



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
DOCTORADO EN CIENCIAS EN MATERIALES



TESIS

CAPTURA DE CO₂ MEDIANTE LÍQUIDOS IÓNICOS FUNCIONALIZADOS CON AMINOÁCIDOS

Que para obtener el Grado de
Doctora en Ciencias en Materiales

Presenta
M. C. Gabriela Barbosa Moreno
D08071205

Director de Tesis
Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas

Co-director de Tesis
Dr. Rafael Martínez Palou

Cd. Madero, Tamaulipas.

Junio 2021



Cd. Madero, Tam. **09 de junio de 2021**

OFICIO No. : U.045/21
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

M.C. GABRIELA BARBOSA MORENO
No. DE CONTROL D08071205
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Doctora en Ciencias en Materiales, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"CAPTURA DE CO₂ MEDIANTE LÍQUIDOS IÓNICOS FUNCIONALIZADOS CON AMINOÁCIDOS"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
SECRETARIO:	DRA. ANA MARÍA MENDOZA MARTÍNEZ
PRIMER VOCAL:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SEGUNDO VOCAL:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
TERCER VOCAL:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
SUPLENTE:	DR. RAFAEL MARTÍNEZ PALOU
DIRECTORA DE TESIS:	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
CO-DIRECTOR:	DR. RAFAEL MARTÍNEZ PALOU

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica
"Por mi patria y por mi bien"

MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG 'mdcoa'



Agradecimientos

Gracias Dios por la vida tan maravillosa que me has dado, por todas las bendiciones que has derramado en mí y por permitirme llegar a este momento, por las lecciones que me has brindado y la capacidad de aprender algo bueno de cada una de ellas y hacerte siempre participe del final de cada una, por estar siempre tras de mí en cada una de mis batallas, por ser la parte más importante de mi vida, por la familia que me diste y la que me permitiste formar, por el solo hecho de estar viva y por tu amor. Por todo, nunca me cansaré de agradecerte Señor.

Gracias papás por su amor y comprensión, por enseñarme a creer y tener fé, por nunca desampararme, por estar a mi lado en todo momento incluso cuando más los necesito, por su motivación constante y por todo el apoyo que me han brindado durante toda mi vida, por las virtudes que me han enseñado y su guía constante en la mejora de todos mis defectos, por enseñarme que cada cosa vivida es una experiencia que me hace crecer como persona y recordarme que Dios siempre estará presente, no tengo palabras para agradecerles todo lo que han hecho por mí, desde el hecho de haberme dado la vida hasta el momento en el que me encuentro ahora, todo ello me hace ser quien soy y serán una parte fundamental de lo que con la ayuda de Dios lograré. Los amo inmensamente.

Gracias Jorge por el inmenso amor que me has dado, por todo el apoyo que me brindas, por ser parte fundamental de mi vida y mi soporte constante, por ser mi mayor confidente, por enseñarme a ver el lado positivo de las cosas y a no darme por vencida, gracias por ser siempre mi arcoíris después de la tormenta, por las actitudes que tienes que me motivan a seguir esforzándome día a día sabiendo que estás ahí. Desde el fondo de mi corazón muchas gracias, te amo.

Gracias a mis hermanos por el cariño y apoyo incondicional que me dan, por todas las enseñanzas que me han brindado en toda mi vida y por ser parte fundamental de ella, por guiarme desde que inicié mis estudios hasta el día de hoy. Sin duda ustedes han sido una parte esencial para lograr llegar a la etapa que estoy culminando. Gracias por ser quienes son y por siempre estar presentes. Gracias por brindarme a mis hermosos sobrinos a quienes les agradezco estar siempre presentes y que a pesar de ser tan pequeños y no

AGRADECIMIENTOS

saber lo que han inspirado en mí, me han dado de los momentos más felices de mi vida, los amo.

Gracias Bella por haber permanecido conmigo todo el tiempo que pudiste, por tu amor incondicional y haber sido mi motivación personal, fuiste sin duda alguna, de las bendiciones más grandes que Dios puso en mi camino y siempre estarás en mi corazón al igual que mis otros amores que continúan a mi lado brindándome un amor puro e incondicional. Los quiero mucho.

Gracias a la Dra. Nohra por recibirme desde que estaba en licenciatura y por el apoyo que incondicional que me ha brindado desde que la conocí, por tener siempre una actitud positiva y feliz que contagia, por permitirme desarrollarme profesional y académicamente, por nunca escatimar recursos ni antes ni a lo largo de este proyecto, por su paciencia y sus consejos, por todo lo que ha inspirado en mí, creo firmemente que se ha desarrollado una gran amistad de la cual estoy sumamente agradecida. Gracias por su preocupación y entrega. Ha sido un gran honor y un verdadero placer el haberla conocido y que haya sido parte esencial en mi formación.

Gracias al Dr. Rafael por acogerme como su estudiante, por recibirme siempre amable durante todas mis estancias, por su apoyo incondicional, por toda la guía que me brindó durante todo mi proyecto y estar siempre presente, por no haber escatimado recursos en el desarrollo de éste, por la amistad que siempre me brindó, por la cual estoy muy agradecida y esperando lograr recompensarla. Sin duda es de las personas que más admiro por todo lo que ha logrado y un gran ejemplo a seguir.

También quiero agradecer a la Dra. Nancy, Dr. Melo, Dr. Rivera y Dra. Ana María, quienes forman parte también de mi comité tutorial, por toda la orientación brindada, incluso cuando más lo necesité, dentro y fuera del desarrollo del proyecto. Gracias por tomarse el tiempo de leer este trabajo y brindarme con su experiencia académica todas las recomendaciones necesarias para enriquecerlo. De corazón muchísimas gracias por contribuir a mi formación científica.

Quiero agradecer a todos aquellos amigos incondicionales que estuvieron presentes. Gracias Diana por todo tu apoyo, desde hace años eres una amiga de las que

AGRADECIMIENTOS

se cuentan con la palma de la mano, sabes que no tengo palabras para agradecerte el estar siempre a mi lado y ser parte fundamental de mi vida. Gracias Samuel por volverte esencial en mi vida desde que te conocí, por ser no solamente uno de mis mejores amigos y si no de las mejores personas que he conocido en mi vida, eres una gran inspiración y sin duda un ejemplo a seguir. Gracias a Marco y Ana Lidia por la amistad incondicional, por ser parte fundamental en mi vida y sin duda de las personas que más admiro y aprecio. Gracias Cristóbal y Abraham por estar presentes, por el amor que siempre me han profesado y la gran amistad que ha prevalecido. No terminaría de nombrar a todos aquellos verdaderos amigos que han estado en cada una de las etapas de mi vida, pero muchas gracias por permitirme tenerlos siempre presentes. Espero Dios los llene de muchas bendiciones y les devuelva con creces las cosas que han hecho por mí. De corazón gracias por todo.

Gracias al ITCM, por ser mi alma mater desde mis estudios de licenciatura hasta la fecha, por permitirme culminar este trabajo de investigación en sus instalaciones y por darme la oportunidad de ejercer con gusto mi vocación docente. También gracias al Instituto Mexicano del Petróleo, por abrirme sus puertas para poder llevar a cabo esta investigación y gran parte del trabajo experimental, me brindaron buenas experiencias en mi desarrollo profesional.

Por último, pero no menos importante, muchas gracias a CONACYT por la beca otorgada durante mis estudios de posgrado, la cual resultó sumamente indispensable en mi vida al ser mi principal sustento, de corazón deseo que mas personas gocen de este beneficio y contribuyan a la investigación del país.

Gracias a todos por estar presentes en mi vida, por su apoyo y motivación constante, siempre tendrán un lugar muy especial en mi corazón.

Índice de contenido

Índice de contenido.....	i
Índice de figuras.....	iii
Índice de tablas.....	vi
Resumen.....	vii
Abstract.....	viii
Introducción.....	ix
Capítulo I. Marco teórico.....	1
1.1. Contaminación del aire.....	2
1.1.1. Calentamiento global.....	3
1.2 Formas de captura de CO ₂	7
1.2.1 Sistemas de post-combustión.....	11
1.2.1.1 Absorción.....	11
1.2.1.1.1 Procesos de absorción química con disolventes.....	12
1.2.1.1.2 Procesos de absorción física con disolventes.....	15
1.2.1.2 Adsorción.....	16
1.3. Material mesoporoso SBA-15.....	16
1.4. Líquidos iónicos.....	19
1.4.1. Clasificación de los líquidos iónicos.....	21
1.4.1.1 Líquidos iónicos apróticos.....	21
1.4.1.2 Líquidos iónicos próticos.....	22
1.4.2. Propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos.....	22
1.5 Uso de los líquidos iónicos y aminoácidos en absorción de CO ₂	24
1.6 Antecedentes.....	27
Capítulo II. Metodología.....	32
2.1 Generales.....	33
2.1.1 Reactivos.....	33
2.1.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	34
2.1.3 Resonancia magnética nuclear ¹ H, ¹³ C y ²⁹ Si.....	35
2.1.4 Difracción de rayos X.....	37
2.1.5 Análisis de fisisorción de nitrógeno (BET).....	38
2.1.6 Microscopia electrónica de transmisión.....	38
2.1.7 Absorción de CO ₂	39

2.2 Síntesis y caracterización de compuestos.....	40
2.2.1 Cloruro de 1-butil-3-metilimidazol ([BMIM ⁺][Cl ⁻]).....	43
2.2.2 Bromuro de 1-octil-3-metilimidazol ([OMIM ⁺][Br ⁻]).....	43
2.2.3 Bromuro de 1-octil-3-vinilimidazol ([OVIM ⁺][Br ⁻]).....	44
2.2.4 Cloruro de 1-metil-3-(propil, trietoxisilano)imidazol ([MSIM ⁺][Cl ⁻]).....	45
2.2.5 Funcionalización de [BMIM ⁺][Cl ⁻] con los aminoácidos.....	45
2.2.6 Funcionalización de [OMIM ⁺][Br ⁻] con los aminoácidos.....	47
2.2.7 Funcionalización de [OVIM ⁺][Br ⁻] con los aminoácidos.....	49
2.2.8 Funcionalización de [MSIM ⁺][Cl ⁻] con los aminoácidos.....	50
2.2.9 Síntesis de la SBA-15.....	52
2.2.10 Funcionalización de la SBA-15 con el LI-AA.....	53
Capítulo III. Resultados.....	54
3.1 Síntesis de líquidos iónicos.....	55
3.1.1 Síntesis de precursores.....	55
3.1.2 Reacción de intercambio iónico vía hidróxidos intermediarios y funcionalización con aminoácidos.....	56
3.1.3 Funcionalización de la SBA-15 con el [MSIM ⁺][AA ⁻].....	57
3.2 Caracterización estructural de los líquidos iónicos sintetizados.....	58
3.2.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	58
3.2.2 Resonancia Magnética Nuclear ¹ H y ¹³ C.....	64
3.2.3 Sistemas de absorción de CO ₂	81
3.2.4 Análisis de la cinética de absorción de los sistemas LI-AA(dil)/CO ₂	88
3.3 Caracterización estructural de SBA-15 y SBA-15 funcionalizada con AAs.....	94
3.3.1 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier.....	94
3.3.2 Resonancia Magnética Nuclear de sólidos enfocada al ²⁹ Si.....	95
3.3.3 Difracción de Rayos X.....	97
3.3.4 Espectroscopia de Dispersión de Rayos X.....	98
3.3.5 Microscopia Electrónica de Transmisión.....	98
3.3.6 Análisis Textural (BET)	99
3.3.7 Sistema de absorción propuesto de los [MSIM ⁺][AA ⁻].....	104
3.4 Conclusiones.....	106
3.5 Anexos de caracterización espectroscópica.....	108
3.5.1 Espectros de ¹ H-RMN de los líquidos iónicos sintetizados.....	108
3.5.2 Espectros de ¹³ C-RMN de los líquidos iónicos sintetizados.....	114
3.5.3 Espectros de ²⁹ Si-RMN de la SBA-15 funcionalizada con los líquidos iónicos.....	120
Referencias bibliográficas.....	122

Índice de figuras

Figura 1.1. Efectos de gases invernadero en la tierra.....2

Figura 1.2 Emisión antropogénicas globales de CO₂ desde 1850 hasta 2010.....3

Figura 1.3 Emisión anual antropogénica de gases en el periodo 1970-2010.....4

Figura 1.4 Impactos ambientales y económicos debido al cambio climático.....5

Figura 1.5 Diagrama de fases del CO₂.....6

Figura 1.6 Esquema general de captura, transporte y almacenamiento de CO₂.....8

Figura 1.7 Diagrama esquemático de: a) La generación de energía basada en combustibles fósiles, b) Sistema de captura de post-combustión, c) Sistema de captura de pre-combustión y c) Sistema de captura de oxi-combustión.....10

Figura 1.8 Ejemplo grafico del estimado total de captura y almacenamiento de CO₂ en una planta de energía.....11

Figura 1.9 Reacción ácido base entre la MEA y el CO₂.....13

Figura 1.10 Mecanismo de absorción propuesto en aminas terciarias.....14

Figura 1.11 Diagrama simplificado de una unidad de eliminación de CO₂.....14

Figura 1.12 Diagrama simplificado de un proceso de absorción física y su regeneración.....15

Figura 1.13 Morfología clásica de la SBA-15.....18

Figura 1.14 Mecanismo de síntesis de la SBA-15.....18

Figura 1.15 Cationes comunes para la síntesis de Lis.....20

Figura 1.16 Aniones comunes para la síntesis de Lis.....20

Figura 1.17 Estructura de un LI aprótico.....21

Figura 1.18 Estructura de un LI prótico.....22

Figura 1.19 Propiedades y aplicaciones de los líquidos iónicos.....24

Figura 1.20 a) Primer mecanismo de absorción propuesto entre el aminoácido-CO₂ y b) segundo mecanismo de absorción propuesto.....26

Figura 2.1 Sistema de absorción utilizado.....40

Figura 2.2 Diagrama general de la metodología de investigación.....41

Figura 2.3 Aminoácidos usados como aniones.....41

Figura 2.4 Estructura química del [BMIM⁺][Cl⁻].....43

Figura 2.5 Estructura química del [OMIM⁺][Br⁻].....44

Figura 2.6 Estructura química del [OVIM⁺][Br⁻].....44

Figura 2.7 Estructura química del [MSIM⁺][Cl⁻].....45

Figura 2.8 Estructuras químicas del [BMIM⁺][AA⁻]. Donde a) [BMIM⁺][L⁻], b) [BMIM⁺][A⁻], c) [BMIM⁺][G⁻] y d) [BMIM⁺][H⁻].....47

Figura 2.9 Estructuras químicas del [OMIM⁺][AA⁻]. Donde a) [OMIM⁺][L⁻], b) [OMIM⁺][A⁻], c) [OMIM⁺][G⁻] y d) [OMIM⁺][H⁻].....48

Figura 2.10 Estructuras químicas del [OVIM ⁺][AA ⁻]. Donde a) [OVIM ⁺][L ⁻], b) [OVIM ⁺][A ⁻], c) [OVIM ⁺][G ⁻] y d) [OVIM ⁺][H ⁻].	50
Figura 2.11 Estructuras químicas del [MSIM ⁺][AA ⁻]. Donde a) [MSIM ⁺][L ⁻], b) [MSIM ⁺][A ⁻], c) [MSIM ⁺][G ⁻] y d) [MSIM ⁺][H ⁻].	52
Figura 3.1 Ruta de síntesis del haluro de imidazol.	55
Figura 3.2 Ruta de síntesis de los haluros de imidazol donde: A) [BMIM ⁺][Cl ⁻] B) [OMIM ⁺][Br ⁻], C) [OVIM ⁺][Br ⁻] y D) [MSIM ⁺][Cl ⁻].	56
Figura 3.3 Ruta de síntesis por reacción vía hidróxidos intermediarios utilizada para sintetizar los LIs funcionalizados con AAs.	57
Figura 3.4 Esquema de funcionalización de la SBA-15 con los [MSIM ⁺][AA ⁻].	58
Figura 3.5 Espectro FTIR de la familia de LIs del [BMIM ⁺][AA ⁻].	60
Figura 3.6 Espectro FTIR de la familia de LIs del [OMIM ⁺][AA ⁻].	61
Figura 3.7 Espectro FTIR de la familia de LIs del [OVIM ⁺][AA ⁻].	62
Figura 3.8 Espectro FTIR de la familia de LIs del [MSIM ⁺][AA ⁻].	64
Figura 3.9 Espectro ¹ H de RMN del [BMIM ⁺][Cl ⁻].	65
Figura 3.10 Espectro ¹³ C de RMN del [BMIM ⁺][Cl ⁻].	66
Figura 3.11 Deslocalización de carga en el sistema imidazolio.	67
Figura 3.12 Espectro ¹ H de RMN del [BMIM ⁺][L ⁻].	67
Figura 3.13 Espectro ¹³ C de RMN del [BMIM ⁺][L ⁻].	68
Figura 3.14 Espectro ¹ H de RMN del [BMIM ⁺][A ⁻].	69
Figura 3.15 Espectro ¹³ C de RMN del [BMIM ⁺][A ⁻].	70
Figura 3.16 Espectro ¹ H de RMN del [BMIM ⁺][G ⁻].	71
Figura 3.17 Espectro ¹³ C de RMN del [BMIM ⁺][G ⁻].	72
Figura 3.18 Espectro ¹ H de RMN del [BMIM ⁺][H ⁻].	73
Figura 3.19 Espectro ¹³ C de RMN del [BMIM ⁺][H ⁻].	74
Figura 3.20 Espectro ¹ H de RMN del [OMIM ⁺][Br ⁻].	75
Figura 3.21 Espectro ¹³ C de RMN del [OMIM ⁺][Br ⁻].	76
Figura 3.22 Espectro ¹ H de RMN del [OVIM ⁺][Br ⁻].	77
Figura 3.23 Espectro ¹³ C de RMN del [OVIM ⁺][Br ⁻].	78
Figura 3.24 Espectro ¹ H de RMN del [MSIM ⁺][Cl ⁻].	79
Figura 3.25 Espectro ¹³ C de RMN del [MSIM ⁺][Cl ⁻].	80
Figura 3.26 Espectro ¹³ C de RMN del [BMIM ⁺][L ⁻] después de la absorción de CO ₂ .	81
Figura 3.27 Comparativo de la capacidad de absorción de los LIs funcionalizados con lisina y la MEA.	84
Figura 3.28 Comparativo entre las capacidades de absorción de los LIs puros y diluidos.	85
Figura 3.29 Potencial interacción π - π entre el componente vinílico del catión [OVIM ⁺] y el CO ₂ .	86
Figura 3.30 Propuesta de mecanismo de interacción entre el CO ₂ y los LIs-AA.	87
Figura 3.31 Probables interacciones entre el CO ₂ y [OVIM ⁺][L ⁻].	87

Figura 3.32 Capacidad de absorción de los LIs-AAs diluidos.....	88
Figura 3.33 Variación de la capacidad de absorción de los [BMIM ⁺][AA ⁻] diluidos.....	89
Figura 3.34 Variación de la capacidad de absorción de los [OMIM ⁺][AA ⁻] diluidos.....	90
Figura 3.35 Variación de la capacidad de absorción los [BMIM ⁺][AA ⁻] diluidos.....	91
Figura 3.36 Variación de la capacidad de absorción de los [MSIM ⁺][AA ⁻] diluidos.....	91
Figura 3.37 Absorción de CO ₂ de los LIs funcionalizados con lisina diluidos.....	92
Figura 3.38 Cinética de absorción de los derivados de lisina en comparación con MEA todos diluidos.....	93
Figura 3.39 Espectro FTIR de la familia de líquidos iónicos del [SBA][MSIM ⁺][AA ⁻].....	95
Figura 3.40 Espectro RMN ²⁹ Si del SBA15.....	96
Figura 3.41 Espectro RMN ²⁹ Si del [SBA][MSIM ⁺][L ⁻].....	96
Figura 3.42 Difractograma de Rayos X de la SBA-15.....	97
Figura 3.43 Espectro de Dispersión de Rayos X de la SBA-15.....	98
Figura 3.44 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de la SBA-15.....	99
Figura 3.45 Isotherma de adsorción y desorción de la SBA-15.....	100
Figura 3.46 Distribución del diámetro de poro en la SBA-15.....	100
Figura 3.47 Isothermas de adsorción y desorción de los materiales funcionalizados.....	101
Figura 3.48 Estructura frontal de la SBA-15 funcionalizada con una estructura general de AA.....	103
Figura 3.49 Formación de PLIs funcionalizados con AA.....	105
Figura 3.50 Espectro ¹ H de RMN del [OMIM ⁺][A ⁻].....	108
Figura 3.51 Espectro ¹ H de RMN del [OMIM ⁺][A ⁻].....	108
Figura 3.52 Espectro ¹ H de RMN del [OMIM ⁺][G ⁻].....	109
Figura 3.53 Espectro ¹ H de RMN del [OMIM ⁺][H ⁻].....	109
Figura 3.54 Espectro ¹ H de RMN del [OVIM ⁺][L ⁻].....	110
Figura 3.55 Espectro ¹ H de RMN del [OVIM ⁺][A ⁻].....	110
Figura 3.56 Espectro ¹ H de RMN del [OVIM ⁺][G ⁻].....	111
Figura 3.57 Espectro ¹ H de RMN del [OVIM ⁺][H ⁻].....	111
Figura 3.58 Espectro ¹ H de RMN del [MSIM ⁺][L ⁻].....	112
Figura 3.59 Espectro ¹ H de RMN del [SMIM ⁺][A ⁻].....	112
Figura 3.60 Espectro ¹ H de RMN del [SMIM ⁺][G ⁻].....	113
Figura 3.61 Espectro ¹ H de RMN del [SMIM ⁺][H ⁻].....	113
Figura 3.62 Espectro ¹³ C de RMN del [OMIM ⁺][L ⁻].....	114
Figura 3.63 Espectro ¹³ C de RMN del [OMIM ⁺][A ⁻].....	114
Figura 3.64 Espectro ¹³ C de RMN del [OMIM ⁺][G ⁻].....	115
Figura 3.65 Espectro ¹³ C de RMN del [OMIM ⁺][H ⁻].....	115
Figura 3.66 Espectro ¹³ C de RMN del [OVIM ⁺][L ⁻].....	116

Figura 3.67 Espectro ^{13}C de RMN del $[\text{OVIM}^+][\text{A}^-]$	116
Figura 3.68 Espectro ^{13}C de RMN del $[\text{OVIM}^+][\text{G}^-]$	117
Figura 3.69 Espectro ^{13}C de RMN del $[\text{OVIM}^+][\text{H}^-]$	117
Figura 3.70 Espectro ^{13}C de RMN del $[\text{MSIM}^+][\text{L}^-]$	118
Figura 3.71 Espectro ^{13}C de RMN del $[\text{SMIM}^+][\text{A}^-]$	118
Figura 3.72 Espectro ^{13}C de RMN del $[\text{SMIM}^+][\text{G}^-]$	119
Figura 3.73 Espectro ^{13}C de RMN del $[\text{SMIM}^+][\text{H}^-]$	119
Figura 3.74 Espectro RMN del SBA-Glutamina, ^{29}Si	120
Figura 3.75 Espectro RMN del SBA-Arginina, ^{29}Si	120
Figura 3.76 Espectro RMN del SBA-Histidina, ^{29}Si	121

Índice de tablas

Tabla 2.1 Nomenclatura de los Lis sintetizados en este estudio.....	42
Tabla 3.2 Resultados de absorción de CO_2 para los líquidos iónicos	83
Tabla 3.3 Propiedades texturales del SBA-15 y SBA-15 funcionalizada con aminoácidos.....	102

Resumen

En este proyecto de investigación se reporta la síntesis de una serie de líquidos iónicos (LIs) funcionalizados con aminoácidos (AAs). Estos compuestos fueron seleccionados debido a la presencia de los grupos amino (NH_x) que los vuelve altamente efectivos en la absorción de dióxido de carbono (CO_2).

En este estudio se sintetizaron 16 líquidos iónicos utilizando como catión una base imidazol con cadenas alquílicas de diferentes longitudes, 12 de ellos basados en 1-metilimidazol y 4 en 1-vinilimidazol; todos funcionalizados con los aminoácidos L-Arginina, L-Glutamina, L-Histidina y/o L-Lisina como anión, debido a la presencia de diversos grupos NH_x en sus estructuras.

Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante diferentes técnicas espectroscópicas para evaluar las estructuras obtenidas. Además, fue sintetizado SBA-15 que es un material mesoporoso de elevada área superficial, en el cual se anclaron los LIs-AA, con la finalidad de ser utilizado como soporte y dispersor de área superficial de contacto entre el líquido iónico (LI) y el CO_2 , para brindar versatilidad a los materiales y evaluar su potencial uso como matriz de absorción.

Las pruebas de absorción de los LIs fueron realizadas en un sistema de lote evaluando la variación de la presión para obtener el cambio de la concentración de CO_2 con respecto al tiempo, estos cálculos fueron determinados mediante la ecuación de estado de gas ideal, la capacidad de absorción fue comparada con el absorbente comercial monoetanolamina (MEA), obteniendo resultados prometedores.

Todos los LIs, en estado puro y/o diluidos al 30% masa en agua, demostraron tener una excelente capacidad de absorción hacia el CO_2 , siendo el 1-octil-3-vinilimidazol el más eficiente, especialmente con un anión lisinato, logrando una

captura de 1501.23 mmol de CO₂/mol de LI cuando se encuentra diluido en agua pura.

Los LIs pueden ser regenerados a través de la desorción del CO₂ mediante calentamiento convencional o mediante el empleo de las microondas, por lo cual dado el elevado nivel de absorción de nuestros mejores prototipos y su regenerabilidad, podrían ser una alternativa viable para su aplicación a gran escala.

Abstract

In this research project, the synthesis of a series of ionic liquids (ILs) functionalized with amino acids (AAs) is reported that were selected because of their content of amino groups (NH_x), which makes them highly effective in the purpose of absorbing carbon dioxide (CO_2).

In this study, 16 ionic liquids were synthesized, which had an imidazole cation as a base and long alkyl chains of varying lengths; 12 of them were based on 1-methyl, imidazole, and 4 of them on 1-vinyl, imidazole. All the synthesized compounds were functionalized by using L-Arginine, L-Glutamine, L-Histidine, and/or L-Lysine amino acids as anions because of their content of several NH_x groups in their chemical structures. The obtained materials were characterized through several techniques to assess if their structures corresponded to the desired ones.

Additionally, SBA-15 was synthesized, which is a mesoporous material of elevated surface area, where the ILs-AA were bonded. SBA-15 served as a support and as a surface area extensor in the contact area between the ionic liquid (IL) and the CO_2 molecules, which conferred versatility to the obtained materials and made it possible to evaluate their potential use as an absorption matrix.

The ILs absorption tests were carried out in a batch system, where the pressure drop was evaluated in order to calculate the variation in the CO_2 concentration as a function of time; these calculations were obtained using the equation of state for ideal gases. The resulting absorption capacities were compared with monoethanolamine (MEA) data, a commercial absorber, which revealed promising outcomes for the proposed materials.

ABSTRACT

All Lis, either pure or diluted at 30 wt.% in water, exhibited an excellent CO₂ absorption capacity, particularly the 1-Octyl-3-vinylimidazole, which resulted in the most efficient one, especially with the lysinate anion. This IL was able to capture 1501.23 mmol of CO₂ per mol of LI when diluted in pure water.

ILs can be regenerated through CO₂ desorption by using conventional or microwave heating. Therefore, considering our best prototypes' high absorption level and regeneration capacity, the proposed materials proved to be a feasible alternative for being applied at a large scale.

Introducción

La humanidad ha obtenido la energía necesaria para realizar sus actividades diarias a partir de dos alternativas: las fuentes renovables (solar, térmica, hidroeléctrica) y las fuentes no renovables (carbón, petróleo, gas natural), siendo esta última la de mayor uso en la actualidad. Sin embargo, la quema de combustibles fósiles produce la emisión de diversos gases, entre ellos se encuentra el CO₂, el cual es un gas que al ser emitido se transfiere hacia la atmósfera y se acumula en ella. Estos gases retienen parte de la radiación térmica emitida por la superficie terrestre tras ser calentada por el sol, lo que permite mantener la temperatura del planeta a un nivel adecuado para el desarrollo de la vida, sin embargo, un exceso de gases acumulados en la atmósfera, hace que se retenga mayor cantidad de calor al impedir la salida de los rayos del sol, produciendo un sobrecalentamiento lo que aumenta la temperatura planetaria global, a esto se le conoce como efecto invernadero ^[1].

Dentro de las principales consecuencias de aumentar la temperatura terrestre se encuentra el deshielo de masas glaciares, lo que trae consigo inundaciones, principalmente en ciudades costeras, además de generar corrientes de agua fría que al interceptarse con agua caliente producen un choque térmico causante de tormentas y huracanes, aumentando su intensidad debido al exceso de calor. Además, impacta profundamente en los procesos de degradación del suelo favoreciendo la desertificación de algunas zonas del planeta, la migración de especies y con ello el incremento de enfermedades infecciosas y el agravio de problemas cardiovasculares y respiratorios. También logra alterar la duración de las estaciones de agricultura y ganadería en diversas zonas por la sequía y la proliferación de las especies, provocando escasez de alimentos ^[2].

INTRODUCCIÓN

Casi toda la energía a nivel mundial es producida a través de combustiones orgánicas, las cuales generan principalmente CO₂. El desarrollo económico de los países desarrollados y especialmente de aquellos en vías de desarrollo está íntimamente ligado a un aumento de la demanda de energía, por lo que las proyecciones indican que la necesidad de combustibles fósiles seguirá en incremento en cuanto no se desarrollen nuevas tecnologías medioambiental y económicamente eficientes.

Dentro de las principales opciones para evitar que el CO₂ se acumule en la atmósfera y favorezca el efecto invernadero están: el mejorar la eficiencia de las plantas generadoras convencionales, hacer uso adecuado de la energía, emplear una proporción mayor de recursos renovables y finalmente, capturar y almacenar CO₂, siendo esta última la más viable en la actualidad [3-5].

La naturaleza tiene su propio método para capturar CO₂ usando árboles, resultando en su fijación biológica; sin embargo, los expertos han iniciado el desarrollo de nuevos procesos no biológicos para la captura de este gas en grandes fuentes puntuales, por lo que se presentan varias opciones viables para lograrlo que implican diferentes procesos [6]. La post-combustión, oxi-combustión y pre-combustión son las tres vías tecnológicas principales que son consideradas actualmente en la captura de este gas [7,8]. Una de las ventajas de la captura por post-combustión es que debido a que la captura se da después de la combustión y antes de liberarse a la atmósfera, puede ser implementada en instalaciones que se encuentren aún en operación [9]. La absorción se considera dentro de esta etapa de captura, en este proceso los solventes químicos implementan una reacción química ácido-base y dentro de los más conocidos están las alcanolaminas (generalmente llamadas aminas). Las aminas primarias son más reactivas con el CO₂ pero también son más corrosivas y sensibles a la degradación, por lo que las secundarias y terciarias son las utilizadas al reducir estas características [10,11].

INTRODUCCIÓN

Los LIs normalmente conocidos como “solventes verdes” han sido notados como candidatos prometedores en la remoción de CO₂ por absorción debido a su alta estabilidad térmica, su despreciable presión de vapor y por sus ajustables propiedades fisicoquímicas [12-18]. Los LIs exhiben una fuerte afinidad al CO₂ gracias a la variación de los cationes o aniones por la adición de grupos funcionales, especialmente los que contienen grupos amino [19-22]. El anión juega un rol clave en la determinación de la solubilidad del CO₂ en los LIs y mediante la absorción física del CO₂ se necesita menos energía para la regeneración de estos [23]. Por lo que, se ha deducido que los aniones de los LIs convencionales tienen un mayor impacto en la solubilidad del CO₂ que los cationes [24-27]. Se ha probado que cuando los LIs funcionalizados son disueltos pueden reducir en gran medida la viscosidad, misma que también juega un rol importante en su capacidad de absorción [28]. Debido a lo anterior, el utilizar este tipo de compuestos resulta una alternativa novedosa y prometedora al poseer la capacidad de ser sintetizados con diversos números de grupos funcionales afines que favorezcan al proceso de absorción, siendo además sistemas muy estables, regenerables y reutilizables [29-31].

El almacenamiento y reutilización de CO₂ con el objeto de lograr una reducción en la emisión de gases con efecto invernadero, lo que en la cadena de producción es un punto que demanda urgencia y grandes esfuerzos en el área de investigación y desarrollo tecnológico a nivel internacional, siendo la industria petrolera una gran contribuyente a estas emisiones [29].

Teniendo en cuenta la información anterior en el presente trabajo de investigación se reporta la síntesis de diferentes LIs funcionalizados con aminoácidos con la finalidad de evaluarlos en la captura de CO₂ determinando si se realizó una fisisorción y/o una quimisorción, la capacidad de absorción del compuesto y compararlo con uno de los compuestos químicos más utilizados en las columnas de absorción actuales, como lo es la monoetanolamina (MEA).

Capítulo I.

Marco teórico

1.1. Contaminación del aire.

La contaminación del aire se define como la presencia en la atmósfera de materias o sustancias que implican un riesgo o daño de la seguridad y/o la salud de las personas, el medio ambiente y los bienes de cualquier naturaleza [4]. La contaminación del aire ha originado el calentamiento global lo que trae consigo el efecto invernadero, el cual es provocado por la acumulación en la atmósfera de diversos gases, los cuales absorben la radiación térmica, provocando que la energía radiante que es reflejada sobre la superficie terrestre sea captada en la atmósfera impidiendo su salida, [32] lo que puede apreciarse en la Figura 1.1. De esta manera se eleva la temperatura del planeta, además los gases y partículas que quedan flotando en el aire construyen una pantalla que impiden ver el sol con claridad.

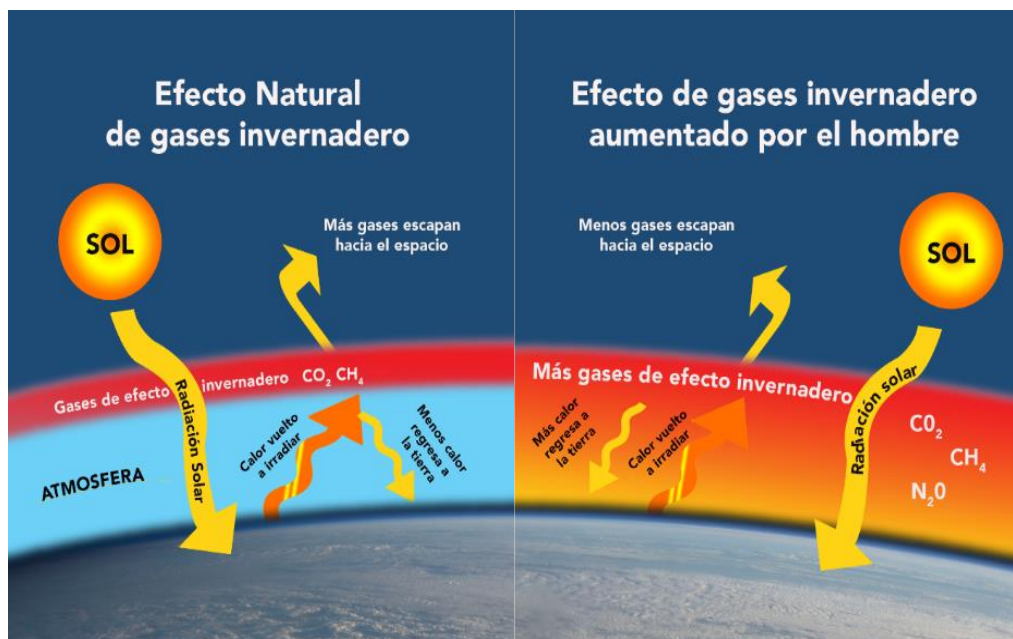


Figura 1.1. Efectos de gases invernadero en la tierra [33]

Dentro de los gases contaminantes del aire más comunes se encuentran el dióxido de carbono, el monóxido de carbono, los óxidos de nitrógeno y de azufre, el ozono y los halocarbonos. Desde un periodo previo a la revolución industrial han incrementado en gran medida las emisiones antropógenas de estos gases [1].

1.1.1. Calentamiento global.

En los dos últimos siglos, el calentamiento global ha aumentado de forma considerable a causa de actividades humanas principalmente la quema de combustibles fósiles ya sea en grandes centrales eléctricas, en la industria petrolera, en motores de automóviles, o en sistemas de calefacción [34]. También pueden producirse emisiones mediante otros procesos industriales, por ejemplo, cuando se extraen y se procesan los recursos [35]. Lo anterior puede apreciarse en la Figura 1.2, donde se aprecia un aumento significativo en la acumulación de CO₂ principalmente debido a la quema de combustibles fósiles.

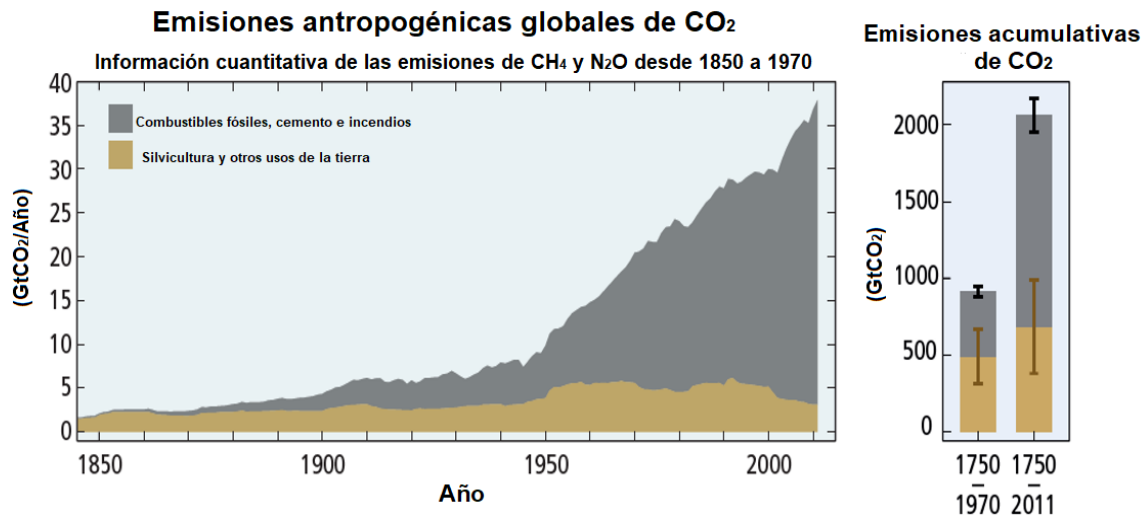


Figura 1.2 Emisión antropogénicas globales de CO₂ desde 1850 hasta 2010 [1].

La industria petrolera representa más de un tercio de toda la energía utilizada a nivel mundial y poco más del 40% de las emisiones de CO₂. La industria del hierro y el acero, del cemento y productos químicos son las principales fuentes de emisión de CO₂ a nivel industrial: 30, 26 y 17% respectivamente. Además, cerca del 30% de estas emisiones provienen de las plantas de energía que utilizan combustibles fósiles [36-38].

El CO₂ es un gas de efecto invernadero que se encuentra naturalmente en la atmósfera, y es el que más contribuye al calentamiento global del planeta [39]. Lo anterior puede apreciarse en la Figura 1.3, en la que, además, puede apreciarse como del año 2000 en adelante han ido en aumento las emisiones de los gases debido a que globalmente la población y la economía, por lo que la demanda y el consumo de los combustibles también lo han hecho.

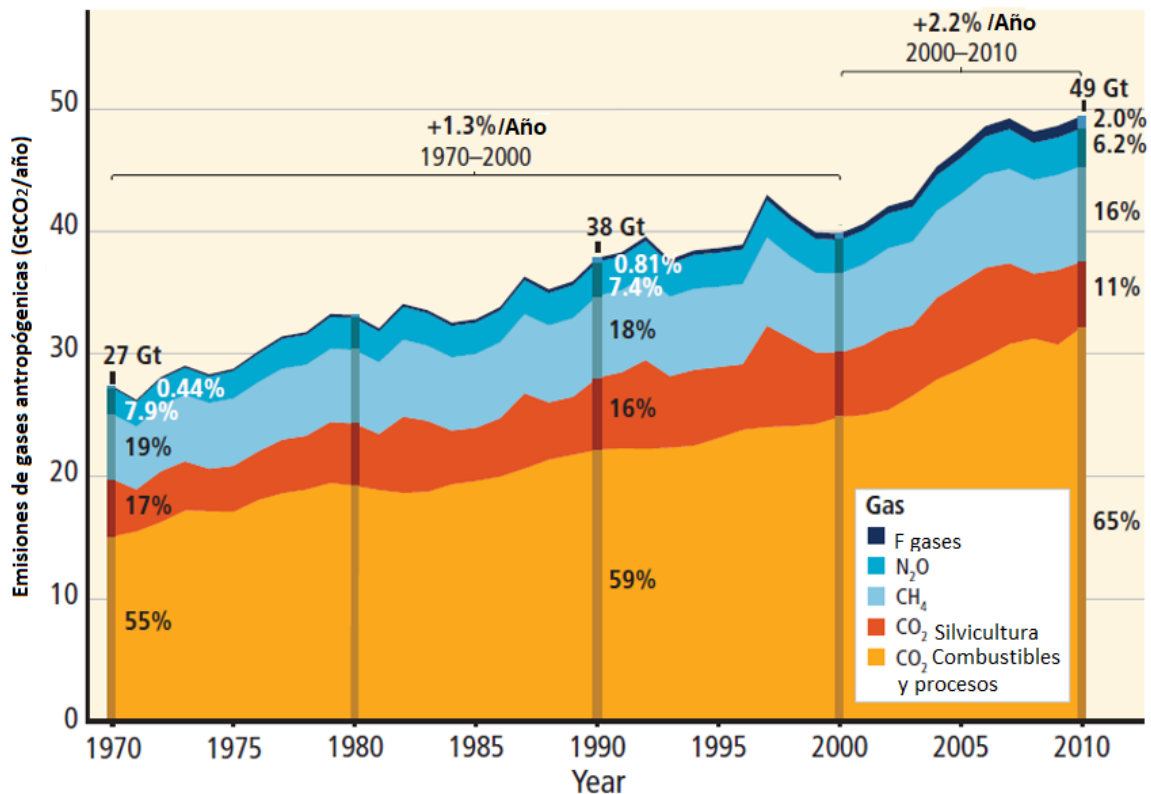


Figura 1.3 Emisión anual antropogénica de gases en el periodo 1970-2010 [1].

En la última década, se ha incrementado el impacto ambiental y económico atribuido al cambio climático, que ha afectado de diferentes maneras a nivel mundial, a los diversos países, en la Figura 1.4 se presenta una distribución a nivel global de este cambio. Considerando América del Norte, zona donde se localiza México, se puede advertir que el principal impacto se ha visto reflejado en inundaciones y/o sequías de diversos ríos y lagos, también en glaciares y nieve en diversas zonas, en la producción de alimentos, medios de vida, salud y economía,

además de los ecosistemas marinos. Es posible apreciar que todos los cambios mencionados, derivados de los climas extremos y eventos climáticos inesperados, se han hecho presentes desde hace décadas. La mayoría de estos cambios se han suscitado debido a la influencia humana, incluyendo la disminución de temperaturas extremas, el incremento de calor, el aumento en el nivel del mar y del número de eventos de fuertes lluvias en diversas regiones [1, 33].

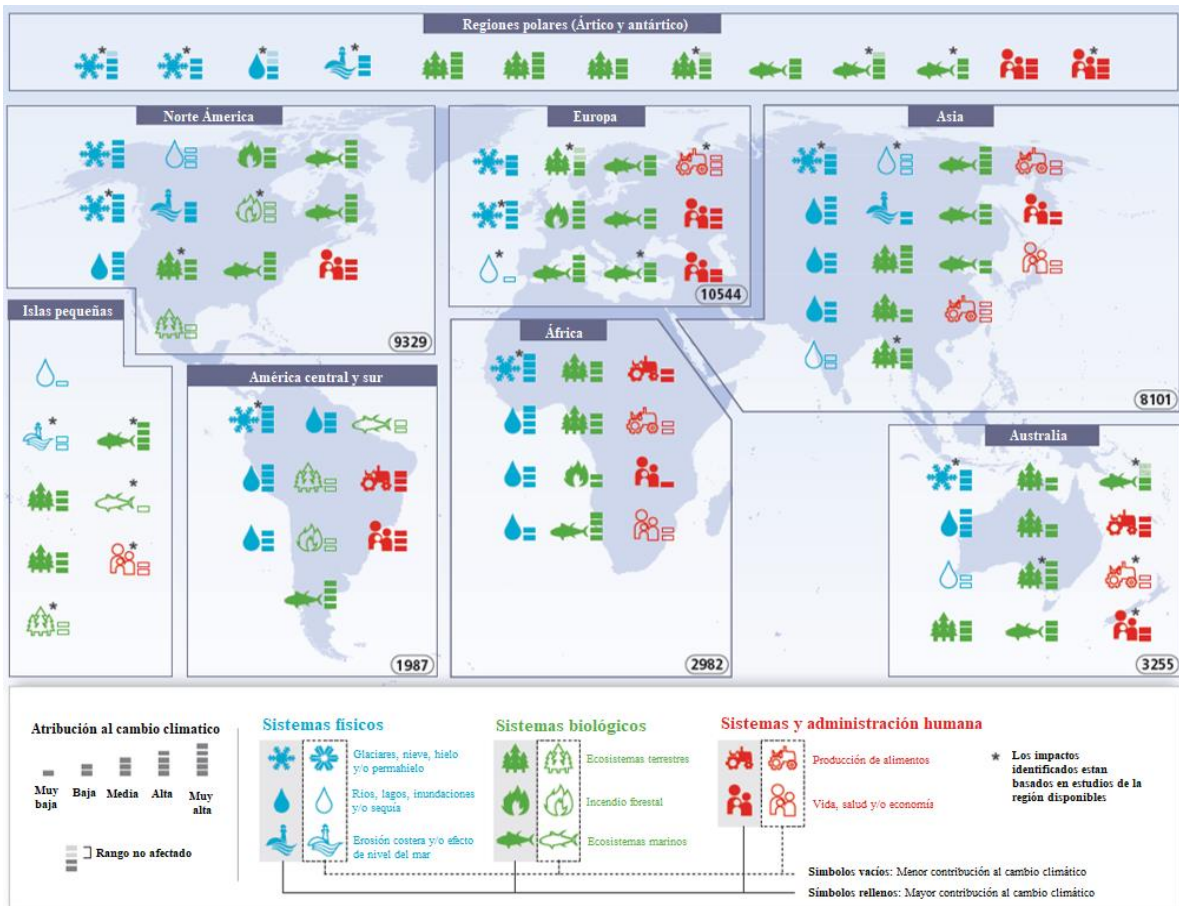


Figura 1.4 Impactos ambientales y económicos debido al cambio climático [1].

El grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático (IPCC) ha revelado la alta correlación en los últimos miles de años entre la temperatura promedio en la superficie de la Tierra y la concentración de CO₂ en la atmósfera. Si esto no se remedia, se prevé un incremento entre el 25% al 90% en las emisiones de este gas para el 2030, lo que traería consigo un cambio en la temperatura desde

1.1°C hasta 6.4°C, pero resulta sumamente indispensable evitarlo dado que un incremento de 2°C traería consecuencias catastróficas en el cambio climático a nivel mundial [40,41].

Dentro de las estrategias para la reducción de las emisiones de CO₂ se encuentran: el control del consumo de energía, el uso de energías renovables, la captura y almacenamiento del gas, uso de energía nuclear y la administración de las energías derivadas de combustibles fósiles donde se incluye el utilizar energías alternas y mejorar los procedimientos de captura y almacenamiento de CO₂ [3].

El CO₂ es un gas inodoro, relativamente no tóxico y no combustible soluble en agua [46]. Este gas también es miscible con hidrocarburos y líquidos orgánicos cuando se encuentra a ciertas condiciones termodinámicas [57,58]. La Figura 1.5 representa un diagrama de temperatura contra presión para visualizar las condiciones de las fases presentes en el CO₂, es posible apreciar el punto triple donde coexisten las 3 fases en equilibrio termodinámico bajo las condiciones de 0.52 MPa y -56.56 °C, además del punto crítico que se encuentra a 7.38 MPa y 30.98 °C.

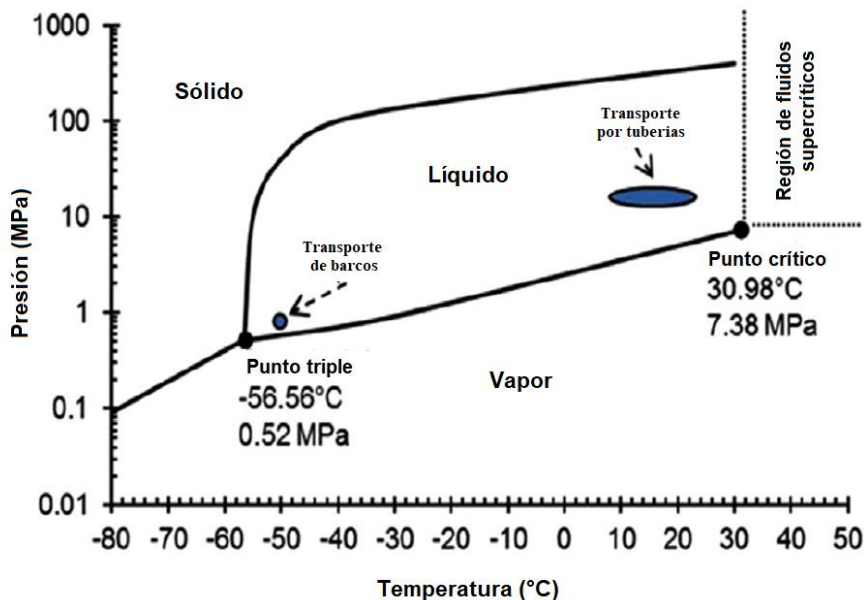


Figura 1.5 Diagrama de fases del CO₂ [51].

1.2 Formas de captura de CO₂.

La captura y almacenamiento de CO₂ es una de las técnicas que podrían utilizarse para reducir sus emisiones provocadas por las actividades humanas. Especialmente las que provengan de grandes centrales eléctricas o plantas industriales. El proceso consiste en tres etapas principales ^[39]:

- 1) Capturar el CO₂ en su fuente, separándolo de los otros gases que se generan en los procesos industriales.
- 2) Transportar el CO₂ capturado a un lugar de almacenamiento apropiado (normalmente de forma comprimida).
- 3) Almacenar el CO₂ fuera de la atmósfera durante un largo periodo de tiempo, por ejemplo, en formaciones geológicas subterráneas, en las profundidades oceánicas o dentro de ciertos compuestos minerales, o plantear la posibilidad de ser reutilizado.

Varios factores determinan si la captura de CO₂ es una opción viable para una determinada fuente de emisión:

- La talla de la fuente de emisión.
- Si es fija o móvil.
- Su proximidad con potenciales lugares de almacenamiento.
- El grado de concentración de sus emisiones.

El CO₂ podría capturarse de fuentes de emisión fijas de gran envergadura, como las centrales eléctricas o las plantas industriales. De encontrarse cerca de lugares de almacenamiento potenciales, por ejemplo, de formaciones geológicas adaptadas, estas infraestructuras podrían ser elegidas para la temprana implementación de la captura y almacenamiento de CO₂. Las corrientes concentradas de este gas pueden transportarse de forma segura a través

de gasoductos de alta presión, los cuales actualmente constituyen el principal método para transportarlo [35].

Las formaciones geológicas aptas para el almacenamiento de CO₂ son las reservas agotadas de gas y de petróleo, los acuíferos salinos profundos y los lechos de carbón inexplotables. Los lugares de almacenamiento deben estar generalmente localizados a profundidades iguales o superiores a los 800 m, donde la presión predominante mantiene el CO₂ en un estado tanto líquido como supercrítico. Bajo estas condiciones, este gas posee una densidad inferior a la del agua y debe ser bloqueado desde arriba para evitar su resurgimiento en la superficie [39]. Lo anterior se presenta en la Figura 1.6.

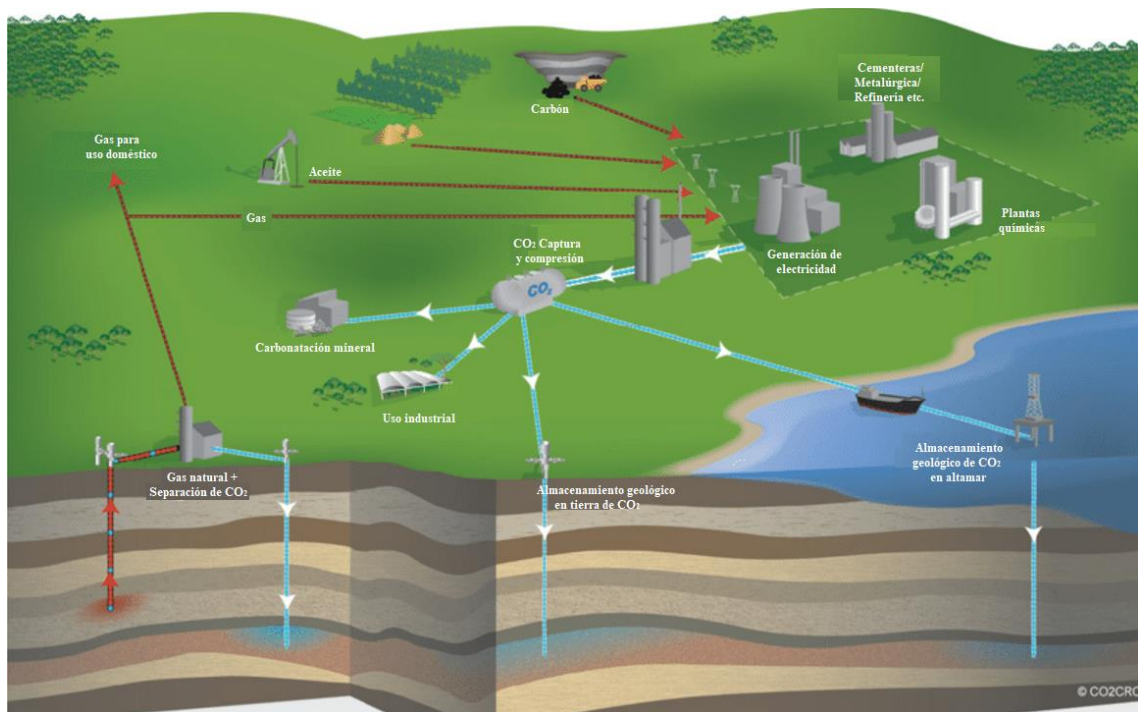


Figura 1.6 Esquema general de captura, transporte y almacenamiento de CO₂ [35].

Los sistemas utilizados especialmente en el sector industrial para la captura del CO₂ se presentan en la Figura 1.7 y los detalles se presentan a continuación [39]:

- **Sistemas de post-combustión.** En estos sistemas los gases resultantes de la combustión del carburante en el aire (gases de combustión) tan sólo contienen

pequeñas fracciones de CO₂, el cual puede capturarse por la inyección de los gases de combustión en un líquido que presente una gran afinidad de absorción de él (Para ello se utilizan compuestos químicos como aminas, solventes orgánicos, LIs, entre otros). El CO₂ casi puro puede entonces ser liberado del líquido, al calentarlo o liberar la presión. La mayoría de estos procesos de separación son utilizados a gran escala para eliminar este compuesto especialmente del gas natural.

- **Sistemas de pre-combustión.** En estos, el combustible primario se transforma primero en gas mediante su calentamiento con vapor y aire u oxígeno. Esta transformación produce un gas compuesto esencialmente de hidrógeno y de CO₂, los cuales pueden ser fácilmente separados. El hidrógeno puede entonces utilizarse para la producción de energía o calefacción.
- **Sistemas de oxi-combustión.** Utilizan el oxígeno puro para quemar el combustible en lugar de utilizar el aire, que únicamente contiene 20% del oxígeno y mucho nitrógeno. Su resultante es un gas mixto compuesto esencialmente de vapor de agua y de CO₂. El vapor de agua puede separarse fácilmente del CO₂ mediante el enfriamiento y la compresión del flujo de gas. Sin embargo, al requerir una separación previa del oxígeno y del aire, este proceso resulta bastante complicado.

Los sistemas de captura reducen entre un 80-90% de las emisiones de CO₂ procedentes de centrales de combustión. Estos datos toman en cuenta el consumo energético adicional que requieren los sistemas de captura. Para las nuevas plantas que funcionan con combustibles fósiles, la captura del CO₂ podría aumentar los costos de producción de electricidad en un 35-85% dependiendo de las diferentes posibilidades de diseño, operación y financiamiento de la central, por lo que tomar una decisión respecto a cuál de estos procesos de separación seleccionar resulta indispensable ^[40].

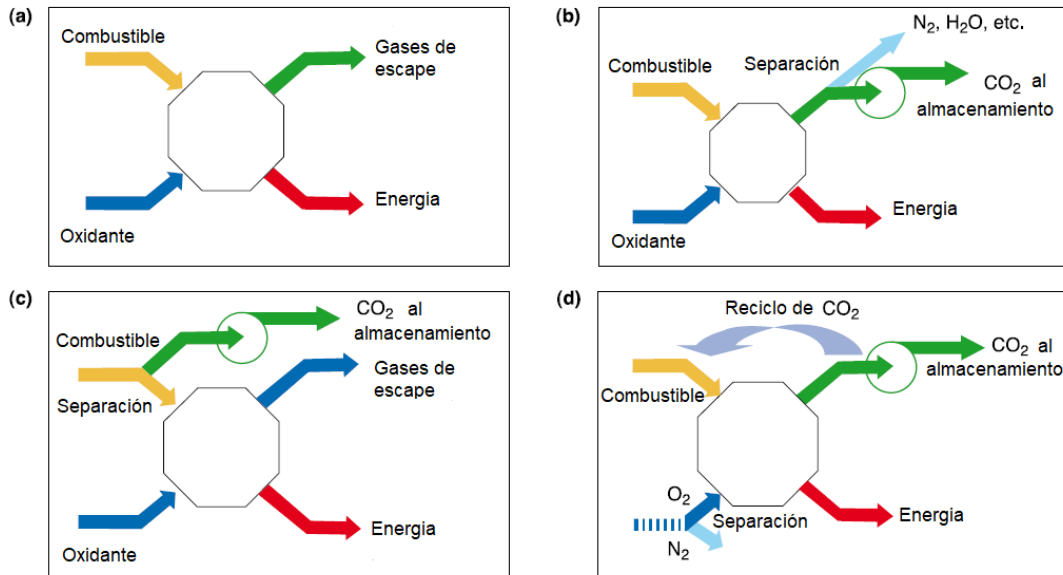


Figura 1.7 Diagrama esquemático de: a) La generación de energía basada en combustibles fósiles, b) Sistema de captura de post-combustión, c) Sistema de captura de pre-combustión y c) Sistema de captura de oxi-combustión ^[35].

Los procesos de post-combustión son utilizados en las industrias de gas o en aquellas que usan una tecnología similar y operan en el mercado maduro. La tecnología requerida en la pre-combustión es ampliamente aplicada en los procesos de manufactura de fertilizantes y la producción de hidrógeno, ya que, aunque inicialmente se requieren elaboradas y costosas etapas de conversión de combustibles, las altas concentraciones obtenidas en los procesos de separación y las altas presiones de trabajo la vuelven más factible ^[46]. Finalmente, aunque la oxi-combustión utiliza alta pureza de hidrógeno y está en una fase de demostración; es decir, operando a escala de plantas piloto y se requiere más tecnología para el diseño y construcción en un sistema a gran escala, tiene resultados prometedores en la separación de CO₂ ^[1,39].

Es indispensable resaltar la importancia de la instalación de procedimientos de captura y almacenamiento de CO₂ en las plantas ya que pueden reducir entre el 80-90% de las emisiones comparadas con las que no cuentan con esta etapa. Lo anterior puede apreciarse en la Figura 1.8.

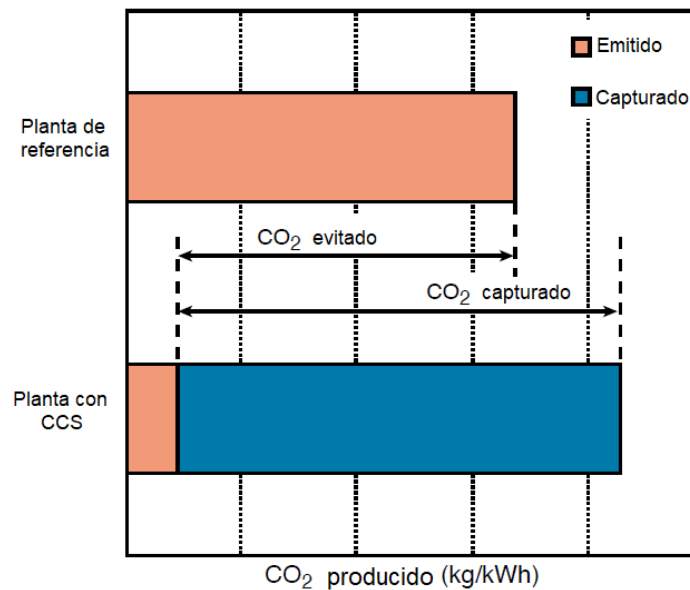


Figura 1.8 Ejemplo grafico del estimado total de captura y almacenamiento de CO₂ en una planta de energía ^[1].

1.2.1 Sistemas de post-combustión.

Algunas técnicas de separación de CO₂ en los sistemas de post-combustión usualmente empleadas en el sector industrial son la absorción en solventes, adsorción en sólidos, separación por membranas y criogenia.

1.2.1.1 Absorción.

La absorción consiste en disolver un soluto contenido en una mezcla de gas utilizando un solvente líquido en el cual este soluto es soluble. Aunque hay numerosas variantes de esta técnica, todos los procesos de absorción incluyen dos etapas esenciales:

1. Durante los procesos el gas está en contacto con un solvente generalmente en un absorbedor también llamado conector o columna de absorción que está compuesto internamente por platos o empaques con el fin de mejorar el área

de contacto entre el gas y el solvente; el CO₂ presente en el gas es selectivamente absorbido por el solvente, el cual se recupera en el fondo de la columna absorbidora dejando los gases decarbonatados en la parte superior [39,47].

2. La regeneración del disolvente, durante la cual el CO₂ es extraído del solvente rico modificando las condiciones de presión y/o temperatura (bajas presiones, altas temperaturas) en columnas flash o en columnas similares a las absorbedoras, ahora llamadas regeneradoras, en las que se puede regenerar el solvente utilizando otro tercer compuesto adicional, y una vez logrado, es reciclado al absorbedor [39,47].

1.2.1.1.1 Procesos de absorción química con disolventes.

Los solventes químicos usualmente involucran una reacción química de tipo ácido base en la captura de CO₂, este proceso suele ser conocido como absorción química. Los solventes más conocidos y utilizados se encuentran en estado acuoso y contienen alcanoaminas, cuya función es volverlos básicos permitiéndoles reaccionar con el CO₂ (ácido). Esta reacción es reversible, el solvente suele ser regenerado por calentamiento para romper el enlace químico formado y liberar el CO₂ [48].

Los compuestos más utilizados en los procesos de absorción actuales son las aminas y se han utilizado ampliamente debido a la alta selectividad hacia compuestos ácidos como el CO₂, el H₂S, entre otros. Por lo que es la tecnología más desarrollada hoy en día [49-52]. Los solventes base amina son relativamente insensibles a la presión parcial y a la temperatura de contacto, lo que resulta favorable en los procesos de post-combustión, donde la presión parcial es baja y las temperaturas del gas son altas.

Se suele hacer una distinción entre las aminas primarias, secundarias y terciarias dependiendo el grado de sustitución en el átomo de nitrógeno y no todas

las aminas tienen la misma reactividad respecto al CO₂. Usualmente las aminas primarias como la MEA tienen una alta reactividad con el CO₂, pero son más corrosivas y sensibles a la degradación debido que con el calor utilizado para lograrlo puede llegar a dañar la estructura, además, al ser más reactivas requieren mayor energía para regenerarlas lo que representa una gran desventaja en los costos del proceso. Por otro lado, las aminas secundarias son menos sensibles a la degradación y requieren menos energía para regenerarse, sin embargo, su reactividad es más baja a un punto tal, que se llega a requerir una proporción 5 o 6 veces mayor que con una primaria, para lograr un porcentaje de absorción similar, por tal razón se emplean mayormente aminas secundarias, que además son reutilizadas en varios ciclos de adsorción sucesivos [35,39,47].

La reacción ácido base que permite lograr los procesos de absorción química entre el CO₂ ácido y la MEA básica se presenta en la Figura 1.9. La absorción de CO₂ (dirección 1) normalmente es realizada a temperatura ambiente y es exotérmica. La regeneración de la MEA (dirección 2) requiere un impulso de calor y es realizada con temperaturas altas, siendo una reacción endotérmica [39].

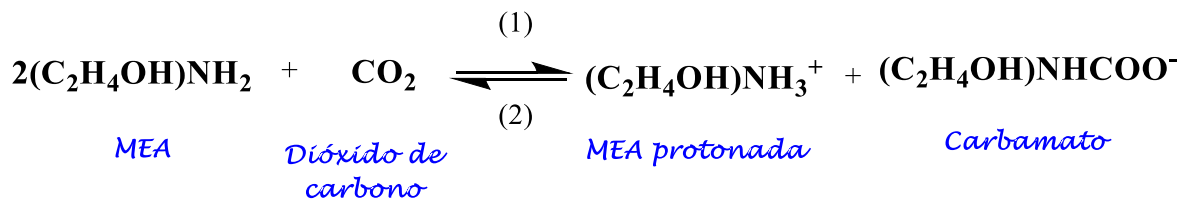


Figura 1.9 Reacción ácido base entre la MEA y el CO₂.

En el caso de las aminas terciarias como la trietanolamina (TEA), se suele presentar el fenómeno de catálisis básica de la reacción de hidratación del CO₂, la cual asume que existe un enlace de hidrógeno entre agua y la amina libre que aumenta la reactividad del agua hacia el CO₂ dando lugar a la reacción [53] presentada en la Figura 1.10. Estas aminas son volátiles y en solución hacen espuma de forma significativa durante la absorción, lo que constituye una desventaja en el absorbedor [54].

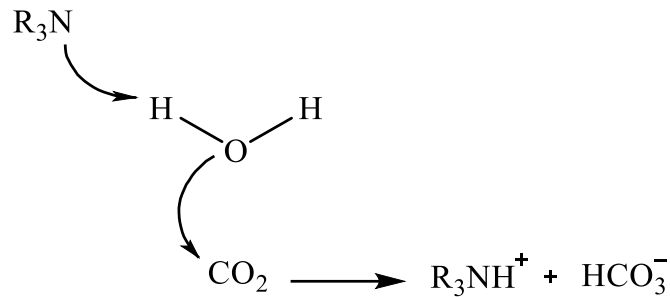


Figura 1.10 Mecanismo de absorción propuesto en aminas terciarias ^[53].

La Figura 1.11 muestra un diagrama típico de una unidad de endulzamiento utilizada para eliminar el CO₂ contenido en un gas natural. El solvente captura el CO₂ en la columna de absorción antes de ser enviado a la unidad de regeneración. El fondo del regenerador es calentado y rompe el enlace entre la amina y el CO₂, siendo liberado para ser recirculado en el absorbedor, sin embargo, una parte del disolvente se merma durante el proceso debido a las pérdidas físicas, arrastre, la vaporización y la degradación química ^[51]. Los procesos de absorción con MEA usualmente requieren una concentración de 30% masa, lo que permite una buena absorción del solvente mientras limita la corrosión y la degradación ^[39,47].

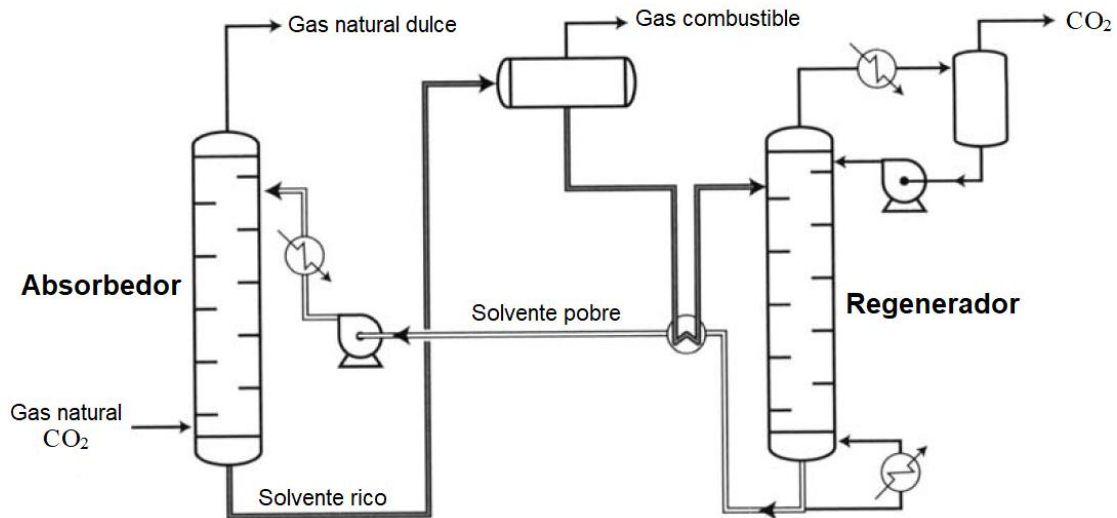


Figura 1.11 Diagrama simplificado de una unidad de eliminación de CO₂ ^[39].

1.2.1.1.2 Procesos de absorción física con disolventes.

Los solventes físicos absorben los compuestos presentes en el gas por la disolución en el líquido sin reacción química, por lo que este proceso es también conocido como absorción física. Estos solventes suelen ser relativamente insensibles a la degradación. Se utilizan líquidos orgánicos como metanol (puro o diluido en agua). Las bajas temperaturas de absorción y las altas presiones en el gas le permiten disolverse a través del solvente ^[35,39].

Los procesos que implementan los solventes físicos ofrecen la ventaja de que pueden regenerarse por una simple reducción de presión de manera muy económica, por lo que la regeneración térmica sólo se utiliza si es necesario. Este proceso consiste básicamente en mantener en contacto el gas y el solvente en una presión parcial donde el compuesto pueda ser eliminado del gas ^[55].

Un diagrama esquemático de este tipo de procesos se presenta en la Figura 1.12, donde el solvente es regenerado por reducción de presión y extracción de gas.

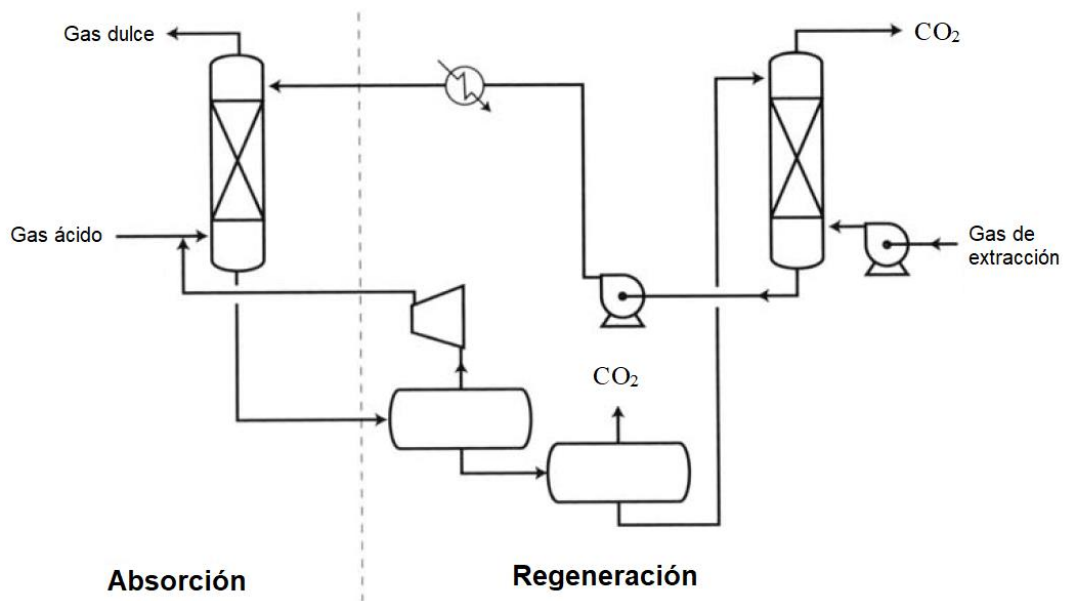


Figura 1.12 Diagrama simplificado de un proceso de absorción física y su regeneración ^[39].

1.2.1.2 Adsorción.

La adsorción es la retención de moléculas de gas o líquido en una superficie sólida. Los procesos de adsorción son utilizados en numerosos sectores industriales para la purificación de gases, principalmente suelen ser selectivos para remover vapor de agua, solventes orgánicos, compuestos ácidos y otros compuestos en fase gaseosa [39,47].

La separación de CO₂ mayormente utilizada involucra adsorbentes con una alta afinidad al gas como las zeolitas y el carbón activado, los cuales lo capturan de manera reversible en su superficie. Las zeolitas suelen tener microporos de cristal de silicio-aluminatos, son caracterizadas por su tamaño de poro uniforme y son capaces de separar especies moleculares por tamaño, sin embargo, en el caso del gas ácido se presentan interacciones solamente por la energía libre de Gibbs generada por la afinidad entre ambos compuestos. Al igual que los solventes físicos, las altas presiones y bajas temperaturas permiten mejorar la cantidad de CO₂ adsorbido con estos materiales, pero también hay que considerar la difusión del gas en la superficie del sólido [55, 56].

La regeneración de estos materiales se logra por incrementos de temperatura, reducción de presión, la inclusión de un gas inerte o incluso por el desplazamiento de las especies adsorbidas por otro compuesto de tipo adsorbato [48, 55]. Este método de separación no resulta tan factible para el CO₂ por el hecho de que la cantidad de sólido inmovilizado en las columnas del proceso generalmente suele ser mucho mayor que la cantidad utilizada instantáneamente en el adsorbedor para la transferencia de masa [39].

1.3 Material mesoporoso SBA-15.

El interés por son materiales sólidos con características cristalinas ha incrementado, las zeolitas se encuentran en la corteza terrestre dentro del grupo

denominado silicatos, los cuales constituyen el grupo de especies mineralógicas más abundantes y contienen esencialmente Si y O que pueden estar asociados a otros elementos. El silicio se encuentra dentro de los elementos más abundantes en la tierra. Casi todas las arcillas, rocas y suelos de la tierra están compuestos por silicatos de aluminio, hierro y magnesio. En los silicatos cada átomo de silicio se encuentra rodeado por cuatro átomos de oxígeno, dando lugar a un grupo tetraédrico SiO_4 . Están formados por una unidad estructural tetraédrica integrada por un átomo de silicio al centro y cuatro átomos de oxígeno constituyendo el “ión ortosilicato”. Se denomina ión debido a la ausencia de cuatro cargas eléctricas para estar en equilibrio y por lo tanto tiende a asociarse para compensar esa carga (tetraedros $(\text{SiO}_4)^{-4}$ independientes entre sí y unidos por cationes) [57]. Los diferentes enlaces que pueden formar estas estructuras dan lugar a la clasificación de los silicatos en ortosilicatos, neosilicatos, sorosilicatos, ciclosilicatos, inosilicatos, filosilicatos y tectosilicatos [58].

La sílica mesoporosa es un descubrimiento del área de nanotecnología, los tipos más comunes son la MCM-41 y SBA-15. Esta última fue producida en la Universidad de California, Santa Barbara, intentando crear tamices moleculares, pero lograron sintetizar materiales con tamaño de poro mucho más grandes (4.6 a 30 nm) que también poseían un arreglo hexagonal, por lo que fue nombrado material Santa Barbara amorfo cuyas siglas son SBA tipo 15, que fue el tipo más funcional [59, 60].

La simetría de la SBA-15 está formada por arreglos de poros cilíndricos individuales e independientes de diámetros nanométricos que en ocasiones pueden estar interconectados mediante puentes en los microporos, estos cilindros están arreglados como conjuntos de 6 elementos colaterales formando un empaque hexagonal (tipo panal de abeja). Esta estructura posee una pared gruesa que la vuelve resistente a condiciones hidrotérmicas y registra una estrecha distribución de tamaño de poros en la región mesoporosa dado su estructura altamente ordenada y elevada superficie específica (700-1500 m^2/g), posee además una gran

actividad química que permite la fácil modificación de sus propiedades [57, 58]. En la Figura 1.13 se observa la morfología de la SBA-15.

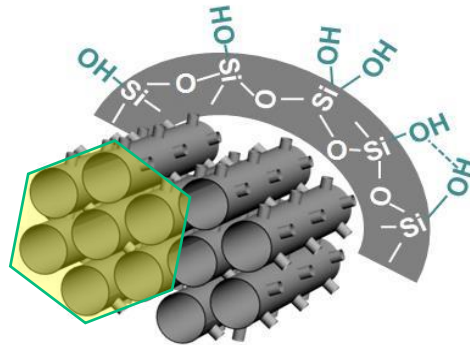


Figura 1.13 Morfología clásica de la SBA-15 [61].

Como se muestra en la Figura 1.14, la síntesis de la SBA-15 incluye 4 pasos principales [57, 59]:

- 1) Síntesis del nanocompuesto de polímero orgánico-sílice empleando una fuente de sílice y co-polímero tribloque como agente estructurante directo (templante).
- 2) Añejamiento del compuesto a temperatura elevada en reposo.
- 3) Filtración (opcionalmente con agua) del sólido obtenido.
- 4) Remoción del agente templante por extracción y/o calcinación.

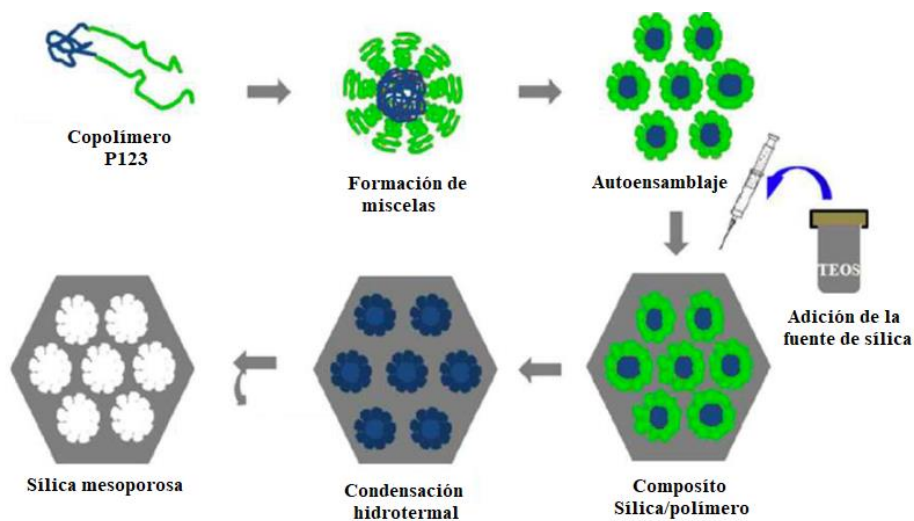


Figura 1.14 Mecanismo de síntesis de la SBA-15 [62].

1.4 Líquidos iónicos.

Los LIs son compuestos que están formados exclusivamente por iones y que son líquidos a temperaturas moderadas incluso a temperatura ambiente, su límite superior es del orden de los 200°C, esta característica les permite no ser volátiles a temperatura ambiente y poder ser utilizados en sistemas de alto vacío y/o como catalizadores activos ^[63]. Una de sus propiedades más importantes y singulares es su baja presión de vapor a presiones y temperaturas moderadas, característica por la cual se les ha atribuido el calificativo “verde”, siendo fácilmente reciclables y reutilizables.

La gran mayoría de estos compuestos poseen un catión y un anión para satisfacer una necesidad en particular, como fungir y/o beneficiar a los reactivos en una reacción o la extracción de una molécula específica en una solución. El que puedan ser diseñados de acuerdo con las necesidades del proceso, brinda la posibilidad que posean características como una baja toxicidad y alta degradabilidad para la aplicación en diversas áreas de química, síntesis orgánica, electroquímica y catálisis ^[64].

El término ‘química verde’ implica la utilización de herramientas y caminos alternativos que eviten la contaminación a manera de hacer uso eficiente de la energía, sin embargo, dado que uno de los problemas de los disolventes orgánicos convencionales es su gran potencial de contaminación debido a su elevada presión de vapor. Las propiedades fisicoquímicas de los LIs, les permiten desarrollar procesos químicos más limpios y sostenibles ^[64, 65].

Utilizando diferentes precursores del catión y del anión se obtiene un gran número de compuestos cuya caracterización pone en manifiesto la gran variedad de propiedades que ofrecen las moléculas iónicas, ya que estos iones pueden modificar notablemente las propiedades del LI. El catión es el principal responsable del comportamiento químico y el anión es el que aporta la mayor parte de las

propiedades físicas [65, 66]. La mayor parte de los cationes se muestran en la Figura 1.15, como se puede apreciar son estructuras orgánicas de baja simetría que generalmente contienen heteroátomos con nitrógeno, oxígeno, azufre y fósforo cargados positivamente, mientras que los aniones, presentados en la Figura 1.16, son usualmente compuestos orgánicos o inorgánicos que tienen una difusa o protegida carga negativa [63].

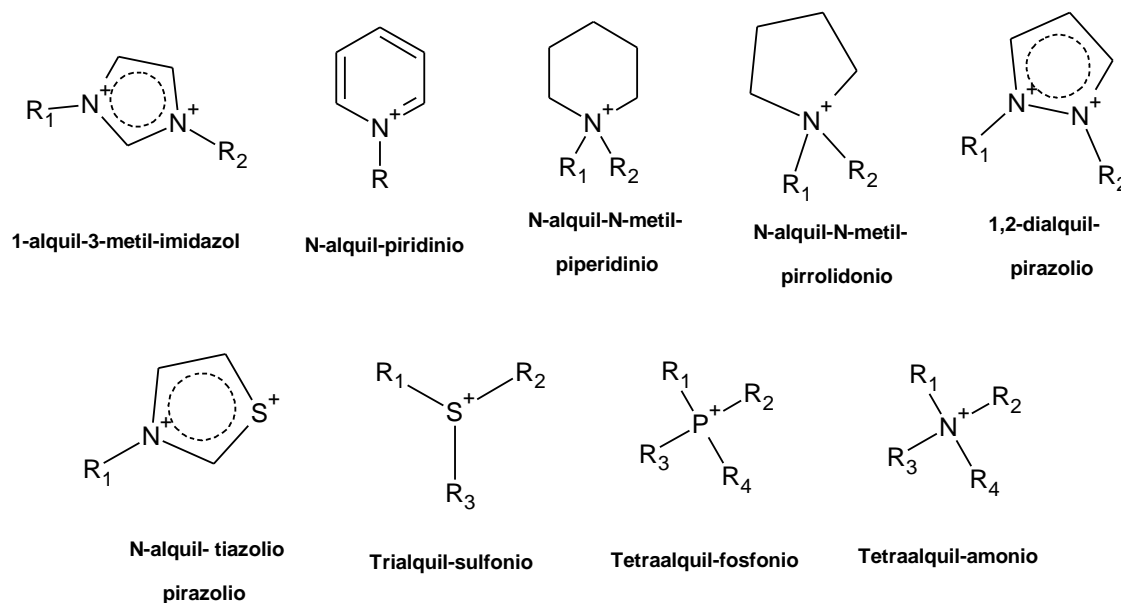


Figura 1.15 Cationes comunes para la síntesis de LIs [63].

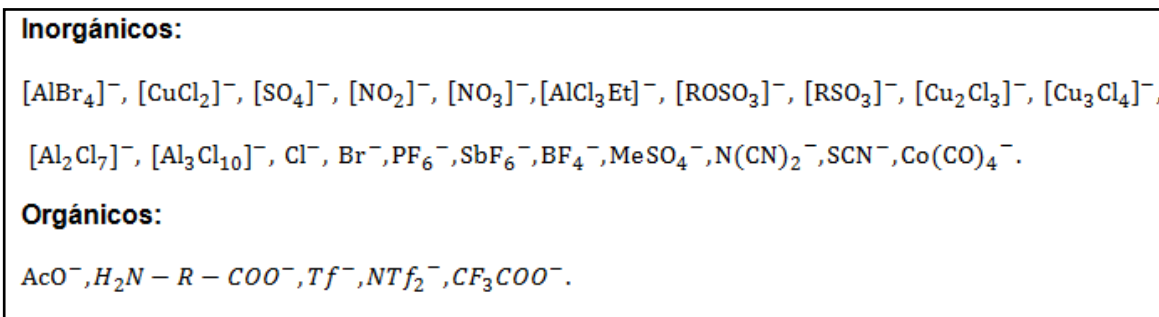


Figura 1.16 Aniones comunes para la síntesis de LIs [63].

El diseño de un líquido iónico involucra la selección de un catión y un anión cuyas propiedades logren satisfacer una necesidad en particular como la disolución de reactivos en una reacción o la extracción de alguna molécula específica. Al disponer de un gran número de aniones y de cationes para diseñar los LIs se puede

elegir la combinación más apropiada para que se adapte a las exigencias de una determinada aplicación [67, 68].

1.4.1. Clasificación de los líquidos iónicos.

Estos pueden clasificarse en dos categorías, los apróticos que son disolventes polares que no contienen átomos de hidrógeno y están unidos directamente a un átomo electronegativo y los próticos que son lo opuesto a los anteriores. Entre las diferencias más notables destacan su estructura química y sus métodos de obtención.

1.4.1.1 Líquidos iónicos apróticos.

En estas moléculas los cationes y los aniones presentan interacciones ión-dipolo. La síntesis de estos se inicia con la formación de un catión precursor mediante una reacción de cuaternización, para posteriormente realizar una reacción de intercambio aniónico, que normalmente ocurre por metátesis de un haluro o una sal similar que contenga el catión que se necesita, o una reacción con un ácido de Lewis. Si el catión se encuentra disponible comercialmente, sólo se requiere el intercambio aniónico. La reacción de metátesis consiste en el intercambio de iones en una disolución que contiene dos pares iónicos para dar lugar a un par de iones termodinámicamente más estable [68-70]. Un ejemplo de estos se puede apreciar en la Figura 1.17.

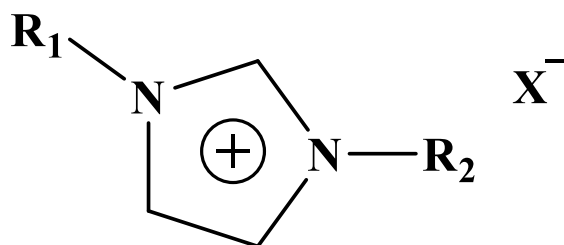


Figura 1.17 Estructura de un LI aprótico.

1.4.1.2 Líquidos iónicos próticos.

Estos suelen ser más baratos que los anteriores y su síntesis es más simple, consiste en la transferencia de un protón desde un ácido Brønsted hasta una base del mismo tipo, de esta forma se origina la presencia de al menos un protón capaz de promover enlaces de hidrógeno. Se suelen sintetizar en proporciones estequiométricas mediante una reacción directa, utilizando compuestos de amina con ácidos orgánicos [68-70]. En la Figura 1.18 se presenta un ejemplo de estos compuestos.

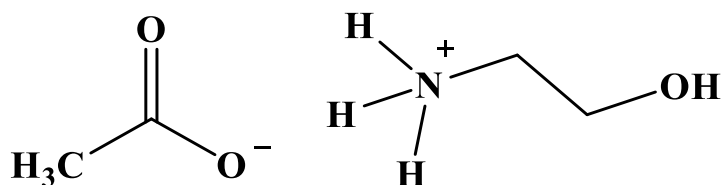


Figura 1.18 Estructura de un LI prótico.

1.4.2. Propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos.

Desde el punto de vista de sus propiedades, y como consecuencia de sus aplicaciones potenciales, los LIs son realmente valiosos dada su posibilidad de modular las propiedades físicas y químicas variando la naturaleza de los cationes y aniones presentes en sus estructuras específicas.

Algunas de estas propiedades y la relación con su estructura se exponen a continuación [63,71]:

- **Baja presión de vapor.** Esta es la ventaja más importante ya que los hace fácilmente manejables, al no evaporarse, lo que los convierte en atractivos sustitutos de los tradicionales disolventes orgánicos volátiles, además, permite la utilización de la destilación para recuperar los productos o sustratos disueltos en ellos en los procesos donde sean usados, ya sea en catálisis, extracciones

líquido-líquido, etc. Derivado de esta característica, es posible remover los demás compuestos de la solución aplicando vacío.

- **Amplio intervalo de estabilidad térmica.** Normalmente el límite superior de temperatura se encuentra entre 350 y 400°C dependiendo siempre de la naturaleza de los iones que conforman el líquido iónico. En general, la temperatura a la que tiene lugar una reacción química deseada es bastante más pequeña que en la que se inicia su proceso de descomposición.
- **Estabilidad química.** Son compuestos no inflamables y químicamente inertes.
- **Bajo punto de fusión.** Normalmente por debajo de la temperatura ambiente, pudiendo en algunos casos ser de -100°C. Depende en gran medida del tamaño del líquido iónico, su simetría, carga y la distribución de la misma. Así, al aumentar el tamaño del ión disminuye el punto de fusión. Mientras que un incremento en la simetría, supone un aumento del punto de fusión ya que permite un mayor empaquetamiento de los mismos.
- **Densidad superior a la del agua.** Los valores medidos hasta el momento varían entre 1.12 g/cm³ y 2.24 g/cm³.
- **Viscosidad elevada.** Superior a los disolventes moleculares, comprendida entre 10 y 1000 centiPoise.
- **Buenas propiedades electroquímicas.** Entre las que destacan su gran estabilidad a la oxidación/reducción, resistiendo un amplio rango de potenciales y su buena conductividad iónica.
- **pH variable.** Podemos encontrar LIs ácidos, neutros o básicos.
- **Elevado poder de disolución.** Son considerados disolventes polares. Las medidas solvatocrómicas indican que poseen una polaridad similar a los alcoholes de cadena corta. Por tanto, pueden ser utilizados en multitud de aplicaciones pues solvatan un amplio número de especies, tanto orgánicas e inorgánicas como organometálicas. La solubilidad de los LIs en los disolventes orgánicos depende de la constante dieléctrica del disolvente; cuando ésta es mayor de 6, exceptuando el caso del agua, el disolvente orgánico suele ser miscible con el líquido iónico. Además, la naturaleza de los LIs ofrece la ventaja de que los iones componentes pueden ser funcionalizados para cambiar

propiedades tales como el carácter hidrofóbico o hidrofílico, así como las interacciones químicas específicas.

