracciones entre el cuadrupolo de CO₂ y los sitios iónicos y polares de la superficie puede explicarse por las interacciones de van derWaals; Además de las interacciones directas en la superficie, la separación también puede tener lugar basado en las diferencias de peso molecular o diámetros cinéticos de los distintos gases, que conducen a diferentes velocidades de difusión a través del material, el CO₂ tiende a ser más reactivo que estas especies debido a su momento cuadrupolar más fuerte convirtiéndolo en un objetivo más fácil para la interacción mas selectiva [178].

En la figura 148, se observa la medición de la muestra amina 30% en donde observamos un comportamiento similar que en la muestra de TiO₂ meso en donde conforme aumentamos la temperatura hay un incremento en la absorción química de la amina y en la subsecuente formación de carbamatos. en donde, Generalmente, la adsorción de CO₂ implica una reacción entre la molécula del CO₂ ácido y los sitios activos básicos del nitrógeno en forma de amina; por esta razón, los adsorbentes a base de aminas son ampliamente estudiados y en general Se prefieren los usos de aminas primarias y secundarias, ya que pueden formar carbamatos al reaccionar. La captura de CO₂ por aminas primarias o secundarias se produce por la formación de carbamatos. Sin embargo, la



formación de bicarbonato sólo puede tener lugar en condiciones húmedas o en presencia de humedad. Para las aminas sólidas, hay dos tipos de interacciones que ocurren entre grupos amina y el soporte. En el primer grupo, pueden ocurrir interacciones débiles y en el segundo tipo se pueden obtener especies unidas covalentemente en la superficie. Los adsorbentes sólidos tienen la ventaja de una baja energía de regeneración en comparación con aminas acuosas. Sin embargo, su baja capacidad de adsorción y sus altos costos son los principales inconvenientes frente a su extensa comercialización, el uso de aminas terciarias, como MDEA y TEA, no es lógico ya que no puede reaccionar directamente con CO₂ para formar carbamatos y requiere de la presencia de humedad, también por efecto de la aminación se disminuye considerablemente el área superficial, lo que puede explicarse por los poros tapados u obstruidos debido a una gran carga de amina (figura 141, 147) [179].

Es interesante observar que la capacidad de adsorción de la muestra cargada con MEA aumenta a medida que la temperatura aumenta. Este comportamiento es debido a que, a bajas temperaturas, la MEA está presente dentro de los poros lo que resulta en un proceso de difusión limitada ya que la energía cinética no es suficiente para promover o incrementar una reacción entre la amina y el gas CO₂. La capacidad de adsorción también se ve afectada por la humedad relativa. Esto se debe a la reacción entre amina, CO₂ y agua que resulta en la formación de un bicarbonato además de la formación de carbamatos; por lo tanto, la capacidad de absorción aumenta en consecuencia para condiciones húmedas. Cambiar el material de soporte también afecta la capacidad de adsorción de CO₂. El proceso de absorción química depende en gran medida del tamaño del diámetro de poro del soporte a bajas temperaturas, solo los sitios de afinidad de CO₂ en la superficie de las moléculas de la MEA puede reaccionar fácilmente con CO₂ y las limitaciones de difusión evitan que el CO₂ entre en contacto con sitios dentro de las moléculas a mayor profundidad o hacia el volumen del poro de la MEA o sitios incrustados en los mesoporos (figura 146). Las altas temperaturas permiten que las moléculas de CO₂ posean una energía cinética mayor, de modo que puedan penetrar fácilmente en las partículas de la MEA y los microporos, y así pueden entrar en contacto con más sitios de afinidad, así mismo los grupos hidroxilo pueden influir en el mecanismo de adsorción química. Por lo general, cada mol de la amina reacciona con 0.5 moles de CO₂ para formar el carbamato. Sin embargo, la existencia de humedad o grupos hidroxilo cambia el mecanismo y los carbamatos reaccionan aún más con CO₂ para formar bicarbonatos o carbamato primeramente formándose zwitteriones. Por lo tanto, debido a la humedad, un mol de la amina reacciona con un mol de CO₂ y, por lo tanto, se mejora la capacidad de adsorción hasta 50% en peso, si los mesoporos son muy grandes se dificulta la dispersión de las moléculas recién agregadas [180].

El mecanismo de reacciones propuesto entre el CO₂ y las aminas se muestran en la figura 141. De acuerdo con este mecanismo, la mayoría del CO₂ capturado dará como resultado la formación de bicarbonato en el sistema de captura de amina en presencia de humedad o de humedad y



temperatura. En medios no acuosos o en ausencia de humedad, hay un requisito de 2 mol-amina / mol- CO_2 para la formación de compuestos de bicarbonato o carbamato estables resultado de la captura de CO_2 [181].

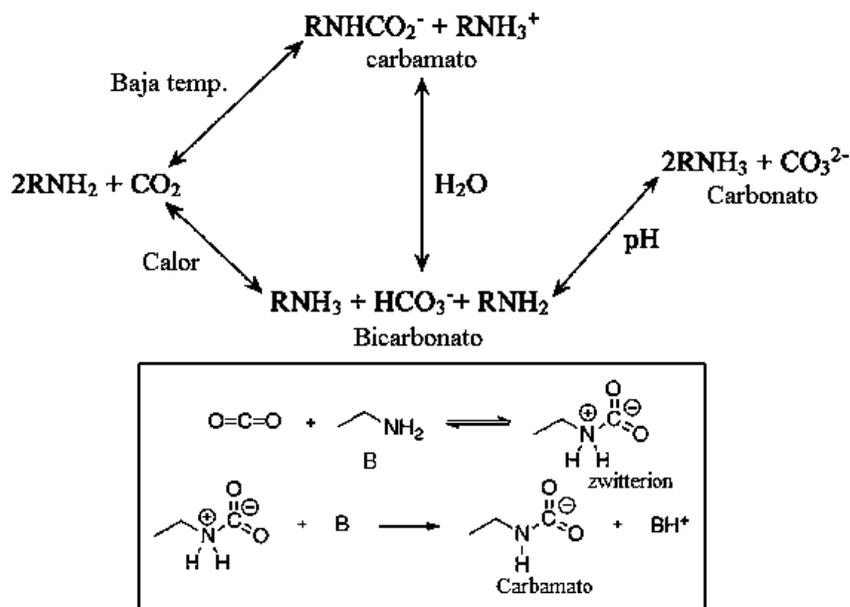


Figura 141. Mecanismos de reacción en la formación de carbamatos [181]

La interacción entre la superficie básica y las moléculas de CO_2 ácidas da como resultado la formación de carbamatos de amonio superficiales bajo condiciones anhidras y en forma de especies de bicarbonato y carbonato en presencia de agua y el mecanismo más común para la captura de CO_2 en soportes cerámicos implica la formación de un zwitterion a través de la interacción de CO_2 y una amina, seguido de la desprotonación del zwitterion por una base para producir un carbamato. En el mecanismo de ion híbrido, una segunda amina típicamente actúa como una base para producir un carbamato de amonio, dando una máxima eficiencia teórica de amina de 0.5. Este resultado se mejora logrando una alta densidad de aminas en proximidad cercana la una a la otra puede mejorar la eficiencia de la amina. bajo condiciones húmedas, el agua o los iones de hidróxido pueden potencialmente actuar como base, lo que conduce a eficiencias teóricas de aminas un poco mas altas. Aunque se ha demostrado que el agua mejora y perjudica la adsorción de CO_2 , ya que el agua puede alterar la accesibilidad de las aminas mejorando o impidiendo el transporte de CO_2 a través de las capas de amina ya que el agua va llenando también los poros lo que induce un taponamiento y no permite que mas gas penetre en el volumen del poro reaccionando así con mas sitios activos de la amina en la formación de carbamatos aunque para revertir esto las condiciones se mejoran con cargas de amina y esto produjo cambios inducidos por el agua en la accesibilidad de la amina. El agua puede actuar como base para crear más alquil carbamatos o



bicarbonato de alquilamonio aunado a que el átomo de nitrógeno es más básico para unirse eficientemente con el C del CO₂. disminución de la temperatura de 60 ° C a 30 ° C provoca una disminución de la capacidad de adsorción del CO₂ para la muestra amina 50%. Esta reducción puede parecer inicialmente bastante sorprendente porque la adsorción de CO₂ es un proceso exotérmico; una disminución de la temperatura, Por lo tanto, debe inducir una influencia positiva en la adsorción. Sin embargo, a bajas temperaturas, la formación de productos de reacción de la MEA con el CO₂ dentro de los poros implica que la adsorción de CO₂ será un proceso de difusión limitada (figura 142) [182].

Según el mecanismo de zwitterion, la reacción entre el CO₂ y la amina procede a través de la formación de un zwitterion como un intermedio. El zwitterion reacciona con una base (otra molécula de amina) para formar carbamato como el producto es decir, se requieren 2 moléculas de MEA para la formación de un carbamato completo (figura 141) [183].

La MEA aun no es un solvente ideal. A lo largo del proceso, la degradación del solvente puede tener lugar en presencia de oxígeno, además, la emisión de aire secundario se produce debido a la alta volatilidad del disolvente, su corrosividad y regeneración intensiva resulta en altos costos en capital y operación.

Aminas mejoradas, como las aminas secundarias (p. Ej., DEA) y aminas terciarias. (por ejemplo, MDEA) se han considerado como una alternativa para la MEA. las aminas primarias y secundarias reaccionan con CO₂ rápidamente para formar carbamato a través del mecanismo zwitterion. La reacción del CO₂ con aminas secundarias tiene una entalpía más baja de reacción, que favorece la regeneración del solvente por separación; las aminas terciarias reaccionan con CO₂ siguiendo un mecanismo de hidratación catalizado por bases, que es diferente del mecanismo de zwitterion para formar bicarbonatos. La reacción global indica una capacidad teórica de carga de CO₂ de 1 mol de CO₂ por mol de amina terciaria (relación 1:1). Sin embargo, la reactividad de las aminas terciarias con respecto al CO₂ es más bajo que el de las aminas primarias o secundarias [104].

La entalpía de reacción para la formación de bicarbonato es inferior a la de la formación de carbamatos. Esto significa un menor consumo de energía para la regeneración solvente.

Las aminas se pueden infiltrar o funcionalizar en los poros de un material mediante un método de impregnación húmeda, el método de impregnación generalmente involucra adsorción de moléculas orgánicas en la superficie de un material a través de enlaces de hidrógeno, fuerzas de van der Waals o atracciones electrostáticas. En una síntesis típica, la cantidad deseada de amina se disuelve en un solvente (como metanol), seguido por la adición de por ejemplo sílice mesoestructurada. Finalmente, el solvente (metanol) es evaporado para obtener el material funcional. Es de destacar que el volumen total de poros del soporte y la densidad de la amina limitan la cantidad de amina ubicada dentro de los poros. Las muestras impregnadas a menudo presentan altas capacidades de captura de CO₂. Sin embargo, su rendimiento y viabilidad a largo plazo están limitados por la lixiviación de aminas durante múltiples ciclos de regeneración como se muestra en la figura 146

en donde se presenta la interacción de la amina con el CO_2 y como esta esta funcionalizada en la estructura cristalina de la anatasa [108].

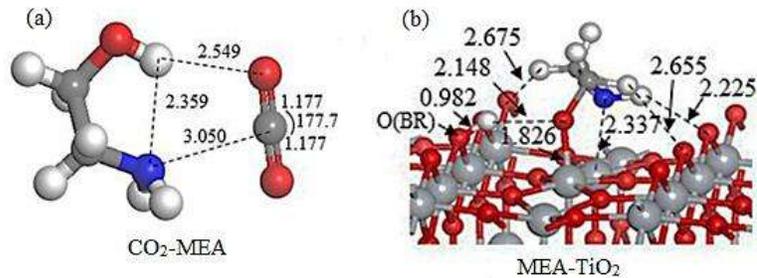


Figura 142. Interacción del CO_2 con la MEA (a) interacción de la MEA con la red cristalina de la anatasa (b) [9].

De igual forma en la figura 143 se muestra la interacción de la amina con el CO_2 en la estructura cristalina de la anatasa (a), (b), (c), (d) y también como es la interacción multi-molecular de varias moléculas de CO_2 que interactúan con la MEA en la red cristalina (A), (B), (C).

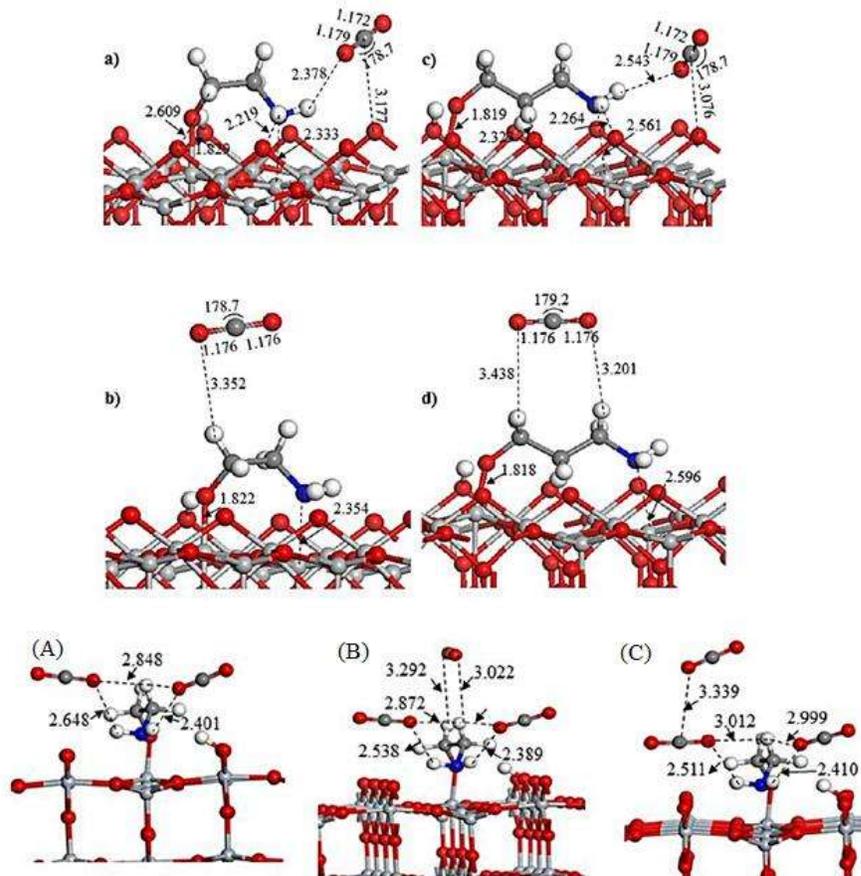


Figura 143. Interacción del CO_2 con la MEA anclada a la red cristalina (a) (c), interacción frontal del CO_2 con la MEA mediante enlace de hidrógeno (b), (d), interacción multimolecular de moléculas de CO_2 con una molécula de MEA (A), (B), (C); Código de color: rojo O; azul N; gris oscuro C; blanco H y gris Ti [9].



Por ejemplo, en el mecanismo de reacción del CO₂ con MEA los Sitios etiquetados "e" y "H" representan pares solitarios de electrones y átomos de hidrógeno, respectivamente, el CO₂ tiene dos sitios de asociación, α₁ y α₂, que se asocian con el sitio de electrones correspondiente al grupo amino de la MEA Como se muestra en la figura 144:

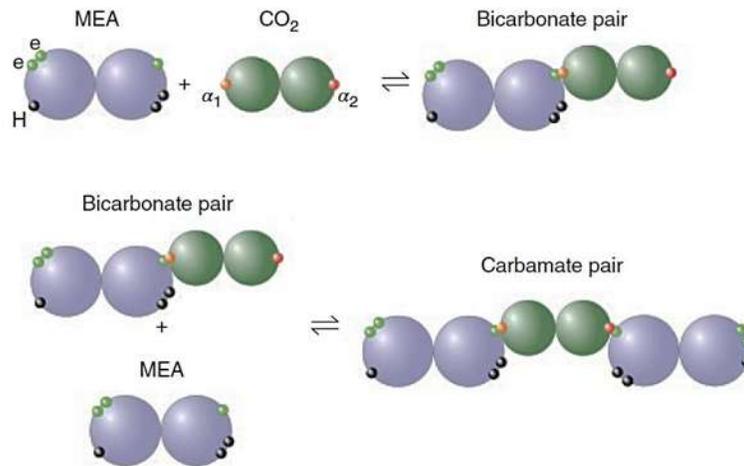


Figura 144. Esquema para mostrar cómo la adición de sitios de asociación conduce a la formación de productos de reacción esperados para CO₂ en una solución acuosa de MEA: el par de bicarbonato (zwitterion) y par carbamato [184]

Cabe señalar que las aminas terciarias pueden tener varias ventajas de procesamiento sobre el uso de MEA y DEA. En primer lugar, la velocidad de reacción con CO₂ es finita y lenta. las aminas Terciarias no forman carbamatos, pero contribuyen a la formación de bicarbonatos haciendo posible que su equilibrio se invierta fácilmente en el separador porque la estequiometría de amina-CO₂ con respecto a la formación de bicarbonato es 1 a 1, las aminas terciarias también tienen el potencial de absorber mayores cantidades de CO₂. Sin embargo, tienden a tener bajas tasas de reacción. El grupo amino proporciona la basicidad para absorber gases ácidos por el tipo de reacción ácido-base, mientras que el grupo funcional OH provoca disminución en la presión de vapor de la alcanolamina que conduce a su mayor solubilidad en agua, además la degradación térmica es menor cuando se manejan temperaturas por debajo de 110 ° C [185].

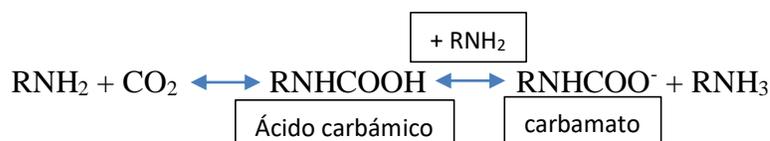
En la degradación de la monoetanolamina en fase líquida esta reacciona lentamente con el oxígeno atmosférico a temperatura ambiente esto puede resultar en una decoloración del producto la tasa de formación del color incrementa a altas temperaturas, la reacción de la monoetanolamina con oxígeno se muestra a continuación:





En la cual se forma ácido acético, y el catión amonio por protonación del amoniaco, el número y tamaño de los grupos R (sustituyentes alquilo) que tiene una amina influirá en las propiedades de la molécula y capacidad de reaccionar con otros compuestos. Esto sera importante a medida que decidimos qué tipo de aminas podemos usar para hacer mejores solventes para la absorción de carbono porque las aminas son que se utilizan son bases débiles e influyen en la solubilidad del CO₂ al cambiar el equilibrio hacia la formación de iones de carbonato. El proceso es ligeramente diferente dependiendo de la estructura de la amina y la regeneración generalmente se logra mediante el empleo de una oscilación de la temperatura que ronda los 120 °C en el disolvente acuoso para romper el complejo amina – CO₂ y se requiere una gran cantidad de energía para lograr esto ya que la capacidad calorífica de la solución acuosa de MEA es de aproximadamente 182 J mol⁻¹ K⁻¹. cuando se presenta una disminución sustancial en la capacidad de absorción química se atribuye a la limitación de difusión del CO₂ para acceder a los sitios de la amina, entonces la MEA a cargas más altas, ocupa completamente los poros del soporte, o polvo mesoporoso y su viscosidad niega el acceso de moléculas de CO₂ a los sitios de aminas presentes dentro de los poros del soporte. Cuando se aumenta la temperatura la la viscosidad de la MEA se reduce permitiendo que las ramas o moléculas que están en los poros se expandan y aumenten la accesibilidad de los sitios de amina para la adsorción de CO₂ [184] [186].

En general, se supone que la adsorción de CO₂ en los sitios de aminas sigue un mecanismo en 2 pasos en el que el CO₂ se adsorbe por primera vez en el sitio de la amina como un ácido carbámico que luego transfiere un protón al sitio de amina adyacente para formar un carbamato (COO⁻) e iones amonio (NH₃⁺) par para estabilizar como se representa en la reacción siguiente:



La ecuación anterior sugiere que para que el CO₂ adsorbido se estabilice con los sitios de aminas es necesaria la formación de carbamatos y este requiere 2 sitios de aminas o 2 moléculas de amina, mientras que el ácido carbámico requiere solo un sitio de aminas. Por lo tanto, si se mantienen las condiciones de adsorción tal que la mayor parte del CO₂ se adsorba como ácido carbámico, la eficiencia de la amina puede duplicarse. Además, en la literatura, se observó que Aunque también puede presentarse que varios sitios de aminas presentes en el sorbente que no hayan sido ocupados durante la adsorción de CO₂ [187]. Alternativamente, la adsorción en aminas se puede representar como zwitteriones mostradas en la reacción siguiente:



Zwitterión

Así, teóricamente, en ausencia de agua, se requieren dos moles de amina para capturar un mol de CO₂ y en presencia de agua solo un mol de amina se requiere por mol de CO₂ capturado es decir en presencia de agua hay una relación 1:1 de reactivos y productos. El agua mejora la eficiencia de amina en la captura. es decir, el número de moles de CO₂ adsorbidos por mol de amina primario / secundario / terciaria [188].



Otro punto importante al realizar las mediciones de absorción de CO₂ es que, al utilizar CO₂ de alta pureza extra seco, existe una alta probabilidad de que el CO₂ se adsorba en múltiples sitios de aminas individuales al mismo tiempo que reduce la abundancia de sitios de aminas libres o sin reaccionar y este fenómeno a concentraciones de CO₂ más altas dieron como resultado la formación de un mayor número de moléculas de CO₂ adsorbidas como el ácido carbámico, aumentando la capacidad de adsorción y la eficiencia general de los sorbentes, entonces con el aumento en la concentración de CO₂, obtenemos una cinética más rápida para proceder al segundo paso, es decir, la formación de pares de iones carbamato-amonio. Esto ayudó en el aumento en la capacidad de adsorción, es decir, un aumento en la eficiencia de la amina en la concentración de CO₂ utilizando gases puros y Cuando la carga es superior a 30 % en peso, los poros mesoporosos comenzaron a llenarse con la MEA y el adsorbente muestra un efecto sinérgico sobre la adsorción de CO₂ como se muestra en la figura 145 en donde se observa que en un bajo porcentaje en peso de amina es insuficiente para un incremento en la capacidad de adsorción de CO₂ y a medida que se incrementa el porcentaje en peso de la amina hay mayor contenido de amina y ahora si una mayor capacidad de adsorción que a diferencia de las aminas terciarias capturan CO₂ a través de un mecanismo diferente y hay que tener en cuenta que esta reacción el mecanismo también es accesible para las aminas primarias y secundarias pero las constantes de velocidad para estas bases catalizaron bicarbonatos la formación es típicamente más pequeña que la del mecanismo de zwitterion y más lenta que las aminas primarias/secundarias descritas anteriormente y hay que considerar que la captura de CO₂ por aminas terciario requieren agua, y en condiciones secas, los adsorbentes de amina basados en aminas terciarias no son efectivos [189].

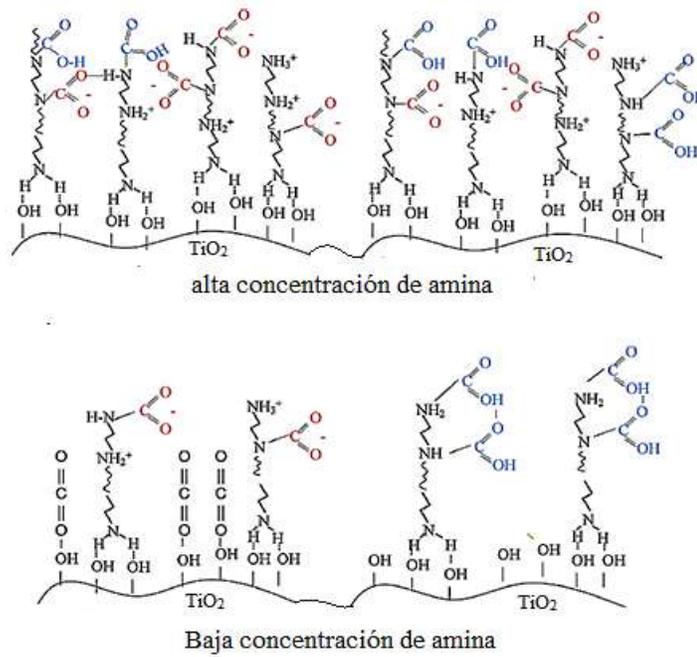


Figura 145. Interacción de la amina con el CO₂ a alta y baja concentración de amina en la superficie del óxido metálico (TiO₂) [189].