Debido a todas las propiedades anteriores, los LIs han encontrado una amplia gama de aplicaciones, las cuales se resumen en la Figura 1.19.

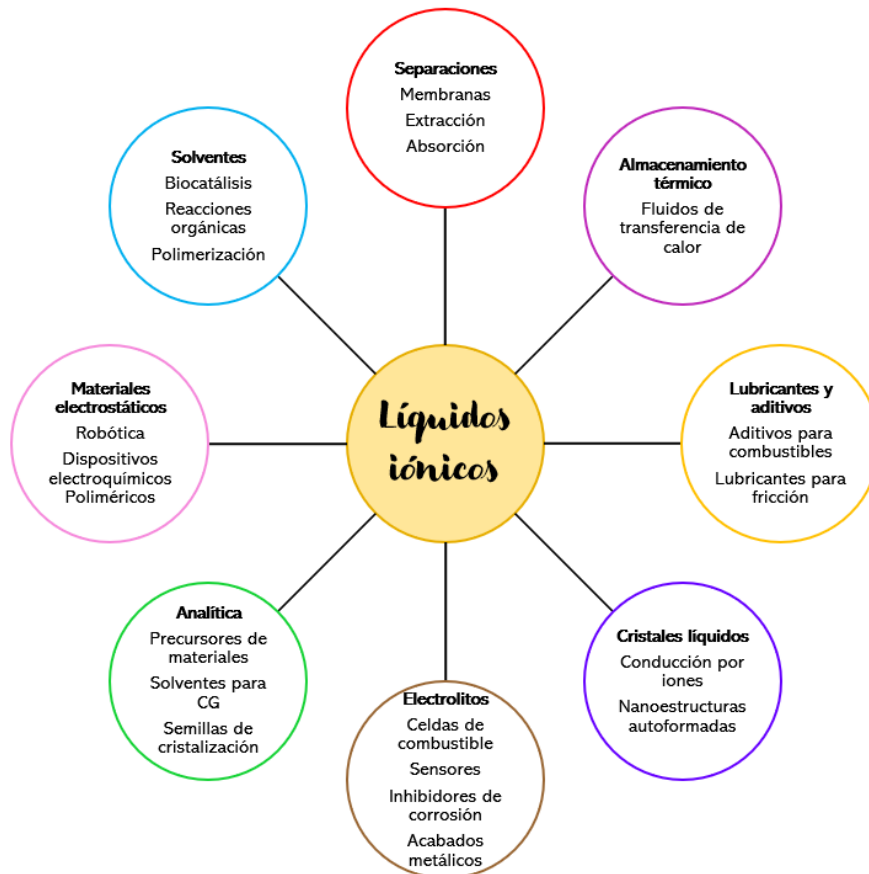


Figura 1.19 Propiedades y aplicaciones de los líquidos iónicos.

1.5 Uso de los líquidos iónicos y aminoácidos en absorción de CO₂.

Dado que los LIs pueden ser diseñados de acuerdo con necesidades específicas, es posible utilizar grupos alcalinos como -NH₂, que al interactuar con el CO₂ permita la obtención de compuestos o iones híbridos que permitan la absorción de este gas.

Entre la gran variedad de LIs existentes, se ha demostrado que aquellos basados en sales de imidazolio presentan una mayor efectividad en la separación entre el CO_2 y el CH_4 [72,73] especialmente los basados en el imidazol con las estructuras de metilo, etilo y butilo variando la parte aniónica [74].

Como se ha mencionado anteriormente, la presencia de los grupos nitrógeno en la estructura del LI favorece la interacción con el CO_2 , es por ello por lo que se continúan investigando diversas formas para incluirlo en la estructura lo más recurrentemente posible. Una de las propuestas más prometedoras, hasta el momento, es la inclusión de AAs en la estructura del LI, ya que estos usualmente poseen en su estructura más de un grupo funcional amino lo que les permite elevar su capacidad de absorción [75].

Al igual que las aminas convencionales la funcionalización de los LIs con aminas presenta la ventaja de una buena solubilidad con el CO_2 (quimisorción y fisisorción) y una alta estabilidad térmica llegando a incrementar la capacidad de absorción hasta en un 300% comparado con los Lis no funcionalizados [54]. Las sales de AA tienen baja volatilidad debido a su estructura [76] y la reacción del gas con ellos es similar a las alcanoaminas [77,78].

El mecanismo de interacción entre el CO_2 y los AAs sugiere que una molécula de CO_2 ataca el átomo de N del grupo NH_2 y los resultados en la formación de NHCO_2^- , durante el cual un átomo de H^+ lo abandona y forma un grupo CO_2H con el NHCO_2^- (Figura 1.20 a) o con el CO_2^- original presente en el anión del AA (Figura 1.20 b). El grupo CO_2H forma un enlace por puente de hidrógeno con el par de electrones de NH_2 en otro anión del AA para la que el átomo de N era inerte a la reacción con CO_2 [79].

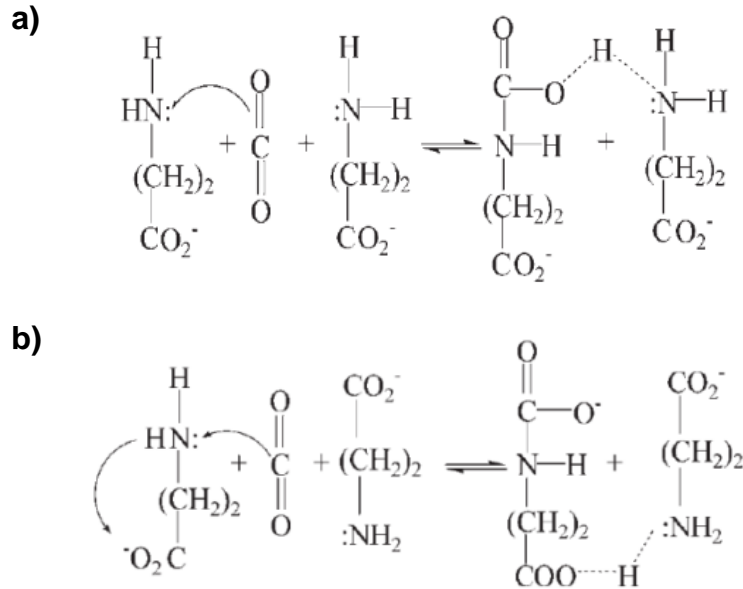


Figura 1.20. a) Primer mecanismo de absorción propuesto entre el aminoácido- CO_2 y b) segundo mecanismo de absorción propuesto ^[79].

La adición del AA se suele ser en su forma desprotonada (aniónica) ya que se ha demostrado que únicamente así, este puede reaccionar con el CO_2 ^[80]. La inclusión del AA en su forma protonada (catión) en el LI presenta una temperatura de descomposición menor a 200°C limitando así los posibles usos para esta clase de líquidos ^[75]. Además, el cambio en el catión del LI conlleva a un cambio en las propiedades fisicoquímicas de los compuestos, en el caso de LIs base AAs, el principal cambio observado es la disminución de la viscosidad lo cual conduce a que estos sean excelentes candidatos en un proceso de absorción de CO_2 ^[75, 81, 82].

La viscosidad juega un papel muy importante en la captura del CO_2 , aunque los LIs poseen una viscosidad mayor que las aminas esta puede modificarse utilizando una apropiada combinación de cationes y aniones además del uso de los solventes mismo que depende desde la polaridad y la disociación de estos líquidos en iones. Los solventes polares como el agua permiten reducir mayormente la viscosidad en comparación con los no polares ^[83]. Además, la solubilidad de los gases en los LIs puede incrementarse al aumentar el área de los sistemas gas/LIs y también al acrecentar la presión de operación ^[84].

Algunas de las ventajas de los LIs-AA comparados con las aminas en los procesos de absorción de CO₂ son ^[85]:

- Requieren una menor energía para la regeneración de los LIs disueltos en la remoción del gas que las aminas dado los mecanismos de absorción física que pueden estar presentes.
- Presentan una menor posibilidad que se generen reacciones con las impurezas y que ocurra corrosión en el equipo debido a la alta estabilidad térmica y química de los LIs.
- No existe pérdida del compuesto en la corriente del gas durante la regeneración debido a la baja presión de vapor.
- Se tiene un alto potencial para producir LIs funcionalizados debido a la manipulación de los cationes y aniones.

1.6 Antecedentes.

El uso de LIs-AAs como absorbentes de CO₂ variando el tipo de AA anión utilizado ha sido evaluado en diversos procesos de absorción ^[86, 87]. También se han realizado pruebas de absorción con una mezcla de LIs-AAs con soluciones acuosas de MEA y metildietilamina (MDEA), para aumentar la capacidad de absorción y la viscosidad ^[88].

En el año 2002, Bates y col. ^[89] sintetizaron LIs utilizando 1-butimidazol con 2-bromopropilamina utilizando KOH como medio de intercambio del halógeno con otro anión (BF₄) y reportaron que la absorción puede incrementarse con la presencia de grupos amino en su estructura.

En 2003 Bonenfant y col. ^[90], evaluaron la influencia de las características estructurales de diferentes aminas en la absorción y desorción de CO₂. Observando que la presencia de dos o tres grupos amino (especialmente primarios) favorece la absorción debido a las interacciones con este compuesto.

Valkenberg y col. ^[91] en el año 2004 desarrollaron métodos experimentales para la preparación de LIs soportados en diferentes materiales y propusieron las posibles interacciones químicas (aniónicas y catiónicas) que pueden ocurrir entre los distintos grupos funcionales de estos compuestos.

En este mismo año Tang y col. ^[92] sintetizaron polilíquidos iónicos (PLIs) a base de imidazol y utilizando como aniones PF_6 , BF_4 y Tf_2N y se estudió la absorción de CO_2 y además evaluaron su selectividad con H_2 , N_2 y O_2 . Encontraron que los PLIs mejoran las capacidades de absorción en comparación con los LIs convencionales debido a su elevada conductividad térmica y debido a su elevada viscosidad la desorción es casi completa, además presentan mayor selectividad a este gas teniendo incluso la capacidad de polimerizar al adicionar un agente iniciador.

En el año 2006, Zhan y col. ^[79] desarrollaron la síntesis de un LI de tretrabutilfosfonio con AAs el cual fue soportado en SiO_2 por un método de inmersión, obteniendo los valores de concentración mediante un método analítico mediante el cual debían pesar el soporte funcionalizado seco antes de la absorción y posterior a la misma, y para lograr diferenciar entre un proceso de fisisorción y quimisorción este soporte era puesto en una atmosfera seca eliminando así el CO_2 fisisorbido y hasta mantener el peso constante con este gas químicamente anclado.

Muldoon y col. ^[93] en el 2007 realizaron un estudio del mejoramiento de la solubilidad de CO_2 en LIs utilizando diversos aniones que contenían grupos de flúor y carbonilos, obteniendo una mejor captura de este gas en los primeros, pero con resultados favorables en los segundos, haciendo énfasis en el uso de estos últimos dada la importancia que posee el utilizar compuestos amigables con el medio ambiente.

En el mismo año Han y col. ^[94] sintetizaron una variedad de LIs base imidazol con diferentes cadenas alquílicas y aniones (Cl⁻, I⁻ y Br⁻) las cuales fueron injertadas en un gel de sílice comercial por un método incipiente. Se presentó una mayor actividad catalítica y selectividad a la adición del CO₂ a medida que se incrementa la cadena alquílica del catión, la nucleofilicidad del anión y la temperatura.

Wei-Li y col. ^[95] publicaron en el año 2010 una estrategia para la inmovilizaron el bromuro de 3-(2-hidroxiethyl)-1-propil imidazol en SBA-15, Al-SBA-15 y SiO₂ mediante un método de injerto químico. Los materiales fueron utilizados como catalizadores para obtener un solvente libre de CO₂ y epóxidos bajo condiciones relativamente bajas. El catalizador es térmicamente estable y reutilizable.

En 2011 Palomar y col. ^[96] analizaron la absorción física de CO₂ en LIs usando el software COSMO-RS, encontrando que las fuerzas de atracción de Van der Waals dominan el comportamiento de disolución de CO₂.

En el mismo año Goodrich y col. ^[71] sintetizaron diferentes LIs (base fosfonio y aniones derivados de AAs), los cuales fueron utilizados en la captura de CO₂ para evaluar la influencia del agua durante el proceso. Se observó que estos grupos amino en los aniones pueden mejorar la capacidad de absorción de los LIs, la cual aumenta de manera análoga del número de grupos amino, la viscosidad del LI y la cadena alquílica.

En 2012 Sharma y col. ^[97] desarrollaron una serie de LIs gracias a la alquilación del 1-metil imidazol con un haluro de alquilamina variando los aniones utilizados. Se percataron al igual que otros autores que la viscosidad es esencialmente determinada por el tipo de anión presente. Además, fue posible apreciar que en los LIs que contenían una elevada viscosidad no se alcanzaba la capacidad máxima de absorción

En 2013 Guo y col. ^[98] evaluaron un mecanismo de absorción del glicinato de potasio formado a partir de la glicina con hidróxido de potasio en agua variando la concentración y temperatura. Observaron que este compuesto presentó una menor presión de vapor con respecto a la MEA, mejoro su velocidad absorción (mL de CO₂/min) con el aumento de temperatura (evaluada hasta 62°C) y que la cinética de reacción presentada se dio mediante el mecanismo convencional de carbamatos de las alcanoaminas ^[54, 77, 78].

En este mismo año Gao y col. ^[88] desarrollo como LI el glicinato de tetrametilamonio que fue evaluado con diferentes concentraciones de n-metildietanolamina (MDEA) variando la presión y la temperatura. De acuerdo con los resultados de absorción fue posible apreciar que con altas concentraciones de solución absorbente se recomiendan valores altos de temperaturas con bajas presiones y valores bajos de temperatura para altas presiones.

En el 2014 Didas y col. ^[99], utilizaron materiales de sílice funcionalizados con aminas para estudiar la extracción de CO₂ de aire, demostrando que las aminas soportadas primarias, secundarias y terciarias eran eficaces en la extracción de CO₂, siendo las aminas primarias las que tuvieron un mayor desempeño y una mejor estabilidad hacia la degradación.

En ese mismo año Sistla y col. ^[54] desarrollaron LIs funcionalizados con grupos amino en el catión y observaron que la capacidad de absorción aumenta considerablemente con los LIs que no lo están y fue posible notar que la capacidad de absorción mejora con el aumento de la presión.

También en el 2015 Hiremath y col. ^[100] sintetizaron LIs base 1-metilimidazol funcionalizados con AAs (lisina, glicina, alanina y prolina) y utilizaron un método de anclaje en una sílica mesoporosa para evaluarlos en la absorción y desorción de CO₂. El anclaje químico fue hecho incorporando cloruro de trietoxipropil silano en SBA-15, obteniendo la mayor absorción con la lisina.

En 2017 Guzmán y col. ^[101] sintetizaron una serie de LIs funcionalizados con AAs para la absorción de CO₂, y se percataron que ésta mejora con la Lisina en solución acuosa sin degradarse considerablemente en su regeneración del LI mediante un equipo de microondas.

En 2018 Aghaie y col. ^[102] presentaron una compilación de los procesos más factibles para la absorción del CO₂ y los estudios más notables evaluados con LIs próticos y apróticos comparando las ventajas que tiene el utilizarlos con respecto a las aminas convencionales basándose principalmente en los parámetros evaluados con estudios previos.

En 2019 Sefidi y col. ^[103] desarrollaron un estudio comparativo entre las tecnologías de captura del dióxido de carbono con AAs y detallaron que, aunque es una alternativa que se encuentra aún en etapa temprana de uso industrial y al usarse como una sal pura de AA con hidróxido de sodio pueden presentar precipitado, se tiene un menor consumo energético y un aumento en la capacidad de absorción cuando se ajustan con los valores termodinámicos convencionales de los procesos.

Capítulo II.

Metodología

En este capítulo se explicará de una forma detallada como se desarrolló el trabajo experimental de la investigación y se mencionaran los reactivos que fueron utilizados a lo largo de la misma.

2.1 Generales.

2.1.1 Reactivos.

Los reactivos empleados en este proyecto de investigación fueron:

- 1- Cloro, butano (99%, Sigma-Aldrich)
- 1- Bromo, octano (99%, Sigma-Aldrich)
- 1-Metil, imidazol ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich)
- 1-Vinil, imidazol ($\geq 98\%$ Sigma- Aldrich)
- 3-(Cloropropil) trietoxi, silano ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich)
- EO₂₀ PO₇₀ EO₂₀ (P-123) (99%, Sigma-Aldrich)
- Agua deuterada (99.8%, 1%v/v TMS, Sigma-Aldrich)
- Agua desionizada ($\geq 99\%$, Fermont)
- Ácido clorhídrico (98%, Sigma-Aldrich)
- Cloroformo (99%, Sigma-Aldrich)
- Dióxido de carbono (98%, Praxair)
- Diclorometano (98%, Sigma-Aldrich)
- Etanol (99.9%, Fermont)
- Éter etílico (99% Sigma-Aldrich)
- Hidróxido de potasio (99%, Fermont)
- Hidróxido de sodio (99% Fermont)
- L-Lisina (99% Sigma-Aldrich)
- L-Glutamina (99% Sigma-Aldrich)
- L-Arginina (99% Sigma-Aldrich)
- L-Histidina (99% Sigma-Aldrich)
- Metanol (99.8%, Fermont)

- Nitrógeno (98%, Praxair)
- Tetraetilortosilicato (99% Fermont)

2.1.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.

Las técnicas espectroscópicas, se fundamentan en la interacción de la materia con la radiación. Esta interacción provoca procesos como la absorción o la difusión (scattering). Cuando una molécula absorbe o emite un fotón, su estado energético cambia. En general este cambio se manifiesta como un cambio en la energía traslacional de la molécula, y como un cambio en su estado electrónico vibracional o rotacional. Como las energías asociadas a cada uno de estos cambios son muy diferentes, cada uno de estos procesos se puede tratar de manera independiente. Exceptuando los cambios traslacionales, los estados energéticos de las moléculas están cuantizados, consecuentemente, los procesos de absorción y emisión sólo pueden darse a determinadas frecuencias de los fotones. Para cada molécula dada, su espectro de adsorción/emisión constituye una "huella" de la misma. Las absorciones que se producen en la región espectral del infrarrojo involucran energías mucho más pequeñas comparadas con las energías de absorción relacionadas con la estructura electrónica de la molécula (ultravioleta y visible) ^[105].

Sin embargo, no todas las vibraciones y/o rotaciones producen una absorción de radiación incidente. Sólo los modos vibracionales y rotacionales de moléculas con momento bipolar diferente de cero, o bien aquellos modos que induzcan un momento diferente de cero en la molécula, son activos al infrarrojo. Para que exista un espectro rotacional activo en el infrarrojo se requiere que la molécula sea polar, mientras que para tener un espectro vibracional activo en el infrarrojo basta que el movimiento vibracional de los átomos de la molécula induzca un momento bipolar no nulo, basado sobre el principio del interferómetro de Michelson ^[106].

La radiación de la fuente pasa a través de un distribuidor de haz, que dirige la mitad de la radiación a un espejo fijo y la otra mitad a un espejo móvil. Los dos rayos se recombinan en él de una manera constructiva o destructiva dependiendo de la posición del espejo. El resultado es un interferograma (intensidad en función del tiempo) la cual se convierte vía un algoritmo matemático (transformada de Fourier) en un diagrama de Intensidad en función de la frecuencia (espectro) [105,106].

La caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier comprobó la presencia de los grupos funcionales característicos de los agentes tensoactivos deseados. Se utilizó un espectrofotómetro de FTIR marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, colocando una gota de muestra sobre la placa circular del ATR (Reflectancia Total Atenuada) con 12 barridos, en un rango de número de onda de 4000 a 500 cm^{-1} .

2.1.3 Resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si .

La Resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica en la cual un compuesto se coloca en un campo magnético y se expone a radiación de radiofrecuencias, proporcionando información acerca de la estructura de ^{13}C y ^1H de un compuesto orgánico [107].

Los núcleos de los átomos tienen carga eléctrica, pero a su vez se comportan como imanes, dado que tienen momento magnético intrínseco. A este momento magnético, se lo conoce como spin nuclear. La palabra spin significa girar y hace referencia a una propiedad macroscópica de las cargas eléctricas: cualquier cuerpo macroscópico cargado en rotación genera un campo magnético perpendicular al plano de giro [108].

Sin embargo, cuando se aplica un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín

negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β [107,108].

Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β . El espectrofotómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN [107, 108].

Para el análisis, se pesan aproximadamente 15 mg del compuesto orgánico disuelto en 0.5 mililitros de disolvente (algún compuesto deuterado) en un tubo de vidrio largo de 5 mm, posteriormente se coloca dentro del compartimiento de campo magnético del espectrofotómetro. El tubo con la muestra se hace girar alrededor de su eje vertical, mientras un breve pulso de radiación excita a todos los núcleos simultáneamente. Como el corto pulso de radiofrecuencia cubre un amplio rango de frecuencias los protones individualmente absorben la radiación de frecuencia necesaria para entrar en resonancia (cambiar de estado de espín). A medida que dichos núcleos vuelven a su posición inicial emiten una radiación de frecuencia igual a la diferencia de energía entre estados de espín. La intensidad de esta frecuencia disminuye con el tiempo a medida que todos los núcleos vuelven a su estado inicial. Posteriormente, el detector recoge la intensidad respecto al tiempo y la computadora convierte dichos datos en intensidad respecto a frecuencia [107].

La RMN sirve fundamentalmente en la determinación estructural, en la caracterización de propiedades químicas-físicas de compuestos y en el análisis de interacciones de moléculas y macromoléculas orgánicas. Es la técnica más usada en la identificación de nuevos compuestos orgánicos [108].

Los materiales sintetizados en estado líquido fueron analizados utilizando un equipo RMN Ascend 400 de Consola Bruker Avance III con una intensidad de campo magnético de 400 MHz para el experimento de ^1H y de 100 MHz para el

experimento de ^{13}C . Las muestras fueron disueltas en agua deuterada (D_2O). Con respecto a los LIs anclados en SBA-15 se utilizó el análisis de ^{29}Si con 160 MHz.

2.1.4 Difracción de Rayos X.

Esta técnica se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X, esta estructura cristalina está presente en muchos sólidos tanto naturales como artificiales y consiste en la repetición periódica de los átomos o moléculas que forman este sólido en las tres direcciones del espacio. Sobre esta estructura tridimensional se pueden trazar infinitos planos paralelos donde cada uno de los cuales pasará por una serie puntos. Si se toma uno de estos planos, a una cierta distancia existirá otro plano donde la distribución de puntos que corta será la misma, a la distancia entre estos dos planos se llama distancia interplanar “d”, de tal modo que se tienen infinitos planos paralelos a distancias múltiplos de “d” [109].

Si por dos de estos planos de la estructura se hace incidir un haz de rayos X, se da el siguiente fenómeno: Si el frente de ondas que se difracta por el primer plano lo hace con un ángulo θ , el frente de ondas del segundo plano también se va difractar con un ángulo θ , con esta nueva trayectoria que se describe si los dos frentes no están en fase ocurre una interferencia destructiva y se anula uno al otro, pero si los dos salen en fase, hay una interferencia constructiva y el haz difractado no se anula y es detectable, esto ocurre cuando la diferencia de recorrido entre los dos frentes es un múltiplo de la longitud de onda λ y matemáticamente se expresa como $2d \sin\theta = n\lambda$ (Ley de Bragg), como cada familia de planos tiene una distancia d, es posible detectar estos planos a diferentes ángulos, y los resultados serán diferentes según la estructura de lo que se analice, por lo que es posible caracterizar las fases que componen una muestra en base a los diferentes “picos” de detección que son en realidad las reflexiones de los planos de cada fase [109].

Esta técnica se utilizó para caracterizar el ordenamiento en los arreglos porosos de la SBA-15 mediante la técnica de la técnica de Bragg-Brentano. Además, con ella, fue posible identificar los compuestos químicos cristalinos del material. La muestra fue analizada mediante la técnica de polvos en un difractor de rayos X marca Siemens modelo D-500, mediante la exposición del material al haz monocromado de rayos con una fuente de Cu K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), que opera a 35 KV y 25 mA, con una velocidad de barrido de 1.2° por minuto y un intervalo de 0.5° a 10° y de 10° a 70° en la escala 2θ .

2.1.5 Análisis de fisisorción de nitrógeno mediante el método BET.

El análisis BET se basa en la medición del conjunto de áreas y volúmenes de una superficie porosa a través de la adsorción con un gas inerte permitiendo determinar además la distribución y tamaños de los poros. El análisis del área específica se obtiene mediante la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET). La teoría BET está basada en la formación de multicapas y supone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al resto de las otras capas, las cuales presentan el mismo calor de adsorción. ^[110, 111].

Fue utilizada para determinar las propiedades texturales (área específica, volumen y diámetro de poro, etc.) de los materiales sólidos funcionalizados con LIs. Estos análisis fueron realizados en un equipo automatizado QUANTA CHROME, modelo AUTOSORB-1. El análisis se efectuó adsorbiendo y desorbiendo N₂ en la superficie del sólido a diferentes presiones (presión de equilibrio y de saturación proporcionales a la masa del adsorbente) y temperatura constante de -196°C .

2.1.6 Microscopia electrónica de transmisión.

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada

convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre un dispositivo de carga acoplado que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes ^[112].

La imagen del TEM tal como se ha descrito ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina. Además, si la muestra es cristalina, es decir, hay una estructura de planos periódica, puede ocurrir que varias familias de esos planos cumplan la condición de Bragg y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente ^[112].

Esta técnica permitió identificar el arreglo de átomos y poros en una muestra. Con ella fue posible identificar el espesor de pared y el tamaño de poro en un punto específico de la muestra. Para desarrollar el análisis fue necesario pulverizar la muestra en un mortero de ágata, dispersando una pequeña parte en etanol con ayuda de un baño ultrasónico utilizando una rejilla de cobre malla 400 para posteriormente secarse a temperatura ambiente. El análisis fue realizado en un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2200FS.

2.1.7 Absorción de CO₂.

Se prepararon las muestras de 10 gramos de LI-AA con una concentración 30% masa en solución acuosa y se colocaron en el interior de una celda de acero la cual se mantuvo dentro de un baño de temperatura controlada (± 0.1 K) y con verificación de vacío previo al llenado (± 0.001 bar) conectando la celda por 15 minutos. Durante los análisis fue indispensable verificar que la celda se encontrará

perfectamente sellada, para lograrlo mantuvo un empaque interno y con tornillos en el exterior. La presión fue verificada con la carga del gas CO₂ a la presión inicial donde no debe ocurrir variación. Posteriormente se inició la agitación y se registraron los cambios de presión en el manómetro digital hasta que no presentó variación durante un intervalo de tiempo mínimo de 1 hora. Una vez finalizada la prueba fue liberada la presión residual en la celda, para posteriormente abrirla y extraer el recipiente con el líquido iónico absorbente [101, 102]. El esquema del equipo utilizado en la determinación de la absorción se presenta en la Figura 2.1.

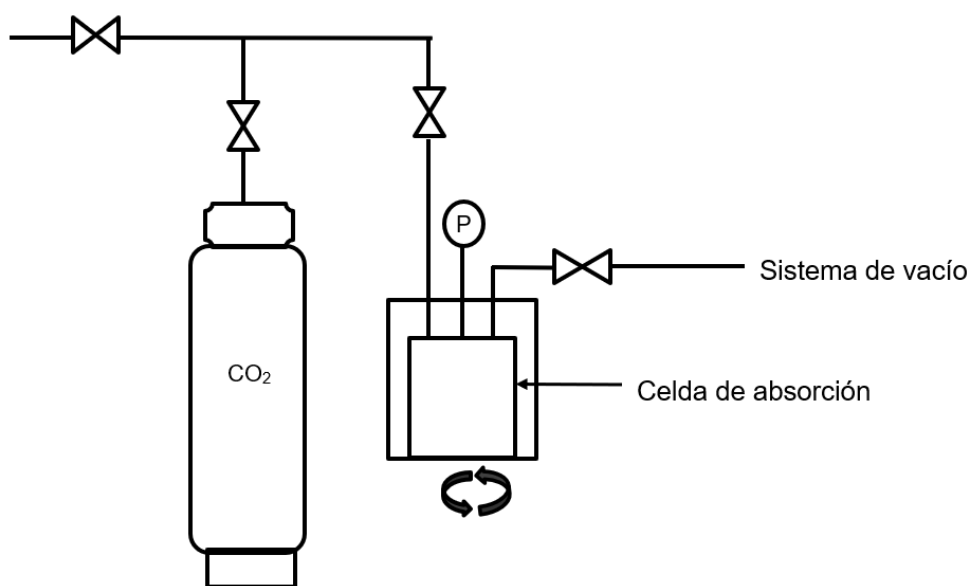


Figura 2.1 Sistema de absorción utilizado.

2.2 Síntesis y caracterización de compuestos.

En este trabajo se planteó una metodología experimental para sintetizar diferentes tipos de LIs con diferentes cationes y utilizando 4 diferentes AAs (AAs) como aniones para evaluar la capacidad de absorción de CO₂ de cada uno de ellos. Para evaluar el efecto de la longitud de cadena esta se varió en el anillo imidazol y se utilizó una cadena en el grupo vinílico del anillo imidazol basado en los mejores resultados de absorción. Para evaluar el efecto del catión en la absorción de los compuestos se utilizaron los AAs de L-lisina (L), L-Glutamina (G), L-Arginina (A) y

L- Histidina (H). La nomenclatura que se utilizó a lo largo de este estudio se presenta en la tabla 2.2. En la Figura 2.2 se muestra un esquema de la metodología general.

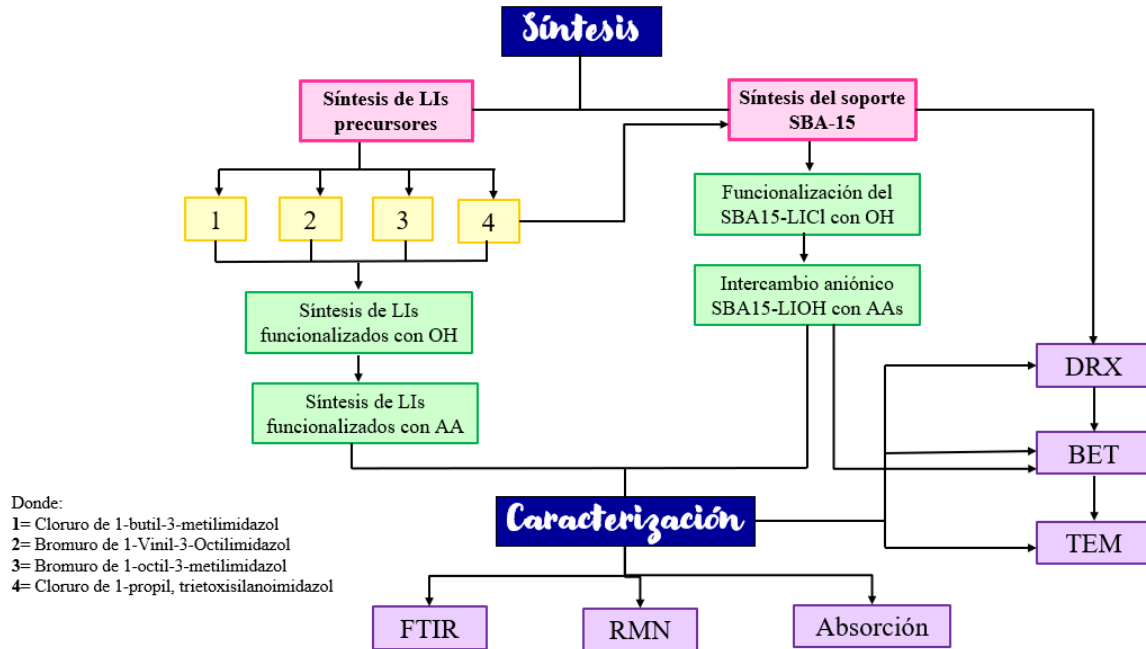


Figura 2.2 Diagrama general de la metodología de investigación.

Los AAs que se utilizaron como aniones fueron seleccionados debido a que presentan gran cantidad de grupos $-NH_x^-$ en sus estructuras químicas, las estructuras de estos se presentan en la Figura 2.3.

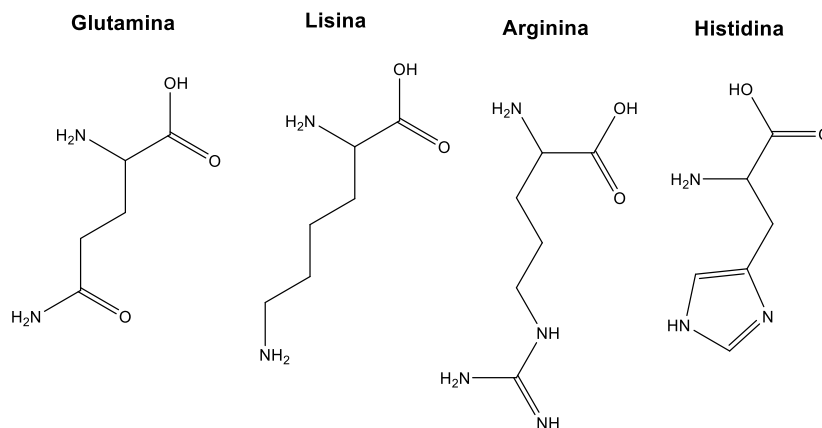
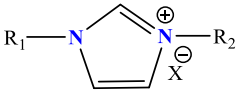


Figura 2.3 Aminoácidos usados como aniones.

Tabla 2.1. Nomenclatura de los LIs sintetizados en este estudio.

Líquidos Iónicos	R ₁	R ₂	Anión	Nombre de compuestos	Abreviación
 <p>Donde: X[⊖] = [AA⁻]</p>	CH ₃	C ₄ H ₁₀	[C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ ⁻]	Lisinato de 1-butil-3-metilimidazol	[BMIM ⁺][L ⁻]
			[C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂ ⁻]	Arginato de 1-butil-3-metilimidazol	[BMIM ⁺][A ⁻]
			[C ₆ H ₉ N ₃ O ₂ ⁻]	Histidinato de 1-butil-3-metilimidazol	[BMIM ⁺][H ⁻]
			[C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₃ ⁻]	Glutamato de 1-butil-3-metilimidazol	[BMIM ⁺][G ⁻]
	CH ₃	C ₈ H ₁₇	[C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ ⁻]	Lisinato de 1-metil-3-octilimidazol	[OMIM ⁺][L ⁻]
			[C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂ ⁻]	Arginato de 1-metil-3-octilimidazol	[OMIM ⁺][A ⁻]
			[C ₆ H ₉ N ₃ O ₂ ⁻]	Histidinato de 1-metil-3-octilimidazol	[OMIM ⁺][H ⁻]
			[C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₃ ⁻]	Glutamato de 1-metil-3-octilimidazol	[OMIM ⁺][G ⁻]
	C ₈ H ₁₇	C ₂ H ₃	[C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ ⁻]	Lisinato de 1-octil-3-vinilimidazol	[OVIM ⁺][L ⁻]
			[C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂ ⁻]	Arginato de 1-octil-3-vinilimidazol	[OVIM ⁺][A ⁻]
			[C ₆ H ₉ N ₃ O ₂ ⁻]	Histidinato de 1-octil-3-vinilimidazol	[OVIM ⁺][H ⁻]
			[C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₃ ⁻]	Glutamato de 1-octil-3-vinilimidazol	[OVIM ⁺][G ⁻]
	CH ₃	C ₉ H ₂₂ O ₃ Si	[C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ ⁻]	Lisinato de 1-metil -3-(propil, trietoxi, silano)imidazol	[MSIM ⁺][L ⁻]
			[C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂ ⁻]	Arginato de 1-metil -3-(propil, trietoxi, silano)imidazol	[MSIM ⁺][A ⁻]
			[C ₆ H ₉ N ₃ O ₂ ⁻]	Histidinato de 1-metil -3-(propil, trietoxi, silano)imidazol	[MSIM ⁺][H ⁻]
			[C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₃ ⁻]	Glutamato de 1-metil -3-(propil, trietoxi, silano)imidazol	[MSIM ⁺][G ⁻]
	CH ₃	C ₉ H ₂₂ O ₃ Si	[C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ ⁻]	SBA15 + Lisinato de 1-metil -3-(propil, trietoxi, silano)imidazol	[SBA] [MSIM ⁺][L ⁻]
			[C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂ ⁻]	SBA15 + Arginato de 1-metil -3-(propil, trietoxi, silano)imidazol	[SBA] [MSIM ⁺][A ⁻]
			[C ₆ H ₉ N ₃ O ₂ ⁻]	SBA15 + Histidinato de 1-metil -3-(propil, trietoxi, silano)imidazol	[SBA] [MSIM ⁺][H ⁻]
			[C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₃ ⁻]	SBA15 + Glutamato de 1-metil -3-(propil, trietoxi, silano)imidazol	[SBA] [MSIM ⁺][G ⁻]

2.2.1 Cloruro de 1-butil-3-metilimidazol ([BMIM⁺][Cl⁻]).

Procedimiento 1. En un matraz balón provisto de agitación magnética se pesó 1 mol de 1-Metilimidazol y se le añadieron 1.2 mol de 1-Clorobutano; la mezcla se mantuvo a una temperatura de 80°C durante 24-48 horas en atmósfera inerte. Posteriormente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y trasvasada a un embudo de separación, el disolvente fue desechado y la fase orgánica fue lavada con acetato de etilo ^[113-115] para obtener un líquido color amarillo claro con rendimiento aproximado de 90%. La estructura deseada del compuesto es detallada en la Figura 2.4.

¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 8.65 (s, 1H), 7.41 (s, 1H), 7.36 (s, 1H), 4.12 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.82 (s, 3H), 1.77 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.23 (m, 2H), 0.84 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).
¹³C NMR (101 MHz, D₂O) δ 135.82, 123.47, 122.19, 49.27, 35.58, 31.28, 18.76, 12.61.

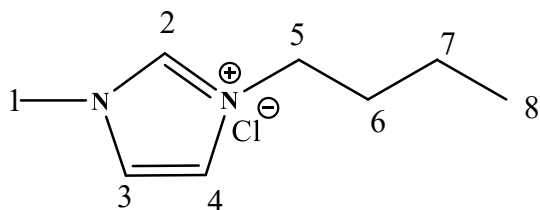


Figura 2.4 Estructura química del [BMIM⁺][Cl⁻].

2.2.2 Bromuro de 1-octil-3-metilimidazol ([OMIM⁺][Br⁻]).

Procedimiento 2. En un matraz balón provisto de agitación magnética se pesó 1 mol de 1-Metilimidazol y se le añadieron 1.2 mol de 1-Bromooctano; la mezcla se dejó mantuvo a temperatura de 80°C durante 24-48 horas en atmósfera inerte. Posteriormente se deja enfriar hasta temperatura ambiente y trasvasada a un embudo de separación, el disolvente es desechado y la fase orgánica es lavada con acetato de etilo ^[113-115] para obtener un líquido amarillo oscuro con rendimiento aproximado de 88%. La estructura deseada del compuesto es detallada en la Figura 2.5.

^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 8.76 (s, 1H), 7.45 (s, 1H), 7.42 (s, 1H), 4.15 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 3.85 (s, 3H), 1.80 (m, 2H), 1.20 (m, 10H), 0.76 (t, $J = 5.6$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 135.90, 123.64, 122.26, 49.62, 35.86, 31.29, 29.48, 28.54, 28.39, 25.61, 22.22, 13.63.

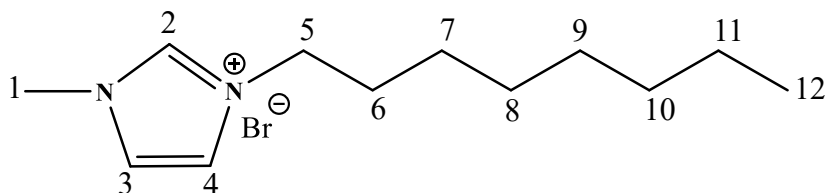


Figura 2.5 Estructura química del [OMIM⁺][Br⁻].

2.2.3 Bromuro de 1-octil-3-vinilimidazol ([OVIM⁺][Br⁻]).

Procedimiento 3. En un matraz balón provisto de agitación magnética se pesó 1 mol de 1-Vinilimidazol y se le añadieron 1.2 mol de 1-Clorobutano; la mezcla se dejó mantuvo a temperatura de 80°C durante 24-48 horas en atmósfera inerte. Posteriormente se deja enfriar hasta temperatura ambiente y trasvasada a un embudo de separación, el disolvente es desechado y la fase orgánica es lavada con acetato de etilo ^[113-115] para obtener un líquido color albaricoque con rendimiento aproximado de 85%. La estructura deseada del compuesto es detallada en la Figura 2.6.

^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 9.10 (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.08 (dd, $J = 15.5$, 1H), 5.71 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 5.32 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 4.17 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 1.77 (m, 2H), 1.15 (m, 10H), 0.70 (t, $J = 5.4$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 134.26, 128.12, 122.91, 119.50, 109.38, 49.98, 31.21, 29.26, 28.44, 28.29, 25.52, 22.09, 13.56

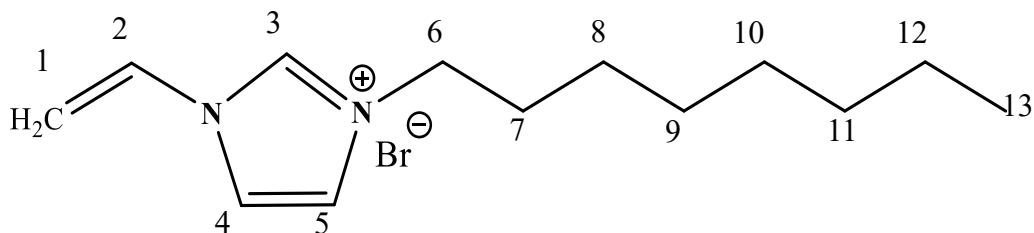


Figura 2.6 Estructura química del [OVIM⁺][Br⁻].

2.2.4 Cloruro de 1-metil-3-(propil, trietoxisilano)imidazol ([MSIM⁺][Cl⁻]).

Procedimiento 4. En un matraz balón provisto de agitación magnética se pesó 1 mol de 1-Vinilimidazol y se le añadieron 1.2 mol de 3-Cloropropil(trietoxisilano); la mezcla se dejó mantuvo a temperatura de 80°C durante 48-72 horas en atmósfera inerte. Posteriormente se deja enfriar hasta temperatura ambiente y trasvasada a un embudo de separación, el disolvente es desechado y la fase orgánica es lavada con acetato de etilo ^[113-115] para obtener un líquido amarillo dorado con rendimiento aproximado de 88%. La estructura deseada del compuesto es detallada en la Figura 2.7.

¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 8.65 (s, 1H), 7.41 (s, 1H), 7.37 (s, 1H), 4.12 (t, *J* = 5.4 Hz, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.78 (m, 6H), 1.88 (m, 2H), 1.14 (t, *J* = 6.7 Hz, 9H), 0.63 (m, 2H). ¹³C NMR (101 MHz, D₂O) δ 135.72, 123.67, 122.09, 59.42, 51.45, 35.69, 23.03, 17.20, 5.89.

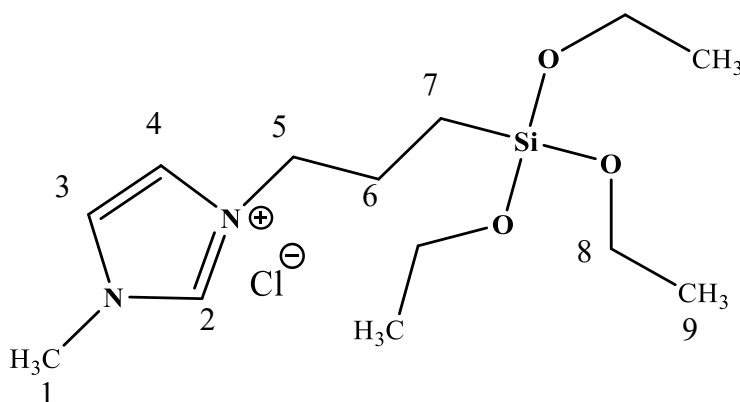


Figura 2.7 Estructura química del [MSIM⁺][Cl⁻].

2.2.5 Funcionalización de [BMIM⁺][Cl⁻] con los aminoácidos.

Siguiendo el Procedimiento 1 y empleando una cantidad equimolar de KOH disuelto en etanol, la muestra se sometió a una reacción de intercambio aniónico manteniéndola por 2 horas en agitación constante a una temperatura controlada menor a los 10°C. Posteriormente se filtró para eliminar el exceso de sal KCl en la muestra, la cual se neutraliza con una cantidad equimolar del AA deseado diluido

en DI. El exceso de solvente es retirado con calentamiento al vacío [89, 116-118], obteniendo líquidos color amarillo pálido con un rendimiento del 89% con respecto al precursor. La Figura 2.8 presenta las estructuras de los LIs utilizando este proceso de funcionalización.

[BMIM⁺][L⁻]: ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 8.67 (s, 1H), 7.42 (s, 1H), 7.37 (s, 1H), 4.13 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.21 (t, *J* = 6.7 Hz, 1H), 2.81 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.78 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.54 (m, 6H), 1.28 (m, 2H), 0.84 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, D₂O) δ 182.41, 135.98, 123.48, 122.23, 55.72, 49.32, 39.74, 35.79, 33.81, 31.33, 28.36, 22.13, 18.83, 12.79.

[BMIM⁺][A⁻]: ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 8.71 (s, 1H), 7.46 (s, 1H), 7.40 (s, 1H), 4.15 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.12 (s, 2H), 3.18 (m, 1H), 1.79 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.55 (m, 4H), 1.36 (m, 2H), 0.85 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, D₂O) δ 182.95, 157.31, 135.99, 123.53, 122.28, 55.67, 49.36, 41.20, 35.89, 31.37, 32.68, 24.76, 18.88, 12.86.

[BMIM⁺][G⁻]: ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 8.69 (s, 1H), 7.44 (s, 2H), 7.39 (s, 2H), 4.15 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.85 (s, 3H), 3.53 (t, *J* = 5.9 Hz, 1H), 2.32 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 1.96 (c, *J* = 6.9 Hz, 2H), 1.79 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.28 (m, 2H), 0.86 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, D₂O) δ 178.06, 174.29, 135.88, 123.51, 122.26, 54.72, 49.34, 35.83, 31.35, 29.83, 25.45, 18.86, 12.81.

[BMIM⁺][H⁻]: ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 8.71 (s, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.46 (s, 1H), 7.41 (s, 1H), 6.88 (s, 1H), 4.16 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.50 (m, 1H), 2.93 (m, 1H), 2.78 (m, 1H), 1.80 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.27 (m, 2H), 0.86 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, D₂O) δ 174.12, 136.42, 135.79, 132.29, 123.53, 122.29, 116.72, 54.81, 49.36, 35.90, 35.90, 31.38, 28.23, 18.89, 12.87

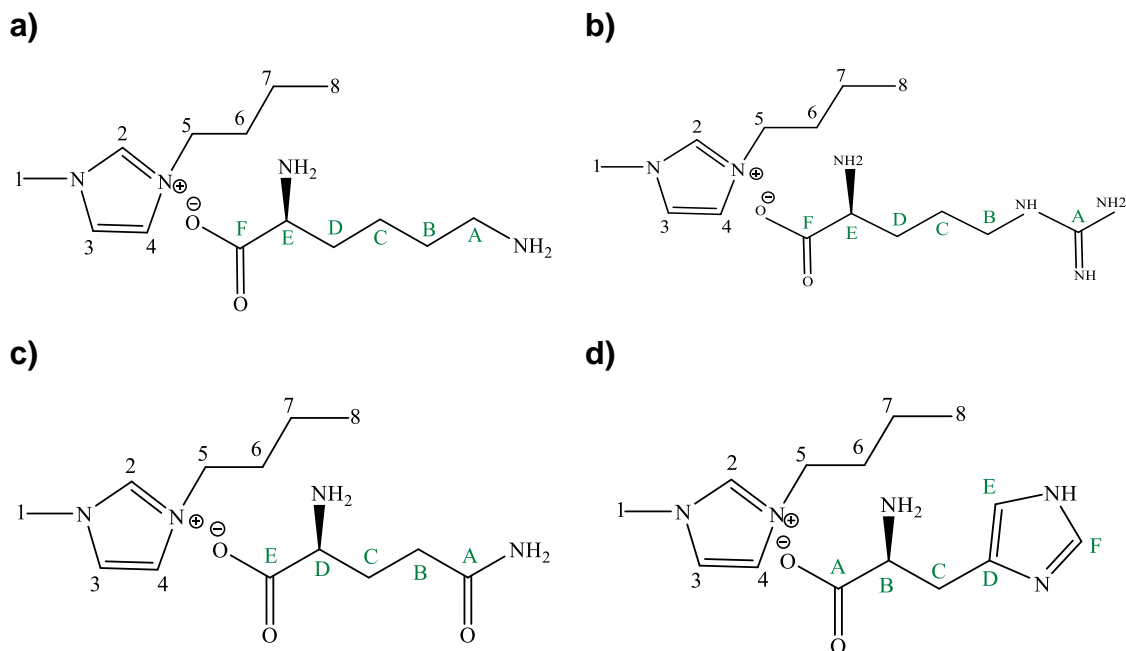


Figura 2.8 Estructuras químicas del $[\text{BMIM}^+][\text{AA}^-]$. Donde a) $[\text{BMIM}^+][\text{L}^-]$, b) $[\text{BMIM}^+][\text{A}^-]$, c) $[\text{BMIM}^+][\text{G}^-]$ y d) $[\text{BMIM}^+][\text{H}^-]$.

2.2.6 Funcionalización de $[\text{OMIM}^+][\text{Br}^-]$ con los aminoácidos.

Siguiendo el Procedimiento 2 y adicionando una cantidad equimolar de KOH disuelto en etanol, se realizó una reacción de intercambio aniónico manteniéndola en agitación por 2 horas con una temperatura controlada menor a los 10°C . El producto es filtrado para eliminar el exceso de sal KBr en la muestra, misma que se neutraliza con una cantidad equimolar del AA deseado diluido en DI. El exceso de solvente es retirado con calentamiento al vacío ^[89, 116-118], obteniendo líquidos color ámbar con un rendimiento del 85% con respecto al precursor. La Figura 2.9 presenta las estructuras de los LIs utilizando este proceso de funcionalización.

$[\text{OMIM}^+][\text{L}^-]$: ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 8.82 (s, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.45 (s, 1H), 4.17 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.20 (t, $J = 5.6$ Hz, 1H), 2.76 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.80 (m, 2H), 1.51 (m, 4H), 1.3 (m, 2H), 1.19 (m, 10H), 0.73 (t, $J = 6.1$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 182.84, 135.96, 123.68, 122.23, 55.80, 49.58, 39.85, 35.93, 34.13, 31.46, 29.63, 28.98, 28.73, 28.60, 25.78, 22.34, 22.19, 13.74.

[OMIM⁺][G⁻]: ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 8.64 (s, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.35 (s, 1H), 4.10 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.60 (t, *J* = 5.8 Hz, 1H), 2.34 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 1.98 (c, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.78 (m, 2H), 1.18 (m, 10H), 0.75 (t, *J* = 6.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, D₂O) δ 177.82, 175.29, 135.84, 123.48, 122.18, 54.39, 49.57, 35.67, 31.03, 29.73, 29.21, 28.25, 28.06, 26.99, 25.34, 22.03, 13.46

[OMIM⁺][H⁻]: ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 8.66 (s, 1H), 7.59 (s, 1H), 7.38 (s, 1H), 7.35 (s, 1H), 6.89 (s, 1H), 4.08 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 3.79 (s, 3H), 3.72 (m, 1H), 3.03 (m, 1H), 2.90 (m, 1H), 1.74 (m, 2H), 1.14 (m, 10H), 0.71 (t, *J* = 6.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, D₂O) δ 176.22, 136.21, 135.80, 132.61, 123.52, 122.17, 117.18, 55.24, 49.55, 35.73, 31.15, 29.37, 29.32, 28.38, 28.21, 25.46, 22.11, 13.54

[OMIM⁺][A⁻]: ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 8.68 (s, 1H), 7.41 (s, 1H), 7.37 (s, 1H), 4.11 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.13 (m, 3H), 1.78 (m, 2H), 1.53 (m, 4H), 1.18 (m, 10H), 0.74 (t, *J* = 6.1 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, D₂O) δ 183.12, 156.97, 135.60, 123.52, 122.19, 55.51, 49.57, 41.05, 35.73, 31.72, 31.13, 29.31, 28.36, 28.19, 25.44, 24.56, 22.10, 13.52.

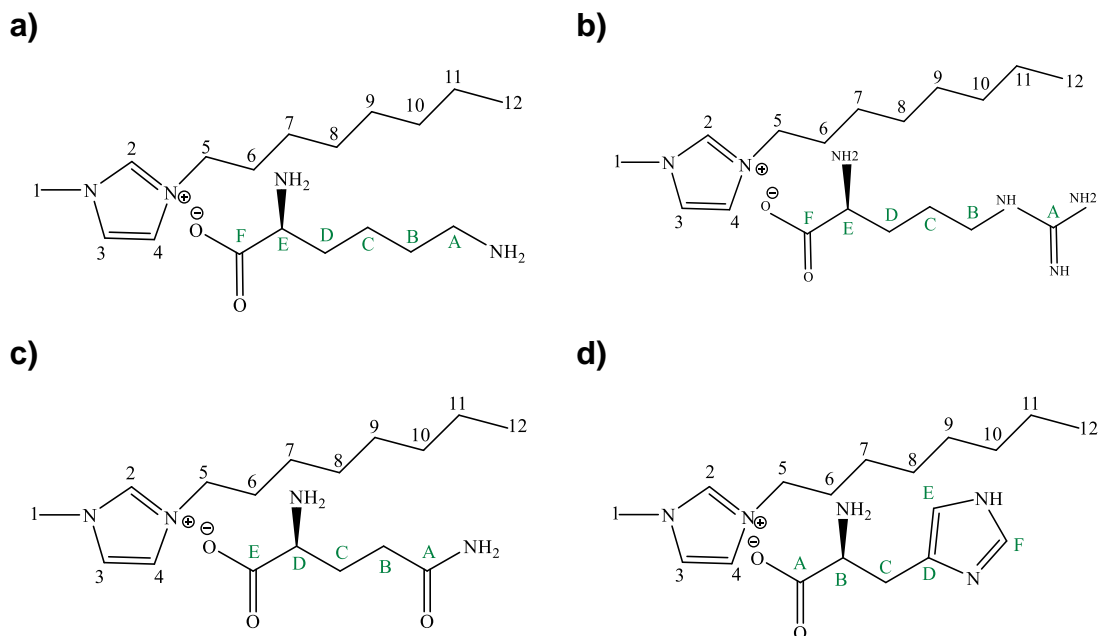


Figura 2.9 Estructuras químicas del [OMIM⁺][AA⁻]. Donde a) [OMIM⁺][L⁻], b) [OMIM⁺][A⁻], c) [OMIM⁺][G⁻] y d) [OMIM⁺][H⁻].

2.2.7 Funcionalización de [OVIM⁺][Br⁻] con los aminoácidos.

Siguiendo el Procedimiento 3 y utilizando una cantidad equimolar de KOH disuelto en etanol, se desarrolló un intercambio aniónico manteniendo la reacción en agitación constante durante 2 horas a una temperatura controlada menor a los 10°C. Posteriormente se filtró para eliminar el exceso de sal KBr en la muestra, la cual se neutraliza con una cantidad equimolar del AA deseado diluido en DI. El exceso de solvente es retirado con calentamiento al vacío [89, 116-118], obteniendo líquidos amarillo oscuro con un rendimiento del 78% con respecto al precursor. La Figura 2.10 presenta las estructuras de los LIs utilizando este proceso de funcionalización.

[OVIM⁺][L⁻]: ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 9.13 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.12 (dd, *J* = 3.4, 15.3 Hz, 1H), 5.77 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 5.37 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H), 4.21 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.21 (t, *J* = 6.0 Hz, 1H), 2.82 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.82 (m, 2H), 1.52 (m, 4H), 1.37 (m, 2H), 1.18 (m, 10H), 0.73 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, D₂O) δ 181.73, 134.35, 128.24, 122.99, 119.59, 109.45, 55.43, 50.02, 39.39, 33.44, 31.26, 29.32, 28.51, 28.36, 27.39, 25.57, 22.19, 21.87, 13.61.

[OVIM⁺][G⁻]: ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 9.15 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.15 (dd, *J* = 3.2, 15.1 Hz, 1H), 5.78 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 5.39 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 4.21 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 3.68 (t, *J* = 5.7 Hz, 1H), 2.36 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 2.04 (c, *J* = 6.9 Hz, 2H), 1.83 (m, 2H), 1.19 (m, 10H), 0.73 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, D₂O) δ 178.62, 174.08, 134.56, 128.41, 123.27, 119.60, 109.54, 54.49, 50.04, 31.37, 30.86, 29.41, 28.51, 28.47, 26.25, 25.60, 22.19, 13.65.

[OVIM⁺][H⁻]: ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 9.19 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.18 (dd, *J* = 3.3, 15.2 Hz, 1H), 6.9 (s, 1H), 5.81 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 5.42 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H), 4.23 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.85 (t, *J* = 5.9 Hz, 1H), 3.11 (m, 1H), 2.98 (m, 1H), 1.84 (m, 2H), 1.23 (m, 10H), 0.74 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, D₂O) δ 174.08, 136.43, 134.73, 132.42, 128.65, 123.42, 120.05, 116.73, 109.78, 55.10, 50.10, 31.33, 29.29, 28.51, 28.37, 28.29, 25.66, 22.20, 13.85.

[OVIM⁺][A⁻]: ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 9.17 (s, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.17 (dd, *J* = 3.2, 15.3 Hz, 1H), 5.79 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 5.40 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 4.22 (t,

$J = 7.2$ Hz, 2H), 3.14 (m, 1H), 3.08 (m, 2H), 1.83 (m, 2H), 1.51 (m, 4H), 1.21 (m, 10H), 0.74 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 183.02, 156.73, 134.65, 128.58, 123.37, 119.92, 109.63, 55.64, 50.06, 41.01, 31.65, 31.39, 29.30, 28.53, 28.47, 25.63, 24.50, 22.19, 13.69.

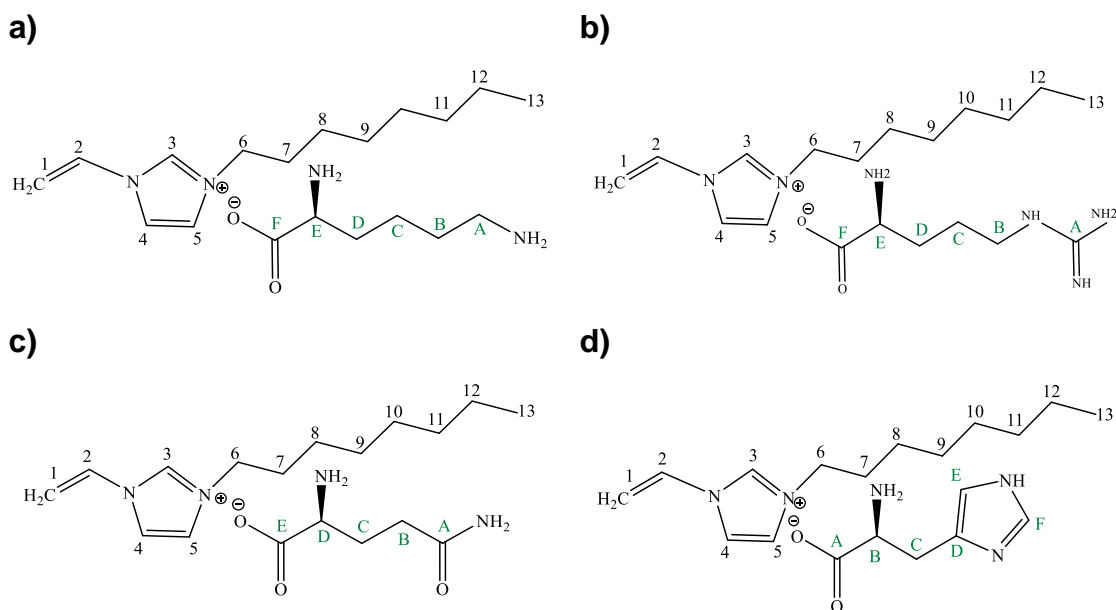


Figura 2.10 Estructuras químicas del [OVIM⁺][AA⁻]. Donde a) [OVIM⁺][L⁻], b) [OVIM⁺][A⁻], c) [OVIM⁺][G⁻] y d) [OVIM⁺][H⁻].

2.2.8 Funcionalización de [MSIM⁺][Cl⁻] con los aminoácidos.

Siguiendo el Procedimiento 4 y utilizando una cantidad equimolar de KOH en etanol, la reacción se sometió a un intercambio aniónico manteniéndola en agitación constante durante 2 horas a una temperatura controlada menor a los 10°C. Posteriormente se filtró para eliminar el exceso de sal KCl en la muestra, y se neutraliza con una cantidad equimolar del AA deseado diluido en DI. El exceso de solvente es retirado con calentamiento al vacío ^[89, 116-118], obteniendo líquidos amarillo claro con un rendimiento del 83% con respecto al precursor. La Figura 2.11 presenta las estructuras de los LIs utilizando este proceso de funcionalización.

[MSIM⁺][L⁻]: ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 8.61 (s, 1H), 7.42 (s, 1H), 7.38 (s, 1H), 4.15 (t, $J = 5.4$ Hz, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.79 (m, 6H), 3.12 (t, $J=6.1$ Hz, 1H), 2.59 (t, $J=7.2$

Hz, 2H), 1.88 (m, 2H), 1.43 (m, 6H), 1.15 (t, $J = 6.7$ Hz, 9H), 0.66 (m, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 181.73, 135.74, 123.72, 122.13, 59.44, 55.55, 51.47, 39.44, 35.68, 33.35, 27.35, 23.05, 21.84, 17.22, 5.88.

[MSIM⁺][G⁻]: ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 8.63 (s, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.39 (s, 1H), 4.15 (t, $J = 5.4$ Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 3.80 (m, 6H), 3.6 (t, $J = 5.7$ Hz, 1H), 2.36 (t, $J = 5.5$ Hz, 1H), 2.04 (c, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.89 (m, 2H), 1.16 (t, $J = 6.7$ Hz, 9H), 0.64 (m, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 177.72, 173.74, 135.77, 123.69, 122.10, 59.45, 54.14, 51.49, 35.71, 30.80, 26.12, 23.04, 17.21, 5.91.

[MSIM⁺][H⁻]: ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 8.67 (s, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.45 (s, 1H), 7.35 (s, 1H), 6.76 (s, 1H), 4.16 (t, $J = 5.4$ Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.82 (m, 6H), 3.36 (m, 1H), 2.82 (m, 2H), 2.65 (m, 1H), 1.91 (m, 2H), 1.16 (t, $J = 6.7$ Hz, 9H), 0.67 (m, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 174.04, 136.44, 135.82, 132.22, 123.70, 122.12, 116.75, 59.46, 54.81, 51.49, 35.74, 28.23, 23.08, 17.25, 5.93.

[MSIM⁺][A⁻]: ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 8.65 (s, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.37 (s, 1H), 4.14 (t, $J = 5.4$ Hz, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.81 (m, 6H), 3.14 (m, 1H), 3.08 (m, 2H), 1.90 (m, 2H), 1.51 (m, 4H), 1.15 (t, $J = 6.7$ Hz, 9H), 0.65 (m, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 183.38, 156.73, 135.79, 123.79, 122.11, 59.44, 55.60, 51.48, 41.01, 35.72, 31.60, 24.45, 23.06, 17.24, 5.92.

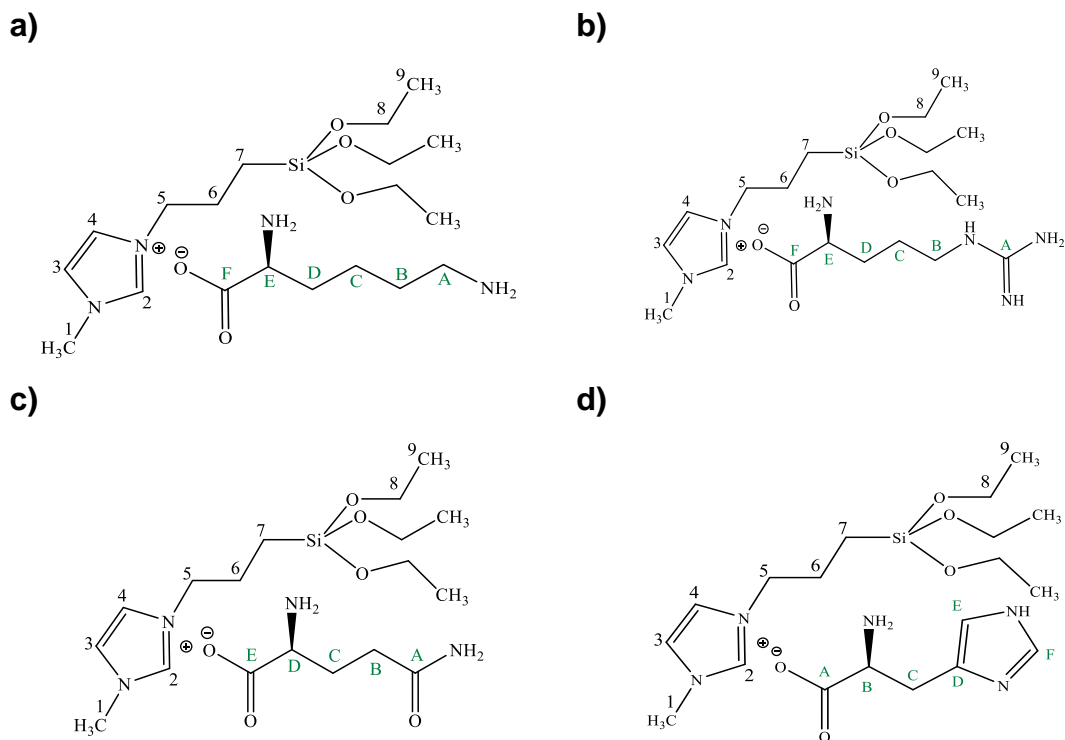


Figura 2.11 Estructuras químicas del $[\text{MSIM}^+][\text{AA}^-]$. Donde a) $[\text{MSIM}^+][\text{L}^-]$, b) $[\text{MSIM}^+][\text{A}^-]$, c) $[\text{MSIM}^+][\text{G}^-]$ y d) $[\text{MSIM}^+][\text{H}^-]$.

2.2.9 Síntesis de la SBA-15.

Para desarrollar la síntesis del SBA-15 se utilizó copolímero tribloque pluronic EO₂₀ PO₇₀ EO₂₀ (P-123) al cual le fue adicionado una relación 7.5:1 de agua desionizada y 30:1 de ácido clorhídrico 0.6 M manteniendo agitación constante a una temperatura aproximada de 35-45°C, hasta que se disolvió por completo. Una vez disuelto se añadieron 2 gramos tetraetilortosilicato (TEOS) gota a gota como fuente de sílice, manteniendo agitación durante 24 horas aproximadamente a 45°C. Posteriormente se dejó en proceso de añejamiento mediante reposo en una estufa de vacío a una temperatura constante entre 90-100°C por 24 horas. El producto fue filtrado con agua desionizada hasta alcanzar un pH básico y posteriormente fue secado a 90°C durante 6 horas. Finalmente, el material fue calcinado a 550°C con una rampa de calentamiento de 2-6°C en atmósfera de aire extra seco por 6 horas con un flujo de aire aproximado de 4 litros por hora [119-122].

2.2.10 Funcionalización de la SBA-15 con el LI-AA.

Para lograr desarrollar el anclaje entre los LIs $[\text{MSIM}^+][\text{AA}^-]$ y la SBA-15 fueron necesarias 3 etapas:

Durante la primera etapa, se adicionaron 3 mililitros del $[\text{MSIM}^+][\text{Cl}^-]$ a una suspensión de 2 gramos SBA-15 en 60 mililitros de tolueno seco. Posteriormente, la mezcla fue sometida a reflujo a 115°C por 24 horas en una atmósfera inerte. Una vez fría pasó por un proceso de filtración y lavados con cloroformo y éter etílico. El LI fisisorbido se eliminó utilizando diclorometano mediante un equipo Soxhlet a vacío durante 24 horas. Finalmente fue secado a 60°C durante 10 horas ^[91, 100, 123].

Durante la segunda etapa el intercambio se realizó utilizando 2 gramos del $[\text{MSIM}^+][\text{Cl}^-]$ anclado a la SBA-15 con 2.5 mmol de NaOH disuelto en 1 litro de agua desionizada y manteniéndolos en agitación y temperatura constante de 30°C durante 4 horas. Posteriormente la muestra fue filtrada con metanol y secada a 70°C por 24 horas ^[91, 100, 123].

En la tercera etapa se utilizó el $[\text{MSIM}^+][\text{OH}^-]$ anclado a la SBA-15 y se dejó reaccionar con 3 gramos de AA por 24 horas a temperatura ambiente utilizando 150 mililitros de agua desionizada como solvente. Posteriormente se filtró y se sometió a lavados con etanol para finalmente secarse a 60°C por 24 horas ^[91, 100, 123].

Capítulo III.

Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan y se discuten las caracterizaciones realizadas a los LIs mediante las técnicas descritas en el capítulo anterior a través de las cuales fue posible comprobar la estructura química de los compuestos sintetizados y evaluar su capacidad de absorción de CO₂.

3.1 Síntesis de líquidos iónicos.

3.1.1 Síntesis de precursores.

El objetivo de esta etapa fue formar el par iónico catión-anión mediante reacciones de protonación o alquilación de un producto de partida formando así los precursores bajo condiciones de calentamiento, agitación y atmósfera inerte [124-127], cuya reacción general se presenta en la Figura 3.1.

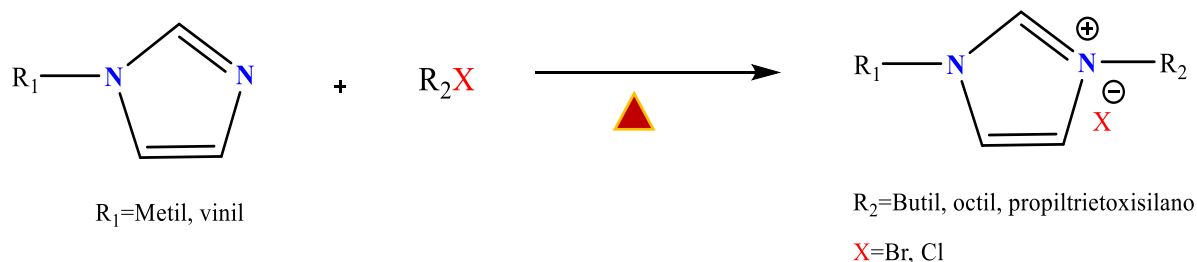


Figura 3.1 Ruta de síntesis del haluro de imidazol.

La síntesis de los LIs precursores [BMIM⁺][Cl⁻], [OMIM⁺][Br⁻], [OVIM⁺][Br⁻] y [MSIM⁺][Cl⁻] se presenta en la Figura 3.2, en ella pueden detallarse las reacciones de alquilación y el par iónico esperado, catión imidazol con dos tipos de cadenas alquílicas unidas al heterociclo y el halogenuro como anión.

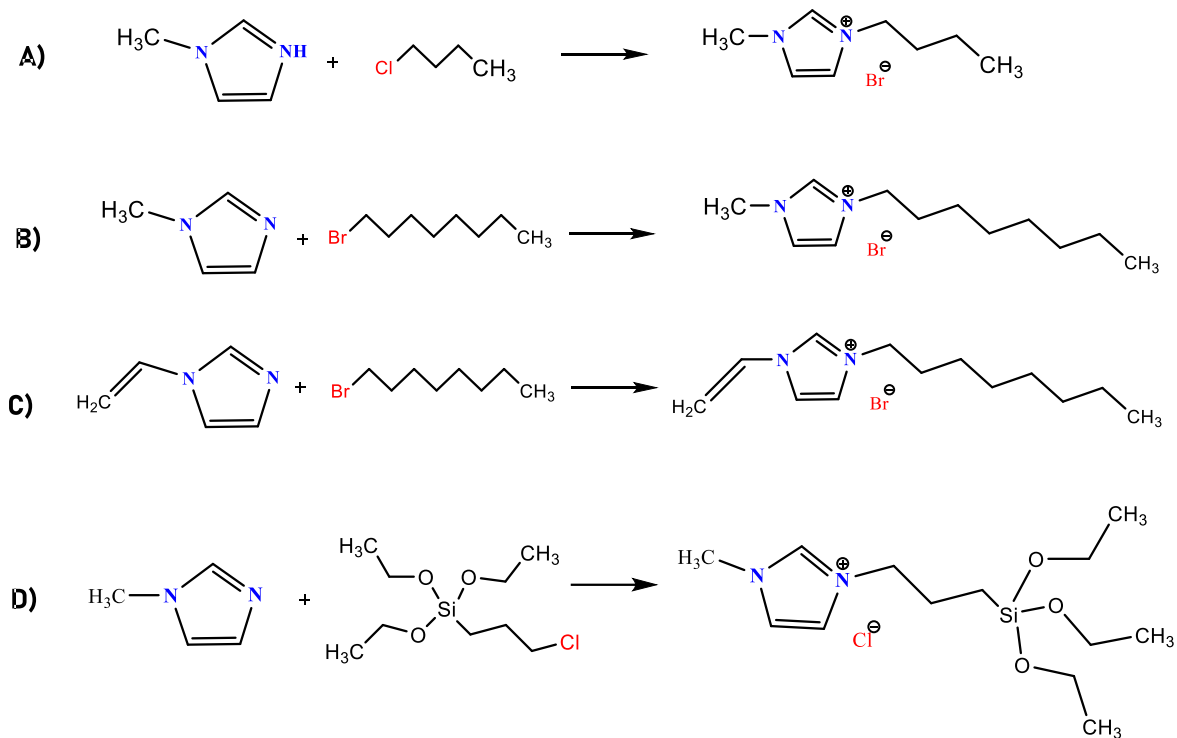


Figura 3.2 Ruta de síntesis de los haluros de imidazol donde: A) [BMIM⁺][Cl⁻] B) [OMIM⁺][Br⁻], C) [OVIM⁺][Br⁻] y D) [MSIM⁺][Cl⁻].

3.1.2 Reacción de intercambio iónico vía hidróxidos intermedios y funcionalización con aminoácidos.

Este método consiste en la metátesis de sales de haluro con hidróxido de potasio (KOH) en etanol para formar el LI precursor hidróxido de 1,3-dialquilimidazol, [R₁R₂IM⁺][OH⁻], el cual es inestable en su forma pura, pero relativamente estable en solución diluida a bajas concentraciones. Posteriormente se lleva a cabo una neutralización del LI con el AA correspondiente de anión deseado [128-130]. El esquema de reacción detallado se presenta en la Figura 3.3

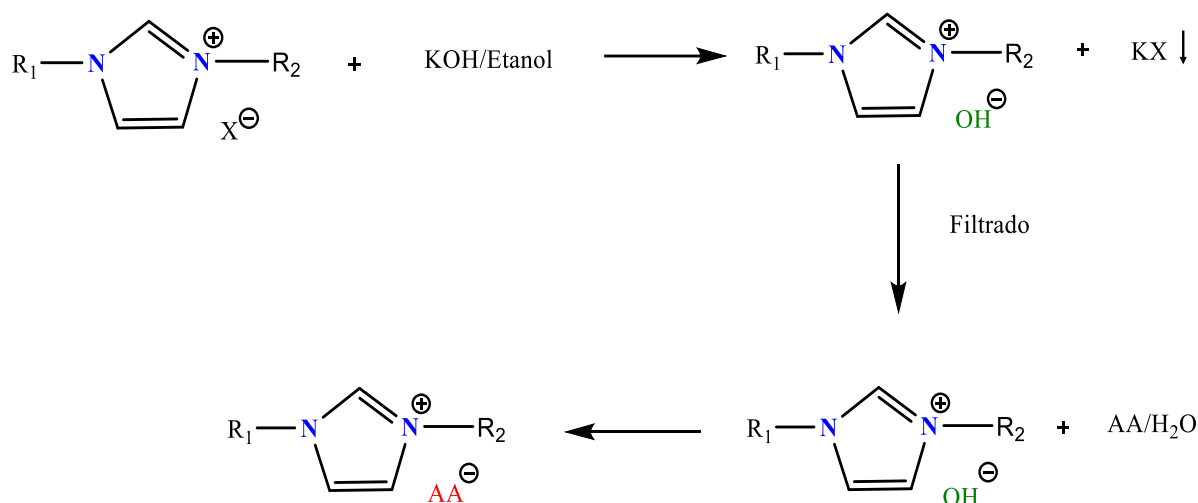


Figura 3.3 Ruta de síntesis por reacción vía hidróxidos intermedarios utilizada para sintetizar los LIs funcionalizados con AAs.

3.1.3 Funcionalización de la SBA-15 con el $[MSIM^+][AA^-]$.

Para lograr el anclaje entre los LIs $[MSIM^+][AA^-]$ y la SBA-15 se requirieron 3 etapas. La primera consistió en enlazar el precursor $[MSIM^+][Cl^-]$ a la SBA-15 al poseer grupos funcionales propiltrietoxisilano afines a este soporte, una vez enlazado químicamente se procedió a desarrollar la segunda etapa la cual implicó el intercambio aniónico entre el Cl^- con el OH^- para dar lugar al LI $[MSIM^+][OH^-]$, grupo intermedio necesario para lograr funcionalizar posteriormente a los AAs al ser más reactivo y afín a ellos. Finalmente se desarrolló la tercera etapa, la cual involucró el intercambio aniónico del grupo hidroxilo con el AA correspondiente, mismo que estará interactuando con el catión anclado al soporte ^[100]. Lo anterior se presenta en la Figura 3.4.

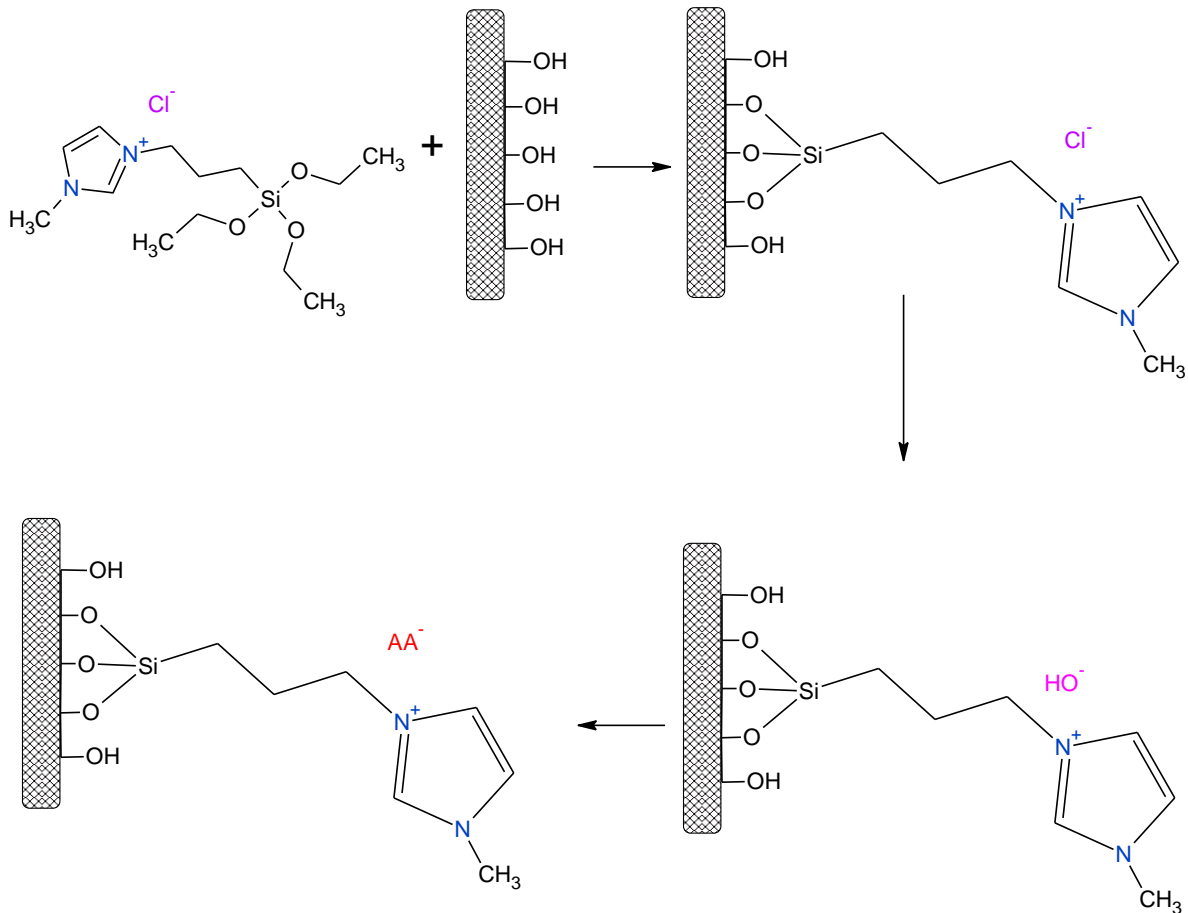


Figura 3.4 Esquema de funcionalización de la SBA-15 con los [MSIM⁺][AA⁻].

3.2 Caracterización estructural de los líquidos iónicos sintetizados.

A continuación, se presentan los resultados de caracterización de los materiales: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹H y ¹³C.

3.2.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.

Los compuestos que se obtuvieron como productos de las síntesis de los LIs fueron caracterizados por FTIR para poder verificar la estructura química y confirmar si concuerdan con el diseño propuesto de síntesis.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 3.5 presenta primeramente una señal muy marcada referente al líquido iónico [BMIM⁺] que se encuentra centrada a 3378 cm⁻¹ la que es atribuida a la sal de amonio cuaternaria formada con el halógeno (-N⁺R₄X⁻), la formación de esta banda es debido a la interacción mediante puente de hidrógeno formada entre el hidrógeno ácido del anillo imidazol y el ion halógeno, la cual debilita el enlace C-H y disminuye la frecuencia de ubicación resultando en un aumento de la intensidad de la señal y una ampliación en la banda.^[115, 128, 129]. La siguiente banda es observada en todos los LIs funcionalizados con AAs, entre 3500-3100 cm⁻¹, esta señal es atribuida a los grupos -NH y se vuelve más ancha porque se solapa con el estiramiento -OH en la estructura del AA ^[131-133]. Las bandas localizadas a 3200-3000 cm⁻¹ y 1166 cm⁻¹ corresponden a los modos vibracionales del anillo imidazol, estiramientos simétricos y asimétricos de los grupos C-C, N=C, C=C y N-C ^[110, 111]. En los LIs-AAs, a 1590 cm⁻¹ se observa un estiramiento pronunciado y a 1376 cm⁻¹ uno más débil atribuidos al grupo C=O del CO₂⁻ ^[54, 133, 136]. A 1660 cm⁻¹ y entre 1550-1300 cm⁻¹ se presentan bandas de flexión asimétricas del NH₃⁺ ^[54, 133, 134, 136] y un doble estiramiento aparece fuera de plano correspondiente al mismo ^[131, 135]. Finalmente, las bandas que se encuentran a 3200-2800 cm⁻¹, 1450-1460 cm⁻¹ y 1350 cm⁻¹ corresponden a los modos vibracional es de las cadenas alquílicas metil y butil del catión (estiramiento y flexiones simétricas y asimétricas) ^[115,128].

Al comparar el espectro de [BMIM⁺] con los [BMIM⁺][AA⁻] son notables las diferencias, mismas que confirman la funcionalización del LI precursor con los AAs, ya que se detecta la aparición de la banda característica de la resonancia del anillo imidazol cercana a 3000 cm⁻¹ que continúa presente incluso con la incorporación de estos compuestos. También es posible observar que el compuesto con un anión lineal y con una gran cantidad de grupos NH₂ como la lisina, posee una buena absorbancia debido a que estos grupos se encuentran menos atraídos por otros elementos electronegativos, lo que permite una mayor dispersión de los aniones y una mejor interacción entre los mismos ^[136].

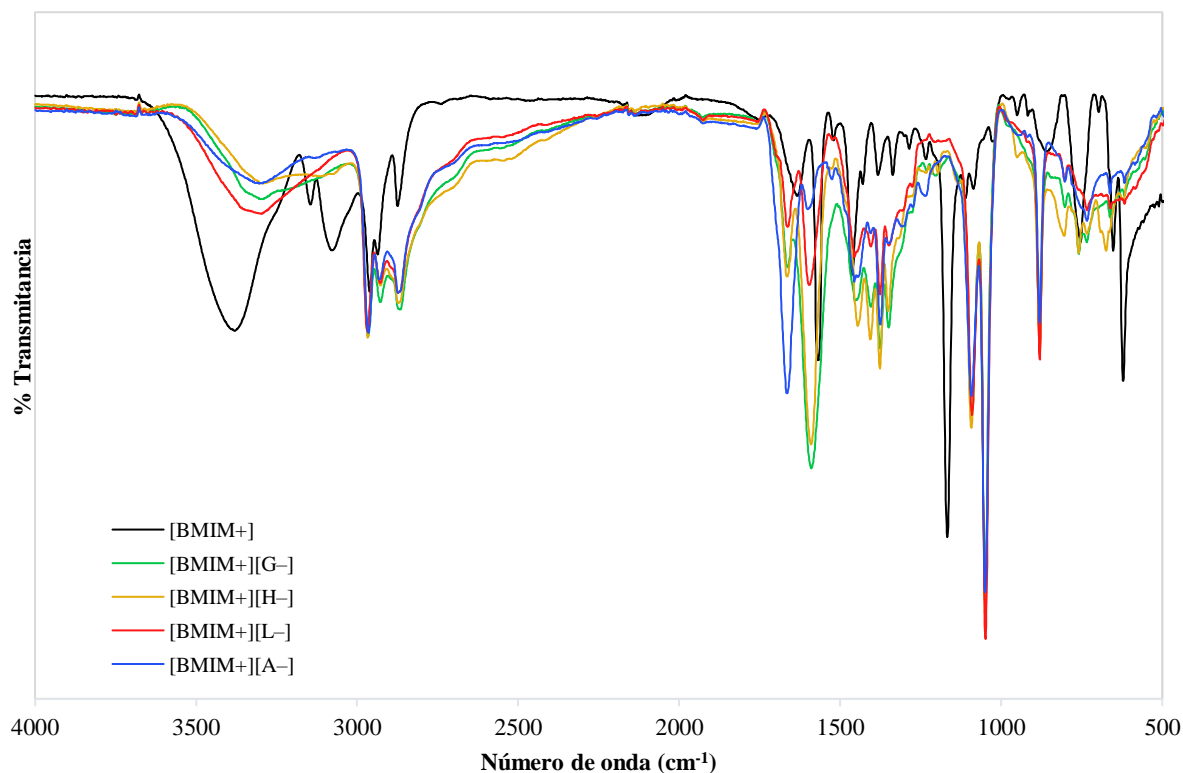


Figura 3.5 Espectro FTIR de la familia de LIs del [BMIM⁺][AA⁻].

En la Figura 3.6 se observa nuevamente una señal referente al LI [OMIM⁺] que se encuentra centrada a 3398 cm⁻¹ que es atribuida a la sal de amonio cuaternaria formada con el halógeno (-N⁺R₄X⁻) [115, 128, 129]. Las bandas observadas entre 3500-3100 cm⁻¹ son señales atribuidas a los grupos -NH con el estiramiento -OH en la estructura del AA de los LIs funcionalizados con los mismos [131-133]. Las bandas localizadas a 3200-3000 cm⁻¹ y 1166 cm⁻¹ corresponden a los modos vibracionales del anillo imidazol, estiramientos simétricos y asimétricos de los grupos C-C, N=C, C=C y N-C [113, 115]. Por otro lado, en los LIs-AAs, a 1570 cm⁻¹ se observa un estiramiento pronunciado y a 1350 cm⁻¹ uno más débil, atribuidos al grupo C=O del CO₂⁻. [54, 133, 136]. A 1674 cm⁻¹ y entre 1550-1300 cm⁻¹ se presentan bandas de flexión asimétricas del NH₃⁺ [54, 133, 134, 136], además un doble estiramiento aparece fuera de plano a 1050 cm⁻¹ correspondiente al mismo grupo [131, 135]. Finalmente, las bandas que se encuentran a 3200-2800 cm⁻¹, 1450-1460 cm⁻¹ y 1350 cm⁻¹ corresponden a los modos vibracionales de las cadenas alquílicas metil y octil del catión (estiramiento y flexiones simétricas y asimétricas) [115, 128].

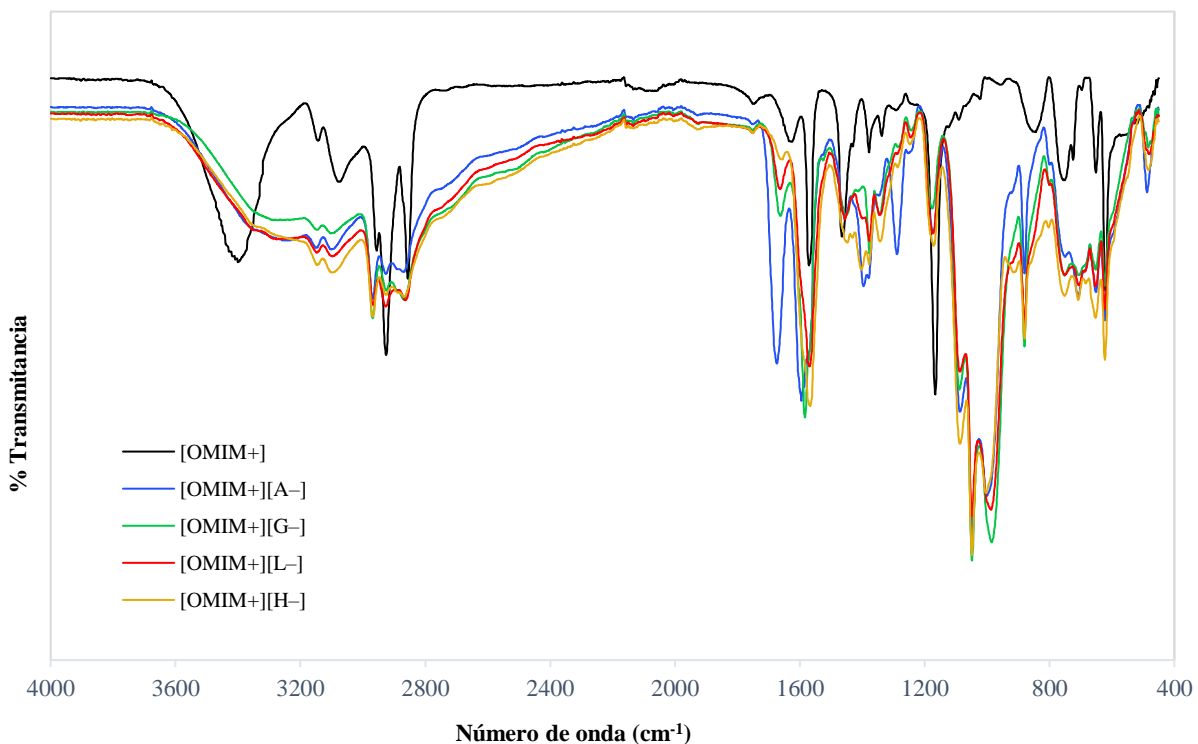


Figura 3.6 Espectro FTIR de la familia de LIs del [OMIM⁺][AA⁻].