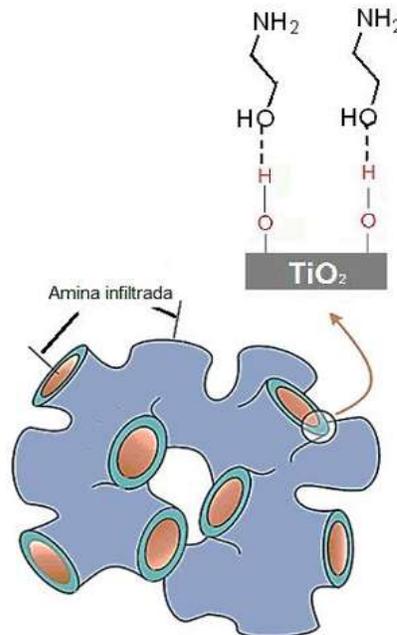


Figura 146. Interacción de la MEA con la superficie de los mesoporos en el soporte cerámico (polvo).



La capacidad de adsorción de CO₂ es una medida del potencial de un adsorbente para adsorber CO₂ y se refiere a la cantidad de moles de dióxido de carbono que una unidad de masa de un adsorbente es capaz de adsorber CO₂. Las capacidades de adsorción dependen tanto de la presión parcial de CO₂ en el gas de análisis como la temperatura de operación, y si aumentan las cargas de amina, Aumentan la proximidad de la amina al aumentar la carga de amina da como resultado que una fracción mayor de pares de aminas sea reactiva hacia el. El mayor grado de proximidad y concentración de amina puede ser el responsable del aumento inicial de la eficiencia de la amina como los poros se fueran llenando progresivamente con amina. Sin embargo, una vez que los poros están completamente llenos y a medida que se forma una película en la superficie exterior de las partículas con cargas de amina crecientes, el proceso de adsorción puede verse obstaculizado y el transporte puede ser mediante una Difusión muy limitada. A cargas extremadamente altas, los poros pueden esencialmente ser bloqueado por completo, y el número de grupos amina inaccesibles aumenta en la medida en que incluso el aumento y la proximidad de las aminas no puede compensar los sitios de aminas ubicados dentro de los poros ocluidos a una temperatura de 75-85 °C, esto quiere decir que una vez que los poros están obstruidos con una carga importante de amina ni un aumento en la temperatura será suficiente para elevar la eficiencia en la captura de la amina (figura 150). Esto ha sido explicado debido a los efectos de difusión asociados con el llenado de los poros a medida que aumenta la temperatura, las cadenas de la MEA tienen más movilidad, permitiendo que el CO₂ tenga un mejor acceso al interior del material sólido, aumentando así la capacidad de adsorción (figuras 145, 146) [190] [191].

La diferencia fundamental entre varios restos de aminas desde el punto de vista de la química amina-CO₂ es el número de y aminas primarias, secundarias y terciarias que transportan. Así, el tipo de amina puede afectar rendimiento de un adsorbente de dos formas distintas. Primero las aminas tienen diferentes basicidades, lo que afecta la fuerza de interacción entre las moléculas de CO₂ y las aminas. Por ejemplo, soluciones acuosas de MEA, o aminas primarias tienen un mayor calor de reacción hacia el CO₂ (84 kJ mol⁻¹) en comparación con DEA (66 kJ mol⁻¹) y TEA (64 kJ mol⁻¹), que son aminas secundaria y terciaria respectivamente. El tipo de amina también puede afectar la eficiencia de la amina. dependiendo del nivel de humedad en la corriente de gas, como terciario las aminas no capturan CO₂ en ausencia de agua, ya que las aminas primarias tienen un mayor calor de adsorción en comparación con las aminas secundarias y aun mas de las terciarias y el tipo de amina influye en la química de la reacción y factores como el tamaño promedio de la amina o amina polimérica y su grado de ramificación afecta la accesibilidad de los grupos amina reactivos a las moléculas de CO₂ entrantes. Cuanto mayor es la longitud de una amina o polímero, es más difícil para la cadena difundirse en los mesoporos, que pueden provocar la inmovilización de una gran cantidad de moléculas de amina incrementando su empaquetamiento y disminuyendo la difusión del CO₂ a través de ella, así mismo los gases húmedos inhiben la formación de urea y también pueden regenerarse aun cuando ya han formado urea. De igual manera, la estabilidad de



los materiales durante decenas de ciclos es crucial en donde una posible formación de urea es latente que es posible eliminarla al regenerar el sorbente en nitrógeno gaseoso húmedo a 200 °C por 24 h en donde el vapor de agua también tuvo un efecto estabilizador sobre la amina aunque se puede producir un colapso de porosidad o mesoporosidad tanto en presencia de vapor y aire como de vapor y nitrógeno que es de igual forma perjudicial en el ciclo de vida del sorbente (figura 157) [192] [105].

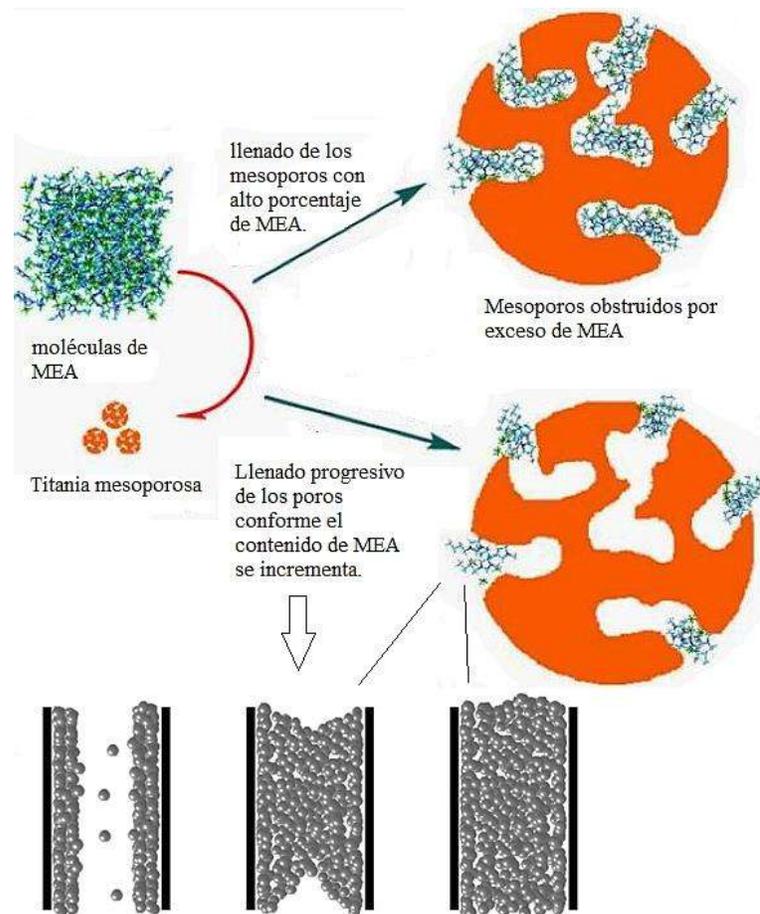


Figura 147. Llenado progresivo de los poros con la amina en donde conforme aumenta el contenido de amina hay mayor obstrucción en los poros (mesoporos) [192].

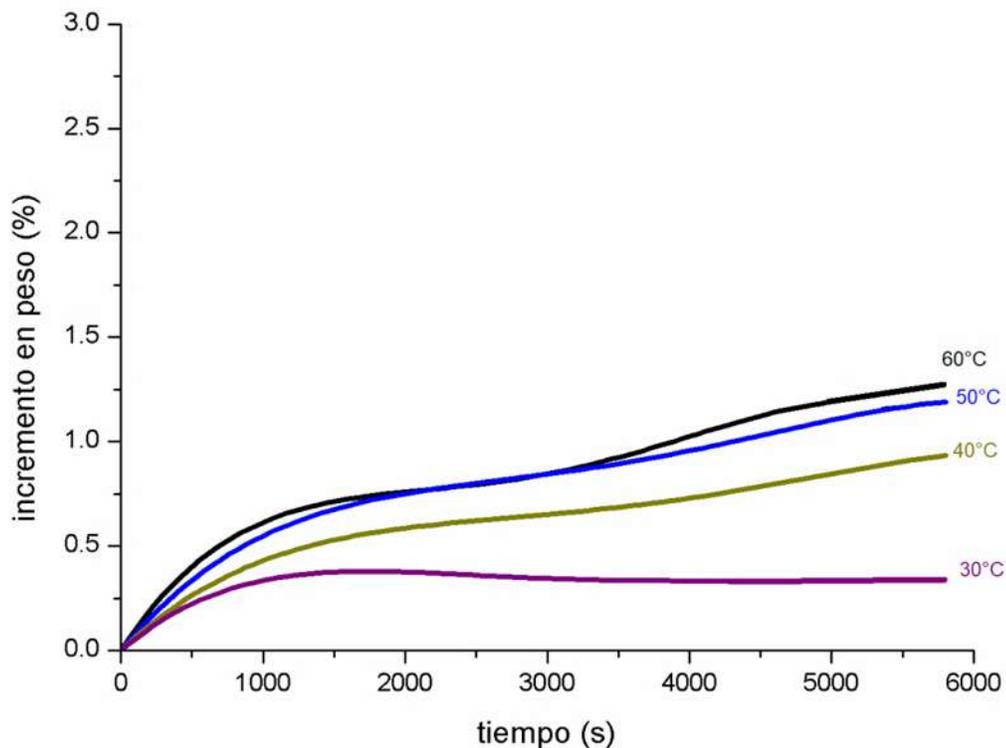


Figura 148. Isotermas a 60, 50, 40 y 30 °C del incremento en peso de la muestra: amina 30%.

En la figura 149 se aprecian los resultados del incremento en peso de la muestra amina 40% en donde en comparación de la muestra de amina 30% este incremento en peso es debido a que en esta muestra hay más porcentaje en peso de amina y por ende hay más sitios activos para que el CO_2 reaccione por ende más claramente se ve un mayor incremento en peso en donde a 60°C se muestra el mayor incremento en peso, así el orden de absorción de amina en cuestión de temperatura se da en el orden de menor a mayor 30°C < 40°C < 50°C < 60°C.

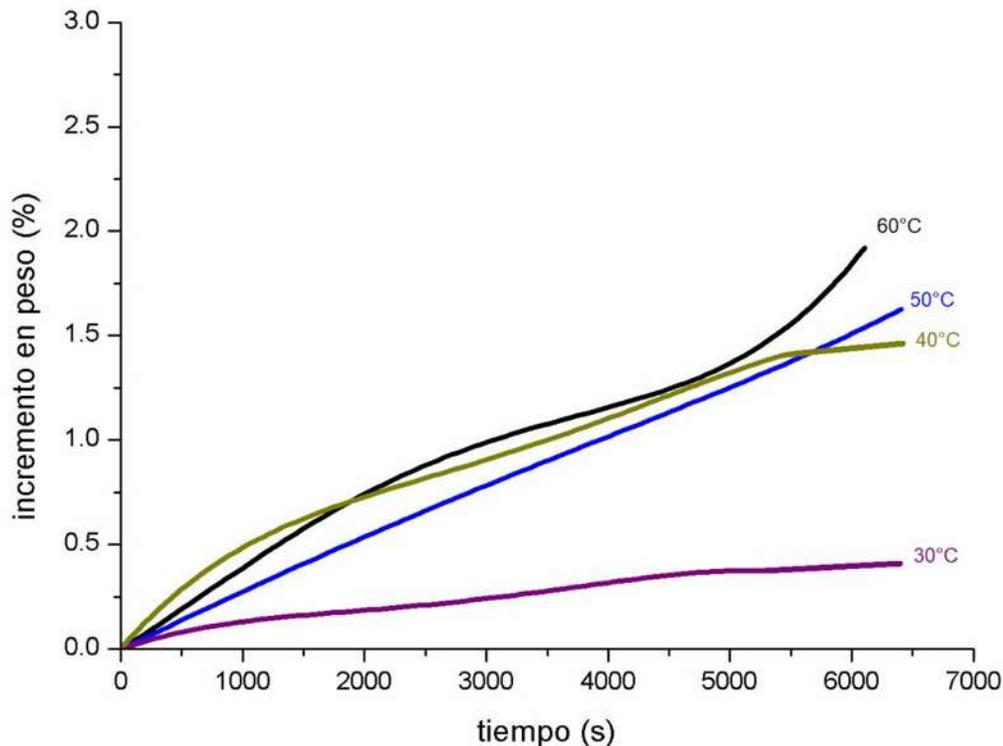


Figura 149. Isotermas a 60, 50, 40 y 30 °C del incremento en peso de la muestra: amina 40%.

En la figura 150, se presentan los resultados de la muestra: amina 50 % en donde se aprecia un considerable incremento en peso en donde la mayor absorción se da en aproximadamente a 3% y la tendencia es la misma que para las muestras anteriores por ende podemos decir que es una tendencia que conforme incrementa la temperatura incrementa la absorción química del CO_2 con la amina, de igual manera en la figura 151 se muestran los resultados de la muestra amina 60% en donde se observa una disminución en el incremento en peso entonces a partir de esta cantidad de amina se puede decir que hay un taponamiento u obstrucción de la amina en los mesoporos de los agregados nanoestructurados en donde este comportamiento se puede observar en la muestra amina 70% (figura 152) y amina 80% (figura 153), en donde esta ultima presenta valores muy bajos de adsorción en donde puede decirse que aquí se presenta la mayor obstrucción o taponamiento en los poros lo que impide que la amina difunda en los mesoporos de la muestra entonces solo hay una interacción meramente en la superficie sin contar la nueva área formada en las paredes y al interior de la estructura porosa de los agregados nanoestructurados, podemos decir que esta muestra presenta muy baja área superficial y la mesoporosidad no es aprovechada y debido al contenido de amina esta muestra no presenta “porosidad”.



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

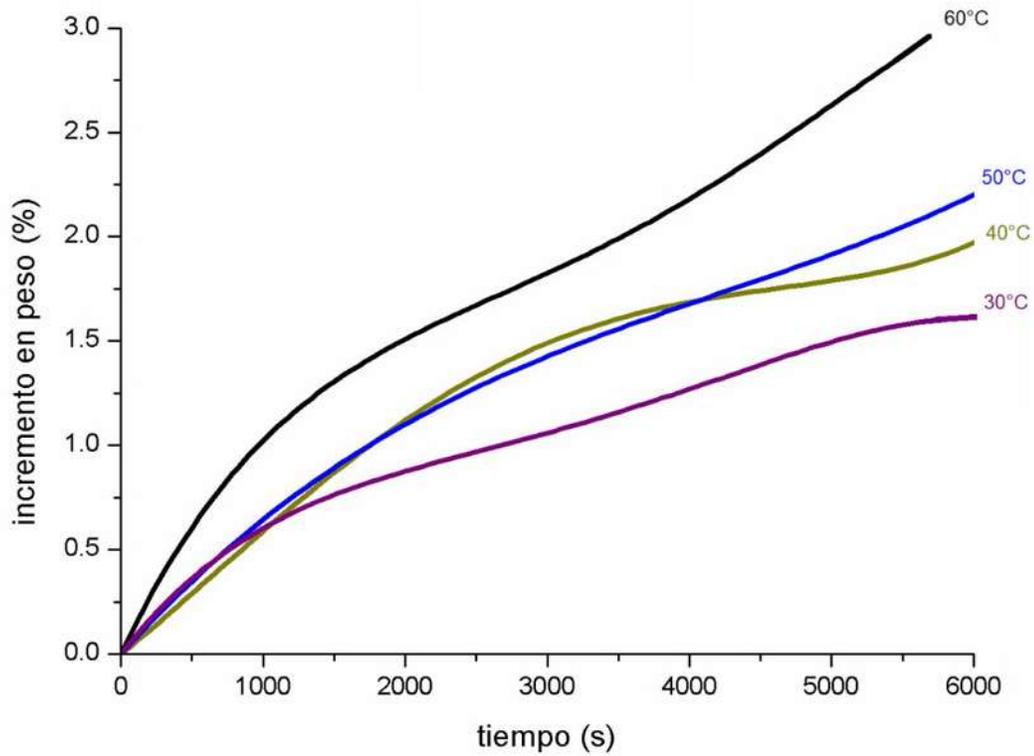


Figura 150. Isothermas a 60, 50, 40 y 30 °C del incremento en peso de la muestra: amina 50%.



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

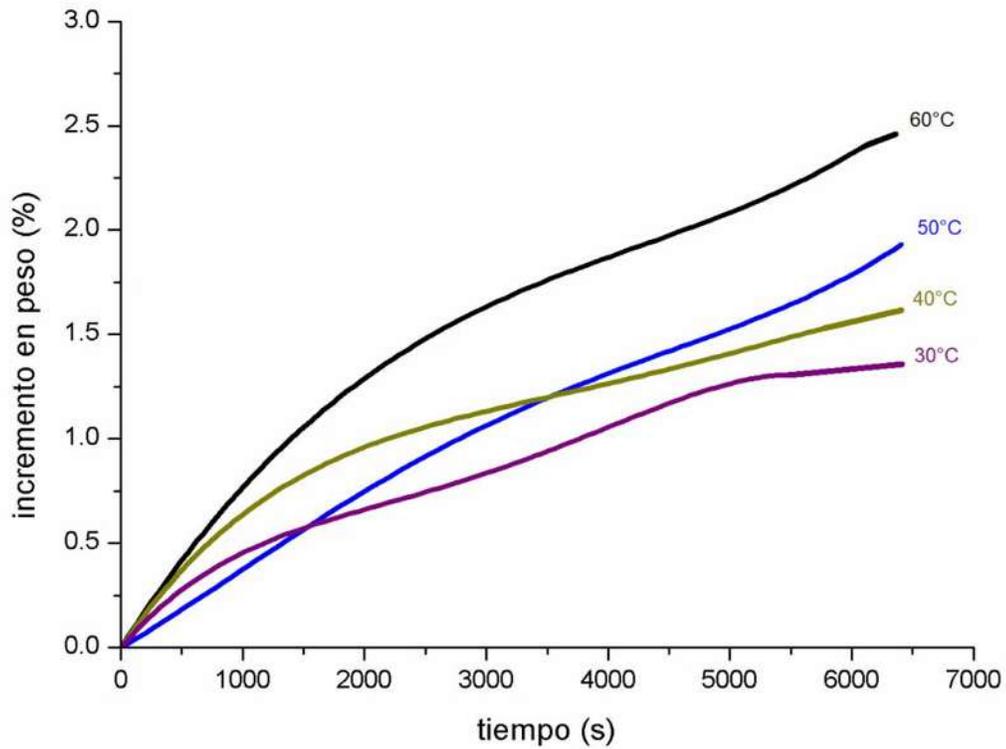


Figura 151. Isotermas a 60, 50, 40 y 30 °C del incremento en peso de la muestra: amina 60%



“Estudio de la obtención de TiO_2 nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO_2 ”

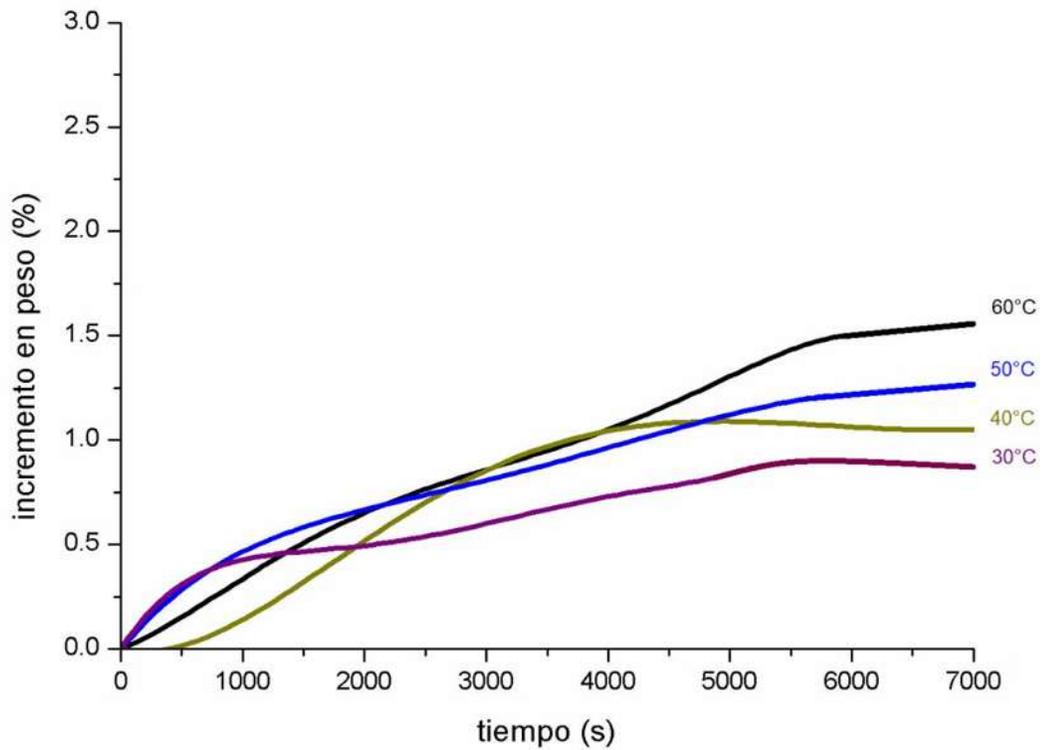


Figura 152. Isotermas a 60, 50, 40 y 30 °C del incremento en peso de la muestra: amina 70%.

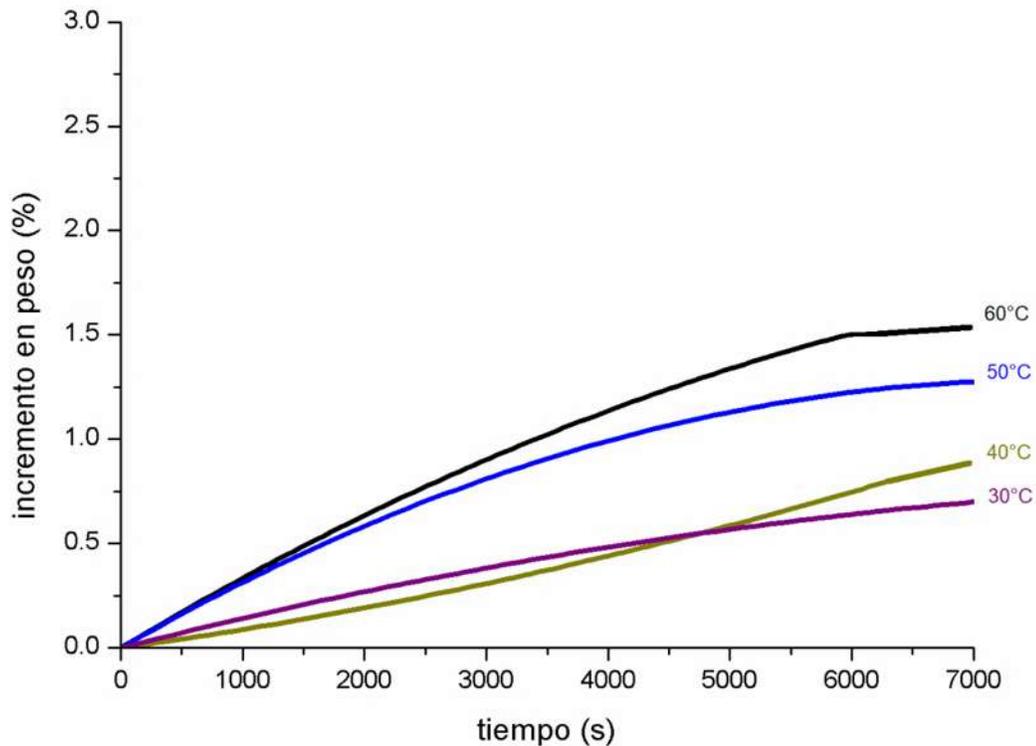


Figura 153. Isotermas a 60, 50, 40 y 30 °C del incremento en peso de la muestra: amina 80%.

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante TGA para la evaluación de la captura de CO_2 se elaboraron isotermas de incremento en peso a temperaturas de 30-60°C en donde a 30°C mostrados en la figura 154, en donde la mejor muestra en cuanto a incremento en peso fue amina 50% que fue la que mejor comportamiento en la reacción química de la MEA con el CO_2 y el comportamiento sigue el siguiente orden: amina 50% > amina 60% > TiO_2 meso > amina 40% > amina 30% > amina 70% > amina 80%. En donde a esta temperatura de medición la muestra con el comportamiento mas bajo en la reacción de la MEA con el CO_2 fue la muestra amina 80% y en donde los resultados de la muestra TiO_2 meso son interesantes ya que tiene un mejor comportamiento que las que poseen amina en el interior de los poros lo que nos indica una buena interacción del CO_2 con la estructura cristalina de la anatasa-brookita.