Al comparar el espectro de [OMIM⁺] con los [OMIM⁺][AA⁻] nuevamente se confirma la funcionalización del LI precursor con cada AA, ya que se detecta la aparición de la banda característica de la resonancia del anillo imidazol cercana a 3000 cm⁻¹ en todas las estructuras. Es posible observar un corrimiento y amplitud en las señales cercanas a 3200 cm⁻¹, lo que se atribuye al incremento de la cadena alquílica presente en el catión, la cual presenta un mayor número de enlaces C-H por lo que incrementa la absorbancia [136].

En la Figura 3.7 se observa una señal a 3382 cm⁻¹ que es atribuida a la sal de amonio cuaternaria formada con el halógeno (-N⁺R₄X⁻) del [OVIM⁺] [115, 128, 129]. Nuevamente, las bandas anchas presentadas entre 3500-3100 cm⁻¹ son señales atribuidas a los grupos -NH con el estiramiento -OH en la estructura del AA de los LIs que están funcionalizados [131-133]. Las señales localizadas a 3200-3000 cm⁻¹ y 1166 cm⁻¹ corresponden a los modos vibracionales del anillo imidazol, estiramientos simétricos y asimétricos de los grupos C-C, N=C, C=C y N-C [115, 128, 129]. Además,

en 3054 cm^{-1} se observa una señal de intensidad media que corresponde al metileno ($=\text{CH}_2$) del grupo vinilo. A 1570 cm^{-1} se observa un estiramiento pronunciado y a 1385 cm^{-1} uno más débil, atribuidos al grupo $\text{C}=\text{O}$ del CO_2^- [54, 133, 136]. En los LIs-AAs aproximadamente a 1688 cm^{-1} y entre $1550\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ se presentan señales atribuidas al estiramiento NH del NH_3^+ [54, 133, 134, 136] y un doble estiramiento aparece fuera de plano a 1050 cm^{-1} correspondiente de igual modo a este grupo [131, 135]. Finalmente, las bandas que se encuentran a $3200\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, $1450\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ y 1350 cm^{-1} corresponden a los modos vibracionales de las cadenas alquílicas octil y vinil del catión, que corresponden a estiramientos y flexiones simétricas y asimétricas [115, 128].

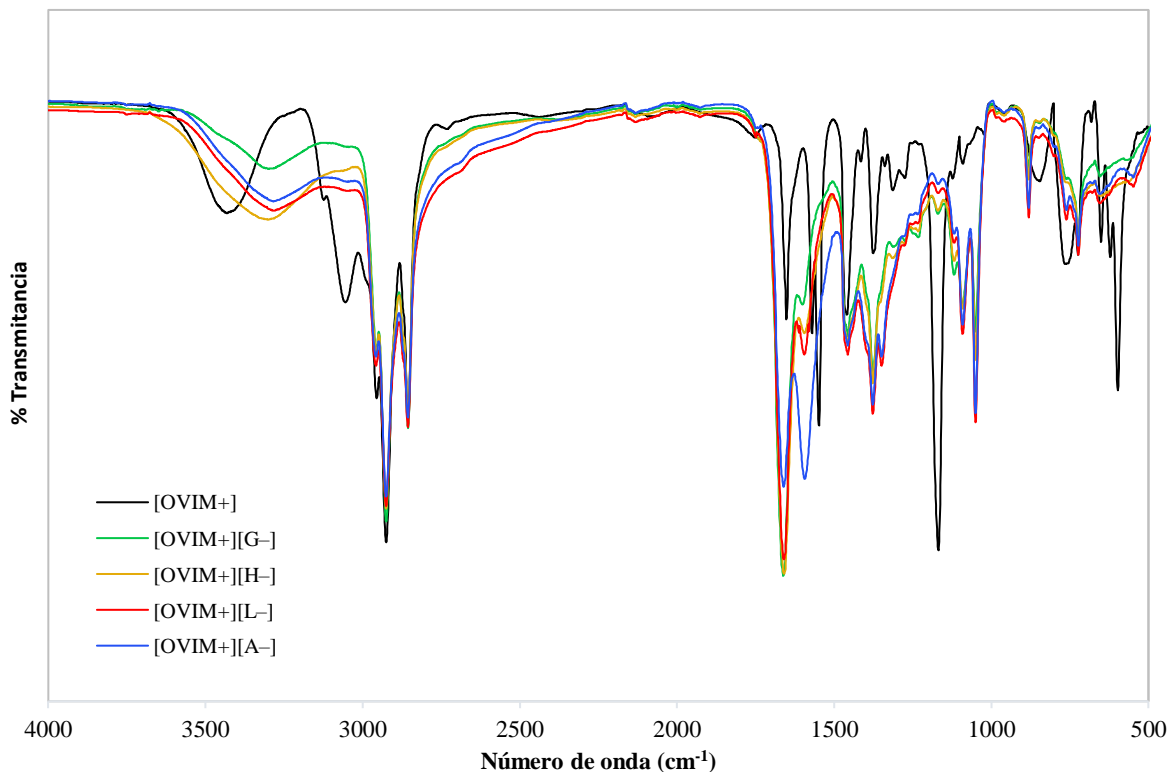


Figura 3.7 Espectro FTIR de la familia de LIs del $[\text{OVIM}^+][\text{AA}^-]$.

Al comparar el espectro de $[\text{OVIM}^+]$ con los $[\text{OVIM}^+][\text{AA}^-]$ nuevamente se confirma la funcionalización con los AA, al observar la aparición de la banda característica de la resonancia del anillo imidazol cercana a 3000 cm^{-1} en todas las estructuras. Es posible observar nuevamente una amplitud en las señales cercanas

a 3200 cm^{-1} , lo que se atribuye al incremento de la cadena alquílica presente en el catión, misma que presentó un cambio entre el grupo metilo que estaba anclado al imidazol por la inserción el grupo vinilo ^[136].

En la Figura 3.8 es posible identificar nuevamente una señal referente al LI [MSIM⁺] que se encuentra a 3400 cm^{-1} que es atribuida a la sal de amonio cuaternaria formada con el halógeno (-N⁺R₄X⁻) ^[115, 128, 129]. Las amplias bandas observadas entre $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ son señales atribuidas a los grupos -NH traslapadas con el estiramiento -OH en la estructura del AA de los LIs funcionalizados con los mismos ^[131-133]. Las bandas localizadas a $3200\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ y 1168 cm^{-1} corresponden a los modos vibracionales del anillo imidazol, estiramientos simétricos y asimétricos de los grupos C-C, N=C, C=C y N-C ^[115, 128, 129]. En los LIs-AAAs a 1568 cm^{-1} se observa un estiramiento pronunciado y a 1376 cm^{-1} uno más débil, atribuidos al grupo C=O del CO₂⁻ ^[54, 133, 136]. A 1660 cm^{-1} y entre $1550\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ se presentan señales atribuidas al estiramiento NH del NH₃⁺ ^[54, 133, 134, 136], además de un doble estiramiento que aparece aproximadamente a 1050 cm^{-1} correspondiente al mismo grupo ^[131, 135]. Entre $800\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ se pueden apreciar señales muy definidas correspondientes a los enlaces con Si-C y Si-O del grupo silano ^[120]. Finalmente, las señales que se encuentran entre $3200\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, $1450\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ y 1350 cm^{-1} corresponden a los modos vibracionales de las cadenas alquílicas metil y propiltrióxosilano del catión (estiramiento y flexiones simétricas y asimétricas) ^[115, 122, 123, 128].

Al comparar el espectro de [MSIM⁺] con los [MSIM⁺][AA⁻] nuevamente se observa la aparición de la banda característica de la resonancia del anillo imidazol cercana a 3000 cm^{-1} en todas las estructuras lo que confirma su funcionalización. Además, es posible apreciar una gran amplitud en las señales a 3200 cm^{-1} , lo que se atribuye al incremento de la cadena alquílica presente en el catión y que fue superior en comparación con el resto de los LIs-AAAs sintetizados ^[136].

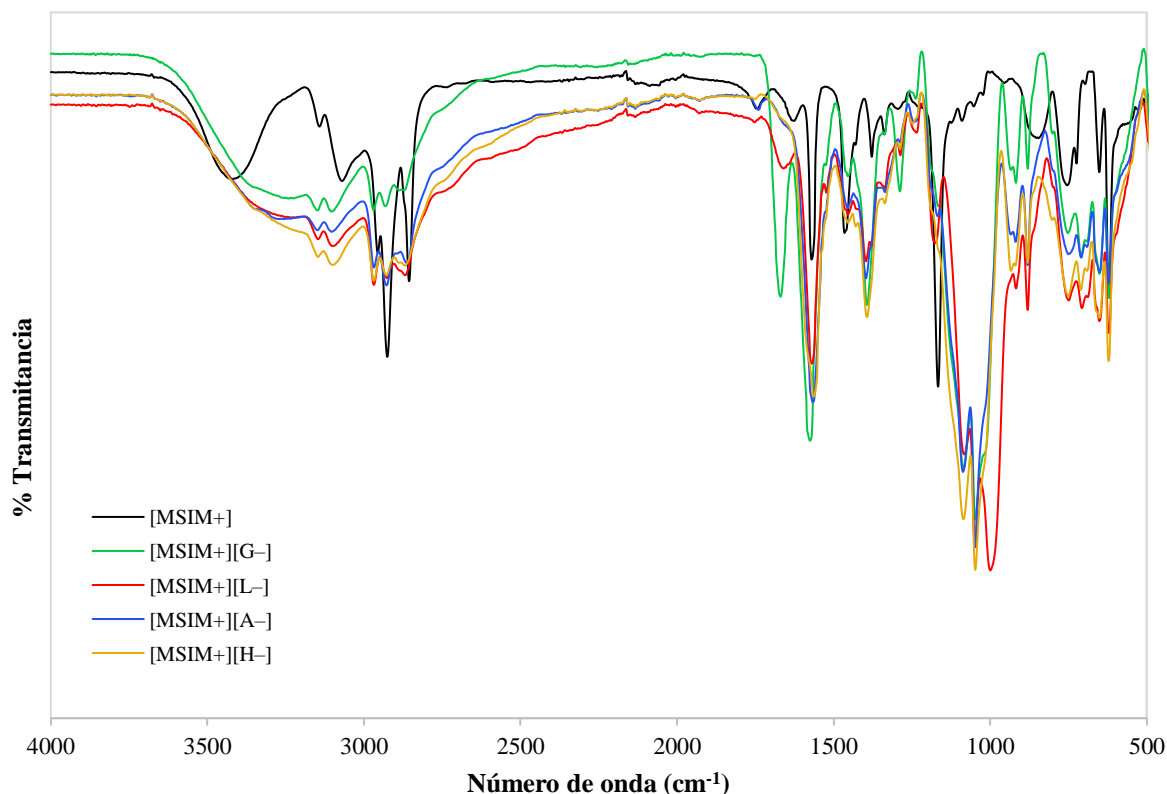


Figura 3.8 Espectro FTIR de la familia de LIs del [MSIM⁺][AA⁻].

3.2.2 Resonancia Magnética Nuclear ¹H y ¹³C.

La asignación de las señales de RMN se llevó a cabo de forma en las mismas condiciones para todos los sistemas, las principales diferencias entre los espectros corresponden a las señales de los protones alifáticos de los grupos alquílicos de la cadena del anillo imidazol, y de las señales correspondientes a cada uno de los 4 diferentes AAs utilizados, por lo que en este apartado se describe únicamente la asignación de señales para el sistema [BMIM⁺][Cl⁻], que contiene el catión 1-butil-3-metilimidazol y para el sistema [BMIM⁺][L⁻].

La Figura 3.9 corresponde al espectro ¹H-RMN en D₂O para [BMIM⁺][Cl⁻] y muestra las señales características para los hidrógenos del anillo imidazol, dos señales singuletes a 7.41 y 7.36 ppm que integra a 1 protón, que corresponden a los hidrógenos 3 y 4 respectivamente, también una señal singulete a 8.65 ppm, con

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

una integral de un protón, que corresponde al hidrógeno numerado como 2 correspondiente al grupo metino que se encuentra entre los dos nitrógenos del anillo imidazol, y que se encuentra desplazada a campo bajo. El desplazamiento a campo bajo de esta señal indica la presencia de la interacción entre los iones que conforman el LI. A campo alto se observan las señales de los protones de la cadena alquílica: un triplete a 0.84 ppm que integra a 3 protones y una constante de acoplamiento $J= 7.4$ Hz correspondiente al grupo metilo (8); una señal multiplete a 1.23 ppm que integra a 2 protones, correspondiente al grupo metileno (7) de la cadena alquílica; una señal quintuplete a 1.77 ppm que integra a 2 protones correspondiente al grupo metileno (6) de la cadena alquílica, una señal triplete que integra a 2 protones a 4.12 ppm y una constante de acoplamiento $J= 7.3$ Hz que corresponde al grupo metilo (5) cercano el nitrógeno del heterociclo. Finalmente, a 3.82 ppm se observa una señal singulete que integra a 3 protones y que corresponde al grupo metilo (1) unido al nitrógeno del imidazol [115, 128, 129, 137, 138].

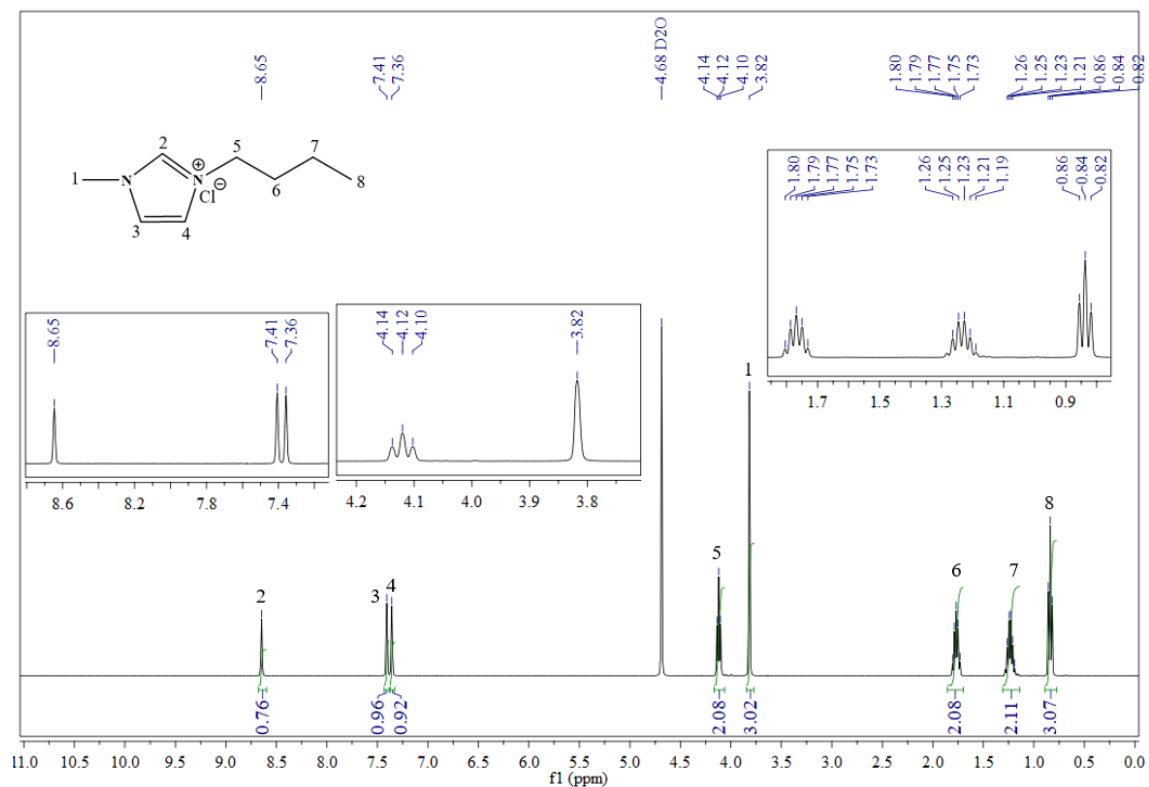


Figura 3.9 Espectro ¹H de RMN del [BMIM⁺][Cl⁻].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por otra parte, en el espectro ^{13}C -RMN del $[\text{BMIM}^+][\text{Cl}^-]$ presentado en la Figura 3.10, se observan las señales a 135.82, 123.47 y 122.19 ppm correspondientes a los carbonos del anillo imidazol señalados como 2, 3 y 4, respectivamente. El desplazamiento a campo tan bajo de las primeras tres señales indica que los átomos de carbono 2, 3 y 4 conforman el sistema imidazolio deficiente de electrones (Figura 3.11). Las señales a 49.27, 31.28 y 18.76 ppm corresponden a los carbonos de los grupos metileno de la cadena alquílica (5, 6 y 7). Por último, se presentan las señales a 35.58 y 12.61 ppm que corresponden a los carbonos del grupo metilo unido al nitrógeno del anillo imidazol y de la cadena alquílica, 1 y 8 respectivamente [115, 128, 129, 137, 138].

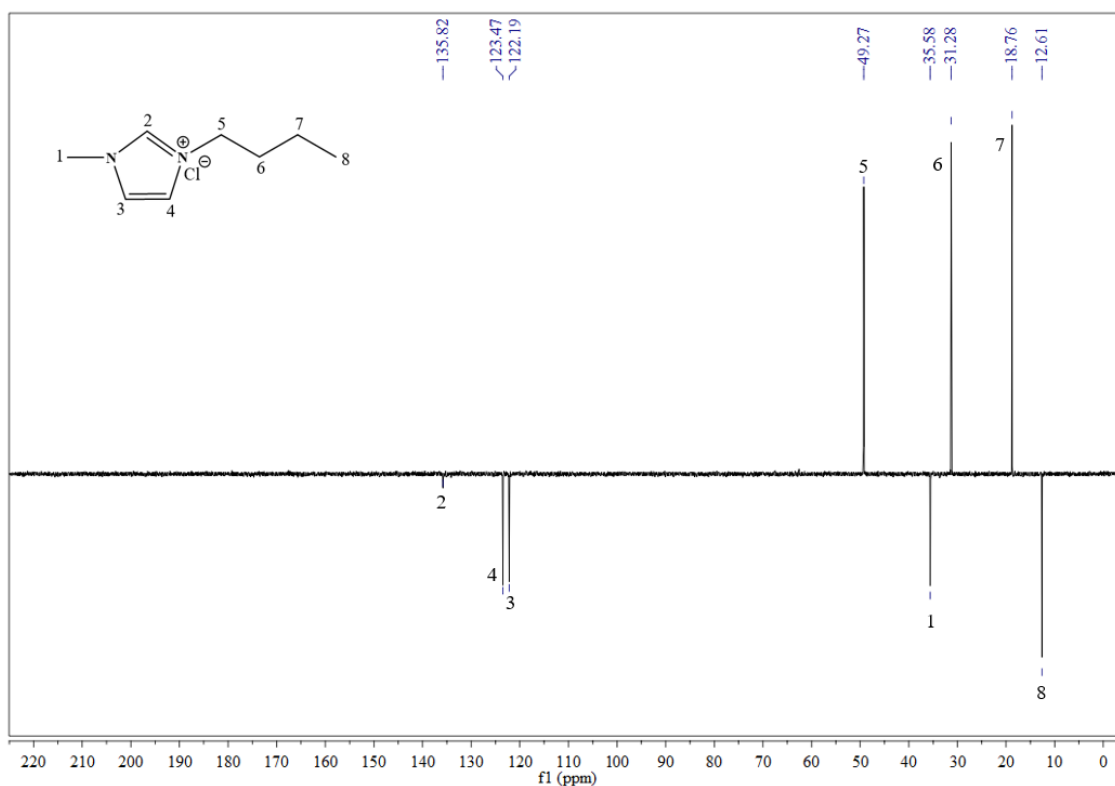


Figura 3.10 Espectro ^{13}C de RMN del $[\text{BMIM}^+][\text{Cl}^-]$.

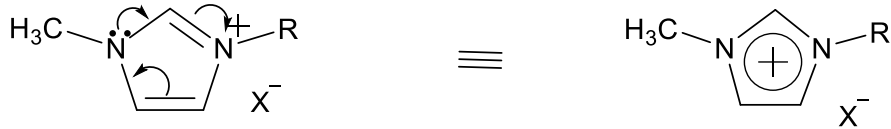


Figura 3.11 Deslocalización de carga en el sistema imidazolio.

La Figura 3.12 corresponde al espectro ^1H -RMN en D_2O para $[\text{BMIM}^+][\text{L}^-]$ se presentan nuevamente las señales características para los hidrógenos del anillo imidazol en un margen muy próximo al anterior, pero adicional a estas se presentan señales correspondientes al AA lisina. A 3.21 ppm se presenta un triplete con una constante de acoplamiento $J= 6.7$ Hz que integra a 1 protón y corresponde al hidrógeno del grupo metino (E) cercano al grupo carboxilato y NH_2 unido al resto de la cadena alquílica del AA. También a 2.81 ppm existe un nuevo triplete con $J= 6.8$ Hz que integra a 2 atribuido al grupo metileno (A) cercano al segundo grupo NH_2 . Finalmente, es visible una señal multiplete a 1.54 ppm que integra a 2 protones atribuida a los grupos metilenos (D-B) del resto de la cadena alquílica del AA [136, 138-143].

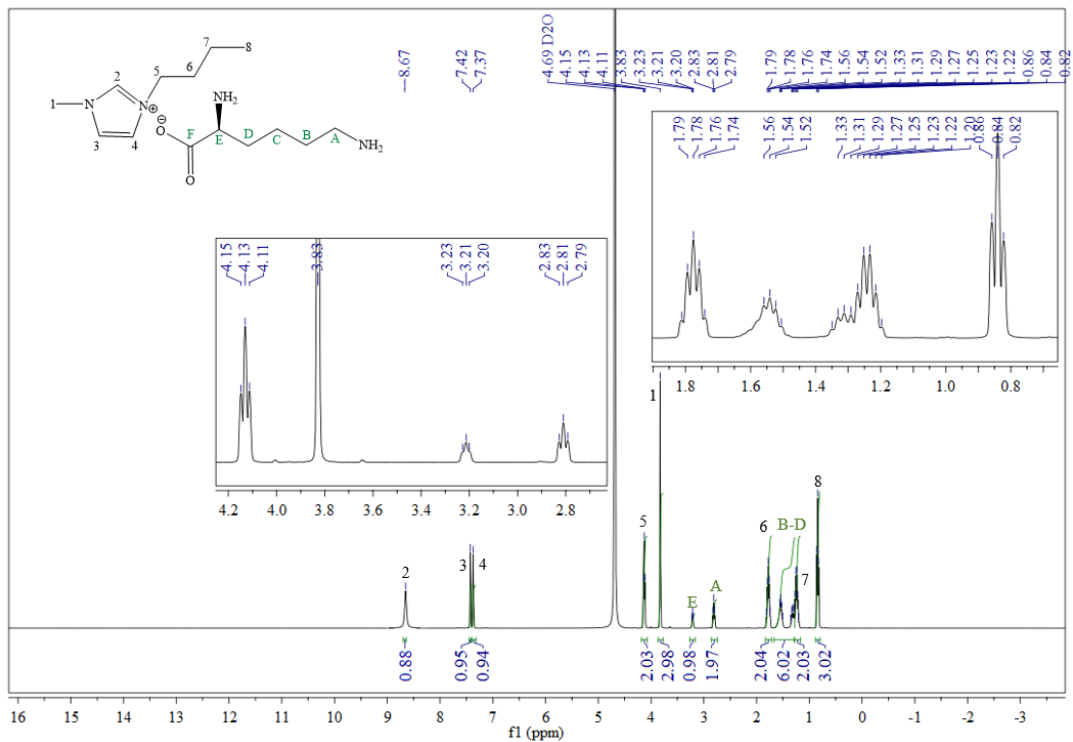


Figura 3.12 Espectro ^1H de RMN del $[\text{BMIM}^+][\text{L}^-]$.

En la Figura 3.13 se presenta el espectro ^{13}C -RMN del $[\text{BMIM}^+][\text{L}^-]$ donde aparecen las señales del precursor anterior y nuevas señales atribuidas a los átomos de carbono del AA. A 39.74, 33.81, 28.36 y 22.13 ppm se presentan señales de los grupos metilenos definidos como A, D, B y C respectivamente. También se presenta una señal de carbono en 55.72 ppm atribuida al grupo metino cercano al grupo carboxilato $^{[138-143]}$. Finalmente, se presenta una señal a 182.41 correspondiente al carbono del grupo $\text{C}=\text{O}$ del grupo carboxilato $-(\text{COO}^-)^{[54,133]}$.

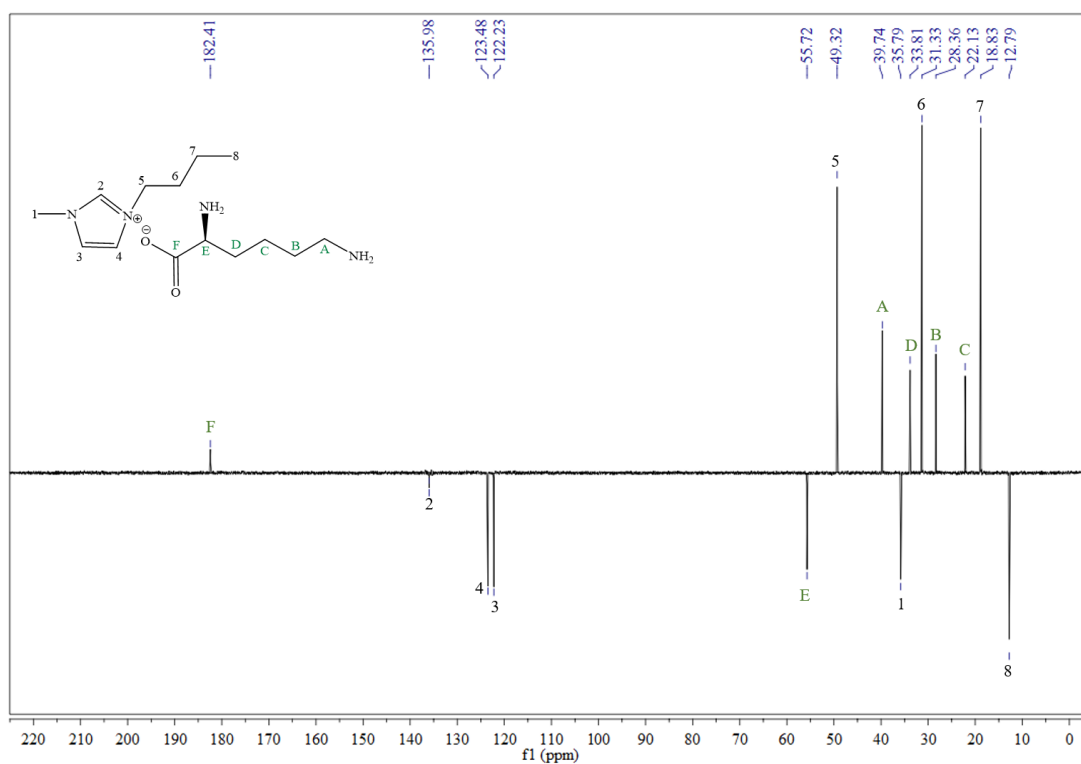


Figura 3.13 Espectro ^{13}C de RMN del $[\text{BMIM}^+][\text{L}^-]$.

La Figura 3.14 presenta el espectro ^1H -RMN en D_2O para $[\text{BMIM}^+][\text{A}^-]$ donde se presentan nuevamente las señales características para los hidrógenos del anillo imidazol y las señales correspondientes al AA arginina. A 3.18 ppm se presenta una señal multiplete que integra a 2 protones y corresponde al hidrógeno del grupo metino (E) cercano al grupo carboxilato y al NH_2 que está unido al resto de la cadena alquímica del AA. Se presenta además una señal a 3.12 ppm una señal multiplete

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

que integra a 2 correspondiente al metileno (B) cercano a los grupos NH₂. Finalmente, es visible una señal multiplete a 1.55 ppm que integra a 4 atribuido a los grupos metilenos (D-C) del resto de la cadena alquílica del AA [136, 138-143].

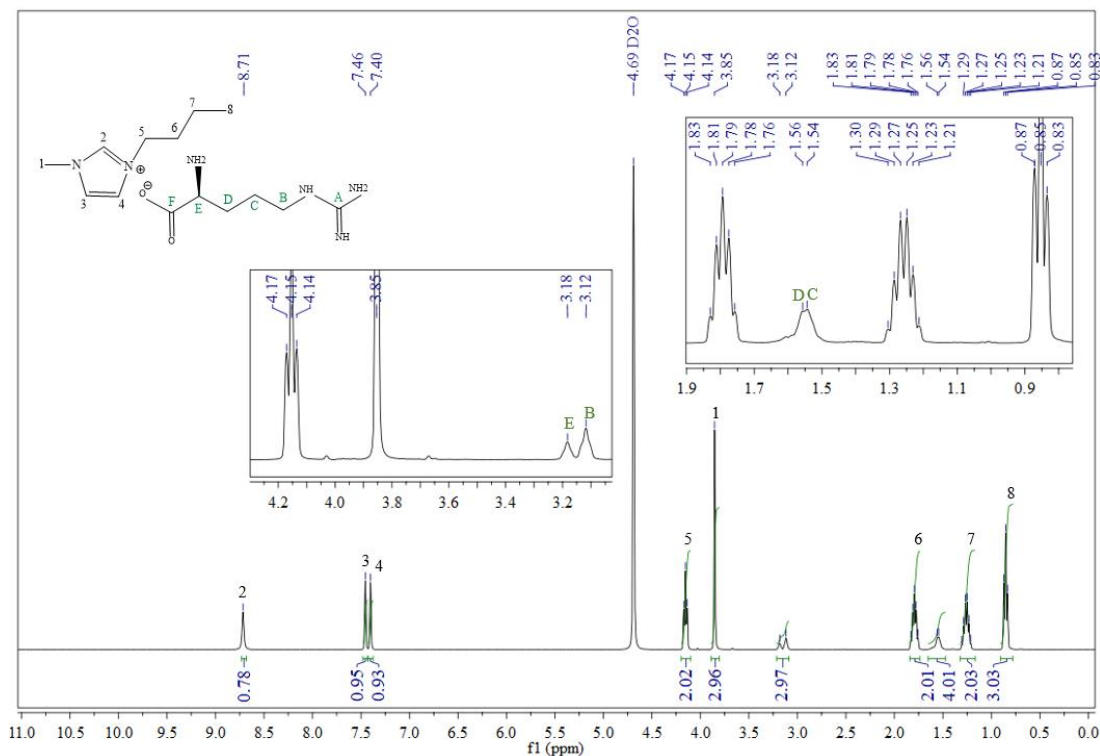


Figura 3.14 Espectro ¹H de RMN del [BMIM⁺][A⁻].

En la Figura 3.15 se presenta el espectro ¹³C-RMN del [BMIM⁺][A⁻] donde además de las señales del precursor anterior, aparecen las atribuidas a la Arginina. A 41.20, 41.20 y 32.68 ppm se presentan señales de los carbonos de los grupos metilenos señalados como C, D y B respectivamente. También se presenta una señal aproximadamente a 55.67 ppm atribuida al carbono del grupo metino cercano al grupo carboxilato -(COO⁻) [138-143]. Finalmente se presenta una señal (F) a 182.95 correspondiente al carbono del grupo C=O del grupo -(COO⁻) y otra (A) a 157.31 correspondiente al carbono del grupo C=NH [54,133].

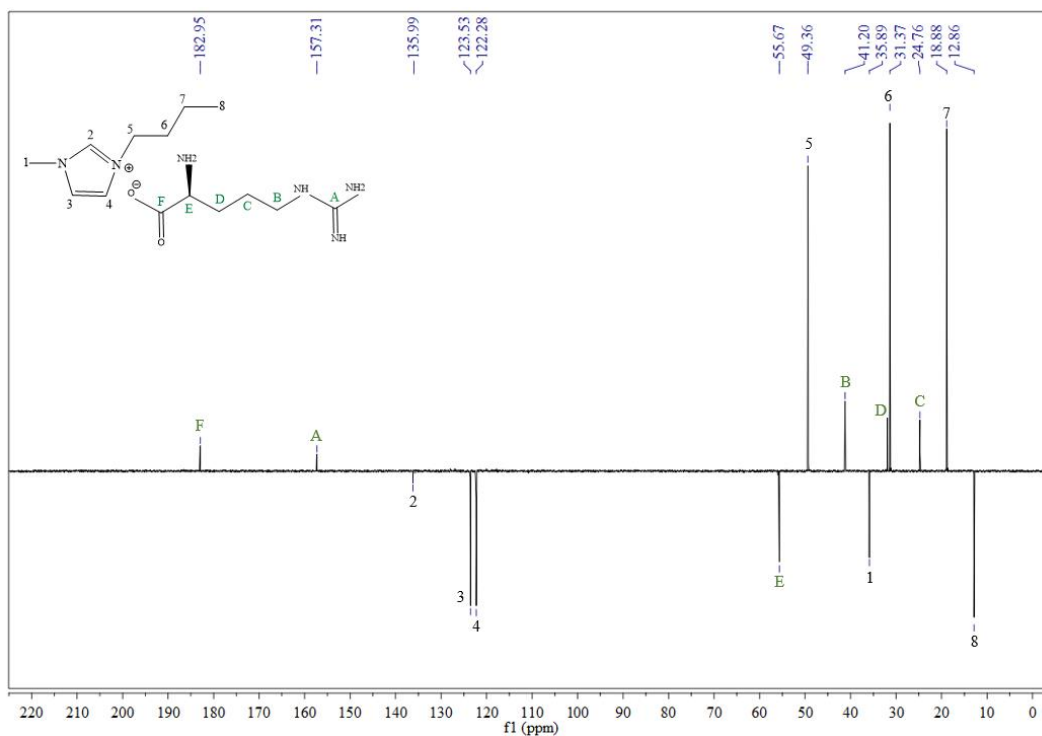


Figura 3.15 Espectro ¹³C de RMN del [BMIM⁺][A⁻].

La Figura 3.16 corresponde al espectro ¹H-RMN en D₂O para [BMIM⁺][G⁻] donde se presentan las señales características para los hidrógenos del anillo imidazol y las señales correspondientes al AA glutamina. A 3.53 ppm se presenta una señal triplete con una constante de acoplamiento $J = 5.9$ Hz que integra a 1 y corresponde al hidrógeno del grupo metino (D) cercano al grupo carboxilato y NH₂ unido al resto de la cadena alquílica del AA. También 2.32 ppm existe un nuevo triplete con $J = 7.8$ Hz que integra a 2 protones, atribuido al grupo metileno (C) en medio de la cadena del AA. Finalmente, es visible una señal cuadruplete a 1.96 ppm con $J = 6.9$ Hz que integra a 2 atribuido al grupo metileno (B) [136, 138-143].

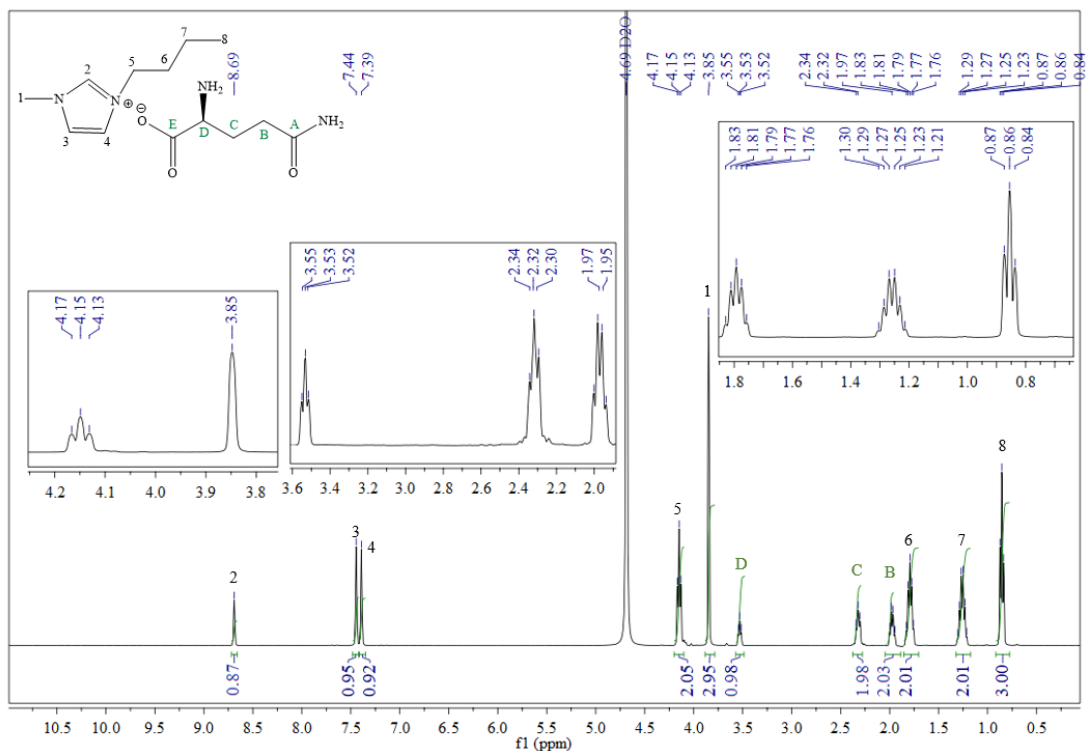


Figura 3.16 Espectro ¹H de RMN del [BMIM⁺][G⁻].

La Figura 3.17 se presenta un comparativo del espectro ¹³C-RMN del [BMIM⁺][G⁻] donde aparecen nuevas señales atribuidas a la glutamina y las correspondientes al precursor. A 29.83 y 25.45 ppm se presentan señales de los carbonos de los grupos metilenos señalados como B y C respectivamente. También se presenta una señal a 54.72 ppm atribuida al grupo metino cercano al grupo carboxilato [138-143]. Finalmente se presenta una señal a 178.06 correspondiente al carbono del grupo C=O del -(COO⁻) y otra a 174.29 ppm atribuida al mismo grupo, pero cercano al grupo NH₂ final del AA. [54,133].

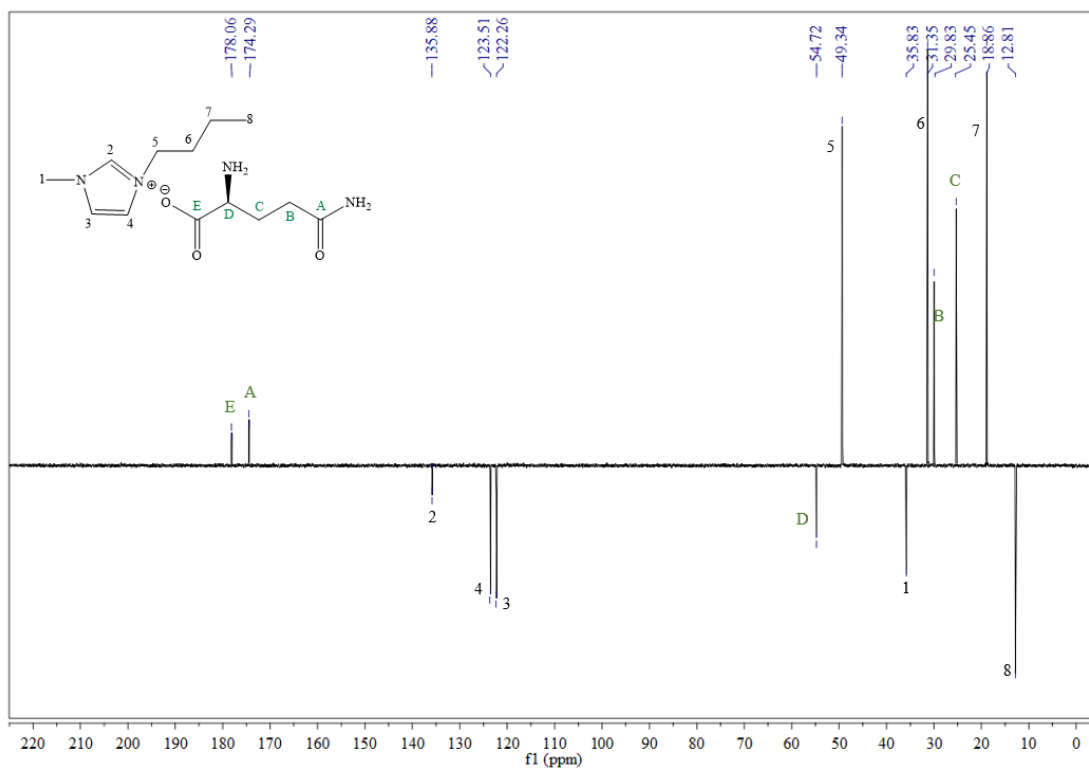


Figura 3.17 Espectro ^{13}C de RMN del $[\text{BMIM}^+][\text{G}^-]$.

La Figura 3.18 se presenta el espectro ^1H -RMN en D_2O para $[\text{BMIM}^+][\text{H}^-]$ se presentan nuevamente las señales de los hidrógenos del anillo imidazol y se presentan además las señales correspondientes al AA histidina. A 7.61 ppm se presenta una señal singulete que integra a 1 protón y corresponde al hidrógeno del grupo metino (F) del anillo presente en la histidina y se encuentra cargado a campo bajo ya que se está más apantallado por los N de esta estructura. También a 6.88 ppm se presenta una señal singulete que integra a 1 protón atribuida al grupo metileno (E) del anillo. Además, se presenta una señal multiplete a 3.50 ppm correspondiente al grupo metino cercano al grupo carboxilato y al NH_2 unido al resto de la cadena alquílica del AA. Finalmente, son visibles dos señales multiplete a 2.93 y 2.78 ppm que integran a 1 protón respectivamente y son atribuidos al grupo metileno (C) que debido a las interacciones moleculares de esta estructura y al encontrarse en el centro de ésta, los hidrógenos de este grupo pueden brindar dos señales distintas para cada protón de éste [136,138-143].

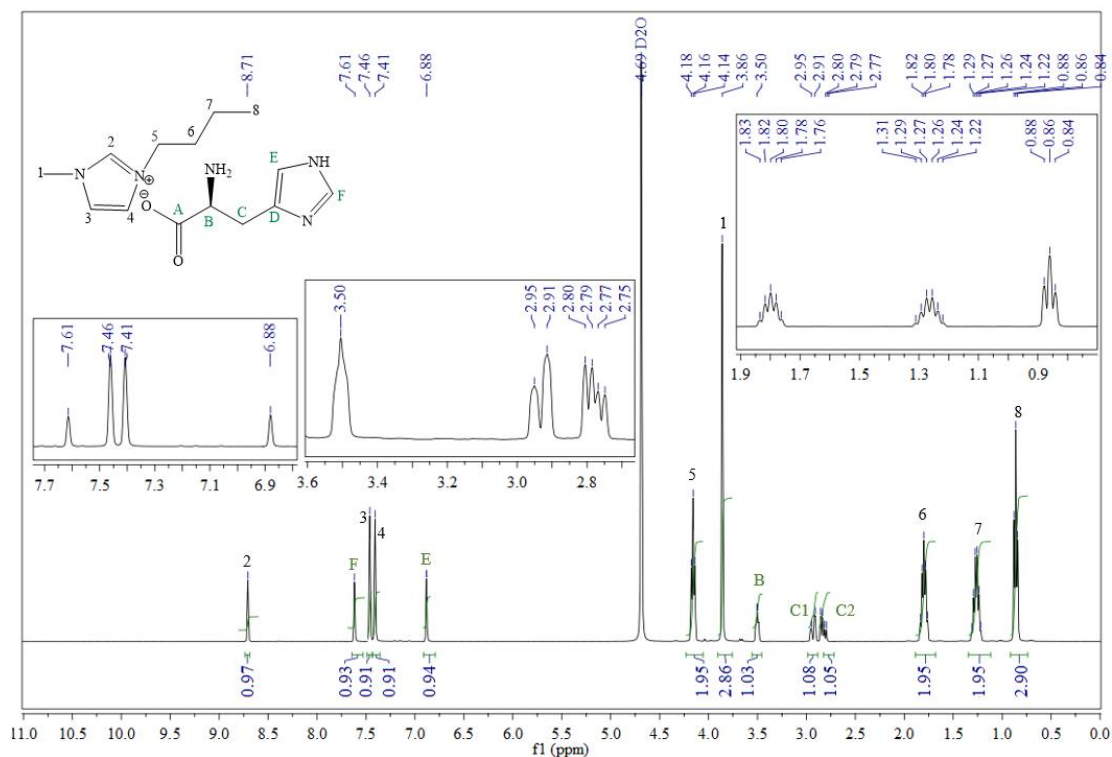


Figura 3.18 Espectro ^1H de RMN del $[\text{BMIM}^+][\text{H}^-]$.