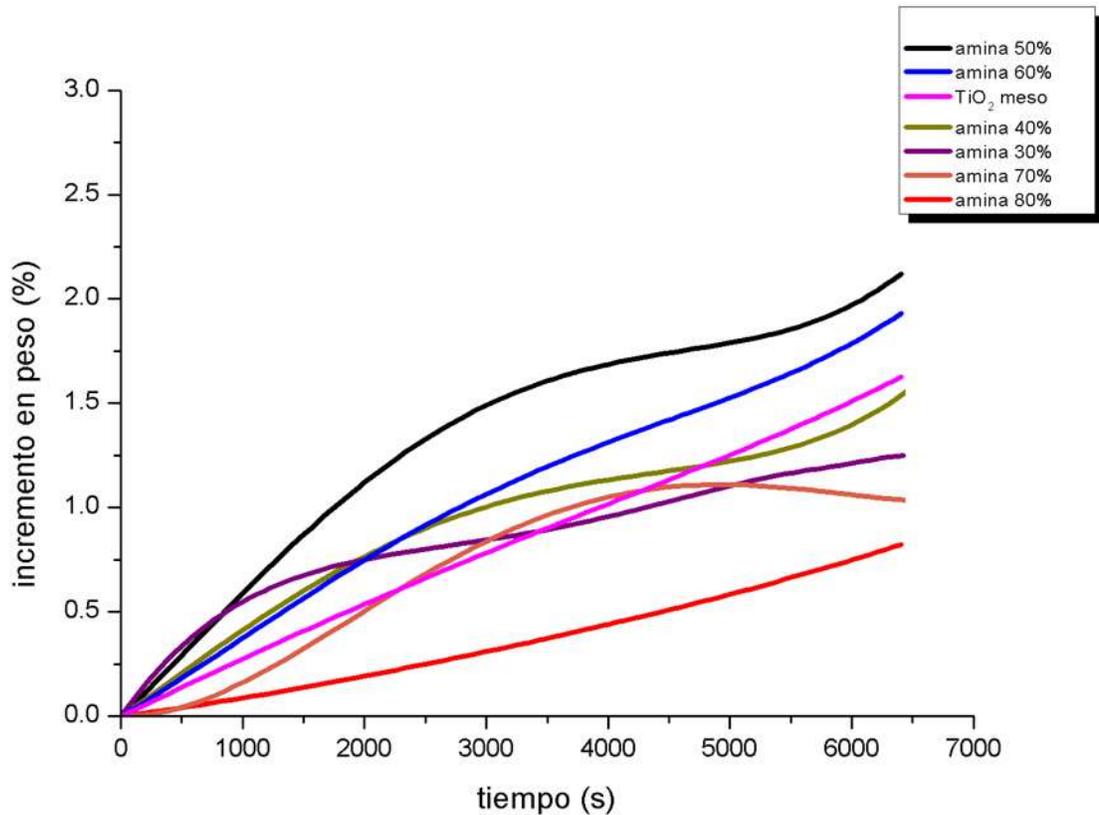


Figura 154. Isotermas de incremento en peso a 30°C de todas las muestras preparadas para absorción química.

En la figura 155 se aprecian las isotermas de incremento en peso a una temperatura de 40°C y los resultados arrojan que la mejor muestra a esta temperatura fue el soporte sin impregnar de la muestra TiO_2 meso teniendo un comportamiento un poco mejor incluso que la muestra amina 50% aunque los puntos máximos de incremento en peso no están tan separados puede expresarse esta tabla en el siguiente orden decreciente: TiO_2 meso > amina 50% > amina 60% > amina 40% > amina 30% > amina 70% > amina 80% en donde se muestra una clara tendencia que arriba de un porcentaje en peso de amina > al 50% hay una clara disminución en la capacidad de absorción química por taponamiento de poros y la presencia de agua o humedad contribuye más a un taponamiento debido a un impedimento estérico y obstrucción en los poros impidiendo la correcta difusión del CO_2 en los mesoporos interconectados de los agregados nanoestructurados. Así mismo se muestran los resultados de las isotermas a 50°C en la figura 156, en donde de igual manera la muestra TiO_2 meso tuvo el mejor resultado que en este caso es de adsorción física o fisisorción y no absorción química como en el caso de las muestras con amina, en donde a esta temperatura los resultados siguen el siguiente orden decreciente: TiO_2 meso > amina 50% > amina 60% > amina 40% > amina 30% > amina 70% > amina 80% y de igual forma las muestras TiO_2 meso y amina



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

50% presentan un comportamiento similar y cercano entre ellos y la muestra amina 80% muestra un comportamiento muy pobre en la absorción química de CO₂.

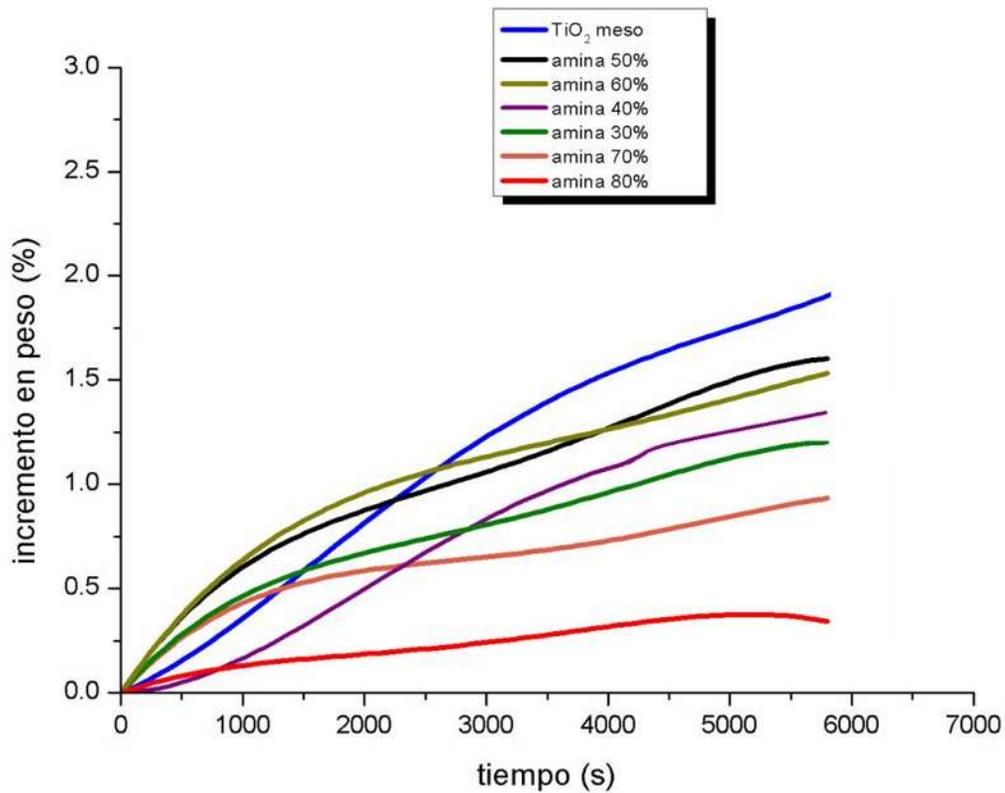


Figura 155. Isotermas de incremento en peso a 40°C de todas las muestras preparadas para absorción química.

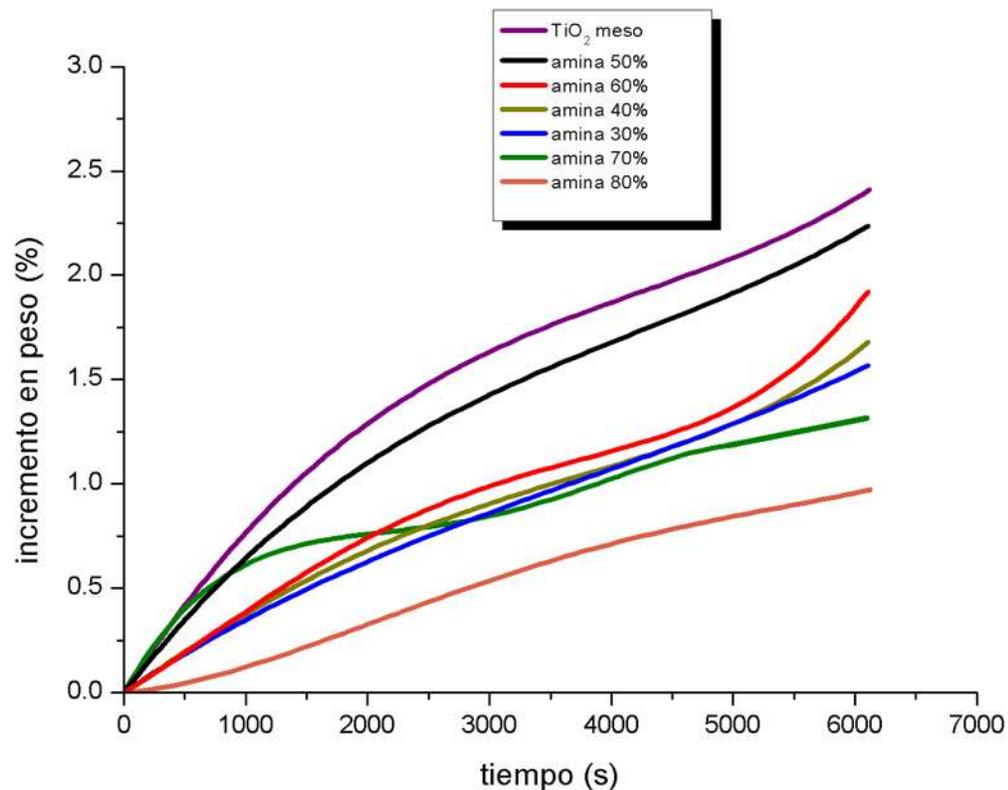


Figura 156. Isotermas de incremento en peso a 50°C de todas las muestras preparadas para absorción química.

En la figura 157 se muestra los resultados a una temperatura de 60°C en donde en este caso la muestra amina 50% tuvo un comportamiento muy superior en comparación con la muestra TiO_2 meso que esta ubicada muy por debajo de ella y un poco mas abajo las muestras amina 60% y amina 40% respectivamente, aquí se confirma que a esta temperatura la muestra amina 50% es donde empieza a tomar protagonismo ya que con un incremento en la temperatura como se discutió anteriormente se favorece la difusión y la reacción del CO_2 con la MEA impregnada debido a una disminución en la viscosidad del líquido y hay una mayor separación molecular debido a la expansión del líquido por ende mayor volumen libre en la amina impregnada en los mesoporos lo que conduce a que más moléculas de CO_2 puedan difundir y reaccionar con la amina y para no obstruir los poros con esta amina el porcentaje en peso de 50% fue el más ideal ya que permite el paso del gas.



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

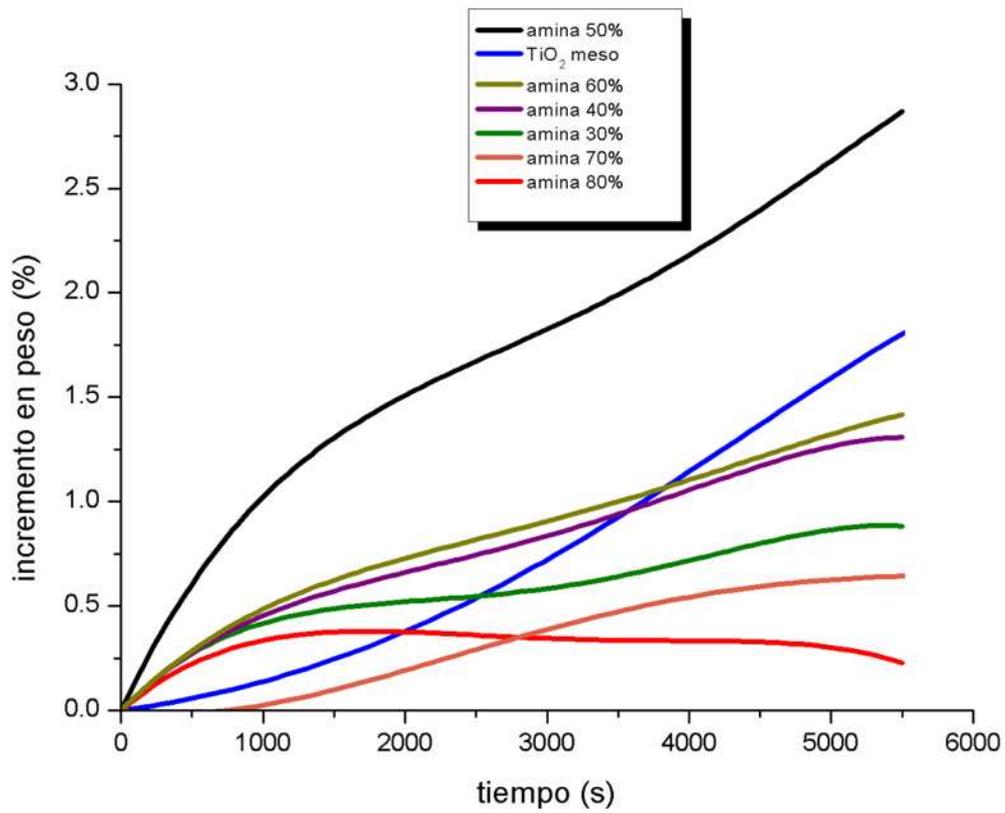


Figura 157. Isotermas de incremento en peso a 60°C de todas las muestras preparadas para absorción química.



4.15. Estudio del transporte de gases de las membranas nanocompuestas.

Se determinaron los valores de permeación y permeabilidad de las membranas vírgenes y nanocompuestas de los gases He, N₂, O₂, CO₂, CH₄, así como también los cocientes de selectividad ideal calculados a partir de los valores de permeabilidad se efectuaron las mediciones a 30, 60, 80 °C respectivamente a 1 atm (14.69 psi) de presión y el espesor de las membranas poliméricas fue de un promedio de 200 μm (0.0002 m).

Uno de los principales objetivos del trabajo es observar el efecto en la adición de los agregados nanoestructurados mesoporosos en las propiedades de permeación y selectividad de gases; en la tabla 20. se muestran los resultados de las mediciones de permeación y permeabilidad a 30°C y el respectivo valor del cociente de selectividad de cada tipo de muestra de membrana y su respectivo porcentaje en peso de cerámico mesoporoso de TiO₂. La permeabilidad de las membranas poliméricas se puede explicar usando El mecanismo de solución-difusión, que establece que la permeación de gas a través de una membrana polimérica densa es el resultado de la disolución y difusión. La solubilidad del gas es un factor termodinámico que depende de la sustancia química e interacciones físicas entre la molécula de gas y la matriz, mientras que la difusividad es un factor cinético que depende del volumen libre y la movilidad de la cadena en la matriz [27]. La permeabilidad del CO₂ es mayor que otros gases debido a su menor tamaño molecular, mayor temperatura crítica, mayor condensabilidad y mayor interacción polar en la estructura polimérica [193].

Los resultados de permeación de todas las muestras vírgenes y nanocompuestas a 30°C se muestran en la tabla 21. Ahí, pueden observarse los valores de permeación de las membranas vírgenes, donde a 30° C se observa un mejor comportamiento de la membrana B-N en comparación de la membrana P-N en donde se observa un comportamiento similar y sigue la siguiente tendencia de permeabilidad $P_{He} > P_{CO_2} > P_{O_2} > P_{CH_4} > P_{N_2}$ en donde la molécula de helio y el CO₂ son las moléculas mas ideales y las mas pequeñas, por otro lado la molécula de nitrógenoy metano son las moléculas mas grandes y menos ideales, esto es muy debido al diámetro cinético de las moléculas permeadas que se muestran en la tabla 22, así mismo la muestra B-N posee 6 átomos de fluor y la muestra P-N posee 5, ese átomo de fluor extra de la muestra B-N puede ser el causante de un aumento en la permeabilidad del CO₂ en comparación con la membrana P-N, aunado a que el grupo colgante voluminoso de la muestra B-N (grupo 3,5-bis-trifluorometil) posee una hibridación sp³ que es tridimensional y tetraédrica, esa estructura tetraédrica, este grupo obstaculiza el embalaje de las cadenas aumentando el volumen libre y por lo tanto, la difusión de gas aunado a que el fuerte momento cuadrupolo del CO₂ favorece las interacciones entre este gas y los restos polares fluorados así mismo la tensión superficial especialmente baja y la densidad de energía cohesiva de polímeros fluorados dan ventaja a aquellos que no tienen secciones fluoradas como lo menciona Vargas et al. Que comprueba que la presencia de átomos de flúor en el lado de la imida sustituida,



estos grupos aumentan la permeabilidad de las membranas de polinorborno y el hecho de que los coeficientes de permeabilidad de las membranas son tres o cuatro veces más grandes que los de la membrana no fluoradas [29] [194]. Además, el aumento en el grado de hibridación del átomo de carbono en el enlace C – F aparentemente causan una disminución de la solubilidad de los gases en las membranas fluoradas y además las membranas fluoradas presumiblemente tienen en la superficie un contenido de flúor mas significativo en comparación con el contenido teórico de flúor en el volumen de la membrana, esto nos indica que hay mas presencia de fluor en la superficie de la membrana debido a la baja energía superficial de los restos fluorados que proporcionan una fuerza motriz termodinámicamente propia para el autoensamblaje de estos restos en la superficie de la interfaz aire-polímero [194]. Debido a la incorporación de átomos de flúor la interacción del carbón electropositivo con el flúor se ve incrementada en gran manera debido a la electronegatividad del fluor y la electropositividad del carbono del CO₂ que, aunque el carbono tiene su octeto completo la interaccion se da por fuerzas de van der Waals en donde estas corresponden a las interacciones entre moléculas con enlaces covalentes apolares, debido a fenómenos de polarización temporal. Estas fuerzas se explican de la siguiente forma: como las moléculas no tienen carga eléctrica neta, en ciertos momentos, se puede producir una distribución en la que hay mayor densidad de electrones en una región que en otra, por lo que aparece un dipolo momentáneo [195]. Cuando dos de estas moléculas polarizadas y orientadas convenientemente se acercan lo suficiente entre ambas, puede ocurrir que las fuerzas eléctricas atractivas sean lo bastante intensas como para crear uniones intermoleculares. Estas fuerzas son muy débiles y se incrementan con el tamaño de las moléculas [22,195].

Se ha demostrado que cuanto más condensable es una especie o un gas, entonces mayor es su solubilidad, por ejemplo, las moléculas de nitrógeno son un poco más pequeñas que las de metano, y así la difusión favorece al nitrógeno, sin embargo, el metano es más condensable que el nitrógeno (77 K), y así la solubilidad favorece al metano [27].

Para las poliimididas, el metano es considerablemente más soluble que el nitrógeno, para los perfluoropolímeros, nitrógeno es casi tan soluble como el metano y las cadenas poliméricas son forzadas a acomodarse debido a las moléculas penetrantes; al mismo tiempo, las moléculas penetrantes pueden actuar como "lubricantes" de la matriz polimérica, facilitando así su movimiento en la cadena. Para concluir los resultados indican que la presencia de átomos de flúor, por ejemplo, en la estructura química de los polinorbornos, mejora la permeabilidad del gas a través de las membranas obtenidas a partir de ellos, gracias al aumento de las interacciones entre los gases y los grupos flúor polares, así como el volumen libre que facilita la difusión del gas a través de la membrana [27].

Así mismo, la interacción del gas se da mediante las moléculas de oxígeno presentes en el grupo imida y también por el átomo de nitrógeno presente ya que el CO₂ es fuertemente afin a la molécula



de nitrógeno y al los grupos carbonilo presentes en el grupo imida mas concretamente el oxígeno presente en este grupo al acercarse la molecula de CO₂ se genera in dipolo inducido del oxígeno del carbonilo con el carbono en el CO₂ que seria el elemento electro-positivo y así se genera la afinidad de estos grupos funcionales presentes en la membrana con el gas, de igual modo considerando el mecanismo de transporte de solución-difusión este ha confirmado que el salto de una molécula de gas permeado en membranas poliméricas está en diámetros de poro (separaciones de cadena de polímero) en el rango de 5 a 10 Å; Cuando una molécula de gas permeado se coloca dentro de una de las microcavidades entre las cadenas, se puede calcular su movimiento [31].

Los resultados de una simulación dinámica molecular del movimiento del dióxido de carbono en una poliimida fluorada se muestra en la Figura 158, Durante los primeros 100 ps, la molécula dióxido de carbono "rebota" en la cavidad donde se ha colocado y nunca se mueve más de 5 Å del diámetro de la microcavidad. Después de 100 ps, sin embargo, una posibilidad de movimiento térmico mueve un segmento de las cadenas poliméricas suficientemente para que la molécula de dióxido de carbono salte aproximadamente 10 Å a una cavidad adyacente donde permanece hasta que otro movimiento de las cadenas poliméricas le permita saltar a otra cavidad Así el transporte de gases también está gobernado por los saltos que da la molécula de gas (permeante) a través del volumen libre y el espacio entre cadenas que posee el polímero [31].

La descripción de la permeación en todas las membranas es la proposición, sólidamente basada en la termodinámica, que las fuerzas impulsoras de presión, temperatura, concentración y la fuerza electromotriz están interrelacionadas y que la fuerza motriz general produce el movimiento de un permeante.

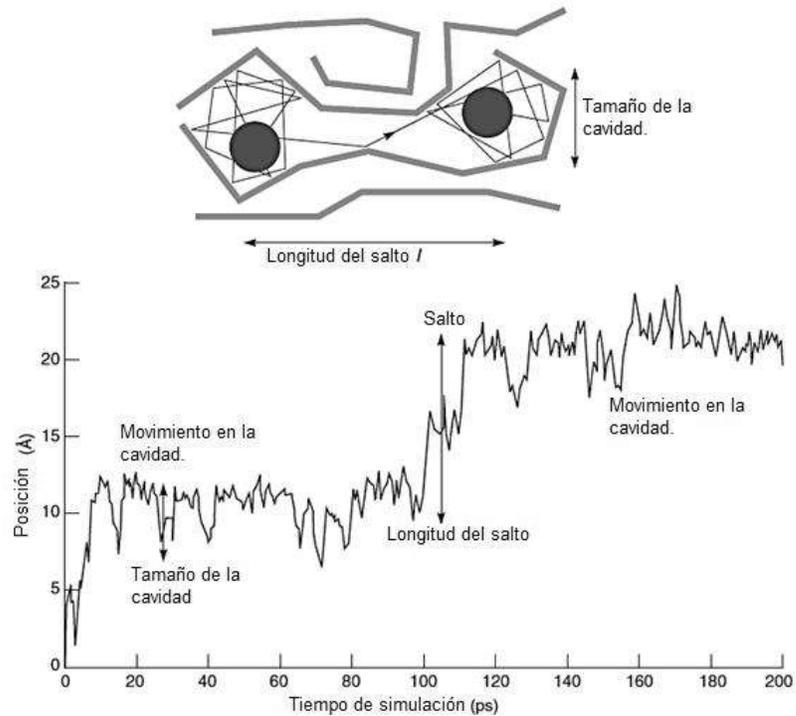


Figura 158. Movimiento de una molécula de CO₂ en una membrana polimérica densa[31].

Para el caso de las membranas nanocompuestas La adición de TiO₂ a la membrana en el podrían haber influenciado el embalaje de las cadenas poliméricas disminuyendo el volumen libre accesible y posiblemente en el caso de las membranas B-1% y P-0.5% se produjo la formación cavidades (nanocavidades) lo suficientemente grandes como para promover el flujo no selectivo (como transporte Knudsen o Poiseuille). De ahí los resultados obtenidos en la permeación de gases de estas membranas, aunado a que con Agregados nanoestructurados más grandes pueden conducir a nano-vacíos en la interfase partícula-polímero que favorecen un aumento no selectivo en la permeación causando disminución de selectividad [196]. De igual forma, la selectividad esta influenciada en la interacción con el grupo imida -RCONRCOR dentro de la poliimida a través de enlaces de hidrógeno e interacciones químicas que se crean potencialmente como PI-CO-O-Mx donde M es Si o Ti, PI es poliimida, y CO-O es el gas CO₂ [197]. En el caso de las membranas B-0.5, B-2%, P-1% Y P-2% la ruta del gas y la tortuosidad aumentaron, lo que llevó a una Disminución de la permeabilidad de la membrana y el efecto fue una longitud de camino más larga como material menos permeable para las moléculas de gases. En el caso de las membranas B-1% y P-0.5% hubo una región de interfase más grande entre la poliimida y el filler inorgánico creada por interacciones de grupo imida, en donde las interacciones son creadas por enlaces de hidrógeno. Así, la región interfacial entre la fase orgánica e inorgánica condujo a una mayor permeabilidad de



los gases. Por lo general, Las fases inorgánicas se comportan como rellenos impermeables, lo que aumenta la tortuosidad del gas penetrante y la longitud del recorrido que en el caso de las membranas nanocompuestas este efecto de barrera fue aún mayor ya que los agregados nanoestructurados con mesoporosidad tipo coral conduce a una disminución de la permeabilidad a los gases ya que estos poseen demasiada porosidad abierta se extiende aún más la longitud del recorrido ya que el gas permeante tiene que pasar numerosos obstáculos y tortuosidad y el tiempo del gas en la membrana se extiende [198].

La mayor permeabilidad del CO₂ en comparación con otros gases está relacionado con su bajo diámetro cinético y alta condensabilidad que facilitan la penetración de este gas en las membranas. La comparación anterior indica que las moléculas de gas más grandes tienen un camino más restringido que las más pequeños para difundir a través del espesor del polímero [43].

El metano a pesar de ser más condensable que los gases O₂ y N₂, debido a su diámetro cinético que es el más grande en comparación con los demás usados, este puede ser más afín a la membrana ya que puede generar puentes de hidrógeno con los oxígenos del grupo imida y generar un dipolo, también las interacciones con los -OH polares de la superficie de los agregados nanoestructurados También influyen en la interacción con los gases aunque estos OH ya están interactuando con las cadenas poliméricas de la membrana, entonces estos grupos -OH en la superficie de la titania hacen buena interacción con las cadenas de polímeros, la alta afinidad de CO₂ con el oxígeno del segmento principal del polímero y los grupos OH en la titania mejoran la solubilidad de este gas en las membranas. Los parámetros clave para el uso comercial e industrial de las membranas en el proceso de separación de gases son las máximas permeabilidades de un componente específico, la mezcla de gases y el factor de separación [199]. Los nanoespacios (nano-voids) son impulsado por las interacciones no covalentes hidrofílicas-hidrofóbicas, separación de microfases entre las nanopartículas y el polímero. La permeabilidad en las membranas puede ser afectadas por [200]:

- (a) Reducción en el volumen libre.
- (b) La reducción de la movilidad segmental de la cadena.
- (c) Creación de rutas tortuosas y difusión de gases de alto diámetro cinético a través de la membrana.

En el caso de los polímeros vítreos, la presencia de partículas esféricas, a veces, causa vacíos o nanovacíos entre cadenas de polímero y Así, la permeabilidad aumenta, estos nanovacíos pueden generarse por la aglomeración de partículas y si no hay buena interacción del polímero con la partícula, así como se observa en la figura 159, si las partículas están dispersas los vacíos están separados por segmentos de cadenas del polímero lo que genera en automático una interacción del gas con estas cadenas, si el gas llega a una nanocavidad y sale de ella habrá un mecanismo de



solución difusión en las cadenas adyacentes a la nanocavidad, por otro lado si hay una aglomeración o un conjunto de nanocavidades la molécula de gas entrará y pasará más fácilmente debido al efecto conjunto de estos nanovacíos ya que la molécula permeante saldrá de uno y entrara en automático en otro vacío y será menos tortuoso su camino [201].

En el caso de las películas nanocompuestas, las entidades impermeables serían las fases cristalinas del polímero y los nanofillers que en este caso si son entidades muy permeables, aunque actúan como obstáculos físicos que conducen a efectos de tortuosidad, que alargan las vías de difusión y, por lo tanto, aumentar el carácter de barrera de las películas compuestas, la incorporación de rellenos inertes que son compatibles con la matriz polimérica el volumen libre dentro de la matriz polimérica disminuye y de igual manera comprimen las cadenas poliméricas creando un camino tortuoso para las moléculas que penetran [200]. El grado de tortuosidad depende de la forma y orientación y cantidad de partículas [202]. Por otra parte, si el relleno es incompatible con la matriz polimérica, los vacíos tienden a ocurrir en la interfaz, que tiende a aumentar el volumen libre del sistema y, por lo tanto, aumenta la permeabilidad a través de él (figura 160) [203]. de igual forma en la figura 161 se muestran los tipos más comunes de defectos encontrados en las membranas poliméricas o en una membrana de matriz mixta que en particular, la formación nano-cavidad o nano-vacío es consecuencia de la, nula interacción partícula-polímero, cavitación, desunión del material A formando una interfaz con otro material B que están influenciados por la discontinuidad en fuerzas atractivas, lo que resulta en diferencias en la Movilidad molecular y organización y las propiedades físicas y termodinámicas de los polímeros en las interfaces y los métodos es muy diferente [204][205]. El efecto es particularmente pronunciado en nanocompuestos debido al enorme tamaño del área interfacial presente en dichos materiales. La cantidad de refuerzo juega un papel importante en la extensión del transporte a través del polímero y la permeación disminuye con el aumento de la carga de relleno [206]. Esto es debido a la restricción en la movilidad local y segmental del polímero por el refuerzo, como resultado de estas cadenas de polímeros se vuelven menos flexibles y esto conduce a un comportamiento de baja sorción [24].

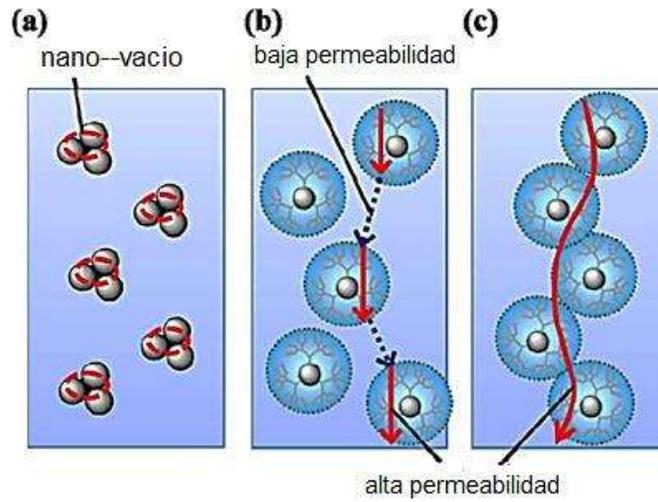


Figura 159. Membrana nanocompuesta con nano-vacios no selectivos por influencia de la aglomeración de nanopartículas y la baja interacción partícula-polímero [200].

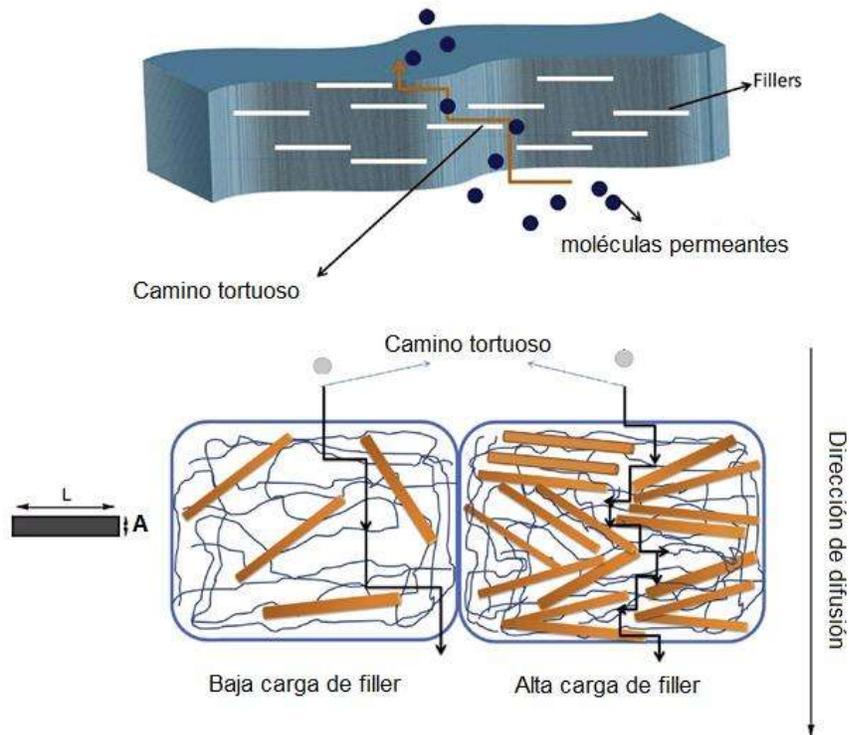


Figura 160. Representación esquemática del concepto de tortuosidad (τ) [207].

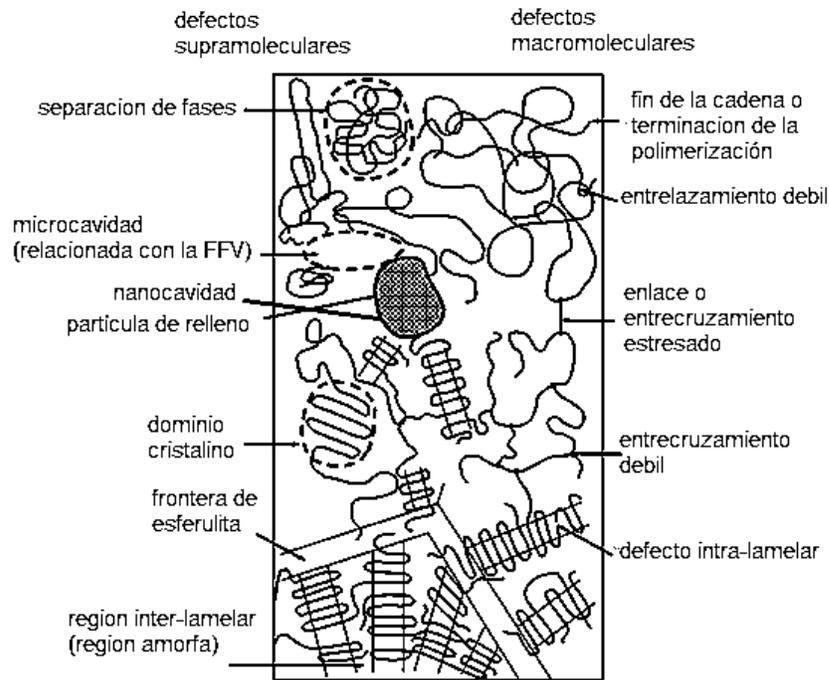


Figura 161. Estructura típica de tipos de irregularidades (defectos) en los polímeros; izquierda: defectos supramoleculares, derecha: defectos macromoleculares[204].

De igual forma como se representa en la figura 162, de acuerdo a la morfología del relleno o filler estos se van a tener un comportamiento diferente en la permeabilidad y permeación de gases la permeabilidad de la película compuesta se reduce a medida que la tortuosidad inducida por los rellenos aumenta y tiene en cuenta cualquier cambio de Propiedades fisicoquímicas de la matriz polimérica [208]. Esta tortuosidad depende de la geometría del relleno (en forma de varilla, esférica, laminar, etc.) y también en el contenido del relleno añadido al polímero y en donde las estructuras esféricas son más permeables que las laminares que se presentan en las arcillas que son las menos permeables debido al factor de forma y la longitud de estas ya que son entidades largas, por ende entre más complicadas y largas sean las entidades del refuerzo se van a incrementar las propiedades de barrera de la membrana, de igual forma al incrementar el contenido del filler se genera un camino mucho más tortuoso; aunado a que la orientación de estas juega un rol importante en las propiedades de barrera de la membrana [202].



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

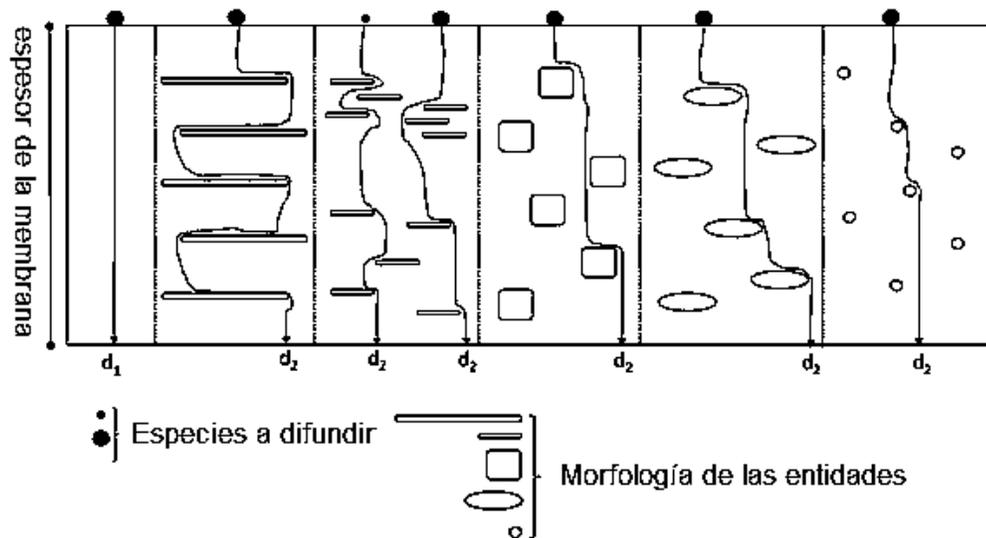


Figura 162. Influencia de la morfología de un refuerzo cristalino (impermeable) en la membrana y su orientación en el incremento de la tortuosidad (τ) del material [202].

Tabla 21. Coeficientes de permeación (GPU), Permeabilidad (barrer), a 30 °C y 1 atm para las membranas vírgenes y nanocompuestas (1 barrer = 3.348E⁻¹⁶ mol/m⁻²*S⁻¹*pa⁻¹).

Membrana a 30 °C.	Gas	Permeación (J) (10 ⁻⁸) mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹	Permeabilidad (P) (Barrer)	Selectividad $\alpha_b^a = P_a/P_b$		
				CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CH ₄ /N ₂
B-N	He	17.03	20.66	10.78	9.91	2.27
	N ₂	5.13	6.09			
	O ₂	11.62	13.85			
	CO ₂	55.26	65.71			
	CH ₄	5.55	6.63			



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

B-0.5%	He	12.1	14.45	4.20	6.74	1.51
	N ₂	4.9	5.85			
	O ₂	7.44	8.84			
	CO ₂	20.6	24.61			
	CH ₄	3.06	3.65			
B-1%	He	16.6	19.83	3.41	2.24	1.76
	N ₂	24.9	29.74			
	O ₂	43.9	52.44			
	CO ₂	85.3	101.55			
	CH ₄	37.87	45.22			
B-2%	He	49.34	58.9	2.99	2.2	2.71
	N ₂	2.52	3.01			
	O ₂	6.85	8.18			
	CO ₂	7.56	9.02			
	CH ₄	3.44	4.1			
P-N	He	44.4	53.04	8.75	11.97	4.14
	N ₂	2.21	2.64			
	O ₂	9.15	10.93			
	CO ₂	19.39	23.11			
	CH ₄	1.62	1.93			
P-0.5%	He	43.2	51.61	1.80	1.56	1.36
	N ₂	19.2	22.93			
	O ₂	26.2	31.3			



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

P-1%	CO ₂	34.6	41.33			
	CH ₄	22.1	26.4			
	He	32.5	38.82	5.67	1.87	3.27
	N ₂	2.17	2.59			
	O ₂	7.1	8.48			
	CO ₂	12.3	14.69			
P-2%	CH ₄	6.63	7.82			
	He	41.84	49.94			
	N ₂	1.89	2.25			
	O ₂	7.54	8.96			
	CO ₂	8.87	10.09			
	CH ₄	6.63	7.88			

Tabla 22. Diámetros cinéticos de las moléculas de gases estudiados.

Gas	Diámetro cinético (Å)
He	2.6
CO ₂	3.3
O ₂	3.4
N ₂	3.6
CH ₄	3.8

Se midieron las propiedades de transporte de gases de las membranas a 60°C (tabla 23) y a 80°C (tabla 24) para los gases N₂, CO₂ y CH₄ solamente, para observar el efecto de la temperatura sobre estas, y como se puede observar los resultados arrojan un incremento de los



valores de permeación y por ende de permeabilidad de las membranas debido al factor temperatura y esto debido a que con la temperatura o al aplicarle energía térmica los átomos en las cadenas poliméricas sufren una excitación o un incremento en la movilidad de los átomos orgánicos en la cadena tales como C, H, N, O y F, entonces debido a esta excitación térmica las cadenas sufren una rotación o acomodo lo que genera que su volumen libre y el espacio entre cadenas aumente aunque al tener presente un grupo fenilo como grupo colgante o segmento este dificulta la movilidad segmental de las cadenas aunque no se puede evitar y se da en un menor grado en comparación con cadenas lineales o alifáticas que fácilmente son excitables mediante energía térmica, entonces estas cadenas se vieron afectadas por la temperatura y al aumentar el volumen libre y la distancia entre cadenas las moléculas de gas permeantes difunden más fácil a través del volumen de la membrana facilitando el transporte de gases aunque se ve una disminución en la selectividad lo que nos dice a mayor permeabilidad menor selectividad lo que indica que son inversamente proporcionales una propiedad de otra aunado a que las cadenas sufren de degradación térmica y rupturas de los dobles enlaces lo que genera una disminución en el peso molecular del polímero y bajas propiedades mecánicas que son necesarias en la manipulación y medición en la membrana lo que genera rupturas y grietas en la membrana y que empobrece el transporte de gases, de igual forma las mediciones a 80°C presentan un comportamiento similar en donde hay un aumento de la permeación y permeabilidad pero una disminución latente en la selectividades ideales de los pares de gases (cocientes) CO₂/N₂, CO₂/CH₄, CH₄/N₂, de igual forma como en el caso de las mediciones a 30°C los valores de las membranas vírgenes es mayor que aquellas nanocompuestas debido a la ausencia de un camino tortuoso generado por la mesoporosidad de los agregados nanoestructurados aunque en las membranas B-1% y P-0.5% se presentan los valores más altos de permeabilidad y permeación debido a las nanocavidades o nano-vacíos generados entre partículas generados por el cumulo o suma de estas cavidades lo que facilita la difusión de moléculas de gas permeantes, entonces al elevar la temperatura de las mediciones se observa un aumento en la permeación de las membranas pero una disminución en la selectividad de los gases, por ende hay más permeación que selectividad al aumentar la temperatura, lo que es de cierta forma perjudicial ya que la separación selectiva disminuye.

En el caso de la selectividad para que una membrana pueda ser capaz de separar pares de gases eficientemente el valor de esta debe ser >1 y esto indica que hay una separación y la membrana es selectiva en mayor medida hacia una molécula de gas que la otra y por ende hay una separación; ya que si el valor de selectividad es ≤ 1 no hay separación de un gas con respecto de otro; en otras palabras pasan las 2 moléculas de gas a través de la membrana sin selectividad, lo cual es indicativo que no hay separación de una molécula con otra y la membrana no es selectiva para un gas en específico, así los valores marcados con (--) es indicativo que no hay



separación con respecto a ese cociente de selectividad ideal de un gas con respecto a otro [32,37].

Tabla 23. Coeficientes de permeación (GPU), Permeabilidad (barrer), a 60 °C y 1 atm para las membranas vírgenes y nanocompuestas.

Membrana a 60 °C	Gas	Permeación (J) (10 ⁻⁸) mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹	Permeabilidad (P) (Barrer)	Selectividad $\alpha_b^a = P_a/P_b$		
				CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CH ₄ /N ₂
B-N	N ₂	5.93	7.08	10.03	8.62	1.16
	CO ₂	59.79	71.08			
	CH ₄	6.9	8.24			
B-0.5%	N ₂	5.39	6.43	4.02	4.67	--
	CO ₂	21.68	25.86			
	CH ₄	4.63	5.53			
B-1%	N ₂	31.4	37.51	2.77	2.21	1.25
	CO ₂	87.46	103.94			
	CH ₄	39.29	46.89			
B-2%	N ₂	3.1	3.7	2.58	1.74	1.48
	CO ₂	8.02	9.55			
	CH ₄	4.59	5.48			
P-N	N ₂	2.99	3.57	8.24	8.84	--
	CO ₂	24.68	29.45			



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

P-0.5%	CH ₄	2.79	3.33			
	N ₂	19.84	23.65	1.77	1.44	1.22
	CO ₂	35.24	42.05			
P-1%	CH ₄	24.33	29.03			
	N ₂	2.32	2.77	6.01	1.95	3.08
	CO ₂	13.96	16.66			
P-2%	CH ₄	7.19	8.54			
	N ₂	2.76	3.29	3.77	1.24	3.03
	CO ₂	10.41	12.42			
	CH ₄	8.38	9.97			

Tabla 24. Coeficientes de permeación (GPU), Permeabilidad (barrer), de las membranas vírgenes y nanocompuestas, a 80 °C y 1 atm.

Membrana a 80 °C	Gas	Permeación (J) (10 ⁻⁸) mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹	Permeabilidad (P) (Barrer)	Selectividad $\alpha_b^a = P_a/P_b$		
				CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CH ₄ /N ₂
B-N	N ₂	8.41	10.03	8.09	4.65	1.73
	CO ₂	68.16	81.24			
	CH ₄	14.6	17.44			
	N ₂	7.5	8.96	3.74	3.72	--



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

B-0.5%	CO ₂	28.1	33.57			
	CH ₄	7.55	9.02			
	N ₂	34.5	41.21	2.65	2.1	1.26
B-1%	CO ₂	91.9	109.31			
	CH ₄	43.5	51.97			
	N ₂	8.5	10.15	1.24	1.38	--
B-2%	CO ₂	10.56	12.6			
	CH ₄	7.6	9.08			
	N ₂	3.29	3.93	9.93	4.15	2.39
P-N	CO ₂	32.73	39.06			
	CH ₄	7.87	9.4			
	N ₂	32.54	38.82	1.18	1.22	--
P-0.5%	CO ₂	38.35	45.81			
	CH ₄	31.2	37.27			
	N ₂	15.6	18.63	1.24	2.02	--
P-1%	CO ₂	19.49	23.23			
	CH ₄	9.62	11.46			
	N ₂	13.1	15.65	--	--	--
P-2%	CO ₂	12.99	15.47			
	CH ₄	12.91	15.41			



4.16. Evaluación del Transporte de gases de las membranas líquidas soportadas (SLM).

Se determinaron los valores de permeación y permeabilidad de las membranas líquidas soportadas (SLM) que en este caso se utilizaron dos diferentes tipos de DES (Deep eutectic solvents) una variante de los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTIL) en donde se midió el transporte de los gases N₂, CO₂ y CH₄, y así determinar los valores de permeación y permeabilidad; así como también los cocientes de selectividad ideal calculados a partir de los valores de permeabilidad. Los experimentos y las mediciones se efectuaron a 30, 60, 80 °C respectivamente a 1 atm (14.69 psi) de presión y el espesor de las membranas está en un promedio de 1 mm (0.001 m).

Uno de los principales objetivos del trabajo es observar el efecto en el uso de los DES (Deep eutectic solvents) en una membrana o soporte poroso cerámico y su influencia en las propiedades de permeación y selectividad de gases; en las tablas 25 y 26. se muestran los resultados de las mediciones de permeación y permeabilidad a 30°C utilizando el DES ChCl-Urea [1:2] y ChCl-D-glucosa [2:1] respectivamente, así como también el valor del cociente de selectividad de cada tipo de muestra de membrana.

Tabla 25. Resultados de las propiedades de transporte a 30°C de la muestra TiO₂ MMDES-1.

MEMBRANAS CON DES ChCl-Urea [1:2] a 30° C									
Muestra	Permeación (J)				Permeabilidad (P)			Selectividad	
	(10 ⁻⁸) mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹				(Barrer)			$\alpha_{b}^a = P_a/P_b$	
	N ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CH ₄ /N ₂
TiO ₂ -MMDES-1	1.575	9.109	2.272	47.06	272.1	67.86	5.78	4.01	1.44



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

Tabla 26. Resultados de las propiedades de transporte a 25°C de la muestra TiO₂ MMDES-2.