En la Figura 3.19 se presenta el espectro ^{13}C -RMN del $[\text{BMIM}^+][\text{H}^-]$ donde aparecen las señales del precursor anterior y nuevas señales atribuidas a la histidina. A 28.23 ppm se presenta una señal del grupo metileno señalado como C. Además, se presenta una señal a 132.29 correspondiente al carbono del grupo $\text{C}=\text{C}$ cercana a la cadena alquílica y la estructura del heterociclo. También se presenta una señal a 136.42 y 116.72 ppm atribuidas a los carbonos de los grupos metinos del heterociclo citados como F y E respectivamente [138-143]. Finalmente se presenta una señal a 174.12 ppm correspondiente al carbono del grupo $\text{C}=\text{O}$ del $-(\text{COO}^-)$ [54,133].

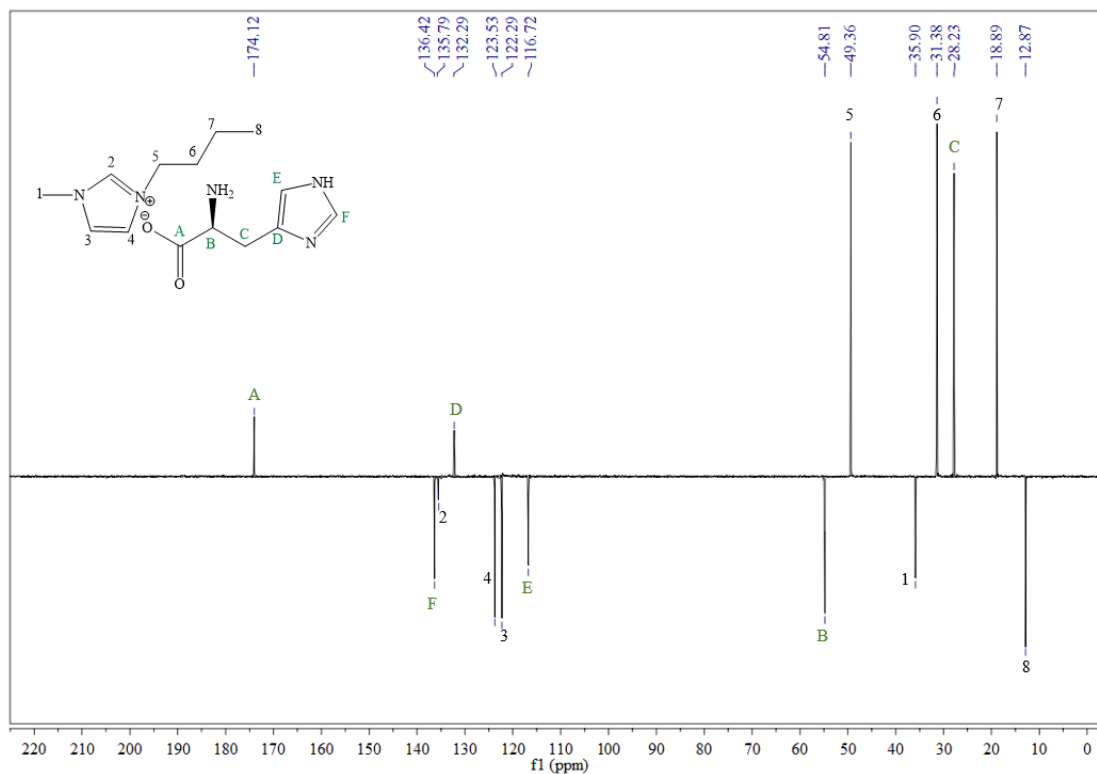


Figura 3.19 Espectro ¹³C de RMN del [BMIM⁺][H⁻].

El la Figura 3.20 presenta el espectro ¹H-RMN en D₂O para [OMIM⁺][Br⁻] y muestra las señales características para los hidrógenos del anillo imidazol, dos señales singulete a 7.45 y 7.42 ppm que integran a 1 respectivamente y que corresponden a los hidrógenos 3 y 4, además de una señal singulete a 8.76 ppm, con una integral para un protón, correspondiente al hidrógeno numerado como 2 del grupo metino que se encuentra entre los dos nitrógenos del anillo imidazol, y que se encuentra desplazada a campo bajo. A campo alto se observan las señales de los protones de la cadena alquílica: un triplete a 0.76 ppm con una constante de acoplamiento $J = 5.6$ Hz que integra a 3 protones y corresponde al grupo metilo (12); una señal multiplete a 1.20 ppm que integra a 10 protones, correspondiente a los grupos metilenos (6-10) de la cadena alquílica; una señal multiplete a 1.8 ppm que integra a 2 correspondiente al grupo metileno (11) de la cadena alquílica con un mayor acercamiento a campo alto por estar más apantallado, también presenta otra señal multiplete a 3.85 ppm que integra a 3 protones correspondiente al metilo (1) cercano al nitrógeno del heterociclo y finalmente un triplete a 4-15 ppm que integra

a 2 protones y presenta una constante de acoplamiento $J=7.0$ Hz correspondiente al grupo metileno (5) [115, 128, 129, 137, 138].

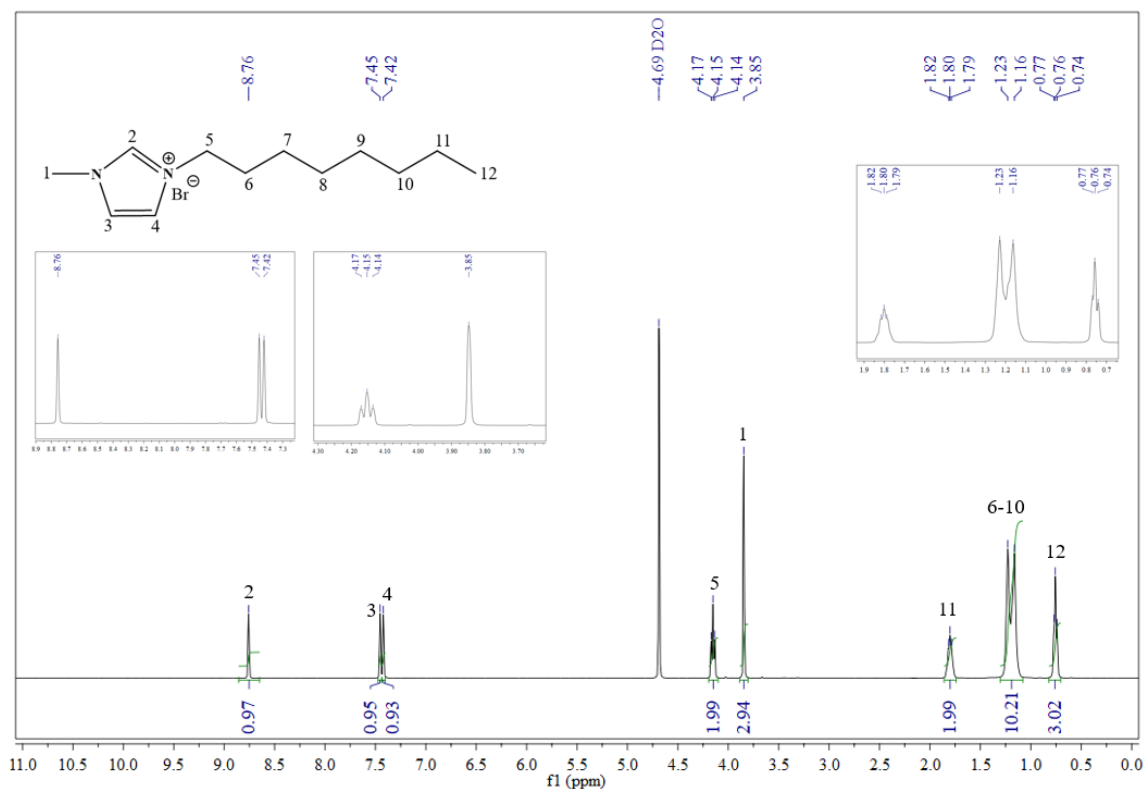


Figura 3.20 Espectro ¹H de RMN del [OMIM⁺][Br⁻].

En la Figura 3.21 se presenta el espectro ¹³C-RMN del [OMIM⁺][Br⁻] en el que se observan las señales a 135.90, 123.64 y 122.26 ppm correspondientes a los carbonos del anillo imidazol señalados como 2, 3 y 4 respectivamente. Las señales a 49.28, 31.29, 29.48, 28.54, 28.39, 25.61 y 22.22 ppm corresponden a los carbonos de los grupos metileno de la cadena alquílica (5-11). Por último, se presentan las señales a 35.86 y 13.63 ppm que corresponden al carbono del grupo metilo unido al nitrógeno del anillo imidazol y la cadena alquílica 1 y 12 respectivamente [115, 128, 129, 137].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

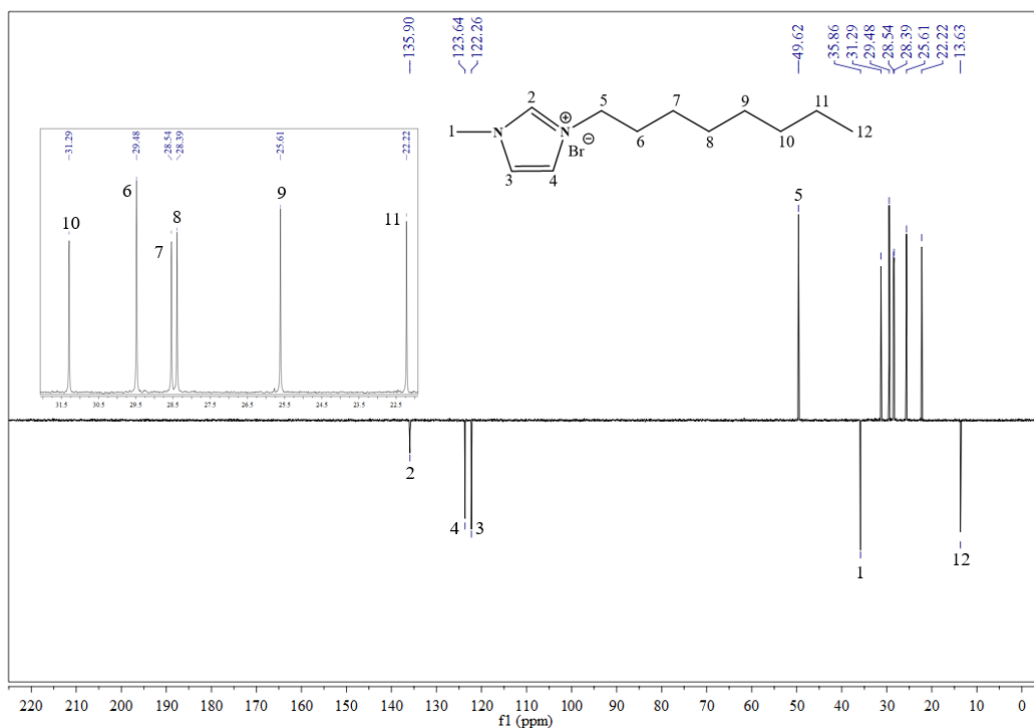


Figura 3.21 Espectro ¹³C de RMN del [OMIM⁺][Br⁻].

La Figura 3.22 corresponde al espectro ¹H-RMN en D₂O para [OVIM⁺][Br⁻] donde aparecen primeramente las señales características para los hidrógenos del anillo imidazol, dos señales singulete a 7.73 y 7.51 ppm que integra a 1 protón, y corresponden a los hidrógenos 3 y 4, respectivamente, además de una señal singulete desplazada a campo bajo a 9.10 ppm, con una integral de un protón, que corresponde al hidrógeno numerado como 2 del grupo metino que se encuentra entre los dos nitrógenos del anillo imidazol. A campo alto se observan las señales de los protones de la cadena alquílica: primeramente un triplete a 0.70 ppm que integra a 3 protones y una constante de acoplamiento $J = 5.4$ Hz correspondiente al grupo metilo (13); una señal multiplete a 1.15 ppm que integra a 10 protones, correspondiente a los grupo metilenos (7-11) de la cadena alquílica; una señal multiplete a 1.77 ppm que integra a 2 correspondiente al metileno (12) cercano al final de la cadena alquílica, un triplete con $J = 6.9$ Hz que integra a 2 correspondiente al metileno (6) de la cadena alquílica cercano al imidazol, un doblete a 5.32 ppm con una constante $J = 5.4$ Hz que integra a 1 y un doblete a 5.73 ppm con $J = 8.7$ Hz que integra a 1, correspondientes a la distribución del grupo metileno (=CH₂) del

vinilo y finalmente una señal doble de doble a 7.08 ppm con $J = 15.5$ Hz que integra a 1 correspondiente al grupo metino ($=CH$) del grupo vinilo unido al N del anillo imidazol [115, 128, 129, 137, 138].

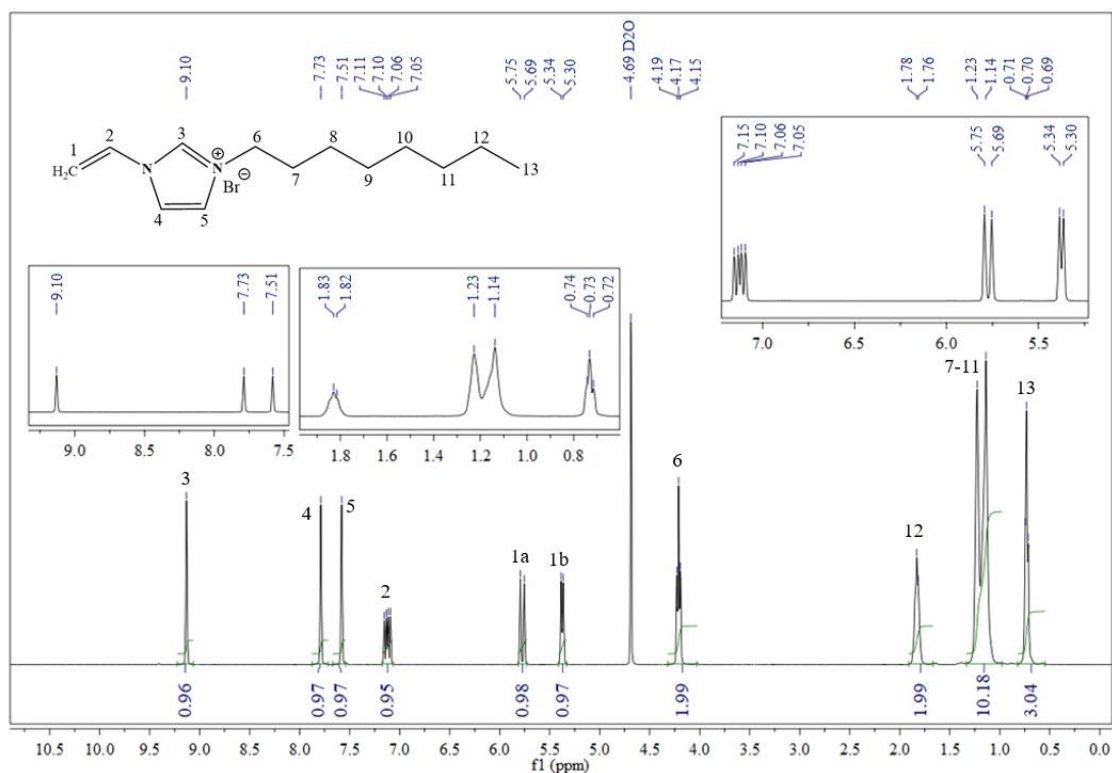


Figura 3.22 Espectro 1H de RMN del $[OVIM^+][Br^-]$.

La Figura 3.23 presenta el espectro ^{13}C -RMN del $[BMIM^+][Cl^-]$ en el cual se observan las señales a 134.26, 122.91 y 119.50 ppm correspondientes a los carbonos del anillo imidazol señalados como 3, 5 y 4 respectivamente. Las señales a 49.98, 31.21, 29.26, 28.44, 28.29, 25.52 y 22.09 ppm corresponden a los carbonos de los grupos metileno de la cadena alquílica (6, 11, 7, 8, 9, 10 y 12 respectivamente). También se presenta una señal a 109.38 ppm correspondiente al carbono del grupo $=CH_2$ del grupo vinilo citado como 1. Finalmente se presenta una señal a 13.56 ppm correspondiente al carbono grupo metilo (13) unido a la cadena alquílica [115, 128, 129, 137, 138].

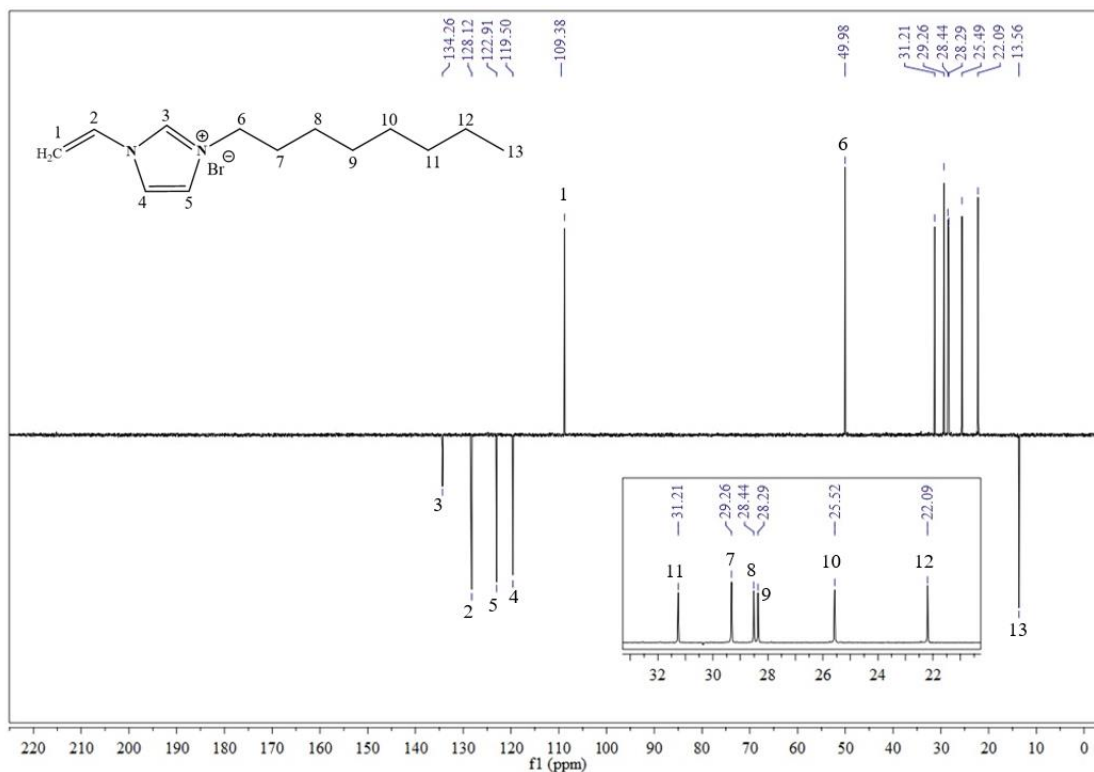


Figura 3.23 Espectro ¹³C de RMN del [OVIM⁺][Br⁻].

La Figura 3.24 corresponde al espectro ¹H-RMN en D₂O para [MSIM⁺][Cl⁻] el cual primeramente muestra las señales características para los hidrógenos del anillo imidazol con dos señales singulete a 7.41 y 7.37 ppm con una integral de un protón respectivamente, que corresponden a los hidrógenos 3 y 4, además de una señal singulete a 8.65 ppm, con una integral de 1 correspondiente al hidrógeno numerado como 2 del grupo metino que se encuentra entre los dos nitrógenos del anillo imidazol. A campo alto se observan las señales de la cadena alquílica: un multiplete a 0.63 que integra a correspondiente al grupo metileno (7) unido al silicio, una señal triplete a 1.14 ppm con $J= 6.7$ Hz que integra a 9 protones, correspondiente al grupo metilo (9) de la cadena alquílica unida al grupo Si-O, una señal multiplete a 1.88 ppm que integra a 2 protones correspondiente al metileno (6) central de la cadena propil, un multiplete a 3.78 ppm que integra a 6 correspondiente al metileno (8) unido al grupo Si-O, un singulete a 3.82 ppm que integra a 3 protones correspondiente al grupo metilo (1) unido a nitrógeno del imidazol y finalmente un triplete con $J= 5.4$ Hz

que integra a 2 protones correspondiente al grupo metileno (5) unido al nitrógeno cercano al heterociclo [115, 128, 129, 137, 138].

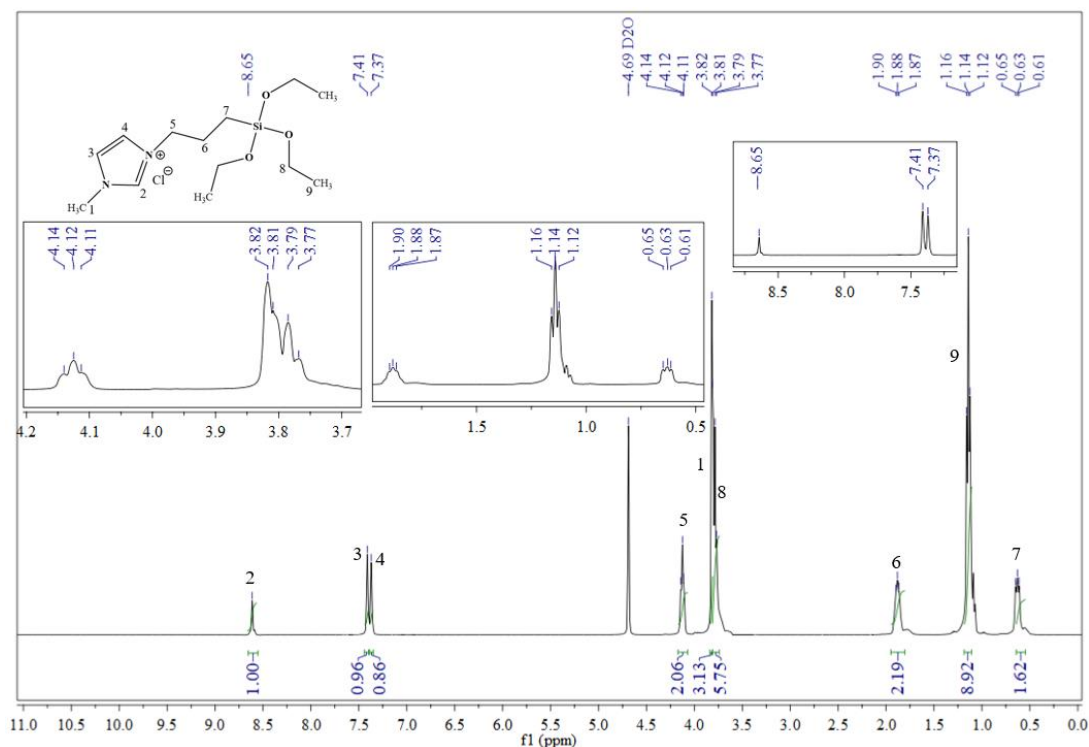


Figura 3.24 Espectro ^1H de RMN del $[\text{MSIM}^+][\text{Cl}^-]$.

La Figura 3.25 presenta el espectro ^{13}C -RMN del $[\text{MSIM}^+][\text{Cl}^-]$ donde se observan las señales a 135.72, 123.67 y 122.09 ppm correspondientes a los carbonos del anillo imidazol señalados como 2, 4 y 3 respectivamente. También señales a 59.42, 51.45, 23.03 y 5.89 ppm que corresponden a los carbonos de los grupos metileno de las cadenas alquílicas (8, 5, 6 y 7 respectivamente). Por último, se presentan las señales a 35.69 y 17.20 ppm que corresponden al carbono del grupo metilo unido al nitrógeno del anillo imidazol y la cadena alquílica del silicio (1 y 9 respectivamente) [115, 128, 129, 137, 138].

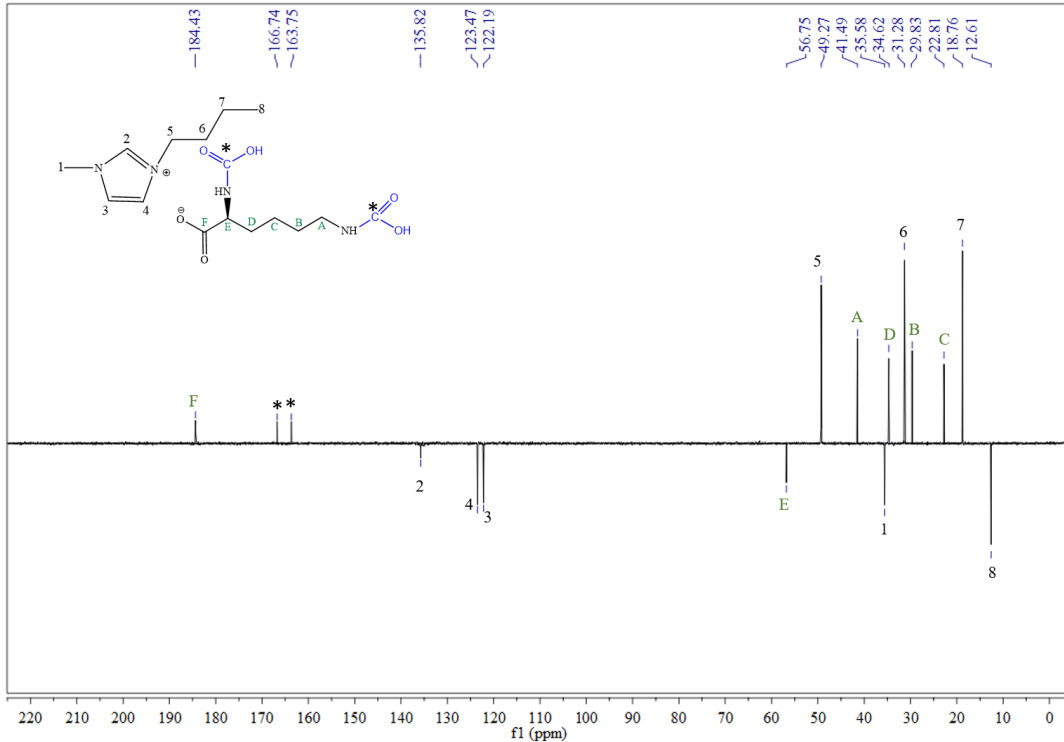


Figura 3.26 Espectro ^{13}C de RMN del $[\text{BMIM}^+][\text{L}^-]$ después de la absorción de CO_2 .

3.2.3 Sistemas de absorción de CO_2 .

En este estudio se realizó evaluando la disminución de la presión en función del tiempo, manteniendo la temperatura y la cantidad de materia del absorbente constante, con cuyos datos es posible conocer la cantidad del gas absorbido y a su vez calcular la capacidad de absorción que presenta el líquido con respecto a un sistema gaseoso en particular.

Si se conoce la naturaleza química de las especies involucradas y su composición es posible expresar la capacidad de absorción en relación másica o relación molar. Cuando se realizan experimentos con valores altos de presión (mayor a 10 atmósferas) es recomendable utilizar las ecuaciones de estado para gases reales ^[140]. Dado que la determinación de la capacidad de absorción se lleva a cabo de manera continua, se puede realizar con diferentes intervalos de tiempo y se prefiere conocer la capacidad de absorción en condiciones de saturación, ya que

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ésta representa la máxima capacidad de absorción del líquido absorbente con respecto a un gas en particular con respecto a un valor de presión inicial [47, 55, 139].

Se realizaron pruebas de absorción de CO₂ para conocer la capacidad de cada uno de los LIs sintetizados. Los datos de concentración se obtienen al utilizar la ecuación de estado de gas ideal presentada a continuación por lo que todas sus implicaciones teóricas también son válidas para estos resultados:

$$n = \frac{(\Delta P)V}{RT} = \frac{(P_i - P_f)V}{RT}$$

Donde: n ; es el número de moles absorbidos del gas, ΔP ; es el cambio de presión durante el experimento, P_i ; es la presión inicial del gas, P_f ; es la presión final del gas, V ; es el volumen de la celda de absorción, R ; es la constante universal de los gases $(8.314 \frac{Pa \cdot m^3}{mol \cdot K})$ y T ; es la temperatura en unidades absolutas [87]

La tabla 3.2 presenta los resultados de absorción de los LIs puros, LIs al 30% masa en solución acuosa y se presenta además a efectos de comparación los resultados de absorción de la MEA, bajo estas últimas condiciones, misma que se utiliza comercialmente en procesos de endulzamiento de gas para remover el CO₂ y el H₂S [39]. En general los resultados mostrados esta tabla, presentan una tendencia clara con respecto al tipo de anión, se observa que el anión lisinato presentó la mayor capacidad de absorción, para los diferentes cationes utilizados en la síntesis, este comportamiento está relacionado con la presencia de los grupos amino primarios que resultan en dos sitios básicos fuertes y libres capaces de interactuar más eficazmente con el CO₂.

Tabla 3.2 Resultados de absorción de CO₂ para los líquidos iónicos.

Muestra	Identificación	Absorción de LIs puros	Absorción de LIs al 30% masa
		(mmol CO ₂ / mol LI)	(mmol CO ₂ / mol LI)
1	[BMIM ⁺][L ⁻]	821.47	1108.36
2	[BMIM ⁺][A ⁻]	788.58	1056.81
3	[BMIM ⁺][G ⁻]	761.94	1022.84
4	[BMIM ⁺][H ⁻]	748.32	1009.69
5	[OMIM ⁺][L ⁻]	919.25	1296.40
6	[OMIM ⁺][A ⁻]	908.47	1266.42
7	[OMIM ⁺][G ⁻]	902.62	1210.21
8	[OMIM ⁺][H ⁻]	891.55	1199.44
9	[OVIM ⁺][L ⁻]	1121.37	1501.23
10	[OVIM ⁺][A ⁻]	1072.84	1435.24
11	[OVIM ⁺][G ⁻]	1042.29	1398.72
12	[OVIM ⁺][H ⁻]	1031.09	1384.24
13	[MSIM ⁺][L ⁻]	852.60	1153.06
14	[MSIM ⁺][A ⁻]	810.52	1096.41
15	[MSIM ⁺][G ⁻]	792.34	1065.22
16	[MSIM ⁺][H ⁻]	780.53	1048.87
17	MEA		469.23

En la Figura 3.27 es posible apreciar el comparativo de la capacidad de absorción de entre los LIs puros y cuando se encuentran diluidos al 30% masa en agua, esto se atribuye a fenómenos de fluidización y relajación de las fuerzas intersticiales ocasionados por dilución de los LIs (reducción de la viscosidad), lo que permite capturar al gas con mayor facilidad en procesos de fisisorción ^[101, 122], lo que pudo apreciarse en el desprendimiento del gas al liberar la presión restante en la celda debido a la baja solubilidad que tiene el CO₂ respecto al agua pura ^[46].

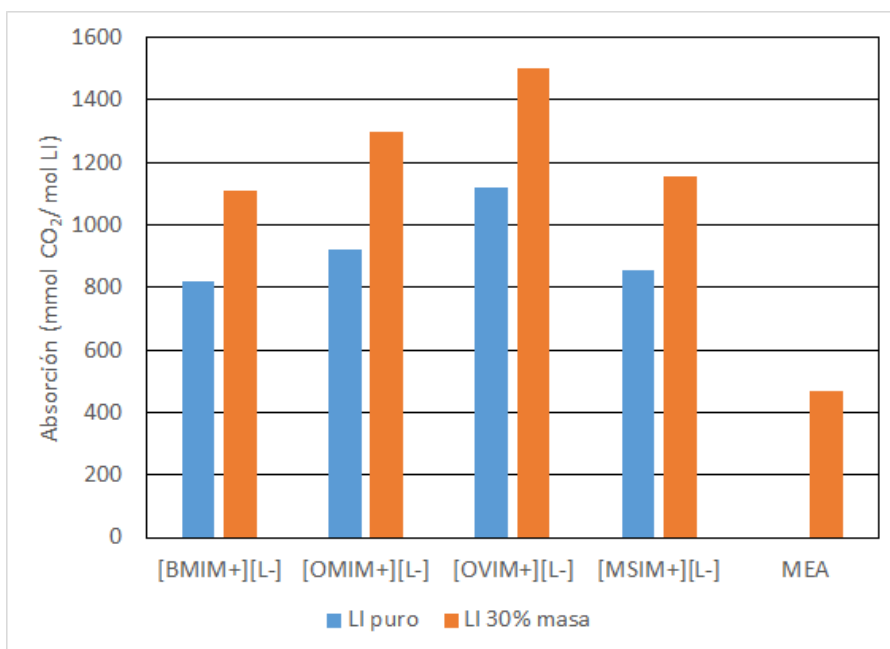


Figura 3.27 Comparativo de la capacidad de absorción de los LIs funcionalizados con lisina y la MEA.

Por otro lado, al tener una estructura más lineal permite una mejor interacción con el catión y a su vez esto hace que la dispersión del gas sea más eficiente, mientras que la histidina, al poseer una menor cantidad de grupos amino primarios y una estructura cíclica, no logra generar la misma capacidad de dispersión, por lo que reduce su capacidad de absorción en comparación con la lisina [75, 86, 101, 137-139, 146].

En la Figura 3.28 se aprecia el efecto de los diferentes cationes en la absorción del CO₂, con una tendencia según el tipo de catión que va incrementando su capacidad de absorción de la siguiente manera, [OVIM⁺][L⁻] > [OMIM⁺][L⁻] > [MSIM⁺][L⁻] > [BMIM⁺][L⁻] > MEA. Es posible apreciar que la estructura del catión también tiene un efecto importante en el proceso de absorción [29, 63, 113]. Se observa, que para cationes pequeños ([BMIM⁺][L⁻]), la capacidad de absorción es menor que para los de mayor tamaño ([OMIM⁺][L⁻]). Por otro lado la linealidad de la molécula también influye en el proceso, viéndose favorecida la capacidad de absorción de los LIs con estructuras lineales ([OMIM⁺][L⁻]), por encima de estructuras de tipo

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ramificado ([MSIM⁺][L⁻]), este comportamiento se atribuye al tamaño de la estructura y su efecto estérico, que impide que las interacciones entre la molécula de CO₂ y los grupos amino sean eficientes [147-149], este fenómeno también se observó en el efecto de la linealidad del anión, específicamente la lisina.

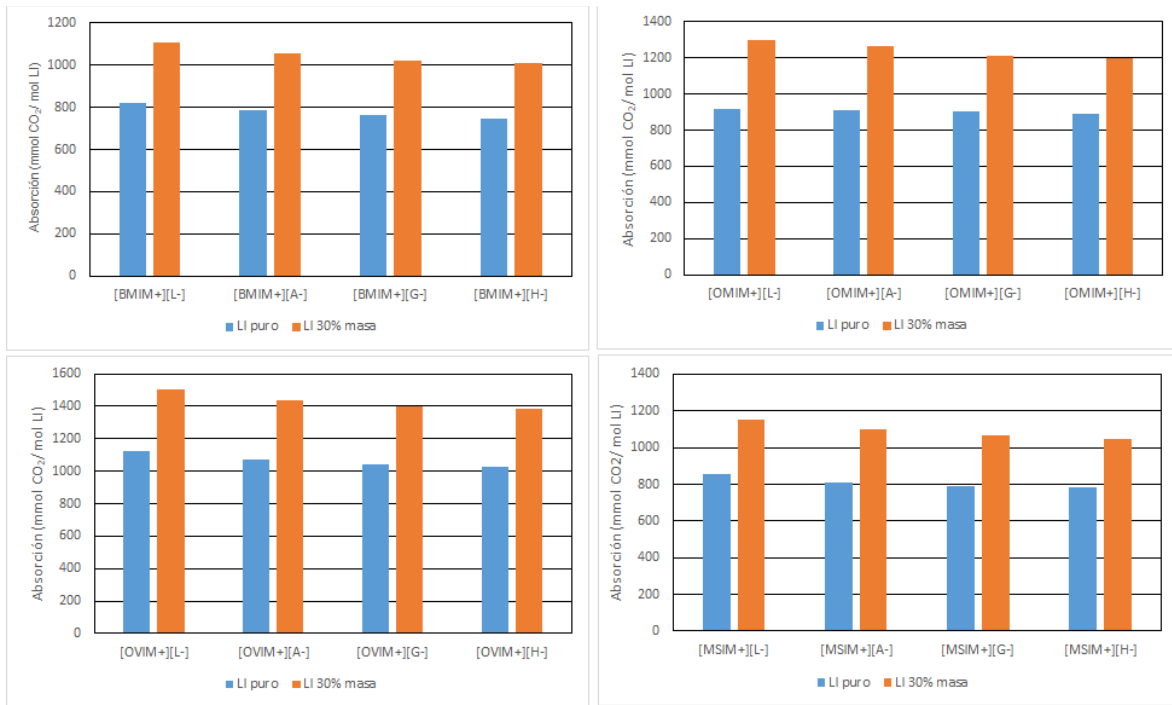


Figura 3.28 Comparativo entre las capacidades de absorción de los LIs puros y diluidos.

Cuando se comparan las capacidades de absorción de los LIs con sustituciones octil en el catión ([OMIM⁺][L⁻] y [OVIM⁺][L⁻]), se observa que la diferencia, es el sustituyente vinilo unido al nitrógeno 1, este componente insaturado juega un rol importante en la efectividad de estos LIs, con una capacidad de absorción que excede los 1000 mmol de CO₂/mol LI en todos los casos (Figura 3.28). El incremento en la capacidad de absorción por efecto del catión vinilo puede ser explicado debido a la formación de un sistema π - π entre los grupos insaturados del LI y el CO₂ [147, 148], el cual vuelve más eficiente las interacciones entre el absorbente y el gas (Figura 3.29).

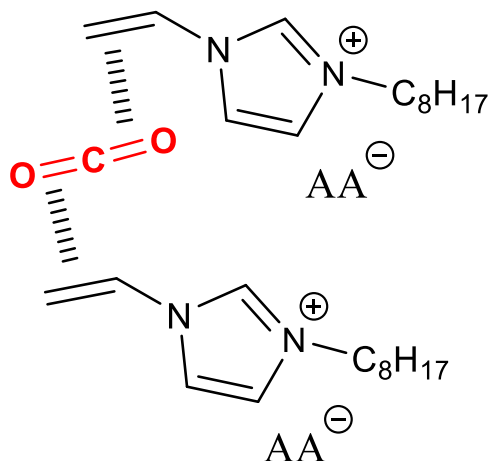


Figura 3.29 Potencial interacción π - π entre el componente vinílico del catión [OVIM⁺] y el CO₂.

Es importante hacer notar, que él [OVIM⁺][L⁻] es un monómero que puede polimerizar para obtener el correspondiente poli(LI). Se ha demostrado que este tipo de moléculas iónicas también pueden ser utilizados como absorbentes de gases [124, 150-155].

Tomando como base los diferentes modelos de interacción entre los AAs o aminas con el CO₂ [124, 150-153], en la Figura 3.30 se propone de forma global la interacción química de este gas con los diferentes LIs-AA sintetizados, en la cual es posible apreciar como ocurre un enlace del CO₂ con los grupos NH_x presentes en la estructura y la interacción entre las demás moléculas de LIs una vez que se encuentra anclado químicamente. Lo anterior pudo comprobarse mediante el análisis RMN ¹³C (Figura 3.26), donde fue posible apreciar que existieron procesos de quimisorción dada la notable aparición de las dos señales referentes a este enlace a diferencia del LI puro.

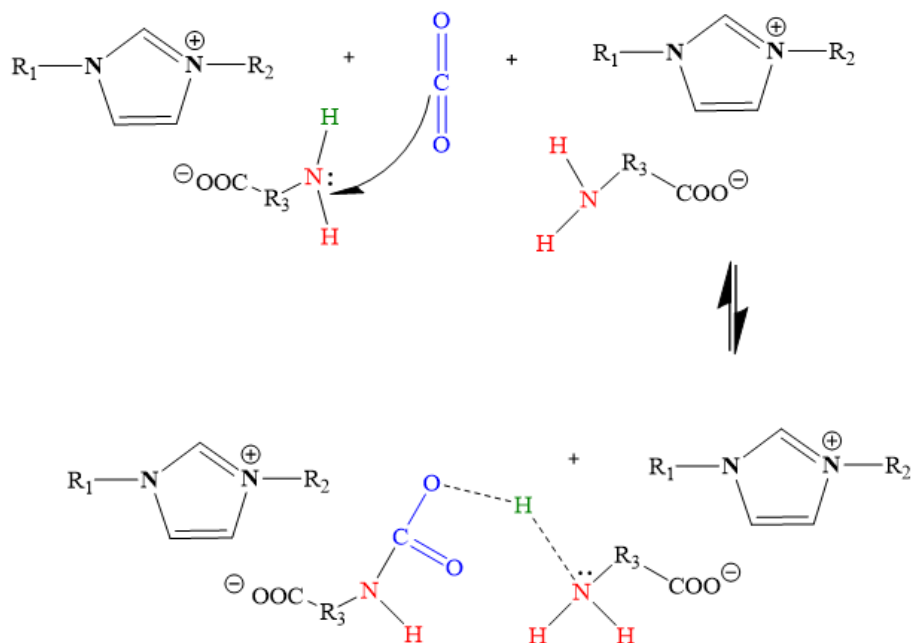


Figura 3.30 Propuesta de mecanismo de interacción entre el CO₂ y los LIs-AA.

En la Figura 3.31 se muestran las posibles interacciones entre los grupos NH₂ de la lisina y el CO₂, que favorecen la alta captación del gas por parte del LI [OVIM⁺][L⁻]. La interacción entre el CO₂ y el AA se logra debido a los momentos dipolares que se presentan en la molécula, donde el carbono queda parcialmente positivo por la alta electronegatividad de los oxígenos vecinos, generando así una atracción entre él y el par de electrones libres que tiene el nitrógeno del grupo NHx que permite dar lugar a la formación del carbamato [39, 147,148, 156-158]

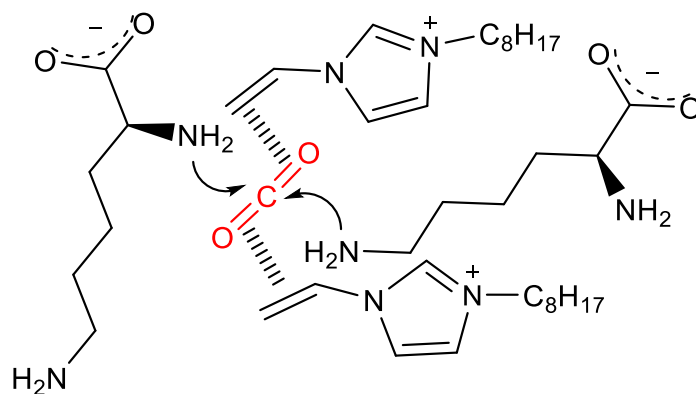


Figura 3.31 Probables interacciones entre el CO₂ y [OVIM⁺][L⁻].

La Figura 3.32 presenta una comparación gráfica evaluada a las condiciones de operación convencionales entre la capacidad de absorción de la MEA con respecto a los LIs funcionalizados. En todos los casos la absorción se vio claramente favorecida con el AA lisina, seguido de arginina, glutamina e histidina, especialmente con el catión [OVIM⁺] y dado que presenta un grupo vinilo unido al imidazol, que puede llegar a polimerizar si se somete a condiciones fisicoquímicas específicas y convertirse en un poli líquido iónico los cuales también se reportan como excelentes absorbentes de CO₂ [124, 151-153].

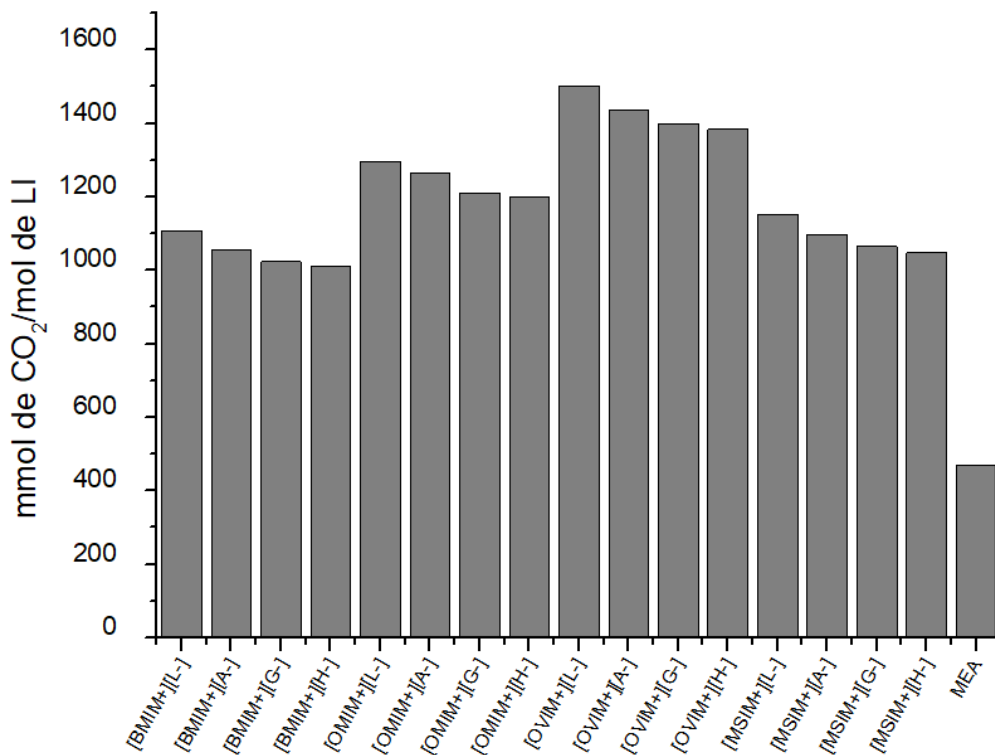


Figura 3.32 Capacidad de absorción de los LIs-AAs diluidos.