MEMBRANAS CON DES ChCl-D-glucosa [2:1] a 30° C									
Muestra	Permeación (J)				Permeabilidad (P)			Selectividad	
	(10 ⁻⁸) mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹				(Barrer)			$\alpha_b^a = P_a/P_b$	
	N ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CH ₄ /N ₂
TiO₂-MMDES-2	1.86	5.57	4.38	55.63	166.36	131.12	1.46	1.27	1.15

Como se observa en los resultados anteriores la selectividad de la membrana a 30°C del DES ChCl-Urea [1:2] con respecto al CO₂ es mayor que los otros gases utilizados y la permeabilidad sigue el siguiente orden $P_{CO_2} > P_{CH_4} > P_{N_2}$ así mismo la selectividad ideal o coeficiente de separación (α) sigue el siguiente orden $\alpha_{CO_2/N_2} > \alpha_{CO_2/CH_4} > \alpha_{CH_4/N_2}$ por ende la separación esta fundamentalmente posicionada hacia el CO₂ así mismo la afinidad del CO₂ por el DES es alta, así como también el valor de permeabilidad del CO₂ es mayor por 4 veces al del metano, la variante de usar estos recientes solventes es que los DES son mezclas eutécticas de una sal que en este caso es una sal orgánica clorada y un agente complejante (CA) con una cierta relación estequiométrica [209]. Similar a los IL convencionales, la mayoría de los DES están en estado líquido a temperatura ambiente o cerca de ella debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre HBDs y Cl⁻ que contribuyen a disminución de la temperatura de fusión, los agentes acomplejantes pueden ser Sales metálicas, óxidos metálicos y los donantes de enlaces de hidrógeno (HBD); que entre ellos se encuentran las , amidas, aminas, alcoholes y ácido o diácidos carboxílicos [210] [211]. Los DES basados en colina son aquellos basados en sales derivadas de la colina, Los componentes de los DES basados en colina son en su mayoría compuestos naturales, lo que significa que se pueden evitar impactos ambientales adicionales durante su desarrollo, así las sales de colina son un material económico, biodegradable y no tóxico. ya sea extraído de biomasa o sintetizado a partir de producto o subproducto de reservas fósiles, es decir, petróleo [31] [212]. Los HBD pueden incluir urea, glicerol, etilenglicol y aminoácidos, por nombrar algunos. Su bajo precio hace que los DES basados en colina sean aceptables para la industrialización [117,212]. Por ejemplo, los costos de ChCl (50-100% en peso) y HBD (es decir, glicerol) son solo en el rango de 0.09–0.55 US\$ · kg⁻¹ y 0.22–2.2 US\$ · kg⁻¹ respectivamente [117].



Las estructuras moleculares de los DES basados en colina son diferentes de los de IL convencionales. Los DES basados en colina consisten en una sal de colina y un CA o HBD eléctricamente neutro. El CA o HBD forma un complejo con el anión X⁻ en la colina, y el complejo resultante se considera el anión completo. Las interacciones inter e intramoleculares existen en los DES basados en colina se dan mediante el enlace de hidrógeno formado entre X⁻ y el HBD domina las propiedades de los DES basados en colina [61,62].

En comparación, solo existen cationes y aniones orgánicos asimétricos en IL convencionales sin ninguna molécula neutra. Los cationes posibles incluyen imidazolio, piridinio, amonio y fosfonio, y los posibles aniones incluyen haluros simples (p. ej., F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻) o aniones inorgánicos (BF₄⁻, PF₆⁻) [212]. Las interacciones entre iones constituyentes incluyen Fuerzas de Coulomb, enlaces de hidrógeno y fuerzas de dispersión [213]. Para IL convencionales: (1) Las fuerzas de Coulomb son las interacciones dominantes, (2) la red de enlaces de hidrógeno induce direccionalidad estructural y (3) interacciones locales y direccionales, es decir, enlaces de hidrógeno, significativamente todo esto influye en las estructuras moleculares y las propiedades de la molécula [214] [122]. Las estructuras moleculares de los DES basados en colina pueden ajustarse mediante variando el tipo de CA utilizado, la relación molar ChCl / CA y el contenido de agua, aunque esta en nuestro caso es indeseable ya que la existencia de impurezas reduce la T_d de la base de colina en el DES y comienza a descomponer parcialmente a 353 K e inferior a 475 K en presencia de agua (5,3–11,6% en peso). y también por la presencia de iones metálicos, Teniendo en cuenta esto, el rango de temperatura de estabilidad térmica Se puede decir que esta en el rango de 235–474 K [215] [216].

De acuerdo a los resultados preferenciales de permeación de CO₂ están influenciados por la solubilidad del CO₂ con el DES ya que que el enlace de hidrógeno intermolecular domina la interacción del DES con el CO₂, así como también el contenido de agua tiene influencias significativas en la solubilidad del CO₂ [217] [145]. La absorción de CO₂ en los DES basados en colina puede ser absorción física o la combinación de física y química pero en este caso, la solubilidad del CO₂ en los DES basados en colina-urea con absorción química son más altos que aquellos con solo absorción física (ChCl-D-glucosa [2:1]) [218] [219]. Además, para los DES con solo adsorción física, el tipo HBD influye en la solubilidad del CO₂ ya que en el caso del DES ChCl-Urea [1:2] el enlace de hidrogeno del cloro con los hidrógenos de la urea es mas fuerte ya que el oxígeno presente en la urea, así como del átomo de nitrógeno con su par de electrones libres, estas condiciones hacen que el CO₂ sea mas afin con este DES y su solubilidad sea alta también aunque la solubilidad del CO₂ disminuye con el aumento del contenido de agua en los DES basados en colina de acuerdo a los valores de las constantes de la ley de Henry ya que el ChCl es higroscópico, la mayoría de los productos basados en ChCl estos DES siempre contienen una pequeña cantidad de agua [220] [221]. El agua actúa como un antidisolvente que elimina el CO₂



de las soluciones afectando (disminuyendo) así la solubilidad del CO_2 ya que esta disminuye con un aumento en el contenido de agua. La adición de agua disminuye la fracción de enlaces H de los H de la urea con el cloro de la colina de cierta forma se espera que debido a que el cloruro de colina y la glucosa son higroscópicos adsorban mas agua y por ende el porcentaje en peso de agua será mayor en este DES lo que se ve reflejado en los valores de permeación que son menores en comparación con del DES ChCl-Urea ya que la urea no presenta una adsorción de agua alta-media en comparación con la glucosa; en donde el mecanismo de solvatación se ejemplifica en la figura 163 [222] [223][224].

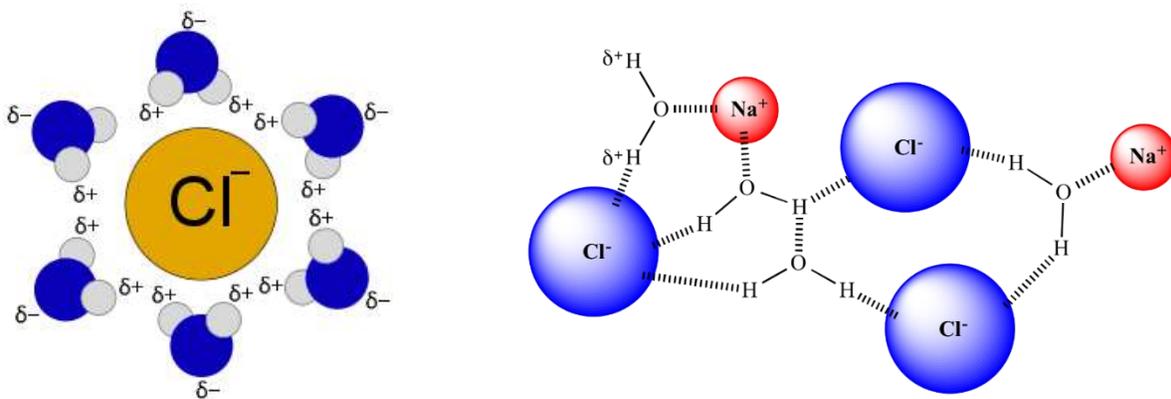


Figura 163. Mecanismo de solvatación de moléculas de agua con el anión cloro (presentes en el DES) y algunos cationes sodio como impurezas [222].

El orden de las solubilidades sigue el siguiente orden $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$ de igual forma la densidad es un factor importante, en donde la densidad del DES ChCl-Urea es de 1.185 g/cm^3 y el del DES ChCl-D-glucosa es de 1.268 g/cm^3 [225] [97] esto nos indica que las moléculas del DES ChCl-Urea están mas separadas y hay un mayor volumen libre por ende hay mayor espacio para que el gas sea permeado de la membrana en comparación del ChCl-D-glucosa en donde la densidad es mas alta y las moléculas están mas juntas unas de otras y el volumen libre del líquido disminuye lo que dificulta mas el transporte de gases y de igual forma pasa con la viscosidad en donde en el caso del DES ChCl-D-glucosa es mas alta debido a que los DES basados en colina consisten en iones de gran tamaño con un volumen vacío muy pequeño [226] [119]. La presencia de extensas redes de enlaces de hidrógeno entre aniones y HBD's resulta en baja movilidad de especies libres dentro de la base del DES, lo que aumenta la viscosidad en donde la molécula de glucosa es mas grande (7.72 Å) que el de la urea (4.01 Å) así también La mayoría de los iones cloruro están unidos con tres o cinco Átomos de hidrógeno (figura 164) [227] [228].

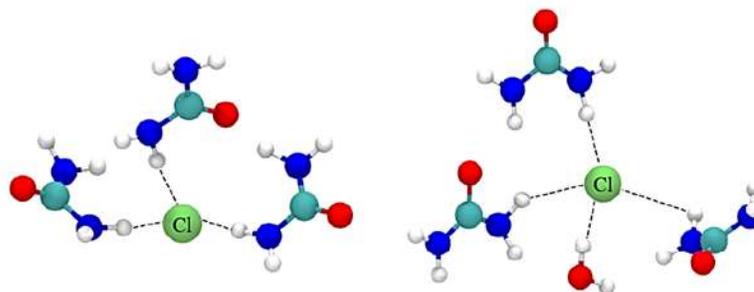


Figura 164. Interacción de los hidrógenos presentes en la urea con el anión cloro presente en la sal de colina [227].

La solubilidad del CO₂ en DES ChCl/urea depende de tres factores: (i) la Presión del CO₂ (la solubilidad del CO₂ aumentó con el aumento de presión; (ii) la temperatura (los valores de solubilidad disminuyen con un aumento de la temperatura sea cual sea la presión) y (iii) la relación molar ChCl / urea que también tiene un efecto significativo en la solubilidad ya que el DES ChCl: urea (1: 2) exhibe valores de solubilidad de CO₂ más altos que DES con una relación molar ChCl / urea de 1: 1.5 y 1: 2.5) [229] [120]. Aunado a que la densidad de carga de la urea en los grupos amino actúan fuertemente de una forma positiva incrementando la electropositividad y las fuerzas coulombicas actuando casi como una interacción ion-ion con el cloro de la colina en comparación con la interacción OH-Cl en el DES ChCl-D-glucosa en donde solo se establece el hidrógeno de los grupos O-H en la glucosa la fuerza positiva es menor que en este caso es mediante una interacción ion-dipolo [230] [231].

Altamash, Atilhan et al [216] realizaron simulaciones moleculares de las interacciones del CO₂ con el DES mostrando que las moléculas de CO₂ absorbidas se distribuyen alrededor de la molécula de colina evitando la región en la vecindad del grupo hidroxilo presente en esta molécula y regiones por encima y por debajo del átomo de nitrógeno. Por lo tanto, el CO₂ no está unido por hidrógeno a las moléculas sino esta distribuido alrededor del solvente, aunque las interacciones con grupos funcionales están siempre presentes y no se pueden descartar entonces la interacción se da mediante dipolos y enlaces de hidrógeno, pero el gas CO₂ se aloja en el volumen libre del líquido así como ocurre con las membranas poliméricas en donde el volumen libre es un parámetro importante en el transporte de gases.

Debido a su extremadamente baja presión de vapor, las IL tienen un gran potencial para superar la alta volatilidad en el proceso de separación de CO₂. Básicamente, la estabilidad de los SILM depende de la adhesión entre el DES y la matriz de membrana de soporte, que se determina por las fuerzas capilares [203] [232]. Sin embargo, estas fuerzas a menudo no son lo suficientemente fuertes como para garantizar la alta resistencia mecánica como se requiere para lograr la eficiencia de separación deseada bajo un aumento de las presiones transmembrana, así mismo la volatilidad



del solvente es muy importante ya que en este caso los DES presentan muchas ventajas en comparación con aminas o líquidos iónicos [233] [234].

Se evaluó el transporte de gases a 60 y 80 °C de las membranas con DES ChCl-Urea [1:2] y ChCl-D-glucosa [2:1] en las tablas 27 y 29 respectivamente. En donde observamos la influencia de la temperatura en los resultados en el transporte de gases en donde la permeabilidad aumenta en todos los gases pero con los coeficientes de selectividad de los pares de gases disminuidos debido a que el volumen libre aumentó y los gases difundieron más fácilmente por el líquido disminuyendo así la selectividad de la membrana, de igual forma sucedió con la membrana de ChCl-D-glucosa (TiO₂ MMDES-2) en donde la permeación y permeabilidad de la membrana aumentó pero se presentó una disminución en el cociente de la selectividad ideal, en donde las mediciones a 80 °C (tablas 28 y 30) se observa perfectamente la notable disminución en la selectividad del líquido hacia el gas CO₂ debido también a la disminución en la viscosidad del líquido y a la hidratación del líquido debido a la humedad del ambiente [235] y a la humedad presente en los tanques de oxígeno que aunque la concentración puede llegar a las partes por millón esta afecta ya que estamos hablando de moléculas y estas a elevada temperatura interactúan más fácilmente con las moléculas del DES, en donde en todas las pruebas de permeación el DES más efectivo y afín con el CO₂ para su separación es el DES ChCl-Urea [1:2] [236–238].

Delgado-Mellado y Rodríguez et al [144] realizaron estudios termogravimétricos de ambos DES y evaluar su estabilidad térmica, ellos concluyen que los DES utilizados en este trabajo son los más estables que se han sintetizado y estudiado, en donde en las curvas de TGA del DES ChCl-Urea [1:2] reportan que entre (403 - 490) K (130-217 °C) ocurre el primer paso de descomposición de la urea en ácido cianico, amelida y Carbamilurea, generando una pérdida de masa del 35%; entonces, el segundo paso de descomposición de la urea comienza a 488 K (215°C) en la cual el ácido cianúrico derivado de la Carbamilurea se descompone completamente de igual forma, La curva TGA del DES ChCl-D-glucosa [2:1] en donde la descomposición y pérdida en peso comienza a 473 K (200 °C) también muestra dos pendientes diferentes, correspondientes a los pasos de descomposición de la glucosa; el segundo paso de descomposición también coincide con la descomposición térmica del cloruro de colina, aunque al realizar pruebas de estabilidad el DES que tuvo mejores resultados sin degradarse isotérmicamente fue el DES ChCl-Urea ya que en las pruebas de estabilidad durante 20 horas no mostró cambios significativos ni notorios en la integridad molecular, por el contrario el DES ChCl-D-glucosa sí mostró una degradación isotérmica en la pérdida de peso en este DES y mostró una caída después de la primera hora de prueba de estabilidad; de acuerdo a estos estudios y a los resultados arrojados el DES ChCl-Urea [1:2] presenta muchas ventajas tanto en propiedades térmicas como de transporte de gases en comparación con el ChCl-D-glucosa [2:1].

Tabla 27. Resultados de las propiedades de transporte a 60°C de la muestra TiO₂ MMDES-1.



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

MEMBRANAS CON DES ChCl-Urea [1:2] a 60° C									
Muestra	Permeación (J)				Permeabilidad (P)			Selectividad	
	(10 ⁻⁸) mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹				(Barrer)			$\alpha_{b}^a = P_a/P_b$	
	N ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CH ₄ /N ₂
TiO ₂ -MMDES-1	1.929	9.983	2.504	57.63	298.19	74.81	5.17	3.99	1.29

Tabla 28. Resultados de las propiedades de transporte a 80°C de la muestra TiO₂ MMDES-1.

MEMBRANAS CON DES ChCl-Urea [1:2] a 80°C									
Muestra	Permeación (J)				Permeabilidad (P)			Selectividad	
	(10 ⁻⁸) mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹				(Barrer)			$\alpha_{b}^a = P_a/P_b$	
	N ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CH ₄ /N ₂
TiO ₂ -MMDES-1	2.385	11.09	2.849	71.24	331.24	85.12	4.65	3.89	1.19



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

Tabla 29. Resultados de las propiedades de transporte a 60°C de la muestra TiO₂ MMDES-2.

MEMBRANAS CON DES ChCl-D-glucosa [2:1] a 60° C									
Muestra	Permeación (J)				Permeabilidad (P)			Selectividad	
	(10 ⁻⁸) mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹				(Barrer)			$\alpha_b^a = P_a/P_b$	
	N ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CH ₄ /N ₂
TiO₂-MMDES-2	4.45	5.93	5.43	133.21	177.12	162.48	1.33	1.091	1.21

Tabla 30. Resultados de las propiedades de transporte a 80°C de la muestra TiO₂ MMDES-2.

MEMBRANAS CON DES ChCl-D-glucosa [2:1] a 80° C									
Muestra	Permeación (J)				Permeabilidad (P)			Selectividad	
	(10 ⁻⁸) mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹				(Barrer)			$\alpha_b^a = P_a/P_b$	
	N ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CH ₄ /N ₂
TiO₂-MMDES-2	5.82	9.96	6.28	174.13	297.68	187.87	1.7	1.58	1.078



4.17. Microscopía de fuerza atómica.

A continuación, se muestran micrografías de fuerza atómica de las membranas preparadas a partir de la síntesis de 2 polímeros fluorados, así como también las respectivas membranas nanocompuestas de cada serie de polímero virgen, en donde se estudia la rugosidad y el tipo de superficie presente en las muestras o como se le conoce científicamente “topografía” En el modo de imagen la superficie es barrida en el plano de la superficie (X-Y) por la punta.

Aunque las fuerzas máximas aplicadas durante la parte de contacto de la oscilación pueden ser mucho más altas que las usadas típicamente en el modo de contacto, el modo de golpeteo generalmente disminuye el daño causado a la superficie y la punta en comparación con la cantidad realizada en el modo de contacto.

A esta técnica de microscopía de fuerza atómica también se le conoce como microscopía de sonda de barrido (SPM) “Scanning probe microscopy” y es una rama de microscopía que forma imágenes de superficies usando una sonda física que escanea la muestra (cantiléver).

La resolución vertical del instrumento es de menos de 1 nm, y permite distinguir detalles tridimensionales en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones de veces en donde las zonas hidrofóbicas (zonas con mayor cantidad de flúor) aparecen como puntos altos, y las áreas hidrofílicas aparecen como puntos bajos en donde para datos de fase para las muestras, las zonas hidrofóbicas serían brillantes y las áreas hidrofílicas oscuras.

En las figuras 165, 166, 167 y 168 se observan las micrografías tomadas mediante AFM (SPM) de las muestras B-N, B-0.5%, B-1% y B-2% respectivamente, en las cuales puede observarse una disminución de la rugosidad y un incremento en la uniformidad de la muestra en donde las zonas más altas y más brillantes son zonas ricas en flúor, en las zonas de mayor altura se presentan racimos de cadenas poliméricas y que el espacio que hay entre cadenas aumenta por ende en las zonas de valles hay una mayor separación de cadenas poliméricas que hacen que la FFV posiblemente aumente y por ende disminuya la densidad en comparación de las zonas más uniformes y planas, estas zonas más uniformes indican una mayor capacidad de empaquetamiento de las cadenas lo que origina que estas estén más juntas o unidas a menor distancia unas de otras lo que conduce a una FFV menor y una mayor densidad ya que a un mayor empaquetamiento de las cadenas la densidad incrementa.

Como puede observarse en la figura 165, en la cual se muestra la micrografía de la muestra B-N en ella puede observarse una superficie muy irregular con los característicos valles y crestas que conforman la topografía del material, esta muestra corresponde al polímero virgen de esta serie de membranas preparadas y como puede comprobarse con las pruebas de densidad efectuadas con un



resultado de 1.411 g/cm³ corresponde a la densidad más pequeña en comparación con sus contrapartes nanocompuestas al 0.5%, 1% y 2%.

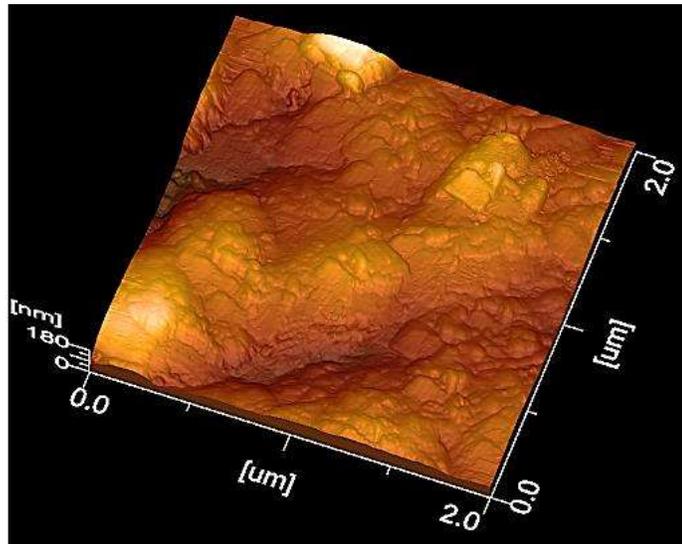


Figura 165. Micrografía en 3-D de AFM (SPM) de la muestra B-N.

En la figura 166 Podemos observar la micrografía de la muestra B-0.5% en donde se observa una superficie un poco más homogénea que la de su homóloga B-N podemos apreciar regiones más lisas y uniformes que hacen que la densidad de esta muestra haya aumentado a un valor de 1.442 g/cm³

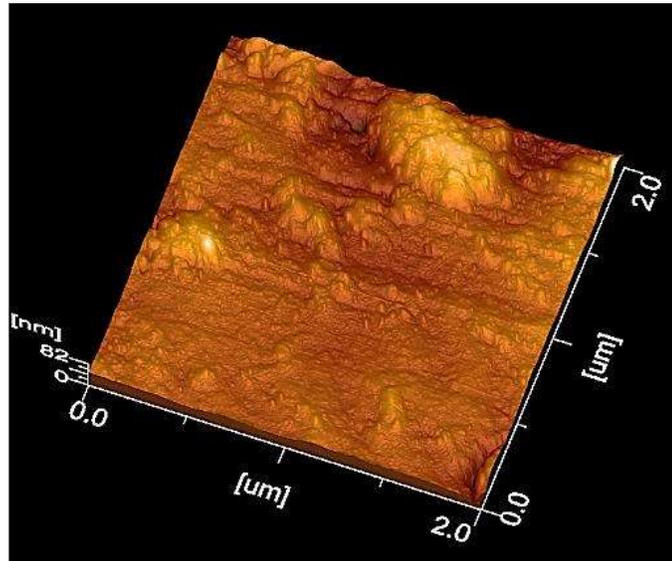


Figura 166. Micrografía en 3-D de AFM (SPM) de la muestra B-0.5%.

En la fig 167. Se muestra la micrografía de la muestra B-1% en donde se observa una superficie mucho más lisa con una rugosidad más controlada sin valles tan pronunciados y evidentes aunado a que la adición de agregados nanoestructurados pueden comprimir las cadenas poliméricas aumentando la densidad por efecto de una compresión en las cadenas y por un efecto de la adición de un material cristalino a la matriz amorfa.

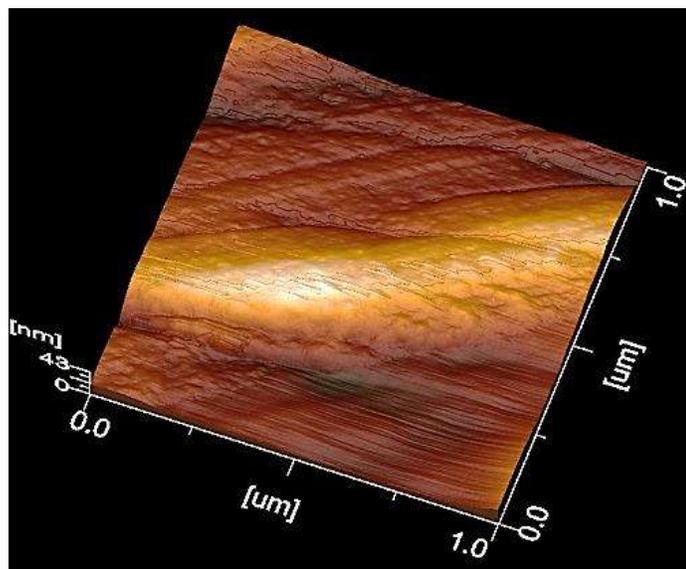


Figura 167. Micrografía en 3-D de AFM (SPM) de la muestra B-1%.



Finalmente, en la figura 168 se observa la micrografía de la muestra B-2% en donde se puede observar un agregado nanoestructurado embebido en la matriz polimérica por ende un aumento en la altura de esa sección debido a la mencionada presencia de este agregado en la membrana, se observa una superficie más uniforme y lisa con unos valles más uniformes y homogéneos en tamaño y altura lo cual se ve reflejada en la densidad de esta muestra que es de 1.493 g/cm³ que es la más alta reportada para esta serie de membranas poliméricas lo cual nos indica un mayor empaquetamiento de ellas por efecto de la adición de los agregados nanoestructurados cerámicos que compactan este conjunto de cadenas poliméricas.

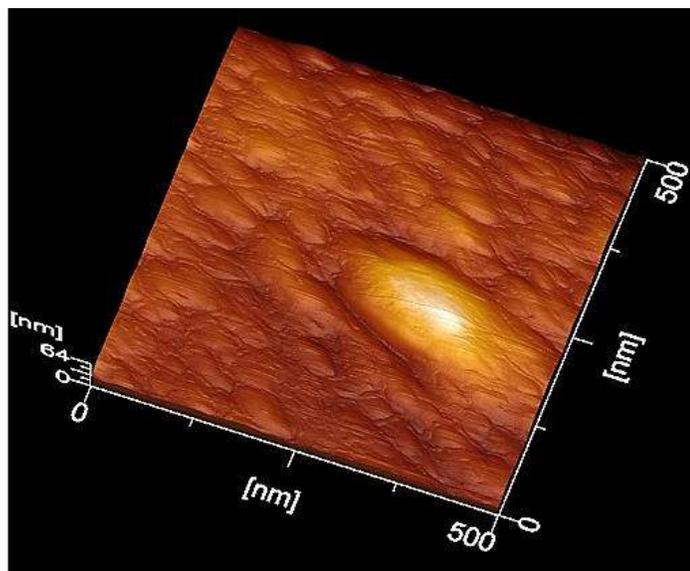


Figura 168. Micrografía en 3-D de AFM (SPM) de la muestra B-2%.

En las figuras 169-172, se muestran las micrografías de la serie de membranas del polímero pentafluorado, en donde similarmente a medida que incrementamos el contenido de agregados nanoestructurados la densidad aumenta y esto se ve reflejado en la rugosidad del material y un mayor empaquetamiento de las cadenas hasta un porcentaje de 2% en peso de agregados nanoestructurados; en la figura 169, se muestra la micrografía de la muestra P-N en donde observamos la topografía de crestas y valles que conforman la topografía de la membrana, se observan valles pronunciados de diferente altura que se ve reflejado en la tonalidad de estos, en donde a mayor altura mayor tonalidad blanca presentan, que a mayor contenido de agregados se observa una homogeneización de la superficie o topografía y un aumento en la densidad y en el ya mencionado empaquetamiento de las cadenas.



“Estudio de la obtención de TiO_2 nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO_2 ”

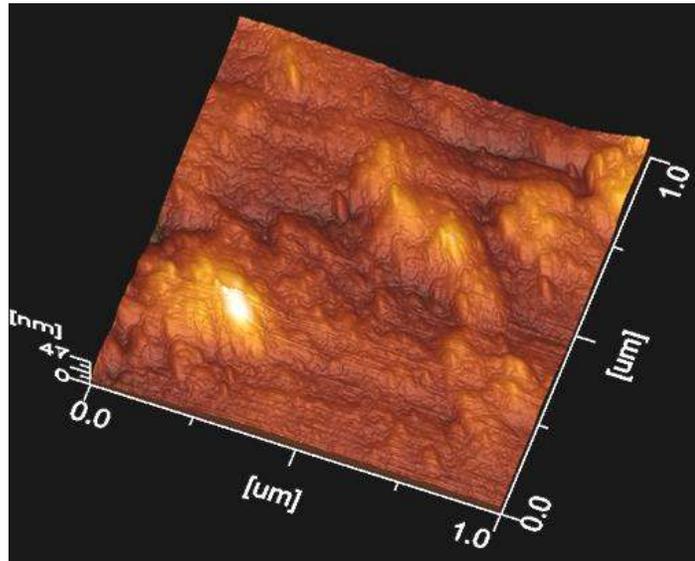


Figura 169. Micrografía en 3-D de AFM (SPM) de la muestra P-N.

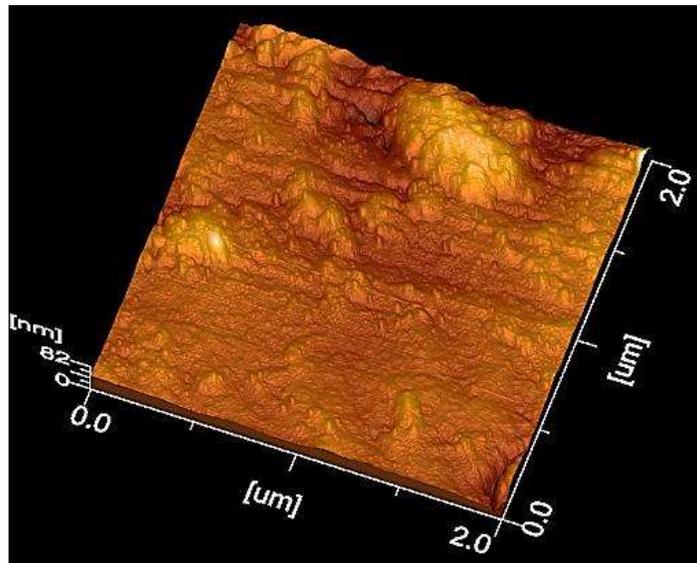


Figura 170. Micrografía en 3-D de AFM (SPM) de la muestra P-0.5%.

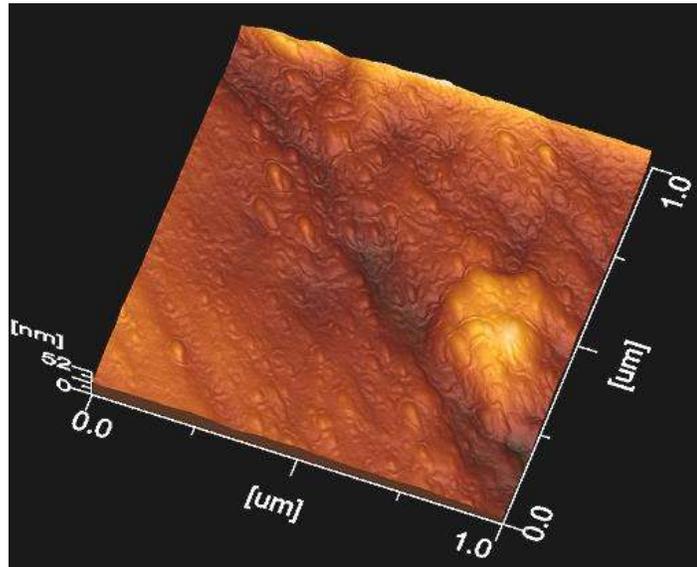


Figura 171. Micrografía en 3-D de AFM (SPM) de la muestra P-1%.

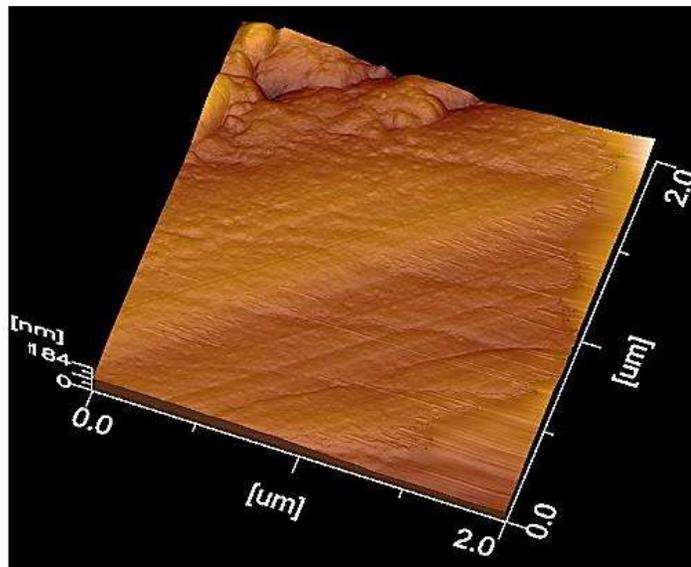


Figura 172. Micrografía en 3-D de AFM (SPM) de la muestra P-2%.

Las protuberancias por unidad de área generadas en las muestras vírgenes y las formadas por un menor porcentaje en peso de agregados nanoestructurados que podrían ser atribuidas a una movilidad de cadena lateral más restringida resultando del impedimento estérico de los grupos CF₃ en el caso de las muestras B-N, B-0.5, B-1 y B-2%, evitando así la relajación segmentaria de las



cadena del polímero y la agregación de grupos CF₃, así mismo en las muestras más rugosas podría atribuirse a una distorsión del empaquetamiento de las cadenas poliméricas como resultado de la simetría o interacción de grupos –CF₃ con el resto de las cadenas adyacentes [194].

Por el contrario, los polímeros con mayor porcentaje en peso de agregados nanoestructurados tienen una textura suave y una morfología superficial más uniforme que sugiere una mayor capacidad de embalaje del polímero en las cadenas, que a su vez se refleja en una mayor densidad y, por lo tanto, una FFV más baja aunado a que los agregados nanoestructurados afectan en la compresión de las cadenas compactándolas impactando así en la densidad de las membranas [239].

4.18. Análisis térmicos mediante análisis termogravimétrico (TGA).

Se realizaron mediciones de TGA de las membranas vírgenes y nanocompuestas de las muestras B-N (**1a**) y P-N (**2a**), en donde mediante este análisis (TGA) podemos determinar la temperatura de descomposición, T_d, de los materiales poliméricos obtenidos en donde primeramente en la figura 173, observamos el resultado de la muestra B-N correspondiente el polímero **1a** en donde su T_d es de 402.13 °C.

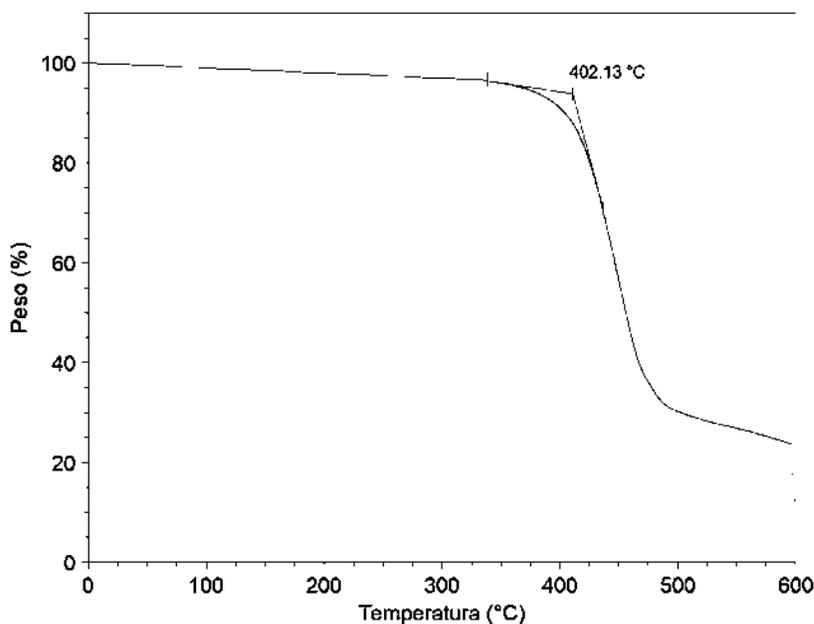


Figura 173. TGA de la muestra **1a** (B-N).

En la figura 174 se muestra la T_d del polímero **2a** en donde nos arroja un resultado de 427°C, lo cual comparado con el polímero **1a** este nos da una mayor temperatura de descomposición o degradación con respecto a la temperatura con una diferencia de +.25 °C lo cual la muestra del



polímero pentafluorada posee una mayor temperatura de degradación térmica aunque de igual forma al elevar la temperatura en los polímeros se produce una degradación térmica debido al rompimiento de enlaces entre las cadenas lo que da como resultado una disminución en las propiedades mecánicas y esto propicia una fragilidad en la membrana y un sustancial cambio de color debido a esta degradación por la ruptura de los dobles enlaces colocados en la cadena principal del anillo tensionado por la apertura de anillo del norborneno [240].

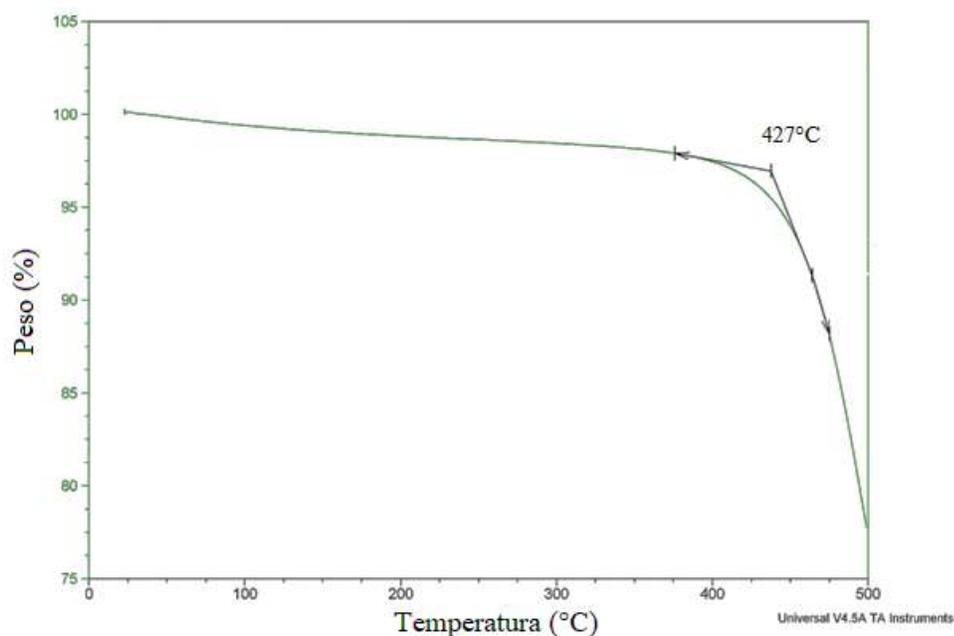


Figura 174. TGA de la muestra polimérica **2a** (P-N).

En las figuras 175 y 176 se muestran los TGA de las muestras poliméricas **1a** y **2a** respectivamente pero ahora en su forma nanocompuesta (membranas nanocompuestas) en donde en ambas muestras de membrana polimérica (polímeros 1a y 2a) se realizó el análisis solo a las membranas con mayor porcentaje en peso en TiO₂ que en este caso es de 2% wt, entonces en la figura 172 se muestra la T_d de la membrana B-2% (polímero 1a) en donde da un resultado de 438.61 °C lo cual nos muestra un aumento en la T_d debido a la adición de los agregados nanoestructurados de TiO₂ (2% wt) en donde el ΔT con respecto a la muestra sin agregados nanoestructurados fue de 36.48 °C lo cual es un buen aumento en las propiedades térmicas de la membrana nanocompuesta y su comportamiento a altas temperaturas.

En la figura 176 se muestra el TGA de la membrana P-2% en donde la T_d de esta membrana nanocompuesta es de 448.17°C y de igual forma el ΔT con respecto a la muestra sin agregados nanoestructurados de TiO₂ es de 21.17°C lo cual es buen aumento en las propiedades térmicas de esta membrana polimérica.



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

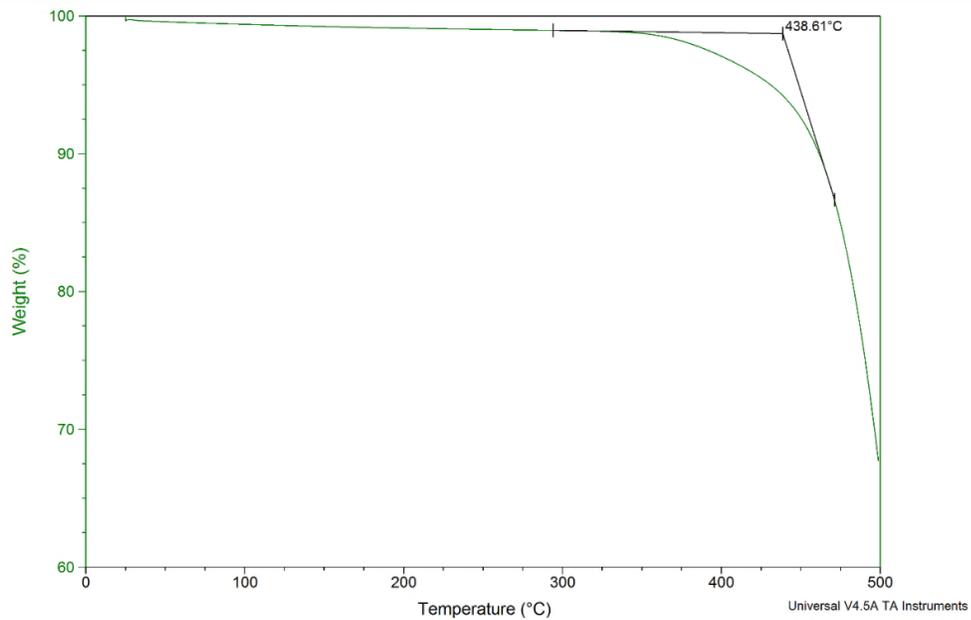


Figura 175. TGA de la muestra del polímero **1a** nanocompuesta al 2% wt (B-2%).

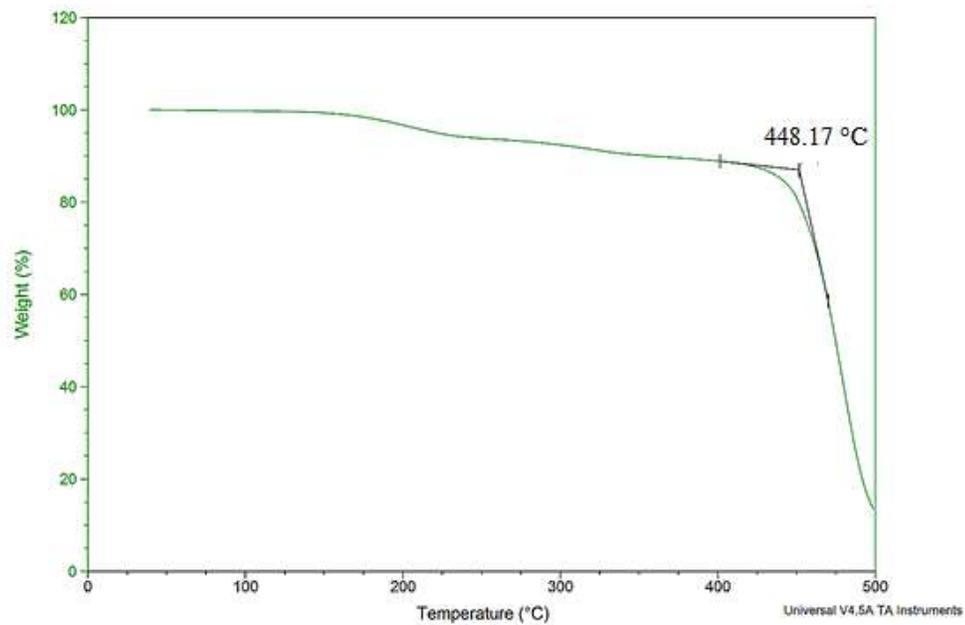


Figura 176. TGA de la muestra del polímero **2a** nanocompuesta al 2% wt (P-2%).



CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

El empleo de la síntesis crioquímica en la preparación de agregados nanoestructurados mesoporosos permitió un aumento en el área superficial específica aunado a que se empleó el método de templantes suaves utilizando el surfactante no iónico Tween 20 como agente templante, la utilización de un spray freeze dryer permitió un aumento en el área superficial para llegar a un valor de 150 m²/g ya que es necesaria una alta área superficial para una impregnación con aminas más efectiva.

En el caso de las membranas nanocompuestas B-1% y P-0.5% se obtuvieron los valores de permeación más altos en comparación con las demás membranas nanocompuestas y con las membranas vírgenes B-N y P-N, esto debido a que en ellas se generaron nano-cavidades debido a que hubo una mayor aglomeración de los agregados y estos agregados en conjunto incrementaron el tamaño y el número de diversas nano-cavidades lo que permitió que los gases permearan más y que los valores de permeabilidad y permeación se vieran incrementados en estos porcentajes por lo que el transporte se dio más por difusión a través de las nanocavidades de las interfaces partícula-polímero de los gases permeantes.

En las membranas nanocompuestas B-0.5, B-2%, P-1% y P-2%; se dispersaron de mejor manera los agregados nanoestructurados, lo que resulta en una mejor interacción partícula-polímero, aunque se disminuyen las nano-cavidades y el transporte de gases se ve influenciado por la tortuosidad (τ) de la membrana debido a los agregados nanoestructurados mesoporosos incrementando el camino tortuoso (τ) y mejorando las propiedades de barrera de las membranas y así una disminución en los valores de permeabilidad y permeación en comparación de las membranas vírgenes B-N y P-N en donde no existe un camino tortuoso al no estar presente la fase inorgánica de los agregados y la respectiva mesoporosidad de estos en donde el transporte de da por la fase continua o cadenas del polímero y por las microcavidades o espacios presentes entre las cadenas del polímero.

La adición de átomos de fluor a las membranas poliméricas producen constantes de ley de Henry más bajas (mayor solubilidad) para CO₂, lo que sugiere una notable mejora en la interacción entre el CO₂ y los átomos de flúor en el lado colgante de las cadenas asimismo el grupo voluminoso CF₃ amplía la FFV del polímero incrementando la distancia entre las cadenas para que más gas pueda ser más permeable en la membrana y con la ayuda de los átomos de fluor este sea selectivo hacia el CO₂ en la separación de gases

La adición de agua interrumpe la unión de H entre la urea y el anión al solvatar preferentemente el anión y reemplazando algunos de los enlaces H del cloruro de urea con urea y enlaces H del agua. Esta interrupción del enlace cloruro-urea conduce a un aumento significativo de la movilidad para



“Estudio de la obtención de TiO₂ nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO₂”

haciendo menos fluido el líquido y el CO₂ será menos soluble en él, aunque los sintetizados y probados en este estudio son estables y adecuados para su posterior implementación en procesos químicos cuando los procesos de captura de CO₂ antes y después de la combustión sean considerados.

La solubilidad del CO₂ en el DES es controlada principalmente por efectos entrópicos y se encuentra que la solubilidad disminuye con el aumento de la temperatura y aumenta con el aumento en la presión (1–500 bar). Así mismo, los efectos de la temperatura y la presión sobre la densidad de DES fueron atribuidos a la dependencia del enlace de hidrógeno en la temperatura y la disminución de la distancia molecular y libre y el volumen de la mezcla.

Los carbamatos pueden formarse solo con aminas primarias y secundarias, pero no aminas terciarias de igual forma la transferencia de masa y la difusividad es directamente proporcional a la temperatura así un incremento del área superficial mejoró la impregnación húmeda de la monoetanolamina en los mesoporos de los agregados nano-estructurados así como también el empleo de gas puro de CO₂ incrementa la eficiencia en la reacción de formación de carbamatos.

En los resultados obtenidos mediante TGA se muestra una mayor T_d en las membranas nanocompuestas B-2% Y P-2% y esto es debido a que los agregados nanoestructurados cerámicos de TiO₂ actúan como material inorgánico disperso en la matriz polimérica (membrana) y este posee una mayor estabilidad térmica por sí misma debido a su característica de ser un cristal iónico y un semiconductor aunado a que es un material con un punto de fusión de 1830°C y una dureza Mohs de 6, esta fase cristalina (hábito cristalino) retarda la rápida transmisión de calor en la membrana, limitando la descomposición continua de ambas matrices poliméricas, por ende se esperaría que la T_d aumente conforme aumente gradualmente el contenido de agregados nanoestructurados de TiO₂.