3.3.4 Análisis de la cinética de absorción de los sistemas LI-AA (dil)/CO₂.

Una vez demostrado el efecto de la dilución al 30% de los LIs en el proceso de absorción, se presenta a continuación la evaluación de las cinéticas de absorción de los sistemas diluidos. Se analizan en función del tipo de catión, teniendo en

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

cuenta los fenómenos de afinidad observados en los sistemas puros y que se reproducen también en estos casos.

En la Figura 3.33 se presentan las curvas de absorción de CO₂ con los diferentes AAs correspondientes al [BMIM⁺] diluidos, en la cual es posible apreciar que todos los compuestos alcanzan la estabilidad aproximadamente a los 30 min de iniciado el proceso, viéndose especialmente favorecida la captura de CO₂ con la lisina en comparación con la histidina, con un variación de tiempo de 20 min entre un sistema y otro, lo que demuestra que el AA juega un papel importante en la solubilidad del gas ya que aprecia el incremento en la absorción de CO₂ de manera proporcional a la cantidad de grupos amino primarios presentes en los aniones, siendo la lisina el que presentó los resultados más favorables [100, 101, 135, 150, 159].

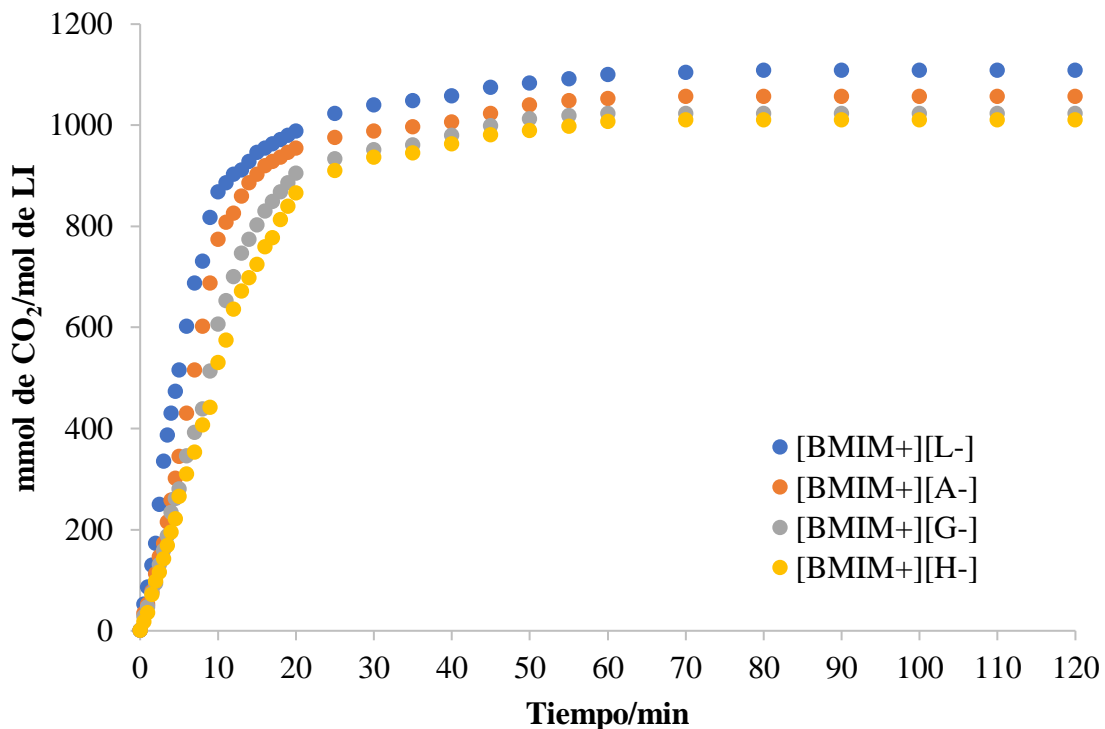


Figura 3.33 Variación de la capacidad de absorción de los [BMIM⁺][AA⁻] diluidos.

En la Figura 3.34 se presentan las curvas de absorción de los LIs diluidos de [OMIM⁺] con los diferentes AAs, en ella es posible observar una estabilidad en la

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

absorción de los compuestos a partir de los 25 minutos, viéndose nuevamente favorecida la captura de CO₂ con la lisina (aproximadamente 20 min), seguida de la arginina, la glutamina y la histidina, siendo esta última la que presentó una mayor variación de la capacidad de absorción desde el inicio en comparación con la lisina la cual se estabilizó en un menor tiempo [100, 101, 135, 150, 159].

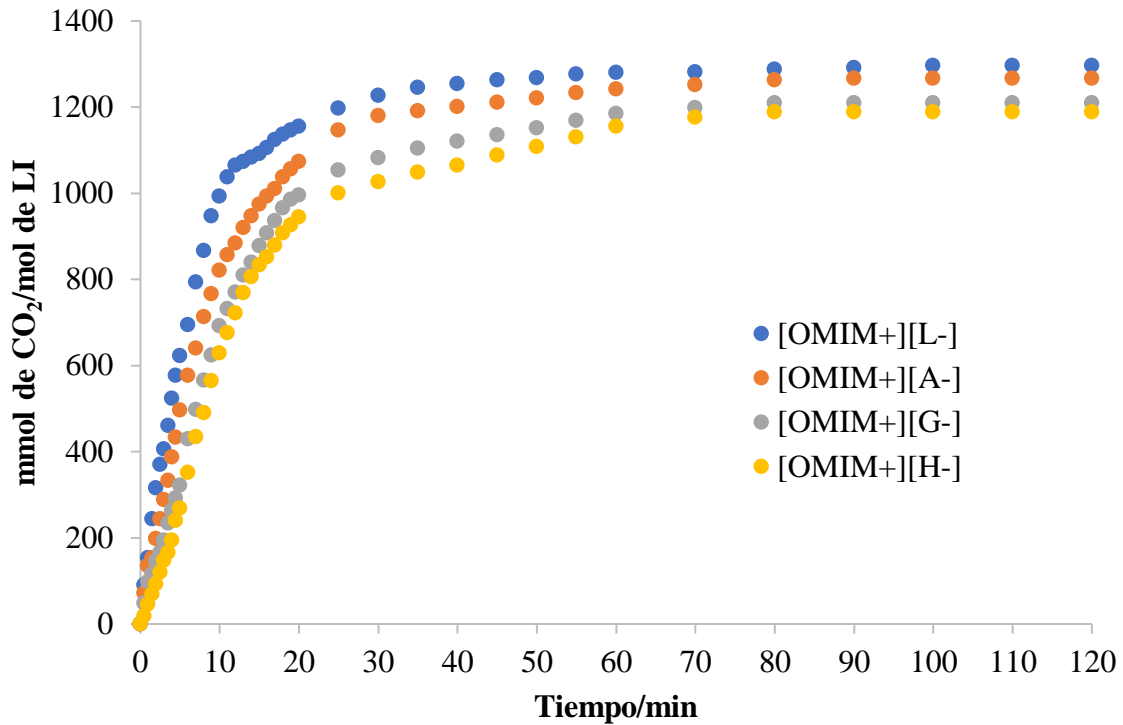


Figura 3.34 Variación de la capacidad de absorción de los [OMIM⁺][AA⁻] diluidos.

En la Figura 3.35 presenta las curvas de absorción de los LIs diluidos de [OVIM⁺] con los AAs, ésta presenta una estabilidad en la absorción de los compuestos desde los 20 minutos y con poca variación entre ellas, viéndose favorecida la captura de CO₂ con la lisina (aproximadamente 15 min) y en menor proporción con la histidina [100, 101, 135, 150, 159].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

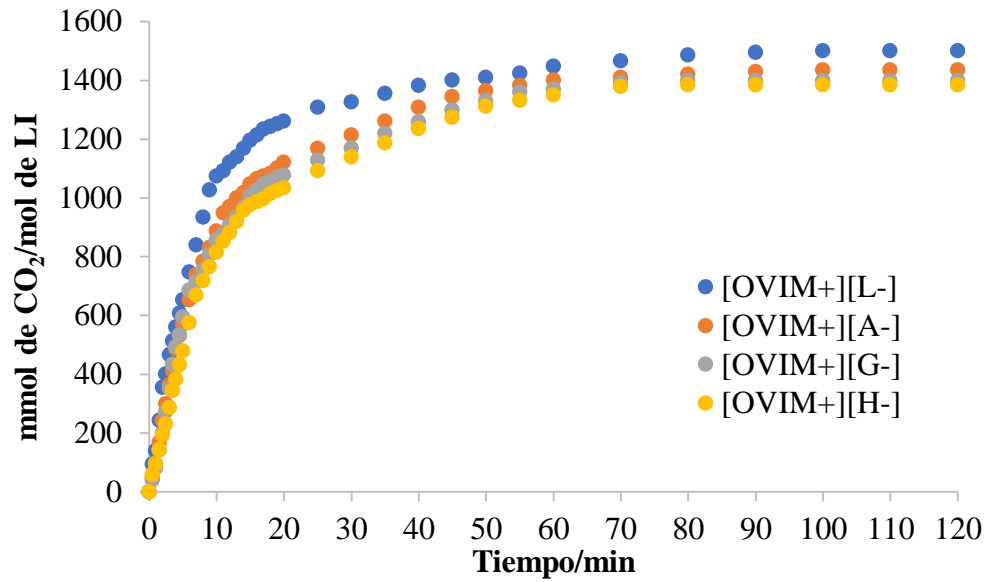


Figura 3.35 Variación de la capacidad de absorción los [BMIM⁺][AA⁻] diluidos.

La Figura 3.36 presenta las curvas de absorción de los LIs diluidos de [MSIM⁺] con aniones de tipo AAs, los que presentan una estabilidad en la absorción de los CO₂ aproximadamente 30 minutos, viéndose nuevamente más favorecida la absorción de CO₂ con el LI conteniendo el anión lisinato (aproximadamente 25 min) y en menor proporción con el histidinato [100, 101, 135, 150, 159].

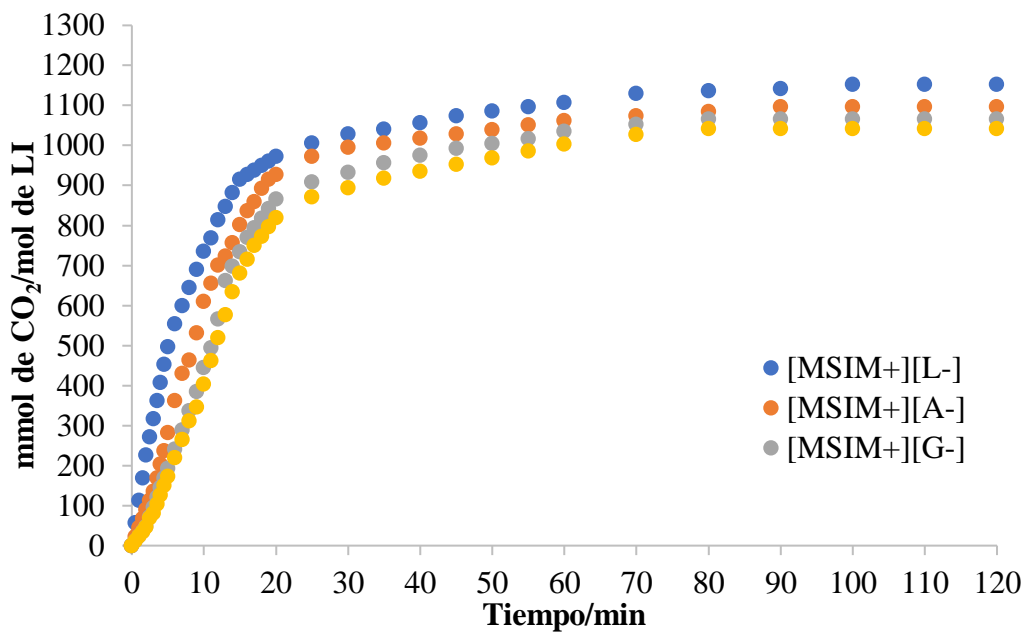


Figura 3.36 Variación de la capacidad de absorción de los [MSIM⁺][AA⁻] diluidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En términos generales es posible establecer que en todos los casos la cinética de absorción de los sistemas diluidos sigue la misma tendencia de los compuestos puros, con un incremento de la capacidad de absorción en función del número de grupos aminos del AA que conforman a los aniones, presentándose en el siguiente orden de velocidad de absorción: lisina > arginina > glutamina > histidina [100, 101, 150].

Cuando se analizan todos los LIs con anión lisinato, se presenta la Figura 3.37, donde se puede apreciar que la cinética de absorción del CO₂ en los diferentes tipos de LIs depende en gran medida de la estructura del catión, del tamaño, la linealidad y de la presencia de insaturaciones en los sustituyentes del catión, viéndose favorecida la cinética por la longitud de la cadena alquílica de las sustituciones del anillo imidazol (N₁) y además la insaturación en el caso de a familia de los vinilimidazolios. La capacidad de absorción obtenida para el mejor sistema ([OVIM⁺][L⁻]) está por encima de los 1200 mmol CO₂/mol LI para los primeros 20 min del proceso, mientras que el resto de los materiales tienen absorciones por debajo de los 1100 mmol CO₂/mol LI al mismo tiempo (20 min) y que en esas condiciones aún no se ha alcanzado el equilibrio de absorción del sistema [150, 159].

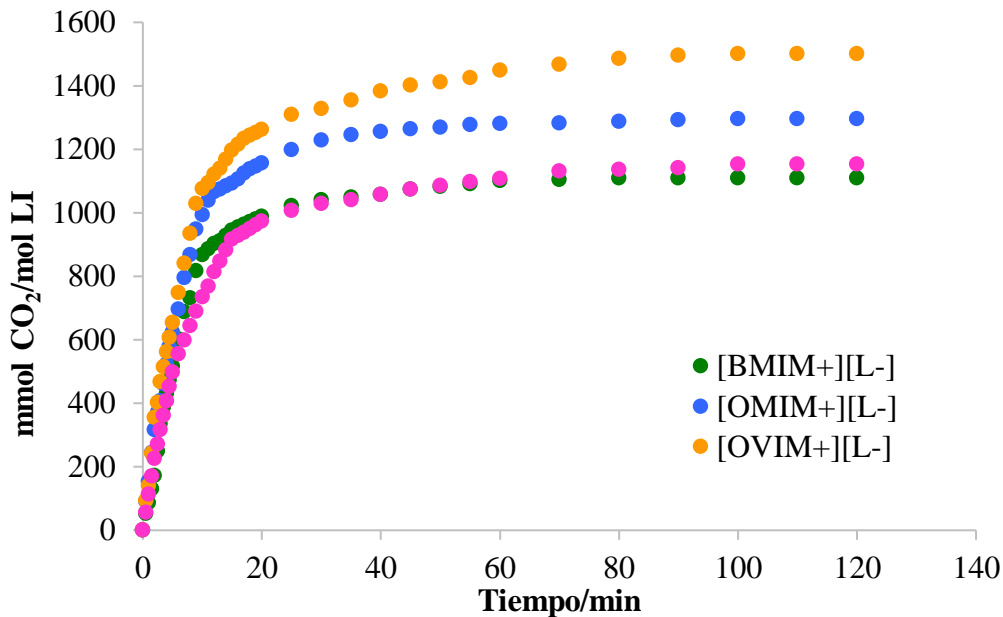


Figura 3.37 Absorción de CO₂ de los LIs funcionalizados con lisina diluidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las excelentes propiedades de los LIs y su capacidad para sintetizarlos de acuerdo con las necesidades específicas resaltan su importancia en los procesos de absorción. En la Figura 3.38 se muestra la caída de presión de CO₂ como consecuencia de la absorción de los LIs con los diferentes cationes y el anión lisinato en todos los casos, en comparación con MEA a la misma dilución, donde se puede observar que la cinética del proceso de absorción es muy similar en el caso de los LIs, pero se puede apreciar la mayor absorción obtenida en el caso del catión con sustituyente insaturado [OVIM⁺] mientras que MEA muestra una cinética de absorción mucho más lenta y al mismo tiempo, menor capacidad de absorción bajo estas condiciones [101, 115, 150, 160].

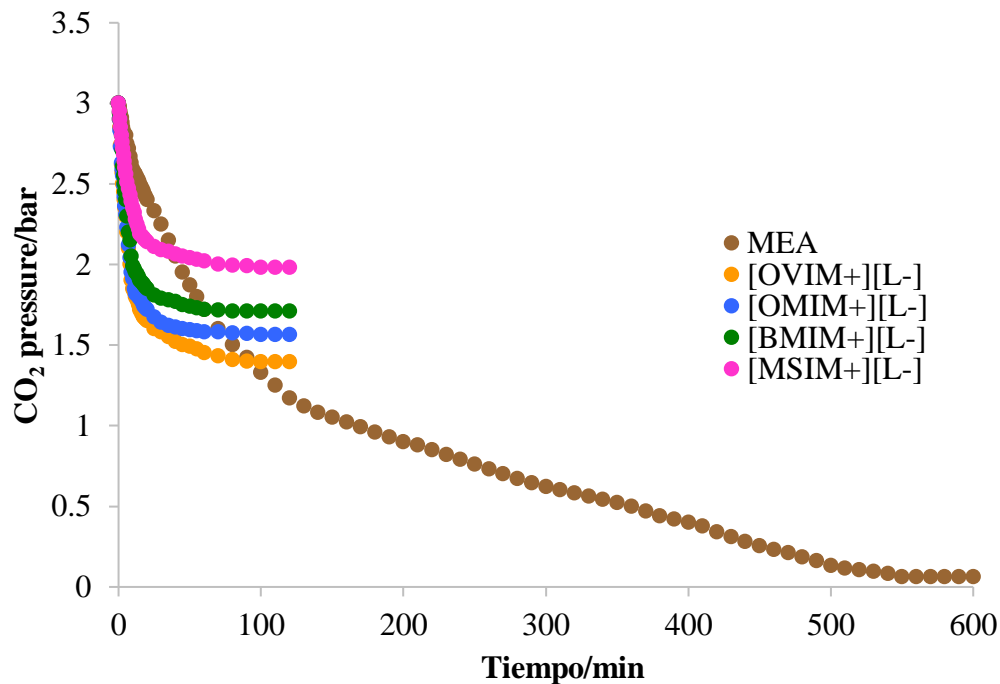


Figura 3.38 Cinética de absorción de los derivados de lisina en comparación con MEA todos diluidos.

Los LIs pueden ser regenerados a través de la desorción del CO₂ mediante calentamiento convencional o mediante el empleo de las microondas [101, 150]. En este estudio en particular se realizó un calentamiento de los LIs funcionalizados con los aniones lisinato y fueron probados nuevamente en procesos de absorción, sin

verse afectada la capacidad de absorción que prácticamente fue la misma. De lo anterior se deduce que la regenerabilidad puede llegar a ser una alternativa viable y económicamente factible, dada su alto nivel de temperatura en la degradación térmica del LI, para su aplicación a gran escala.

3.3 Caracterización estructural de SBA-15 y SBA-15 funcionalizada con LIs con aniones de tipo AAs.

De acuerdo con los grupos funcionales presentes en los LIs [MSIM⁺][AA⁻] y dada la mejora de la absorción mediante la dispersión de los compuestos absorbentes en los procesos convencionales, fue desarrollado y caracterizado un soporte (SBA-15) afín al LI que permitió anclar químicamente a los LIs citados, para emplearlos en procesos absorción de CO₂.

A continuación, se presentan los resultados de caracterización de los materiales de SBA-15: Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de sólidos ²⁹Si, Difracción de rayos X (DRX), Análisis de fisisorción de nitrógeno texturales (BET), Microscopia electrónica de Transmisión (TEM).

3.3.1 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier.

En el espectro presentado en la Figura 3.39 se observan las bandas de absorción características a los enlaces presentes en este material SBA-15 con AAs. La banda que originalmente se encontraba cerca de los 3400 cm⁻¹ correspondientes a los grupos Si-OH se ve atenuada debido a la interacción con los grupos NH. Además, la incorporación de los aniones AAs muestran una amplitud en la señal a 1630 cm⁻¹ debido a la presencia del NH traslapado con el grupo C-O-C de la SBA-15. Finalmente, la interacción a 1060 cm⁻¹ y 796 cm⁻¹ es atribuida al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo Si-O-Si. [100].

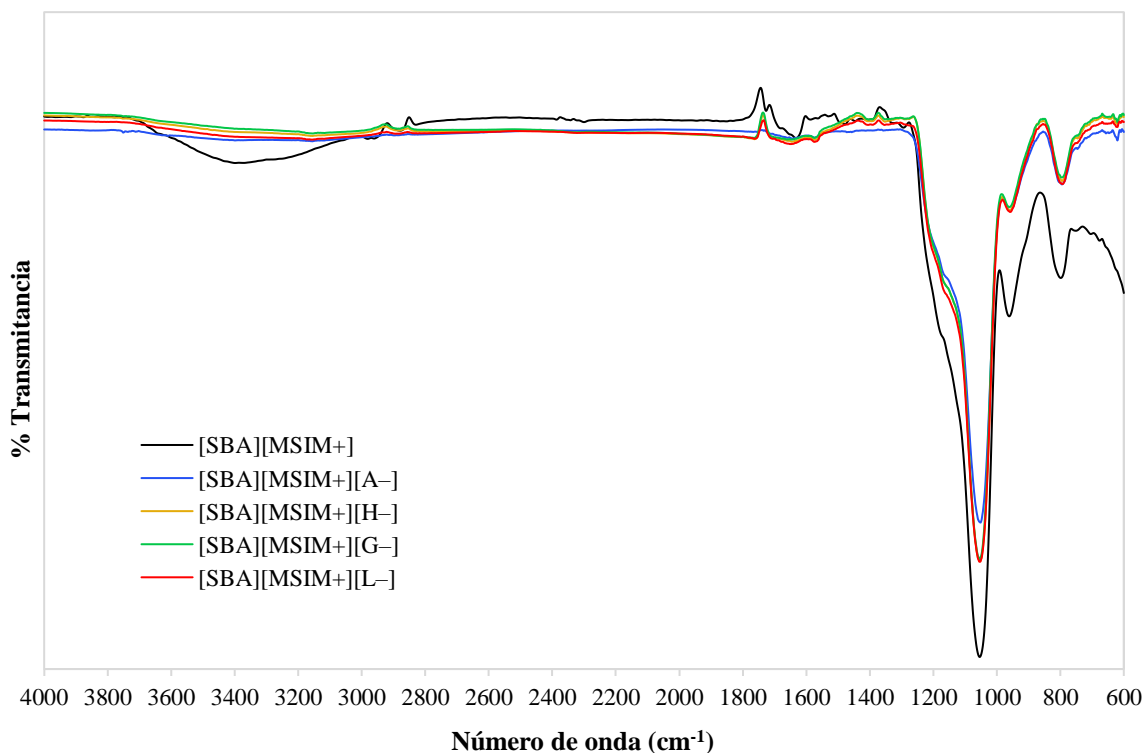


Figura 3.39 Espectro FTIR de la familia de líquidos iónicos del [SBA][MSIM⁺][AA⁻].

3.3.2 Resonancia Magnética Nuclear de sólidos enfocada al ²⁹Si.

Se presentan además los espectros de resonancia de sólidos para los materiales funcionalizados de SBA-15 con LIs-AAs enfocados al silicio 29. La Figura 3.40 muestra el espectro de SBA-15 pura, éste indica la presencia de una sola intensidad (A) muy definida aproximadamente a 91.30 ppm, atribuida a los enlaces Si(OSi)₃. Por otro lado, la Figura 3.41 presenta los RMN de la SBA pura y funcionalizada con lisina, en ella se puede apreciar dos señales muy marcadas entre 90 y 120 ppm atribuidas a los enlaces RSi(OSi)₃, que indican que los grupos orgánicos están enlazados a la sílice SBA-15 y puede presentar un incremento en la intensidad de las señales a medida que incrementa el número de grupos NH_x y la longitud en la cadena del anión [91, 100, 123, 143, 161].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

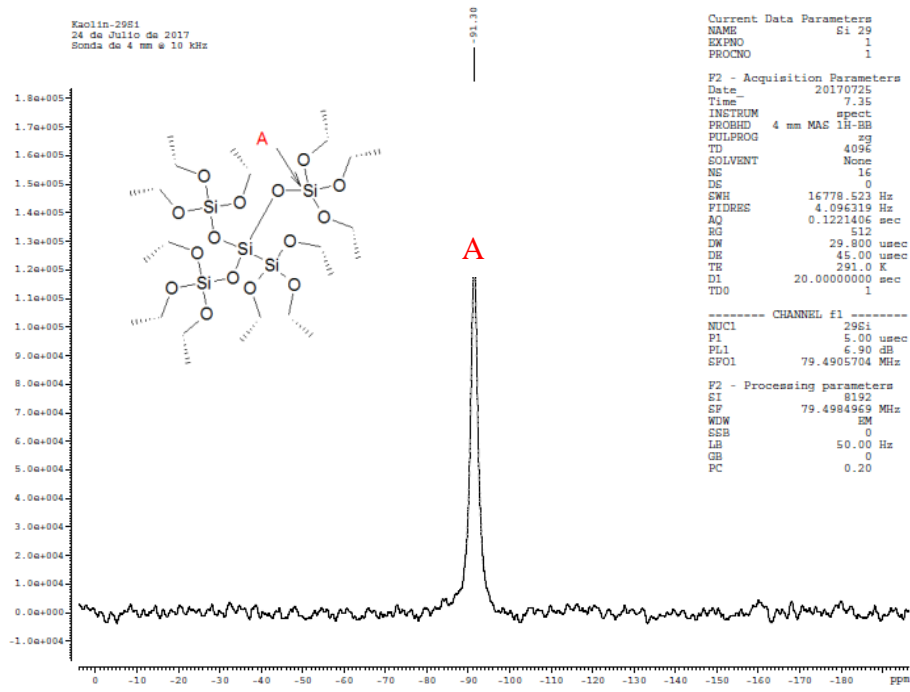


Figura 3.40 Espectro RMN ^{29}Si del SBA15.

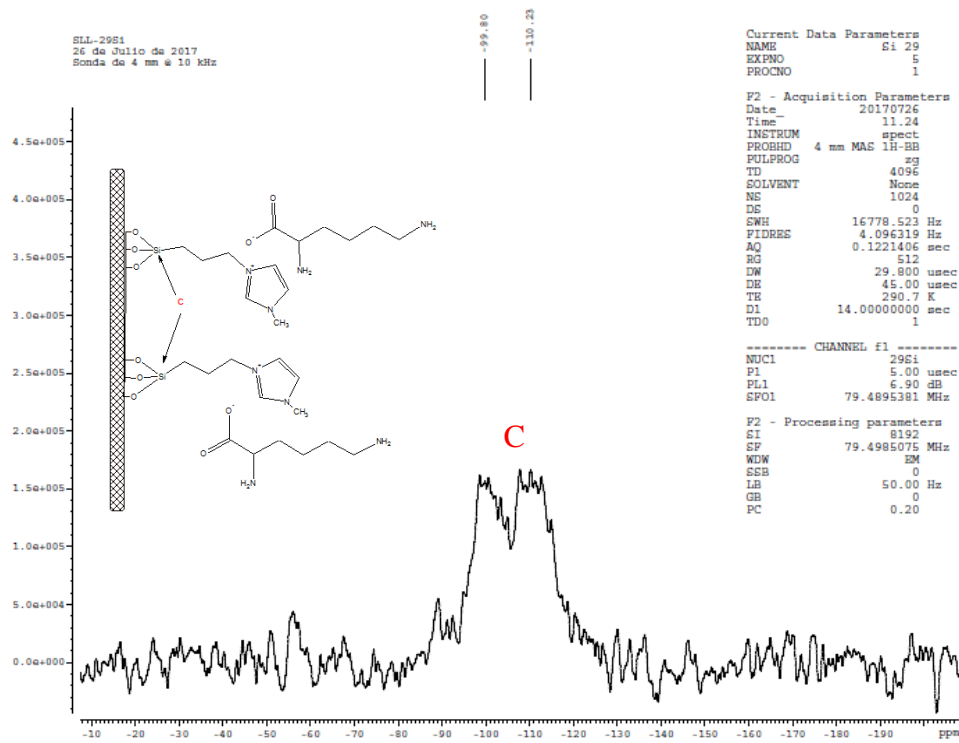


Figura 3.41 Espectro RMN ^{29}Si del [SBA][MSIM+][L-].

3.3.3 Difracción de Rayos X.

En la Figura 3.42 se presenta el difractograma del soporte mesoporoso SBA-15 calcinado. Es posible observar 3 señales características en los planos (2,0,0), (1, 0, 0) y (1, 1, 0) asociadas a las redes hexagonales, las cuales permitieron comprobar la correcta formación de la estructura hexagonal del soporte. La reflexión intensa en el plano (1,0,0) es característico de las estructuras mesoporosas hexagonales de alta simetría, el pico en el plano (1,1,0) indica el ordenamiento de poros 2-D y el plano (2,0,0) muestra la periodicidad del ordenamiento de los poros. En términos generales, el patrón de difracción muestra un material con una estructura definida de arreglo hexagonal ordenado y canales largos y uniformes en una dimensión. La distancia interplanar con una longitud aproximada de 9 nm que representa al plano (1, 0, 0) en el ángulo 2θ ya ocurre un común incremento cuando el material se encuentra calcinado [119, 120].

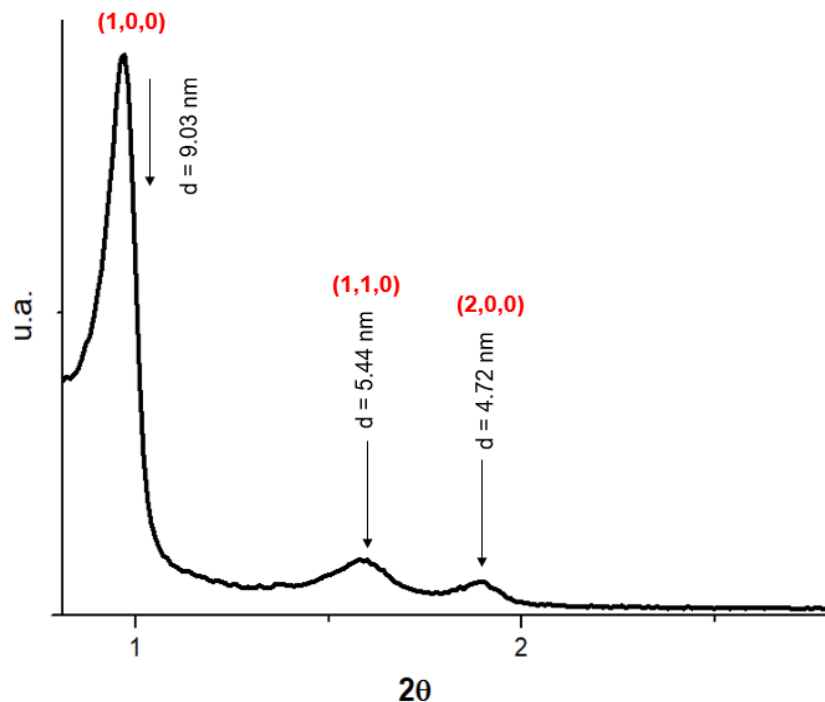


Figura 3.42 Difractograma de Rayos X de la SBA-15.

3.3.4 Espectroscopia de Dispersión de Rayos X.

En la Figura 3.43 se muestra el espectro de dispersión de Rayos X de la SBA-15 pura, en ella es posible apreciar la presencia de los grupos funcionales principales de la estructura que son silicio y oxígeno, mostrando dos señales amplias y claras [119-122].

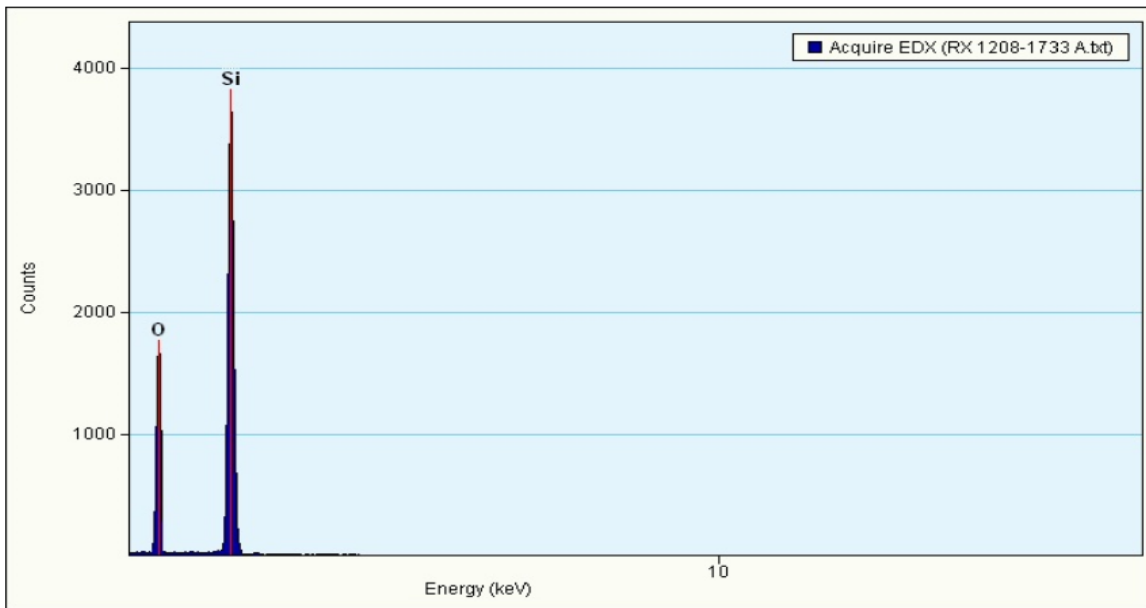


Figura 3.43 Espectro de Dispersión de Rayos X de la SBA-15.

3.3.5 Microscopia Electrónica de Transmisión.

Utilizando esta técnica fue posible obtener una imagen más detallada de la estructura de la SBA-15 la cual se presenta en la Figura 3.44. Con estos espectros es posible observar la morfología de partícula y hacer una referencia a su tamaño. Se confirmó que este material mesoporoso puro presenta elevada porosidad y un arreglo hexagonal de poros en 2D ordenados que es característico del mismo, además se aprecia una vista longitudinal de los poros donde es posible notar que estos presentan una forma tubular con cadenas largas y continuas [119-122] comprobando así la estructura homogénea del material.

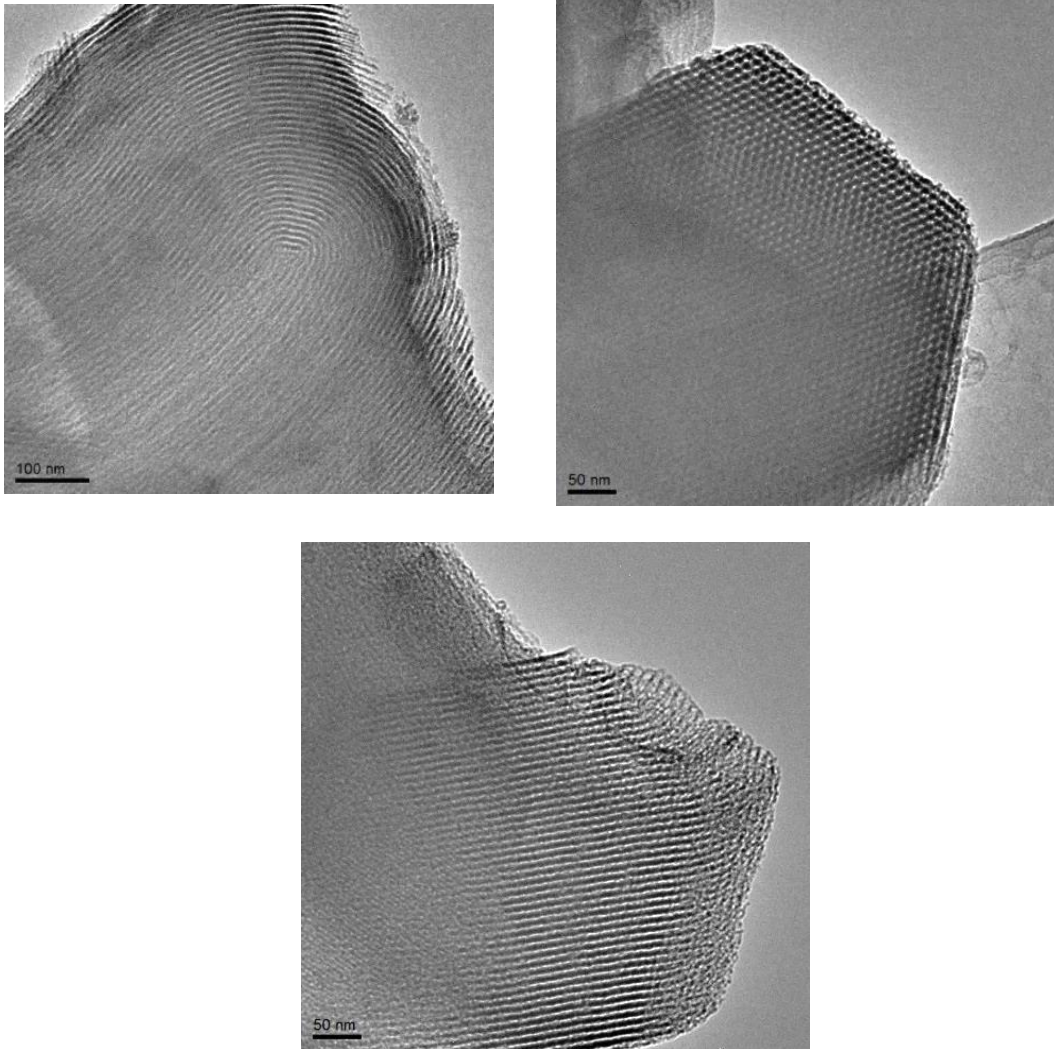


Figura 3.44 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de la SBA-15.

3.3.6 Análisis Textural (BET).

En la Figura 3.45 presenta las isotermas de adsorción y desorción, en ella se puede observar una isoterma del tipo 4 correspondiente a materiales mesoporosos con la presencia de ciclos de histéresis debido a las propiedades de su red porosa, el tipo de histéresis presentado es del tipo 1 característico por tener una curva de adsorción y una de desorción prácticamente verticales y paralelas, se observa principalmente en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños muy estrecha, esto se confirma con la Figura 3.46 la cual presenta la distribución del diámetro de poro por lo que representa a al diámetro de poro respecto al volumen

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

total. El tener una distribución homogénea permite saber si los poros del catalizados son de un tamaño adecuado y uniforme a lo largo de toda la superficie que permitan a las moléculas viajar al interior de ellos, por lo que se concluye que el volumen de esta muestra es uniforme [119-122].

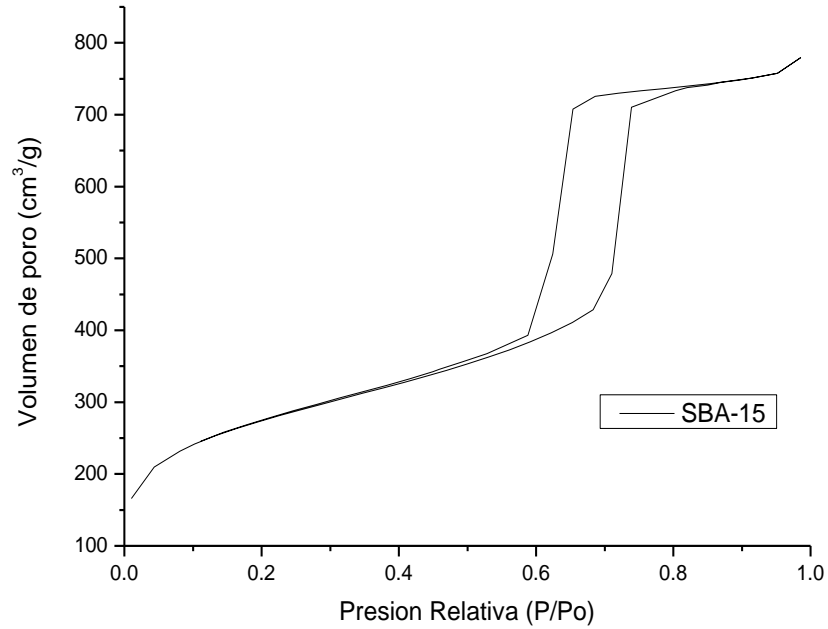


Figura 3.45 Isoterma de adsorción y desorción de la SBA-15.

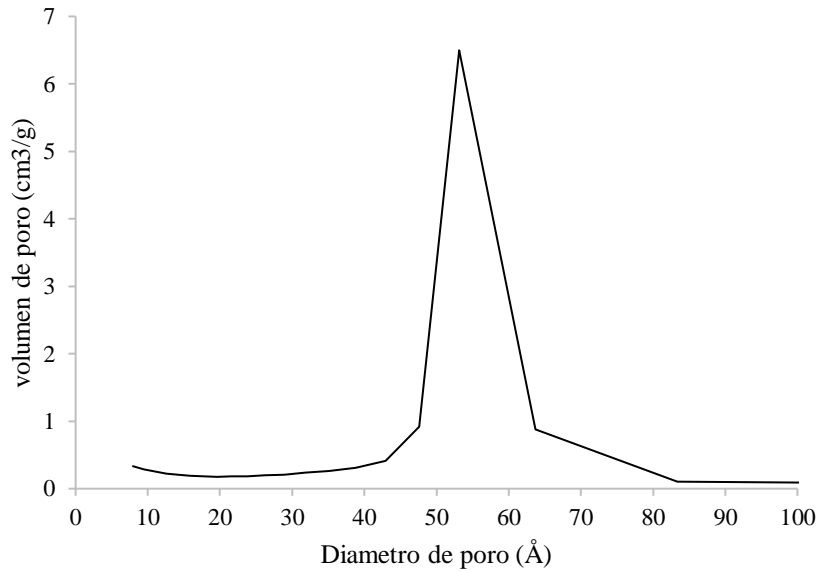


Figura 3.46 Distribución del diámetro de poro en la SBA-15.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 3.47 las isothermas de adsorción y desorción de todos los LIs funcionalizados con AAs, los cuales exhiben isothermas tipo IV con histéresis tipo I, características de soportes mesoporosos tubulares. Todas las isothermas mantuvieron el mismo patrón de comportamiento de curva, eso nos garantiza que el soporte aún con la funcionalización sigue manteniendo la misma forma hexagonal tubular con extremos abiertos y que no se rompió durante los anclajes ^[100] lo que permitirá mantener la elevada área superficial del mismo y por lo tanto, la dispersión del LI en su estructura, especialmente en los microporos que fue donde se depositaron los materiales sintetizados.