REFERENCIAS

- [1] Klein L C M A. *Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*, Spriger, **New-York**, 2012.
- [2] Daniel Vallero. *Fundamentals of Air Pollution*, 4 ed, , Elsevier Inc., **New-York**, 2008.
- [3] Yiu-wing, Zhong-zhen. *Polymer Nanocomposites*, woodhead publishing, **New-York**, 2008.
- [4] Rackley S A. *Carbon Capture and Storage*, Elsevier Inc., **New-York**, 2010.
- [5] Santiago A A, Tlenkopatchev M A, Aguilar-vega M. *The effect of fluorine atoms on gas transport properties of new polynorbornene dicarboximides*. **fluorine chemistry**. 2009.
- [6] Rolando M.A. Roque-Malherbe. *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*, CRC Press Taylor & Francis Group, **Florida USA**, 2007.
- [7] <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>. Available at <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>.
- [8] *Carbon Dioxide | Vital Signs – Climate Change: Vital Signs of the Planet*. Available at <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>.
- [9] Heydari-Gorji A, Belmabkhout Y, Sayari A. *Polyethylenimine-impregnated mesoporous silica: Effect of amine loading and surface alkyl chains on CO₂ adsorption*. **Langmuir**. 27(20), 12411–12416, 2011.
- [10] Mittal V. *Advances in POLYOLEFIN NANOCOMPOSITES*, CRC Press Taylor & Francis Group, **Boca raton, london**, 2011.
- [11] José Lemus Ruiz, Egberto Bedolla Becerril, Antonio Contreras Cuevas M S M. *Metal Matrix Composites*, 1°, © Springer Nature, **Morelia Michoacan Mexico**, 2018.
- [12] Materials T. *ASM Handbook, Volume 21 Composites*. **Technology**. 2, 3470, 2001.
- [13] Rothon R. *Fillers for Polymer Applications*, 1st ed., Springer International Publishing, **Guilden Sutton, Chester, UK**, 2017.
- [14] Boris Ildusovich Kharisov, Kharissova O V, Ortiz-Mendez U. *CRC Concise Encyclopedia of Nanotechnology*, 1°, , CRC Press Taylor & Francis Group, **Boca Raton, FL**, 2016.
- [15] Jyotishkumar Parameswaranpillai | Nishar Hameed. *NANOCOMPOSITE MATERIALS Synthesis, Properties and Applications*, CRC Press Taylor & Francis Group, **Boca Raton, FL**, 2017.
- [16] Ralf Riedel, Chen I-W. *Ceramics Science and Technology*., 1°, , Wiley-VCH Verlag &



Co, **Weinheim, Germany**, 2012.

- [17] Khataee A, Mansoori G A. *Nanostructured Titanium Dioxide Materials.*, 1^o, , World Scientific Publishing Co., **London UK.**, 2012.
- [18] Muller U, Wiley J. *Inorganic Structural Chemistry.*, 5^o, , Vol. 209, Wiley-VCH Verlag & Co., **West Sussex, UK.**, 2006.
- [19] Boch P, Nièpce J-C. *Ceramics Materials. Process, Properties and Applications.*, 1^o, , ISTE Ltd, **Newport Beach, CA**, 2007.
- [20] Gersten J I, Smith F W. *THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF MATERIALS.*, 3^o, , Wiley-VCH Verlag & Co, **ontario canada**, 2001.
- [21] Purkait M K, Singh R. *Membrane Technology in Separation Science*, 1st ed., Vol. 112, CRC Press Taylor & Francis Group, **Boca Raton, FL**, 2018.
- [22] Ismail A F, Khulbe K C, Matsuura T. *Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic*, 1st ed., Springer International Publishing, **Ottawa, ON , Canada**, 2015.
- [23] Oyama S, Stagg-Williams S. *Inorganic Polymeric and Composite Membranes*, Vol. 14, CRC Press Taylor & Francis Group, **TORONTO CA**, 2011.
- [24] Ebewele R. *Polymer Science and Technology.*, 1st ed., CRC Press Taylor & Francis Group, **Boca Raton, FL.**, 2005.
- [25] Visakh P M, Nazarenko O. *Nanostructured Polymer Membranes Vol. 1.*, 1st ed., Vol. 1, John Wiley & Sons, Inc, **Hoboken, New Jersey**, 2016.
- [26] Nazarenko V P M and O. *Nanostructured Polymer Membranes Vol. 2.*, 1st ed., Vol. 111, John Wiley & Sons, Inc, **Beverly, Massachusetts.**, 2017.
- [27] Paul D R, Yampol'skii Y P. *Polymeric Separation Membranes.*, 1st ed., CRC Press Taylor & Francis Group, **Boca Raton, FL**, 2007.
- [28] Vargas J, Martínez A, Santiago A A, Tlenkopatchev M A, Gaviño R, Aguilar-Vega M. *The effect of fluorine atoms on gas transport properties of new polynorbornene dicarboximides.* **Journal of Fluorine Chemistry.** 130(2), 162–168, 2009.
- [29] Vargas J, Santiago A A, Tlenkopatchev M A, López-González M, Riande E. *Gas transport in membranes based on polynorbornenes with fluorinated dicarboximide side moieties.* **Journal of Membrane Science.** 361(1–2), 78–88, 2010.
- [30] Maciel-cerda A. *Membranes Materials, Simulations, and Applications.*, 1st ed., Springer International Publishing, **Gewerbstrasse, Switzerland**, .
- [31] Freeman B, Yampolskii Y, Pinnau I. *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor*



- Separation*, 1st ed., John Wiley & Sons Ltd, **West Sussex, England**, 2006.
- [32] Pandey P, Chauhan R S. *Membranes for gas separation. Progress in Polymer Science (Oxford)*. 26(6), 853–893, 2001.
- [33] Kang Li. *Ceramic Membranes for Separation and Reaction.*, 1st ed., John Wiley & Sons Ltd, **West Sussex, England**, 2008.
- [34] Gitis Vitaly G R. *Ceramic Membranes New Opportunities and Practical Applications*, 1st ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, **Weinheim, Germany**, 2016.
- [35] Vladimir S. Kislik. *Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*, 1st ed., Vol. 112, Elsevier Inc., **Jerusalem Israel**, 2009.
- [36] Baker R W. *Membrane Technology and Applications*, 2^o, , Wiley-VCH Verlag & Co, **West Sussex, UK.**, 2012.
- [37] Marcel Mulder. *Basic Principles of Membrane Technology.*, 1st ed., Springer International Publishing, **Dordrecht, germany.**, 2013.
- [38] Suzana Pereira Nunes K-V P. *Membrane Technology; in the Chemical Industry.*, 2^o, , Wiley-VCH Verlag & Co., **Weinheim, Germany**, 2006.
- [39] Mohammad Jawaid M M K. *Polymer-Based Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*, 1st ed., Elsevier Ltd, **oxford, United Kingdom UK**, 2018.
- [40] Vargas J, Santiago A A, Cruz-morales J A, Tlenkopatchev M A, Lys T De, López-gonzález M. *Gas Transport Properties of Hydrogenated and Fluorinated Polynorbornene Dicarboximides. macromolecular chemistry and physics*. 2607–2615, 2013.
- [41] Sadeghi M, Mehdi Talakesh M, Ghalei B, Shafiei M. *Preparation, characterization and gas permeation properties of a polycaprolactone based polyurethane-silica nanocomposite membrane. Journal of Membrane Science*. 427, 21–29, 2013.
- [42] Das Chandan, Sujoy B. *Advanced Ceramic Membranes and Applications.*, 1st ed., Vol. 112, CRC Press Taylor & Francis Group, **Boca Raton, FL.**, 2017.
- [43] da Silva Biron D, dos Santos V, Zeni M. *Ceramic Membranes Applied in Separation Processes.*, 1st ed., Springer International Publishing, **Gewerbstrasse, Switzerland**, 2017.
- [44] Suk-Joong L.Kang. *Sintering Densification, Grain Growth, and Microstructure.*, 1^o, , Elsevier Butterworth-Heinemann., **Oxford, UK**, 2005.
- [45] Kordouli E, Dracopoulos V, Vaimakis T, Bourikas K, Lycourghiotis A, Kordulis C. *Comparative study of phase transition and textural changes upon calcination of two*



- commercial titania samples: A pure anatase and a mixed anatase-rutile. Journal of Solid State Chemistry.* 232, 42–49, 2015.
- [46] Buesser B, Gröhn A J, Pratsinis S E. *Sintering rate and mechanism of TiO₂ nanoparticles by molecular dynamics. Journal of Physical Chemistry C.* 115(22), 11030–11035, 2011.
- [47] Wang S Y, Teng M H. *Why a master sintering curve model can be applied to the sintering of nano-sized particles?. Journal of Alloys and Compounds.* 504(SUPPL. 1), S336–S339, 2010.
- [48] Liu C, Wang X, Jiang Y, Wang Y, Hao S. *Progress on grain growth dynamics in sintering of nano-powders. Rare Metals.* 25(6 SUPPL. 1), 471–475, 2006.
- [49] Groza J R. *Nanosintering. Nanostructured Materials.* 12(5), 987–992, 1999.
- [50] Sunde T O L, Einarsrud M A, Grande T. *Solid state sintering of nano-crystalline indium tin oxide. Journal of the European Ceramic Society.* 33(3), 565–574, 2013.
- [51] Fang Z Z, Wang H, Kumar V. *Coarsening, densification, and grain growth during sintering of nano-sized powders—A perspective. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* 62, 110–117, 2017.
- [52] KAROL GRELA. *OLEFIN METATHESIS; Theory and Practice.*, 1^o, , Vol. 1, John Wiley & Sons, Inc, **Hoboken, New Jersey**, 2014.
- [53] K. J. IVIN J C M. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization.*, 1^o, , Vol. 1, Academic Press, Inc., **San Diego, California**, 1997.
- [54] Dubois, Philippe O C, Raquez J-M. *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, 1^o, , Wiley-VCH Verlag & Co, **Weinheim, Germany**, 2009.
- [55] Imamoglu Y. *Metathesis Polymerization of Olefins and Polymerization of Alkynes*, 1^o, , Vol. 66, Springer-Science+Business Media, B.V., **Ankara, Turkey**, 1999.
- [56] Robert H. Grubbs A G W. *Handbook of Metathesis Volume 1: Catalyst Development and Mechanism.*, 2^o, , Vol. 1, Wiley-VCH Verlag & Co., **Pasadena, CA**, 2015.
- [57] Grubbs R H, O’Leary D J. *Handbook of Metathesis. Volume 2: Applications in Organic Synthesis*, 2^o, , Vol. 2, Wiley-VCH., **Pasadena, CA**, 2015.
- [58] Grubbs, Robert H. E K. *Handbook of Metathesis Volume 3: Polymer Synthesis.*, 2^o, , Wiley-VCH., **Pasadena, CA**, 2015.
- [59] Mishra. A K. *Sol-Gel Based Nanoceramic Materials: Preparation, Properties and Applications*, 1^o, , Springer International Publishing, **Cham, Switzerland**, 2017.
- [60] Guglielmi M, Kickelbick G, Martucc A. *Sol-Gel Nanocomposites (Advances in Sol-Gel*



- Derived Materials and Technologies*), 1^o, , Elsevier Inc., **New-York**, 2014.
- [61] Brosnan D A, Robinson G C. *Colloidal Ceramic Processing of Nano-, Micro-, and Macro-Particulate Systems*, 1^o, , Vol. 152, The American Ceramic Society, **Nashville, Tennessee**, 2004.
- [62] Lu K. *Nanoparticulate Materials: Synthesis, Characterization, and Processing*, 1^o, , John Wiley & Sons, Inc, **Hoboken, New Jersey**, 2013.
- [63] Robert Corriu N T A. *Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials.*, 2^o, , Vol. 121, Wiley-VCH., **West Sussex, UK.**, 2009.
- [64] Bagheri S, Mohd Hir Z A, Termeh Yousefi A, Bee Abdul Hamid S. *Progress on mesoporous titanium dioxide: Synthesis, modification and applications. Microporous and Mesoporous Materials.* 218, 206–222, 2015.
- [65] Ralf Riedel I-W C. *Ceramics Science and Technology Volume 1: Structures*, 1^o, , Wiley-VCH Verlag & Co, **Weinheim, Germany**, 2008.
- [66] F. Kamil, K.A. Hubiter, T.K. Abed A A A-A. *Synthesis of Aluminum and Titanium Oxides Nanoparticles via Sol-Gel Method: Optimization for the Minimum Size. Journal of Nanoscience and Technology.* 2(1), 37–39, 2016.
- [67] Zhang. H. *Ice Templating and Freeze-Drying for Porous Materials and Their Applications.*, 1^o, , Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, **Weinheim, Germany**, 2018.
- [68] Lee B I, Komarneni S. *Chemical Processing of Ceramics.*, 2^o, , CRC Press Taylor & Francis Group, **Boca Raton, FL.**, 2005.
- [69] Vicent M, Sánchez E, Molina T, Isabel M, Moreno R. *Comparison of freeze drying and spray drying to obtain porous nanostructured granules from nanosized suspensions. Journal of the European Ceramic Society.* 32(5), 1019–1028, 2012.
- [70] Ali M E, Lamprecht A. *Spray freeze drying as an alternative technique for lyophilization of polymeric and lipid-based nanoparticles. International Journal of Pharmaceutics.* 516(1–2), 170–177, 2017.
- [71] Chen G, Wang W. *Role of freeze drying in nanotechnology. Drying Technology.* 25(1), 29–35, 2007.
- [72] Choi M J, Briançon S, Andrieu J, Min S G, Fessi H. *Effect of freeze-drying process conditions on the stability of nanoparticles. Drying Technology.* 22(1–2), 335–346, 2004.
- [73] Abdelwahed W, Degobert G, Stainmesse S, Fessi H. *Freeze-drying of nanoparticles: Formulation, process and storage considerations. Advanced Drug Delivery Reviews.* 58(15), 1688–1713, 2006.



- [74] Moritz T, Nagy A. *Preparation of super soft granules from nanosized ceramic powders by spray freezing*. **Journal of Nanoparticle Research**. 4(5), 439–448, 2002.
- [75] Patil V V., Dandekar P P, Patravale V B, Thorat B N. *Freeze drying: Potential for powdered nanoparticulate product*. **Drying Technology**. 28(5), 624–635, 2010.
- [76] Schiffter H, Condliffe J, Vonhoff S. *Spray-freeze-drying of nanosuspensions: The manufacture of insulin particles for needle-free ballistic powder delivery*. **Journal of the Royal Society Interface**. 7(SUPPL. 4), 2010.
- [77] Wanning S, Süverkrüp R, Lamprecht A. *Pharmaceutical spray freeze drying*. **International Journal of Pharmaceutics**. 488(1–2), 136–153, 2015.
- [78] Wais U, Jackson A W, He T, Zhang H. *Nanof ormulation and encapsulation approaches for poorly water-soluble drug nanoparticles*. **Nanoscale**. 8(4), 1746–1769, 2016.
- [79] Carreon M A, Guliants V V. *Ordered Meso- and Macroporous Binary and Mixed Metal Oxides*. 27–43, 2005.
- [80] SCHWARTZ M. *NEW MATERIALS PROCESSES, AND METHODS TECHNOLOGY.*, 1°, , Taylor & Francis Group., **Boca Raton, FL.**, 2006.
- [81] Yue W, Zhou W. *Crystalline mesoporous metal oxide*. **Progress in Natural Science**. 18(11), 1329–1338, 2008.
- [82] Voort P Van Der, Leus K, Canck E De. *Introduction to Porous Materials*, 1°, , **West Sussex, UK.**, 2019.
- [83] Myers D. *SURFACTANT SCIENCE AND TECHNOLOGY.*, 3°, , John Wiley & Sons, Inc., **Hoboken, New Jersey**, 2006.
- [84] GEORGIOS M. KONTOGEORGIS S K. *Introduction to Applied Colloid and Surface Chemistry.*, 1°, , John Wiley & Sons Ltd, **West Sussex, UK.**, 2016.
- [85] Tadros T F. *Applied Surfactants.*, 1°, , WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., **Weinheim, Germany**, 2005.
- [86] Nagarajan. R. *Self-Assembly From Surfactants to Nanoparticles.*, 1°, , Wiley-VCH., **Hoboken, New Jersey**, 2019.
- [87] Kronberg B, Holmberg K, Lindman B. *Surface Chemistry of Surfactants and Polymers.*, 1°, , Wiley-VCH., **West Sussex, UK.**, 2014.
- [88] Dongyuan Zhao, Ying Wan W Z. *Ordered Mesoporous Materials*, 1°, , Wiley-VCH Verlag & Co., **Weinheim, Germany**, 2013.
- [89] Katti A, Venna S R, Carreon M A. *Self-assembly hydrothermal assisted synthesis of*



- mesoporous anatase in the presence of ethylene glycol. Catalysis Communications.* 10(15), 2036–2040, 2009.
- [90] J. Cejka H van B. *ZEOLITES AND ORDERED MESOPOROUS MATERIALS: PROGRESS AND PROSPECTS.*, 1°, , Elsevier B.V., **Oxford, UK**, 2005.
- [91] Chang-Sik Ha S S P. *Periodic Mesoporous Organosilicas Preparation, Properties and Applications.*, 1°, , Vol. 22, Springer Nature., **Gateway East**, 2019.
- [92] VELARDE; M G, SANTOS J S. *Mesofases de la materia; los cristales líquidos. El basilisco.* 7, 7, 2005.
- [93] Pal N, Bhaumik A. *Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic-inorganic hybrid and purely organic solids. Advances in Colloid and Interface Science.* 189–190, 21–41, 2013.
- [94] G .Q. Lu X . . . Z. *Nanoporous Materials Science and Engineering*, 1°, , Imperial College Press., **London UK.**, 2004.
- [95] MIKAEL KJELLIN I R J. *Surfactants from Renewable Resources*, 1°, , John Wiley & Sons, Inc., **West Sussex, UK.**, 2010.
- [96] Peter Pluschke H S. *Indoor Air Pollution*, 1°, , Vol. 73, Springer International, **Ottawa, ON , Canada**, 2018.
- [97] Styring P. *Carbon Dioxide Capture Agents and Processes. Carbon Dioxide Utilization.* 19–32, 2015.
- [98] Grégorio Crini E L. *Green Adsorbents for Pollutant Removal Innovative Materials.*, 1°, , Springer Nature Switzerland, **Besançon, France**, 2018.
- [99] Aresta M. *Carbon Dioxide Recovery and Utilization*, 1°, , Vol. 37, Springer-Science+Business Media, B.V., **Bart.Italy**, 2004.
- [100] Xiao-Feng Wu M B. *Chemical Transformations of Carbon Dioxide.*, 1°, , Vol. 376, Springer International Publishing, **Rostock, Germany**, 2018.
- [101] Kolasinski K W. *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*, 3°, , Wiley-VCH Verlag & Co., **West Sussex, England**, 2012.
- [102] Birdi K S. *Surface Chemistry Essentials.*, 1°, , Taylor & Francis Group., **Boca Raton, FL**, 2014.
- [103] Gabriele Centi, Perathoner S. *GREEN CARBON DIOXIDE ADVANCES IN CO2 UTILIZATION.*, 1°, , John Wiley & Sons, Inc., **Hoboken, New Jersey**, 2014.
- [104] Guo X, Ding L, Kanamori K, Nakanishi K, Yang H. *Functionalization of hierarchically*



- porous silica monoliths with polyethyleneimine (PEI) for CO₂ adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**. 245, 51–57, 2017.
- [105] Turgman-Cohen S, Giannelis E P, Escobedo F A. *Transport Properties of Amine/Carbon Dioxide Reactive Mixtures and Implications to Carbon Capture Technologies*. **ACS Applied Materials and Interfaces**. 7(32), 17603–17613, 2015.
- [106] Darunte L A, Walton K S, Sholl D S, Jones C W. *CO₂ capture via adsorption in amine-functionalized sorbents*. **Current Opinion in Chemical Engineering**. 12, 82–90, 2016.
- [107] Feron P H M. *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide (Woodhead Publishing Series in Energy)*, 1^o, , Vol. 1, Elsevier Ltd., **Cambridge, MA**, 2016.
- [108] Heydari-Gorji A, Belmabkhout Y, Sayari A. *Polyethylenimine-impregnated mesoporous silica: Effect of amine loading and surface alkyl chains on CO₂ adsorption*. **Langmuir**. 27(20), 12411–12416, 2011.
- [109] Bhanage B M, Arai M. *Transformation and Utilization of Carbon Dioxide*, 1^o, , Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **Mumbai, India**, 2014.
- [110] An-Hui Lu S D. *Porous Materials for Carbon Dioxide Capture*, 1^o, , Vol. 109, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **Dalian China**, 2014.
- [111] Aresta M, Dibenedetto A, Quaranta E. *Reaction Mechanisms in Carbon Dioxide Conversion*, 1^o, , Springer International, **Singapore, Singapore**, 2016.
- [112] Shi F, Morreale B. *Novel Materials for Carbon Dioxide Mitigation Technology*, 1^o, , Elsevier B.V., **Waltham, MA**, 2015.
- [113] Douglas R. MacFarlane, Mega Kar J P. *Fundamentals of Ionic Liquids From Chemistry to Applications*, 1^o, , Weinheim, Germany, **Melbourne Australia**, 2017.
- [114] De Los Ríos A P, Fernández F J H. *Ionic Liquids in Separation Technology*, 1^o, , Elsevier B.V., **murcia**, 2014.
- [115] Ozokwelu D, Zhang S, Okafor O C, Cheng W, Litombe N. *Novel Catalytic and Separation Processes Based on Ionic Liquids*, 1^o, , Elsevier B.V., **Washington, DC**, 2017.
- [116] OLGA KUZMINA J P H. *APPLICATION, PURIFICATION, AND RECOVERY OF IONIC LIQUIDS*, 1^o, , Elsevier B.V., **Cambridge, MA**, 2016.
- [117] Marcus Y. *Deep Eutectic Solvents*, 1st ed., Springer Nature Switzerland, **Gewerbstrasse, Switzerland**, 2019.
- [118] Caminiti R, Gontrani L. *The Structure of Ionic Liquids*, 1^o, , Springer International Publishing, **Rome Italy**, 2014.



- [119] Smith E L, Abbott A P, Ryder K S. *Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications*. **Chemical Reviews**. 114(21), 11060–11082, 2014.
- [120] Pena-Pereira F, de la Calle I. *Solvents/Eutectic Solvents*. **Molecular Sciences and Chemical Engineering**. 1–8, 2018.
- [121] Jairton Dupont, Toshiyuki Itoh P L. *Environmentally Friendly Syntheses Using Ionic Liquids*, 1^o, Taylor & Francis Group., **Boca Raton, FL.**, 2015.
- [122] Zhang S, Wang J. *Structures and Interactions of Ionic Liquids*, 1^o, Vol. 151, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **Berlin GE**, 2014.
- [123] Prouzet E, Cot F, Nabias G, Larbot A, Kooyman P, Pinnavaia T J. *Assembly of mesoporous silica molecular sieves based on nonionic ethoxylated sorbitan esters as structure directors*. **Chemistry of Materials**. 11(6), 1498–1503, 1999.
- [124] Byrne C, Fagan R, Hinder S, McCormack D E, Pillai S C. *New approach of modifying the anatase to rutile transition temperature in TiO₂ photocatalysts*. **RSC Advances**. 6(97), 95232–95238, 2016.
- [125] Hu Y, Tsai H L, Huang C L. *Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles*. **Journal of the European Ceramic Society**. 23(5), 691–696, 2003.
- [126] Hanaor D A H, Sorrell C C. *Review of the anatase to rutile phase transformation*. **Journal of Materials Science**. 46(4), 855–874, 2011.
- [127] Wetchakun N, Incessungvorn B, Wetchakun K, Phanichphant S. *Influence of calcination temperature on anatase to rutile phase transformation in TiO₂ nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method*. **Materials Letters**. 82, 195–198, 2012.
- [128] Asiah M N, Mamat M H, Khusaimi Z, Achoi M F, Abdullah S, Rusop M. *Thermal stability and phase transformation of TiO₂ nanowires at various temperatures*. **Microelectronic Engineering**. 108, 134–137, 2013.
- [129] Qiu F, Egerton T A, Cooper I L. *Monte Carlo simulation of nano-particle sintering*. **Powder Technology**. 182(1), 42–50, 2008.
- [130] Guo H, Baker A, Guo J, Randall C A. *Protocol for Ultralow-Temperature Ceramic Sintering: An Integration of Nanotechnology and the Cold Sintering Process*. **ACS Nano**. 10(11), 10606–10614, 2016.
- [131] German R. *Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles*, 1^o, Butterworth-Heinemann, **Oxford, UK**, 2014.
- [132] Cheng C W, Shih C F, Behera R K, Hsu W D. *Investigation of initial stages of nano-ceramic particle sintering using atomistic simulations*. **Surface and Coatings Technology**. 231, 316–322, 2013.



- [133] R.F. Egerton. *Physical Principles of Electron Microscopy*, 2^o, , Vol. 7, Springer International, **Switzerland**, 2016.
- [134] JOHN C. H. SPENCE. *HIGH-RESOLUTION ELECTRON MICROSCOPY.*, 3^o, , Vol. 53, Oxford University Press, **Oxford New York**, 2003.
- [135] Luo Z. *A Practical Guide to Transmission Electron Microscopy-Advanced Microscopy.*, 1^o, , Vol. II, Momentum Press, **New-York**, 2016.
- [136] Pennycook S J, Nellist P D. *Scanning Transmission Electron Microscopy.*, 1^o, , Springer Science+Business Media, **Dordrecht, germany.**, 2011.
- [137] Bell D C, Erdman N. *Low Voltage Electron Microscopy*, 1^o, , John Wiley & Sons Ltd., **West Sussex, United Kingdom**, 2013.
- [138] Praveen P, Viruthagiri G, Mugundan S, Shanmugam N. *Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles - Synthesized via sol-gel route. Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 117(September), 622–629, 2014.
- [139] Rajakumar G, Rahuman A A, Roopan S M, Khanna V G, Elango G, Kamaraj C et al. *Fungus-mediated biosynthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles and their activity against pathogenic bacteria. Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 91(April 2018), 23–29, 2012.
- [140] Momen M T, Piri F, Karimian R, Parvin S. *TiO₂ (Anatase) nanoparticles a novel catalyst for synthesis of vic-Diacetates as biologically active compounds. Journal of Applied Biotechnology Reports.* 5(1), 26–31, 2018.
- [141] Sui R, Rizkalla A S, Charpentier P A. *FTIR study on the formation of TiO₂ nanostructures in supercritical CO₂. Journal of Physical Chemistry B.* 110(33), 16212–16218, 2006.
- [142] Kumar M M, Badrinarayanan S, Sastry M. *Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: Correlation to presence of surface states. Thin Solid Films.* 358(1), 122–130, 2000.
- [143] León A, Reuquen P, Garín C, Segura R, Vargas P, Zapata P et al. *FTIR and raman characterization of TiO₂ nanoparticles coated with polyethylene glycol as carrier for 2-methoxyestradiol. Applied Sciences (Switzerland).* 7(1), 1–9, 2017.
- [144] Delgado-Mellado N, Larriba M, Navarro P, Rigual V, Ayuso M, García J et al. *Thermal stability of choline chloride deep eutectic solvents by TGA/FTIR-ATR analysis. Journal of Molecular Liquids.* 260(2017), 37–43, 2018.
- [145] Banjare M K, Behera K, Satnami M L, Pandey S, Ghosh K K. *Self-assembly of a short-chain ionic liquid within deep eutectic solvents. RSC Advances.* 8(15), 7969–7979, 2018.



- [146] Seeharaj P, Kongmun P, Paiplo P, Prakobmit S, Sriwong C, Kim-Lohsoontorn P et al. *Ultrasonically-assisted surface modified TiO₂/rGO/CeO₂ heterojunction photocatalysts for conversion of CO₂ to methanol and ethanol*. **Ultrasonics Sonochemistry**. 58(June), 2019.
- [147] El-Sheikh S M, Khedr T M, Zhang G, Vogiazzi V, Ismail A A, O’Shea K et al. *Tailored synthesis of anatase–brookite heterojunction photocatalysts for degradation of cylindrospermopsin under UV–Vis light*. **Chemical Engineering Journal**. 310, 428–436, 2017.
- [148] A. Mattsson L O sterlund. *Adsorption and Photoinduced Decomposition of Acetone and Acetic Acid on Anatase, Brookite, and Rutile TiO₂ Nanoparticles*. **J. Phys. Chem. C**, 114(33), 14121–14132, 2010.
- [149] El-Sheikh S M, Zhang G, El-Hosainy H M, Ismail A A, O’Shea K E, Falaras P et al. *High performance sulfur, nitrogen and carbon doped mesoporous anatase-brookite TiO₂ photocatalyst for the removal of microcystin-LR under visible light irradiation*. **Journal of Hazardous Materials**. 280, 723–733, 2014.
- [150] Yurdakal S, Garlisi C, Özcan L, Bellardita M, Palmisano G. *HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives*, 1°, , **Amsterdam, Netherlands**, 2019.
- [151] Verma R, Gangwar J, Srivastava A K. *Multiphase TiO₂ nanostructures: A review of efficient synthesis, growth mechanism, probing capabilities, and applications in bio-safety and health*. **RSC Advances**. 7(70), 44199–44224, 2017.
- [152] Li Z, Cong S, Xu Y. *Brookite vs anatase TiO₂ in the photocatalytic activity for organic degradation in water*. **ACS Catalysis**. 4(9), 3273–3280, 2014.
- [153] Leal J H, Cantu Y, Gonzalez D F, Parsons J G. *Brookite and anatase nanomaterial polymorphs of TiO₂ synthesized from TiCl₃*. **Inorganic Chemistry Communications**. 84, 28–32, 2017.
- [154] Preethi L K, Antony R P, Mathews T, Walczak L, Gopinath C S. *A Study on Doped Heterojunctions in TiO₂ Nanotubes: An Efficient Photocatalyst for Solar Water Splitting*. **Scientific Reports**. 7(1), 1–15, 2017.
- [155] Kumar C S S R. *UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, 1°, , Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **Berlin GE**, 2013.
- [156] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V., Olivier J P, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J et al. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. **Pure and Applied Chemistry**. 87(9–10), 1051–1069, 2015.
- [157] Ortiz-Landeros J, Contreras-García M E, Pfeiffer H. *Synthesis of macroporous ZrO₂–*



- Al_2O_3 mixed oxides with mesoporous walls, using polystyrene spheres as template. **Journal of Porous Materials**. 16(4), 473–479, 2009.
- [158] Sotomayor F J, Cychosz K A, Thommes M. *Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies*. **Acc. Mater. Surf. Res.** 3(2), 34–50, 2018.
- [159] Lin X, Li J, Ma S, Liu G, Yang K, Tong M et al. *Toxicity of TiO_2 nanoparticles to Escherichia coli: Effects of particle size, crystal phase and water chemistry*. **PLoS ONE**. 9(10), 1–8, 2014.
- [160] Suttiponparnit K, Jiang J, Sahu M, Suvachittanont S, Charinpanitkul T, Biswas P. *Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties*. **Nanoscale Research Letters**. 6(1), 1–8, 2011.
- [161] Liao D L, Wu G S, Liao B Q. *Zeta potential of shape-controlled TiO_2 nanoparticles with surfactants*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 348(1–3), 270–275, 2009.
- [162] Loosli F, Le Coustumer P, Stoll S. *Impact of alginate concentration on the stability of agglomerates made of TiO_2 engineered nanoparticles: Water hardness and pH effects*. **Journal of Nanoparticle Research**. 17(1), 2015.
- [163] Berg J M, Romoser A, Banerjee N, Zebda R, Sayes C M. *The relationship between pH and zeta potential of ~ 30 nm metal oxide nanoparticle suspensions relevant to in vitro toxicological evaluations*. **Nanotoxicology**. 3(4), 276–283, 2009.
- [164] Zeta-Meter I. *Everything you want to know about Coagulation & Flocculation*, Staunton, Virginia, 1993.
- [165] Loosli F, Le Coustumer P, Stoll S. *Effect of natural organic matter on the disagglomeration of manufactured TiO_2 nanoparticles*. **Environmental Science: Nano**. 1(2), 154–160, 2014.
- [166] ASTM International. *Standard Test Methods for Specific Gravity of Soil Solids by Water Pycnometer*. Annual Boo, 7, 2015.
- [167] Hertz A, Drobek M, Ruiz J C, Charton F, Sarrade S, Guizard C et al. *A detailed insight into the preparation of nanocrystalline TiO_2 powders in supercritical carbon dioxide*. **Journal of Materials Science**. 52(21), 12635–12652, 2017.
- [168] Singh N, Mazumder R, Gupta P, Kumar D. *Polymer-assisted co-precipitation route for the synthesis of Al_2O_3 -13% TiO_2 nanocomposite*. **Bulletin of Materials Science**. 40(3), 527–535, 2017.
- [169] Gianangelo Bracco B H. *Surface Science Techniques*, 1°, , Vol. 53, Springer International



Publishing, **Genoa, Italy**, 2013.

- [170] Liu C, Iyemperumal S K, Deskins N A, Li G. *Photocatalytic CO₂ reduction by highly dispersed Cu sites on TiO₂*. **Journal of Photonics for Energy**. 7(1), 012004, 2016.
- [171] Chowdhury S, Parshetti G K, Balasubramanian R. *Post-combustion CO₂ capture using mesoporous TiO₂/graphene oxide nanocomposites*. **Chemical Engineering Journal**. 263, 374–384, 2015.
- [172] Klyukin K, Alexandrov V. *CO₂ Adsorption and Reactivity on Rutile TiO₂(110) in Water: An Ab Initio Molecular Dynamics Study*. **Journal of Physical Chemistry C**. 121(19), 10476–10483, 2017.
- [173] Parameswari A, Soujanya Y, Sastry G N. *Functionalized Rutile TiO₂ (110) as a Sorbent to Capture CO₂ through Noncovalent Interactions: A Computational Investigation*. **Journal of Physical Chemistry C**. 123(6), 3491–3504, 2019.
- [174] García H, Navalón S. *Metal-Organic Frameworks Applications in Separations and Catalysis*, 1^o, , Wiley-VCH Verlag & Co, **valencia españa**, 2018.
- [175] Vladislav A. Sadykov. *Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy*, 1^o, , Vol. 1, Elsevier B.V., **Amsterdam, Netherlands**, 2019.
- [176] Wu J, Ren J, Pan W, Lu P, Qi Y. *Photo-Catalytic Control Technologies of Flue Gas Pollutants*, 1^o, , Elsevier, **Shanghai, China**, 2019.
- [177] Shanguan W, Zou G, Jiang Z. *Simultaneous Catalytic Removal of Diesel Soot and NO_x*, 1^o, , Springer International, **Shanghai, China**, 2019.
- [178] Pedro Lozano. *Sustainable Catalysis in Ionic Liquids*, 1|, , Vol. 1, CRC Press Taylor & Francis Group, **Murcia spain**, 2019.
- [179] Uehara Y, Karami D, Mahinpey N. *CO₂ adsorption using amino acid ionic liquid-impregnated mesoporous silica sorbents with different textural properties*. **Microporous and Mesoporous Materials**. 278, 378–386, 2019.
- [180] Bollini P, Didas S A, Jones C W. *Amine-oxide hybrid materials for acid gas separations*. **Journal of Materials Chemistry**. 21(39), 15100–15120, 2011.
- [181] Chakravartula Srivatsa S, Bhattacharya S. *Amine-based CO₂ capture sorbents: A potential CO₂ hydrogenation catalyst*. **Journal of CO₂ Utilization**. 26(May), 397–407, 2018.
- [182] Yue M B, Chun Y, Cao Y, Dong X, Zhu J H. *CO₂ capture by as-prepared SBA-15 with an occluded organic template*. **Advanced Functional Materials**. 16(13), 1717–1722, 2006.
- [183] Xu X, Song C, Andresen J M, Miller B G, Scaroni A W. *Novel polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO₂ capture*.



- Energy and Fuels.** 16(6), 1463–1469, 2002.
- [184] Lv B, Guo B, Zhou Z, Jing G. *Mechanisms of CO₂ Capture into Monoethanolamine Solution with Different CO₂ Loading during the Absorption/Desorption Processes.* **Environmental Science and Technology.** 49(17), 10728–10735, 2015.
- [185] Plaza M G, Pevida C, Arias B, Feroso J, Arenillas A, Rubiera F et al. *Application of thermogravimetric analysis to the evaluation of aminated solid sorbents for CO₂ capture.* **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.** 92(2), 601–606, 2008.
- [186] Zhang G, Zhao P, Hao L, Xu Y. *Amine-modified SBA-15(P): A promising adsorbent for CO₂ capture.* **Journal of CO₂ Utilization.** 24(October 2017), 22–33, 2018.
- [187] Zhao X, Cui Q, Wang B, Yan X, Singh S, Zhang F et al. *Recent progress of amine modified sorbents for capturing CO₂ from flue gas.* **Chinese Journal of Chemical Engineering.** 2292–2302, 2018.
- [188] Yue M B, Sun L B, Cao Y, Wang Y, Wang Z J, Zhu J H. *Efficient CO₂ capturer derived from As-synthesized MCM-41 modified with amine.* **Chemistry - A European Journal.** 14(11), 3442–3451, 2008.
- [189] Quang D V, Rayer A V., El Hadri N, Abu-Zahra M R M. *Preparation of Polyethylenimine Impregnated Mesoporous Precipitated Silica for CO₂ Capture.* **Proceedings of the 4th International Gas Processing Symposium.** (July 2013), 21–37, 2015.
- [190] Saha A. *Structure-function, recyclability and calorimetry studies of CO₂ adsorption on some amine modified Type I & Type II sorbents.* **International Journal of Greenhouse Gas Control.** 78(February), 198–209, 2018.
- [191] Xia Wang, Qingjie Guo, Jun Zhao L C. *Mixed amine-modified MCM-41 sorbents for CO₂ capture.* **International Journal of Greenhouse Gas Control.** 40, 167–187, 2015.
- [192] Sun N, Tang Z, Wei W, Snape C E, Sun Y. *Solid adsorbents for low-temperature CO₂ capture with low-energy penalties leading to more effective integrated solutions for power generation and industrial processes.* **Frontiers in Energy Research.** 3(MAR), 2015.
- [193] Tadashi Uragami. *Science and Technology of Separation Membranes.*, 1st ed., Vol. 112, John Wiley & Sons Ltd, **West Sussex, UK.**, 2017.
- [194] Cruz-morales J A, Vargas J, Santiago A A, Lys D, Lo M. *Synthesis and gas transport properties of new polynorbornene dicarboximides bearing trifluoromethyl isomer moieties.* **High performance polymers.** 28(10), 1246–1262, 2016.
- [195] Ahmad J, Hågg M B. *Polyvinyl acetate/titanium dioxide nanocomposite membranes for gas separation.* **Journal of Membrane Science.** 445, 200–210, 2013.
- [196] Ahmadizadegan H, Tahriri M, Tahriri M, Padam M, Ranjbar M. *Polyimide-TiO₂*



- nanocomposites and their corresponding membranes: Synthesis, characterization, and gas separation applications. Solid State Sciences.* 89(December 2018), 25–36, 2019.
- [197] Ameri E, Sadeghi M, Zarei N, Pournaghshband A. *Enhancement of the gas separation properties of polyurethane membranes by alumina nanoparticles. Journal of Membrane Science.* 479, 11–19, 2015.
- [198] Balta S, Sotto A, Luis P, Benea L, Van der Bruggen B, Kim J. *A new outlook on membrane enhancement with nanoparticles: The alternative of ZnO. Journal of Membrane Science.* 389, 155–161, 2012.
- [199] Dlamini D S, Mamba B B, Li J. *The role of nanoparticles in the performance of nano-enabled composite membranes – A critical scientific perspective. Science of the Total Environment.* 656, 723–731, 2019.
- [200] Hasebe S, Aoyama S, Tanaka M, Kawakami H. *CO₂ separation of polymer membranes containing silica nanoparticles with gas permeable nano-space. Journal of Membrane Science.* 536(April), 148–155, 2017.
- [201] Vinoba M, Bhagiyalakshmi M, Alqaheem Y, Alomair A A, Pérez A, Rana M S. *Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO₂ separation: A review. Separation and Purification Technology.* 188, 431–450, 2017.
- [202] Nade`ge Follain S M. *Gas Transport Through Polymer/Clay Nanocomposites*, Elsevier Inc., Rouen, France, 2018, pp. 42.
- [203] Alkhouzaam A, Khraisheh M, Atilhan M, Al-Muhtaseb S A, Qi L, Rooney D. *High-pressure CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separation using dense polysulfone-supported ionic liquid membranes. Journal of Natural Gas Science and Engineering.* 36(October), 472–485, 2016.
- [204] Michler G H, Von Schmeling H H K B. *The physics and micro-mechanics of nano-voids and nano-particles in polymer combinations. Polymer.* 54(13), 3131–3144, 2013.
- [205] Huang F, Cornelius C J. *Polyimide-SiO₂-TiO₂ nanocomposite structural study probing free volume, physical properties, and gas transport. Journal of Membrane Science.* 542(July), 110–122, 2017.
- [206] Kim S J, Chi W S, Jeon H, Kim J H, Patel R. *Spontaneously self-assembled dual-layer mixed matrix membranes containing mass-produced mesoporous TiO₂ for CO₂ capture. Journal of Membrane Science.* 508, 62–72, 2016.
- [207] Abraham J, Thomas J, Hafusa A, George S C, Thomas S. *Liquid Transport Through Polymer Nanocomposites*, Elsevier Inc., 2017.
- [208] Molki B, Aframehr W M, Bagheri R, Salimi J. *Mixed matrix membranes of polyurethane*



- with nickel oxide nanoparticles for CO₂ gas separation. **Journal of Membrane Science**. 549(August 2017), 588–601, 2018.
- [209] N.Borhani T, Wang M. *Role of solvents in CO₂ capture processes: The review of selection and design methods*. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 114(February), 109299, 2019.
- [210] Sánchez Fuentes C E, Guzmán-Lucero D, Torres-Rodríguez M, Likhanova N V., Bolaños J N, Olivares-Xometl O et al. *CO₂/N₂ separation using alumina supported membranes based on new functionalized ionic liquids*. **Separation and Purification Technology**. 182, 59–68, 2017.
- [211] Vanda H, Dai Y, Wilson E G, Verpoorte R, Choi Y H. *Green solvents from ionic liquids and deep eutectic solvents to natural deep eutectic solvents*. **Comptes Rendus Chimie**. 21(6), 628–638, 2018.
- [212] Longo L S, Craveiro M V. *Deep eutectic solvents as unconventional media for multicomponent reactions*. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. 29(10), 1999–2025, 2018.
- [213] Su W C, Wong D S H, Li M H. *Effect of water on solubility of carbon dioxide in (aminomethanamide + 2-hydroxy-N,N,N-trimethylethanaminium chloride)*. **Journal of Chemical and Engineering Data**. 54(6), 1951–1955, 2009.
- [214] Isaifan R J, Amhamed A. *Review on Carbon Dioxide Absorption by Choline Chloride/Urea Deep Eutectic Solvents*. **Advances in Chemistry**. 2018, 1–6, 2018.
- [215] Ali E, Hadj-Kali M K, Mulyono S, Alnashef I, Fakeeha A, Mjalli F et al. *Solubility of CO₂ in deep eutectic solvents: Experiments and modelling using the Peng-Robinson equation of state*. **Chemical Engineering Research and Design**. 92(10), 1898–1906, 2014.
- [216] Altamash T, Nasser M S, Elhamarnah Y, Magzoub M, Ullah R, Anaya B et al. *Gas Solubility and Rheological Behavior of Natural Deep Eutectic Solvents (NADES) via Combined Experimental and Molecular Simulation Techniques*. **ChemistrySelect**. 2(24), 7278–7295, 2017.
- [217] De Los Ríos A P, Fernández F J H. *Ionic Liquids in Separation Technology*, 1^o, Elsevier Inc., **Amsterdam, Netherlands**, 2014.
- [218] Bockute K, Prosyčėvas I, Lazauskas A, Laukaitis G. *Preparation and characterisation of mixed matrix Al₂O₃- and TiO₂-based ceramic membranes prepared using polymeric synthesis route*. **Ceramics International**. 41(7), 8981–8987, 2015.
- [219] Ren H, Lian S, Wang X, Zhang Y, Duan E. *Exploiting the hydrophilic role of natural deep eutectic solvents for greening CO₂ capture*. **Journal of Cleaner Production**. 193, 802–810, 2018.



- [220] Zhang Q, De Oliveira Vigier K, Royer S, Jérôme F. *Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications*. **Chemical Society Reviews**. 41(21), 7108–7146, 2012.
- [221] Zhang Y, Ji X, Lu X. *Choline-based deep eutectic solvents for CO₂ separation: Review and thermodynamic analysis*. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 97(August), 436–455, 2018.
- [222] Close J J, Farmer K, Moganty S S, Baltus R E. *CO₂/N₂ separations using nanoporous alumina-supported ionic liquid membranes: Effect of the support on separation performance*. **Journal of Membrane Science**. 390–391, 201–210, 2012.
- [223] Trivedi T J, Lee J H, Lee H J, Jeong Y K, Choi J W. *Deep eutectic solvents as attractive media for CO₂ capture*. **Green Chemistry**. 18(9), 2834–2842, 2016.
- [224] Zhao W, He G, Zhang L, Ju J, Dou H, Nie F et al. *Effect of water in ionic liquid on the separation performance of supported ionic liquid membrane for CO₂/N₂*. **Journal of Membrane Science**. 350(1–2), 279–285, 2010.
- [225] Craveiro R, Aroso I, Flammia V, Carvalho T, Viciosa M T, Dionísio M et al. *Properties and thermal behavior of natural deep eutectic solvents*. **Journal of Molecular Liquids**. 215, 534–540, 2016.
- [226] García G, Aparicio S, Ullah R, Atilhan M. *Deep eutectic solvents: Physicochemical properties and gas separation applications*. **Energy and Fuels**. 29(4), 2616–2644, 2015.
- [227] Fetisov E O, Harwood D B, Kuo I F W, Warrag S E E, Kroon M C, Peters C J et al. *First-Principles Molecular Dynamics Study of a Deep Eutectic Solvent: Choline Chloride/Urea and Its Mixture with Water*. **Journal of Physical Chemistry B**. 122(3), 1245–1254, 2018.
- [228] Shahbaz K, Mjalli F S, Hashim M A, AlNashef I M. *Prediction of the surface tension of deep eutectic solvents*. **Fluid Phase Equilibria**. 319, 48–54, 2012.
- [229] Hammond O S, Bowron D T, Edler K J. *Liquid structure of the choline chloride-urea deep eutectic solvent (reline) from neutron diffraction and atomistic modelling*. **Green Chemistry**. 18(9), 2736–2744, 2016.
- [230] Hayyan A, Mjalli F S, Alnashef I M, Al-Wahaibi Y M, Al-Wahaibi T, Hashim M A. *Glucose-based deep eutectic solvents: Physical properties*. **Journal of Molecular Liquids**. 178, 137–141, 2013.
- [231] Nematollahi M H, Carvalho P J. *Green solvents for CO₂ capture*. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**. 18, 25–30, 2019.
- [232] Kamgar A, Mohsenpour S, Esmailzadeh F. *Solubility prediction of CO₂, CH₄, H₂, CO and N₂ in Choline Chloride/Urea as a eutectic solvent using NRTL and COSMO-RS models*. **Journal of Molecular Liquids**. 247, 70–74, 2017.



“Estudio de la obtención de TiO_2 nanoestructurado mesoporoso y su aplicación en la preparación de membranas soportadas en líquido (SLM) utilizando solventes eutécticos profundos, como relleno en membranas poliméricas y en la preparación de sorbentes; para separación y captura de CO_2 ”

- [233] Jiang B, Dou H, Zhang L, Wang B, Sun Y, Yang H et al. *Novel supported liquid membranes based on deep eutectic solvents for olefin-paraffin separation via facilitated transport*. **Journal of Membrane Science**. 536(April), 123–132, 2017.
- [234] Marsh K N, Boxall J A, Lichtenthaler R. *Room temperature ionic liquids and their mixtures - A review*. **Fluid Phase Equilibria**. 219(1), 93–98, 2004.
- [235] Meng X, Ballerat-Busserolles K, Husson P, Andanson J M. *Impact of water on the melting temperature of urea + choline chloride deep eutectic solvent*. **New Journal of Chemistry**. 40(5), 4492–4499, 2016.
- [236] Leron R B, Caparanga A, Li M H. *Carbon dioxide solubility in a deep eutectic solvent based on choline chloride and urea at $T = 303.15\text{--}343.15\text{K}$ and moderate pressures*. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. 44(6), 879–885, 2013.
- [237] Li G, Deng D, Chen Y, Shan H, Ai N. *Solubilities and thermodynamic properties of CO_2 in choline-chloride based deep eutectic solvents*. **Journal of Chemical Thermodynamics**. 75, 58–62, 2014.
- [238] Liu Z, Liu C, Li L, Qin W, Xu A. *CO_2 separation by supported ionic liquid membranes and prediction of separation performance*. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. 53, 79–84, 2016.
- [239] Cruz-Morales J A, Vargas J, Santiago A A, Vásquez-García S R, Tlenkopatchev M A, De Lys T et al. *Synthesis and gas transport properties of new polynorbornene dicarboximides bearing trifluoromethyl isomer moieties*. **High Performance Polymers**. 28(10), 1246–1262, 2016.
- [240] GROENEWOUD W M. *CHARACTERISATION OF POLYMERS BY THERMAL ANALYSIS*, 1°, , Elsevier Science B.V, **Amsterdam, Netherlands**, 2001.