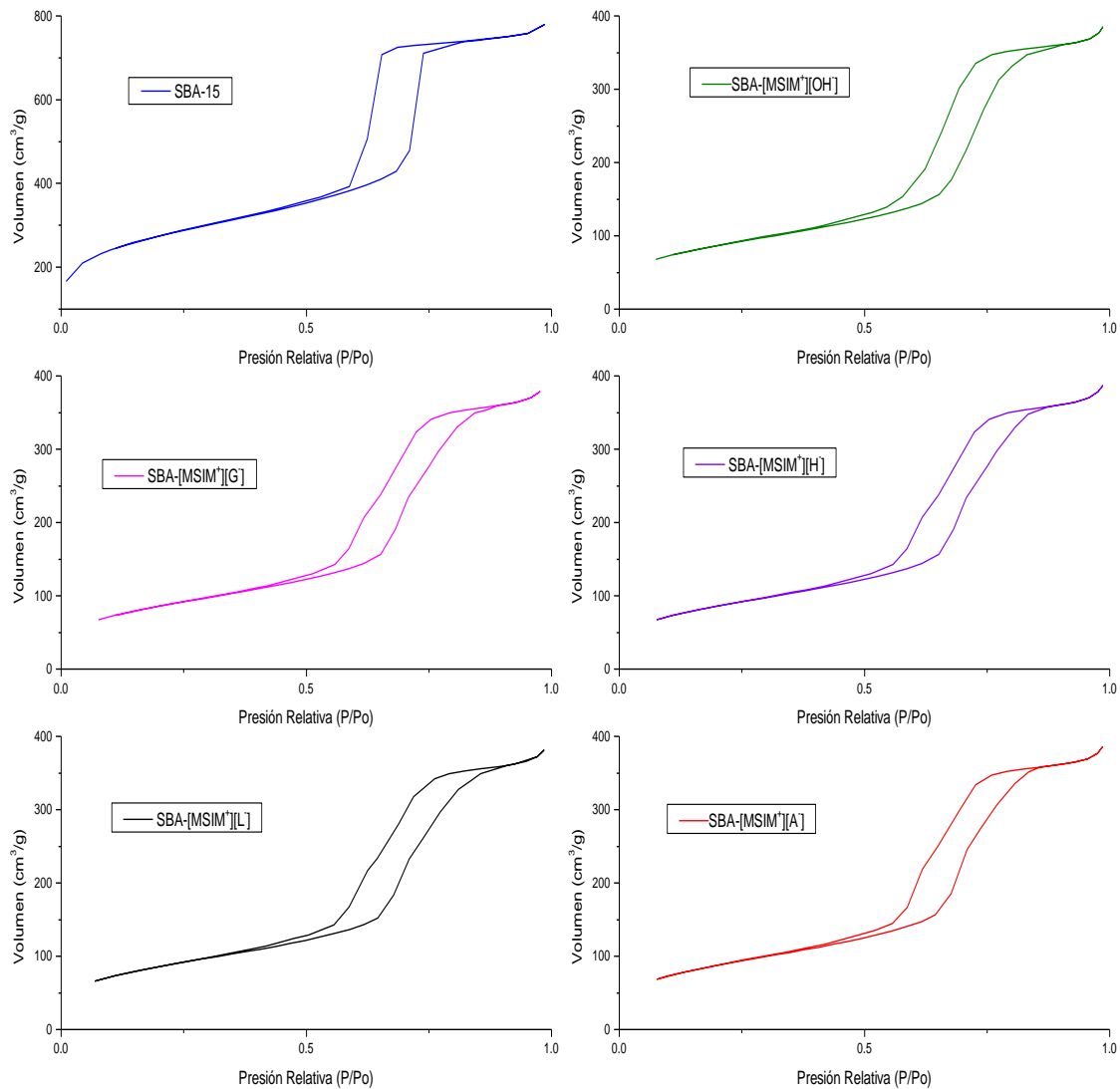


Figura 3.47 Isothermas de adsorción y desorción de los materiales funcionalizados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 3.3 muestra las áreas el SBA-15 con los diferentes AAs, en ella se puede observar que el material de la SBA-15 presenta un área total de 1124.98 m²/g, de la cual corresponden 640.53 m²/g al área microporosa y 484.45 m²/g al área exterior, esto comprueba que la mayor cantidad de área se encuentra distribuida en los microporos del soporte. Una vez funcionalizada con el LI [MSIM⁺][OH⁻] se observa una reducción del área total a 319.01 m²/g y del área microporosa hasta 19.74 m²/g, lo comprueba que el LI fue depositado casi de forma total en los microporos del soporte al ser esta área la que presentó una mayor reducción, la cual se genera debido a la interacción del LI con el soporte. Como consecuencia, se presentó un incremento en el diámetro de poro hasta 7.01 nm lo que comprueba que efectivamente se encuentra depositado el LI en el microporo [143].

Tabla 3.3 Propiedades texturales del SBA-15 y SBA-15 funcionalizada con aminoácidos.

Material	Área total (m ² /g)	Área microporosa (m ² /g)	Área exterior (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
SBA-15	1124.988	640.53	484.45	0.6498	5.31
[SBA][MSIM ⁺][OH ⁻]	319.01	19.74	299.26	0.5591	7.01
[SBA][MSIM ⁺][L ⁻]	315.73	19.79	295.94	0.5589	7.08
[SBA][MSIM ⁺][A ⁻]	322.93	15.09	307.84	0.5622	6.96
[SBA][MSIM ⁺][H ⁻]	316.15	16.36	299.78	0.5622	7.11
[SBA][MSIM ⁺][G ⁻]	329.64	17.52	312.12	0.5892	7.15

La [SBA][MSIM⁺][A⁻] presentó la mayor reducción en el área microporosa siendo de 15.09 m²/g, lo que se atribuye al efecto de resonancia que provocan estos 3 grupos aminos de la arginina, los cuales pueden estar siendo atraídos por la parte del imidazol ya que estando en su forma protonada de este último compuesto actúa como un ácido de Brönsted-Lowry permitiendo así una interacción química más fácil. El área microporosa de la [SBA][MSIM⁺][L⁻] no disminuyó en comparación con la [SBA][MSIM⁺][OH⁻], esto se atribuye a su distribución electrónica la cual es más homogénea por la cadena hidrocarbonada de su estructura, además de presentar un bajo peso molecular [91, 100, 123, 143].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por otro lado, el diámetro de poro del SBA-15 pura es de 5.31 nm, y presentó un aumento a partir de que fue funcionalizada con los diferentes LIs-AA, esto puede atribuirse a que las moléculas se anclaron los microporos de la SBA-15 provocando un incremento en el diámetro, haciendo que se expandiera conforme al tamaño de la cadena del AA añadida ^[100, 123], siendo nuevamente la arginina la que presentó el menor diámetro de manera análoga al área microporosa del soporte.

En la Figura 3.48 se presenta una vista frontal de la red hexagonal del soporte SBA-15 con el [MSIM⁺] [AA⁻] anclado en su estructura gracias a la afinidad del soporte, especialmente en los microporos como lo presentaron los análisis BET y ésta permite predecir el ensanchamiento del diámetro de poro cuando éste es funcionalizado ^[100, 143].

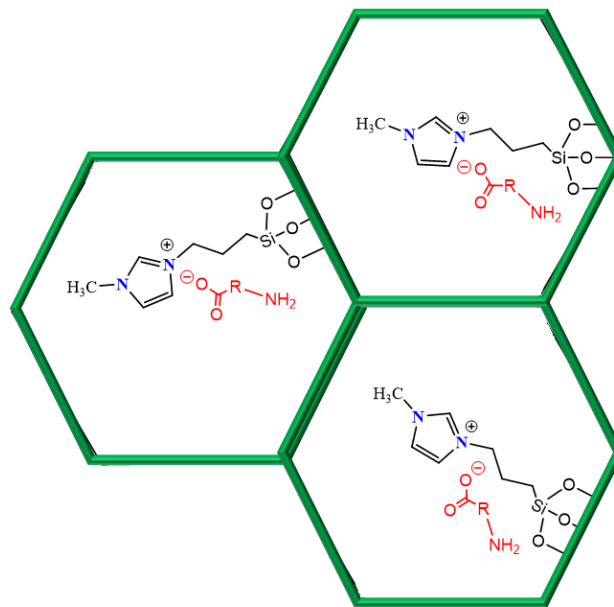


Figura 3.48 Estructura frontal de la SBA-15 funcionalizada con una estructura general de AA.

3.3.7 Sistema de absorción propuesto de los [MSIM⁺][AA⁻].

La presencia de los grupos hidroxilo y la elevada área superficial hace a la sílica un buen sorbente, pero la mayor parte de estos procesos se dan por procesos de fisisorción, sin embargo, la capacidad que puede presentar este material funcionalizado con LIs absorbentes puede verse favorecida en gran medida en los procesos de quimisorción [123, 142, 143, 162, 163].

Estos soportes fueron probados en un proceso de absorción similar a los de estado líquido utilizando bajas presiones (3 atm) para evaluar si presentaban algún cambio en la presión durante el análisis y con esto alguna capacidad de absorción, sin obtener resultados favorables, por lo que se desarrolla la propuesta [123, 142, 143, 162] de utilizar una presión superior a 10 atmósferas, para evaluar el cambio que presenta con respecto al tiempo. Los resultados que sean obtenidos se verán influenciados por la afinidad del soporte al gas y los procesos de fisisorción que se generen, pudiendo obtener graficas análogas de tiempo y mmol de CO₂/g de [SBA][MSIM⁺][AA⁻]. Para determinar la capacidad de absorción química es indispensable primeramente generar la reducción de la presión para lograr la liberación del gas y evaluar la variación másica del soporte antes y después de la prueba, generando, así como se vio favorecido el anclaje de este gas en los materiales.

El objetivo fundamental del anclaje de los LIs al SBA-15 era no solo incrementar la absorción de CO₂ por la contribución que pudiera hacer el material al proceso de captura, sino fundamentalmente hacer más efectiva el área de contacto entre los LIs y el CO₂, ya que al encontrarse el LI en estado líquido o en disolución se dificulta la absorción por parte de las moléculas que se encuentran al interior de la solución, debido a que se trata de un fenómeno superficial, en el que la interacción se dará entre el CO₂ y los grupos aminos del LI que se encuentren en la superficie. Al estar los grupos anclados y distribuidos a lo largo de la superficie del material, estos se encuentran expuestos y organizados por lo que se favorecería

la interacción entre el gas y la mayor parte de las moléculas del LI anclado. Por otra parte, los LIs soportados podrían haber favorecido la formación de membranas al aumentar el área de contacto de LIs que eran la idea original del proyecto de investigación, las cuales han demostrado un excelente desempeño en la captura y separación selectiva de CO₂ respecto a los otros gases como ácido sulfúrico, nitrógeno y metano [79, 164, 165].

De igual manera, no se omite comentar que los LIs de la familia derivada del vinilimidazol tenían como objetivo original la polimerización de estos LIs con el objetivo de formar poli(LIs) funcionalizados con AA (Figura 3.49), a partir de los cuales se hubieran podido obtener membranas poliméricas de LIs que, como han demostrado otros grupos de investigación, tienen un excelente desempeño en la captura y separación selectiva de CO₂ respecto a otros gases [159, 165].

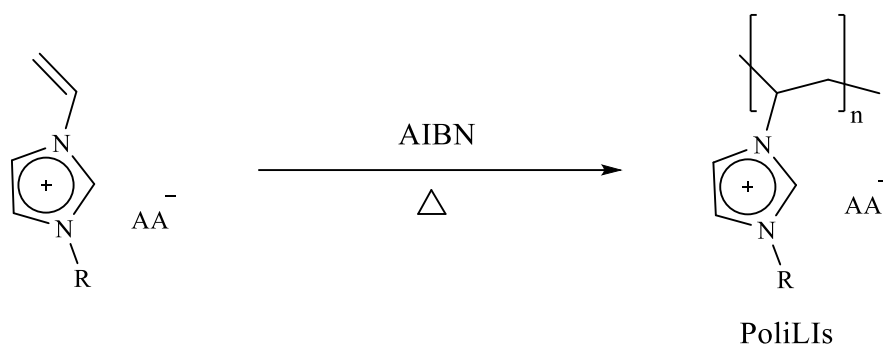


Figura 3.49 Formación de PLIs funcionalizados con AA.

Conclusiones

En este estudio se presentó la síntesis, caracterización y pruebas de absorción de CO₂ de 16 LIs base imidazol funcionalizados con los AAs L-Lisina, L-Arginina, L-Glutamina y L-Histidina variando la cadena alquímica enlazada al N₁ del imidazol, además, se realizó la síntesis del material mesoporoso SBA-15 al que se anclaron cuatro LIs debidamente funcionalizados y evaluar su velocidad de captura de CO₂. Los resultados son prometedores para los LIs sintetizados especialmente con el lisinato y se deduce que la adición de grupos NH₂ y el grado de dilución de los mismos favorecen la absorción del CO₂.

El conjunto de los resultados de FTIR y RMN para los LIs muestran concordancia entre las estructuras moleculares esperadas y las estructuras obtenidas, ya que mostraron las señales características de los grupos funcionales presentes en todas las estructuras.

Los resultados de FTIR, BET, DRX, EDS y TEM del material de SBA-15 puro y funcionalizado con los LIs [MSIM⁺][AAs] revelaron que este presentó una elevada porosidad, lo cual resulta favorable para incrementar el área de contacto entre el LI y el CO₂ con los soportes funcionalizados. Al adicionar los LIs en la SBA-15 fue posible apreciar una reducción en el volumen de poro, en el área exterior y especialmente en el área microporosa de lo que se deduce que los LIs se anclaron principalmente en el interior de los poros, lo que conlleva a obtener un incremento en los diámetros de poro. Se comprobó que pese a la funcionalización se siguen manteniendo estructuras mesoporosas ya que en todos los compuestos se mantiene una isoterma de tipo IV e histéresis tipo I. El anclaje entre el SBA-15 y los LIs-AA se corroboró con el RMN de sólidos ²⁹Si y FTIR, donde se aprecia una notable diferencia entre la SBA-15 pura y los materiales funcionalizados mostrando señales con diferente intensidad.

CONCLUSIONES

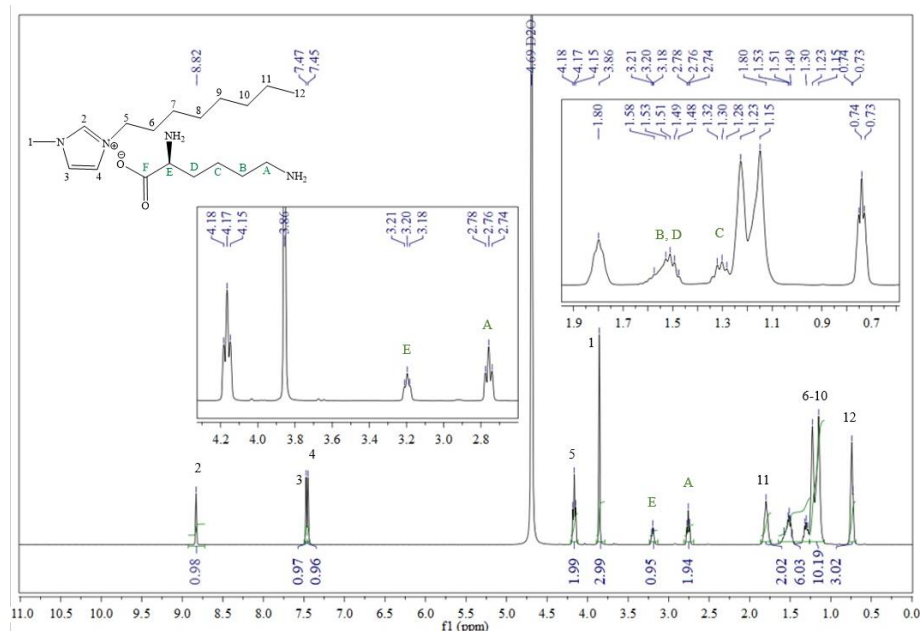
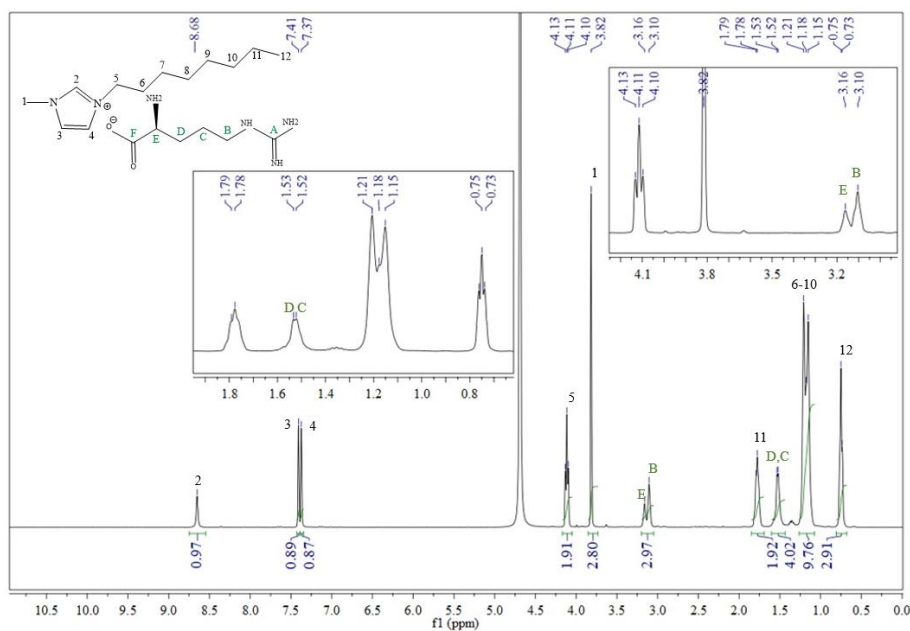
En los procesos de absorción, los LIs derivados del [OVIM⁺] fueron los que mostraron los mejores resultados de absorción comparando en un orden similar de los AA con respecto a los derivados de [OMIM⁺], [BMIM⁺] y [SMIM⁺] especialmente con Lisina.

La captura de CO₂ se vio favorecida con la dilución de estos LIs-AA en agua, lo que se atribuye principalmente a procesos de fisisorción y a una interacción mas efectiva entre LIs y CO₂ debido a la reducción de la viscosidad del absorbente y mediante el espectro de RMN ¹³C de uno de los LIs funcionalizados fue posible apreciar el anclaje químico del CO₂ al grupo amino y la formación del carbamato correspondiente, lo que permitió comprobar el proceso de quimisorción.

Los LIs-AA presentaron una mejora de más del doble de la capacidad de absorción por lo que pueden resultar candidatos prometedores en futuros procesos de absorción que sean fácilmente regenerables.

Anexos

3.5 Anexos de caracterización espectroscópica.

3.5.1 Espectros de ^1H -RMN de los líquidos iónicos sintetizados.Figura 3.50 Espectro ^1H de RMN del [OMIM⁺][L⁻].Figura 3.51 Espectro ^1H de RMN del [OMIM⁺][A⁻].

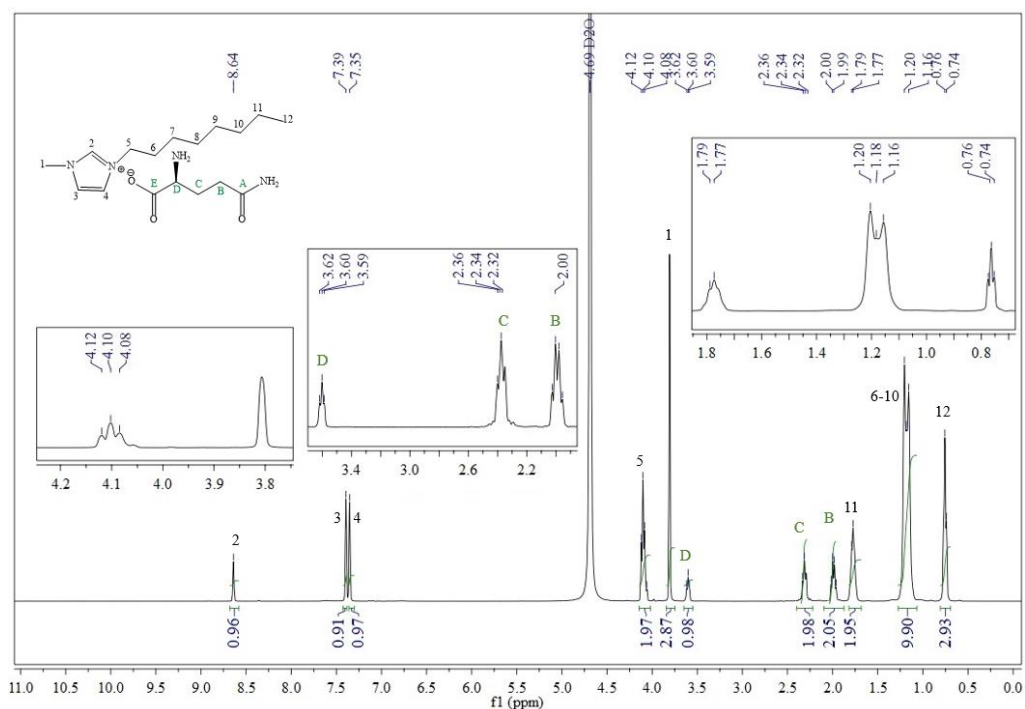


Figura 3.52 Espectro ^1H de RMN del [OMIM⁺][G⁻].

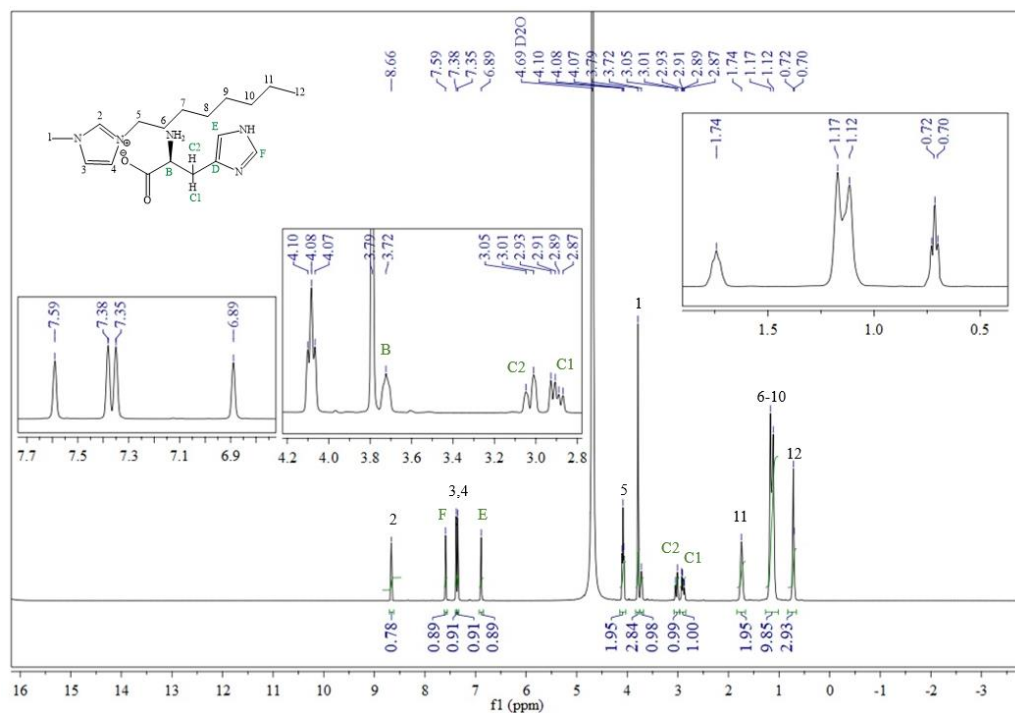


Figura 3.53 Espectro ^1H de RMN del [OMIM⁺][H⁻].

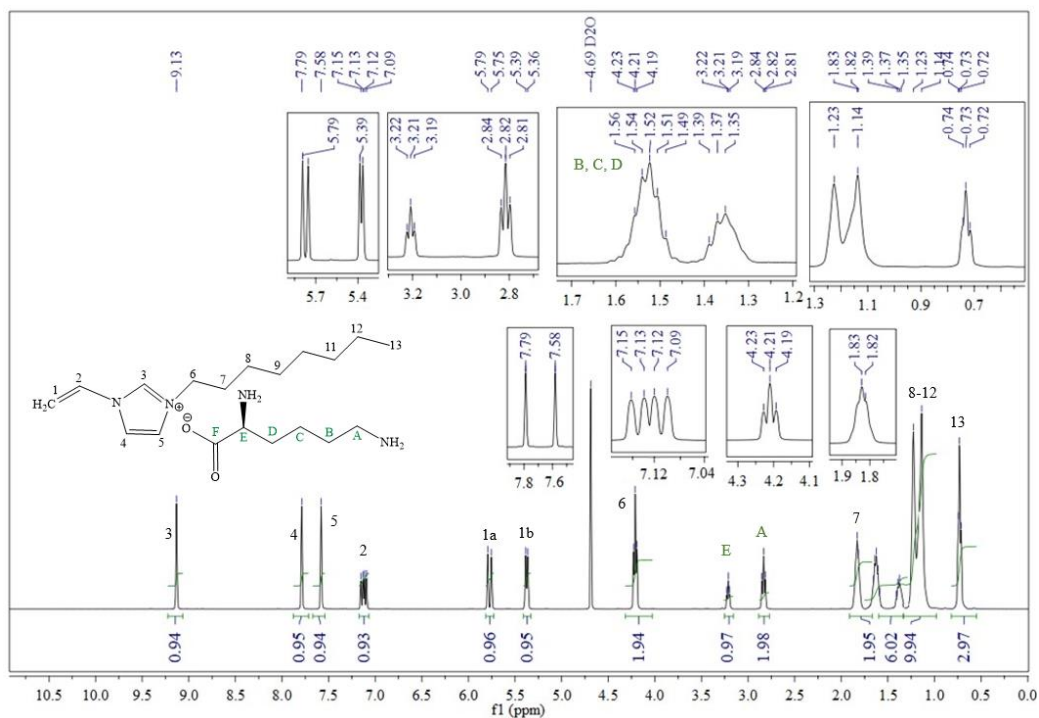


Figura 3.54 Espectro ^1H de RMN del [OVIM⁺][L⁻].

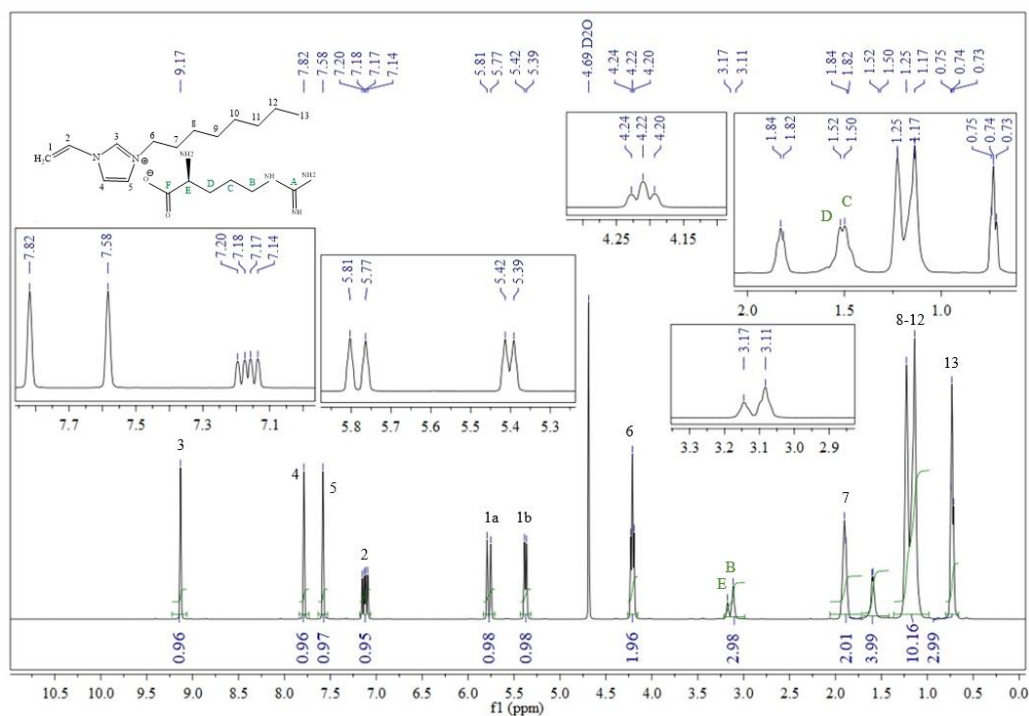


Figura 3.55 Espectro ^1H de RMN del [OVIM⁺][A⁻].

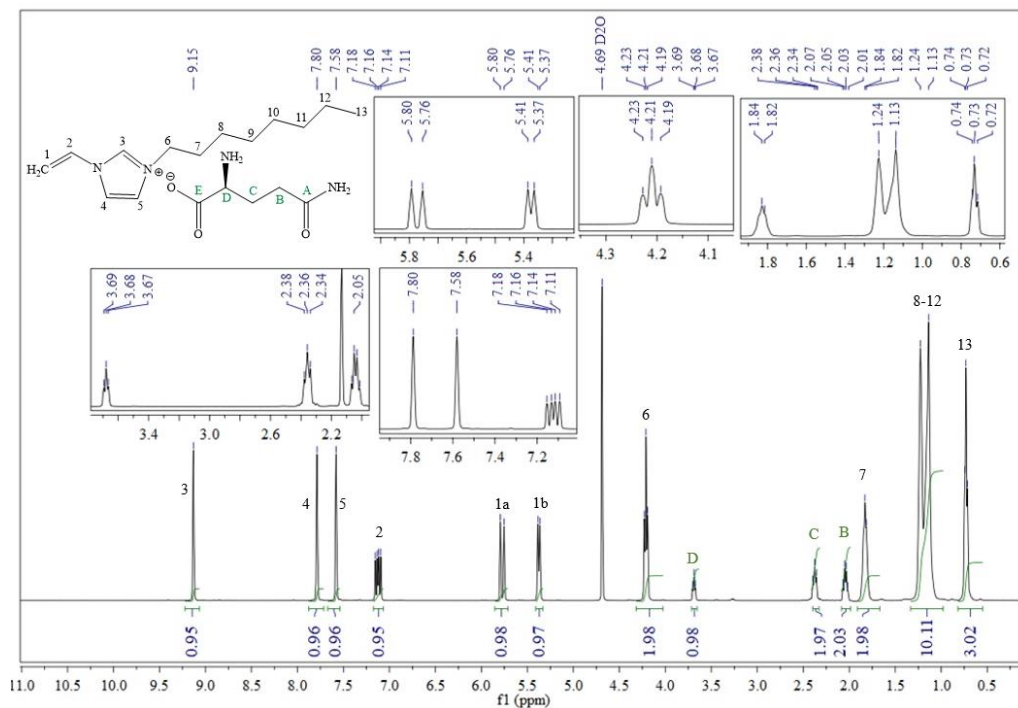


Figura 3.56 Espectro ^1H de RMN del [OVIM⁺][G⁻].

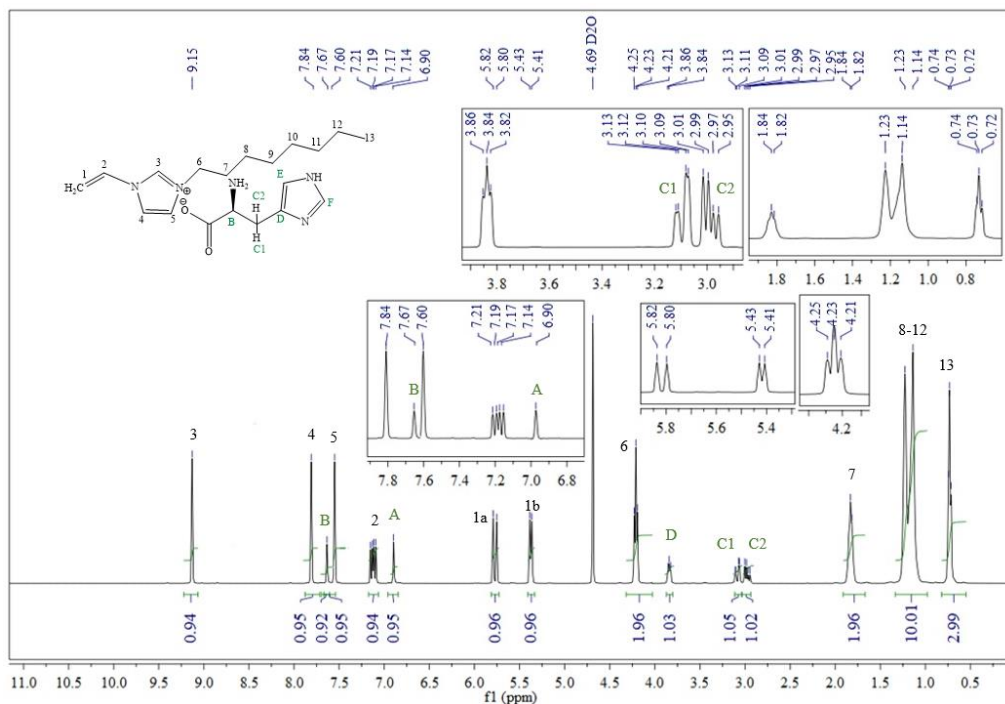


Figura 3.57 Espectro ^1H de RMN del [OVIM⁺][H⁻].

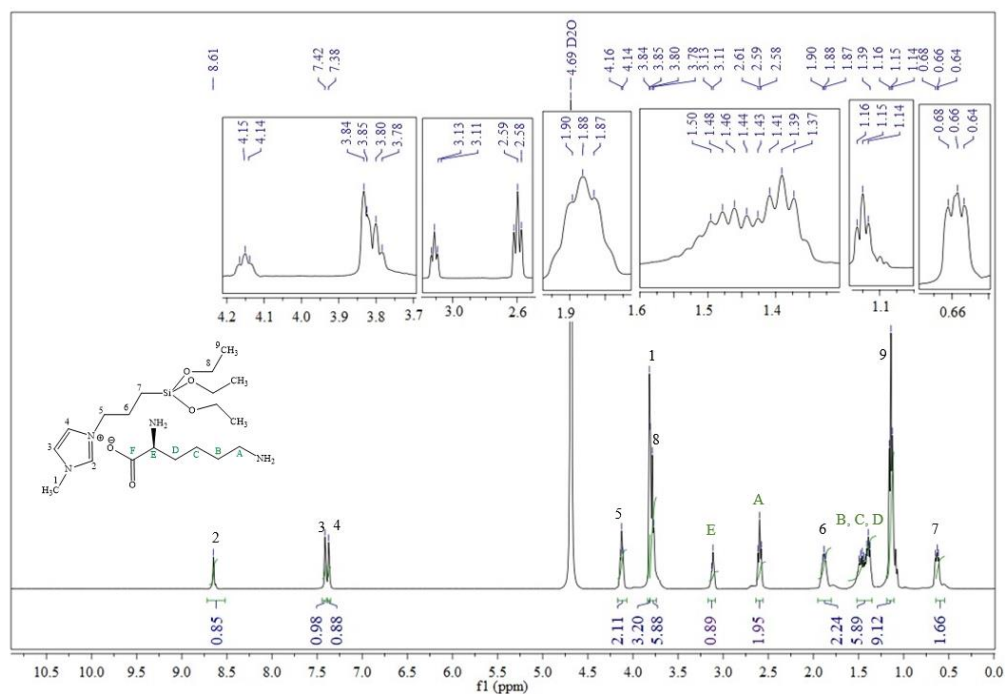


Figura 3.58 Espectro ^1H de RMN del [MSIM+][L-].

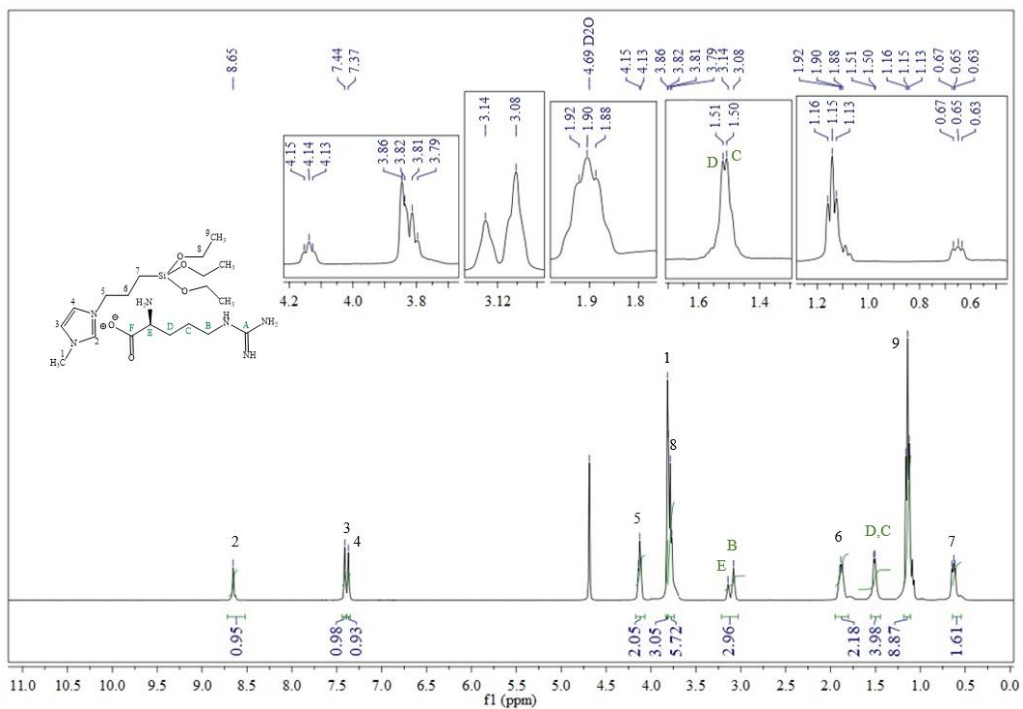
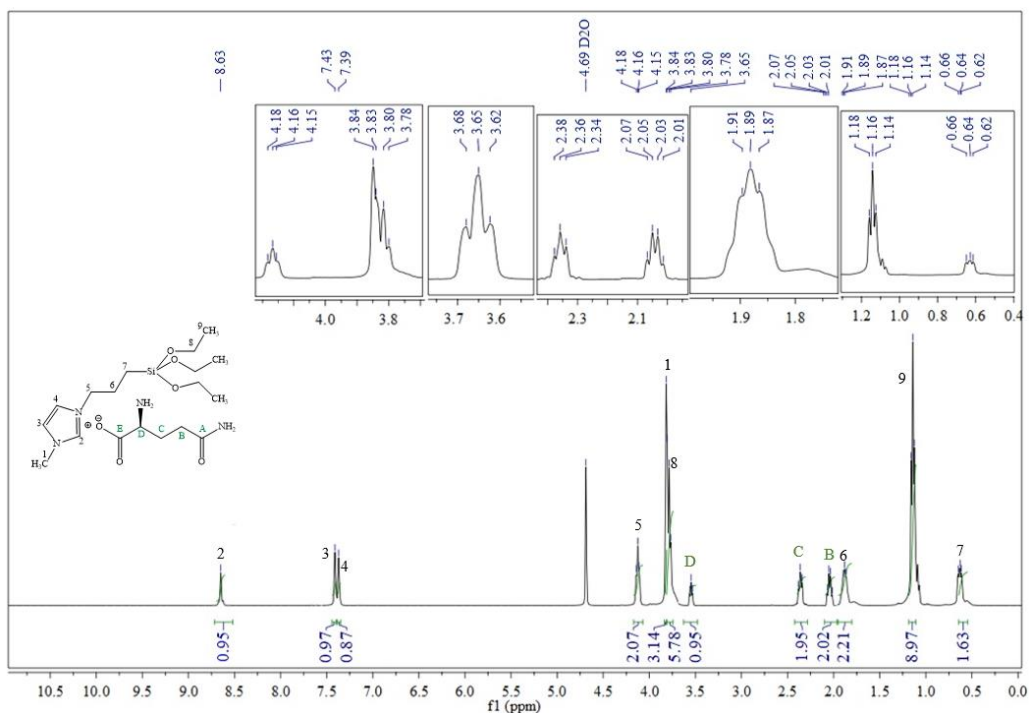
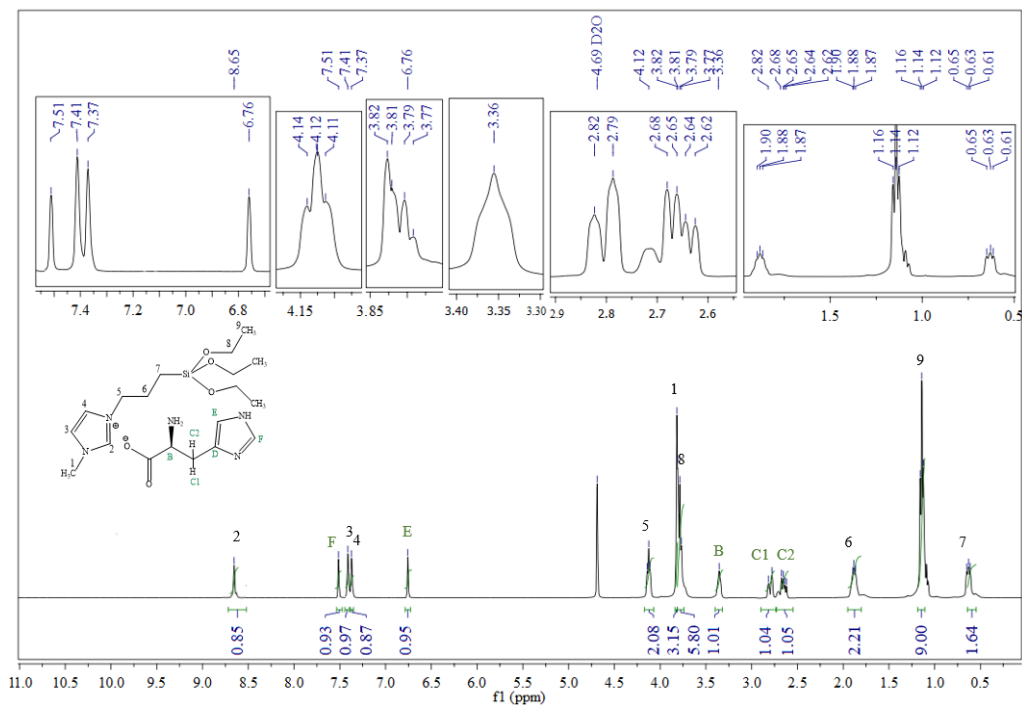
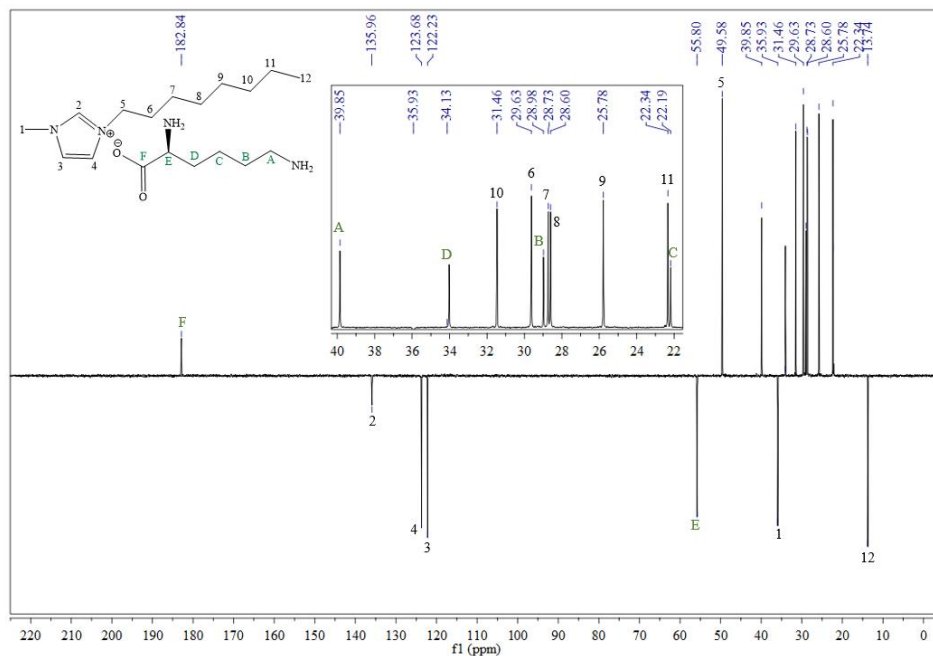
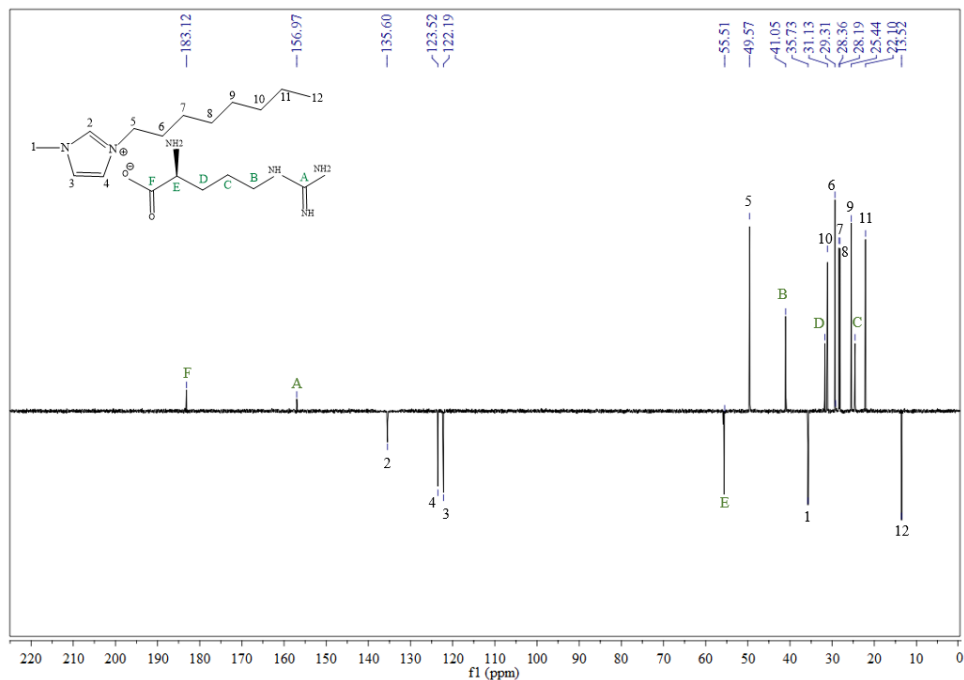


Figura 3.59 Espectro ^1H de RMN del [SMIM+][A-].

Figura 3.60 Espectro ¹H de RMN del [SMIM⁺][G⁻].Figura 3.61 Espectro ¹H de RMN del [SMIM⁺][H⁻].

3.5.2 Espectros de ^{13}C -RMN de los líquidos iónicos sintetizados.Figura 3.62 Espectro ^{13}C de RMN del [OMIM⁺][L⁻].Figura 3.63 Espectro ^{13}C de RMN del [OMIM⁺][A⁻].

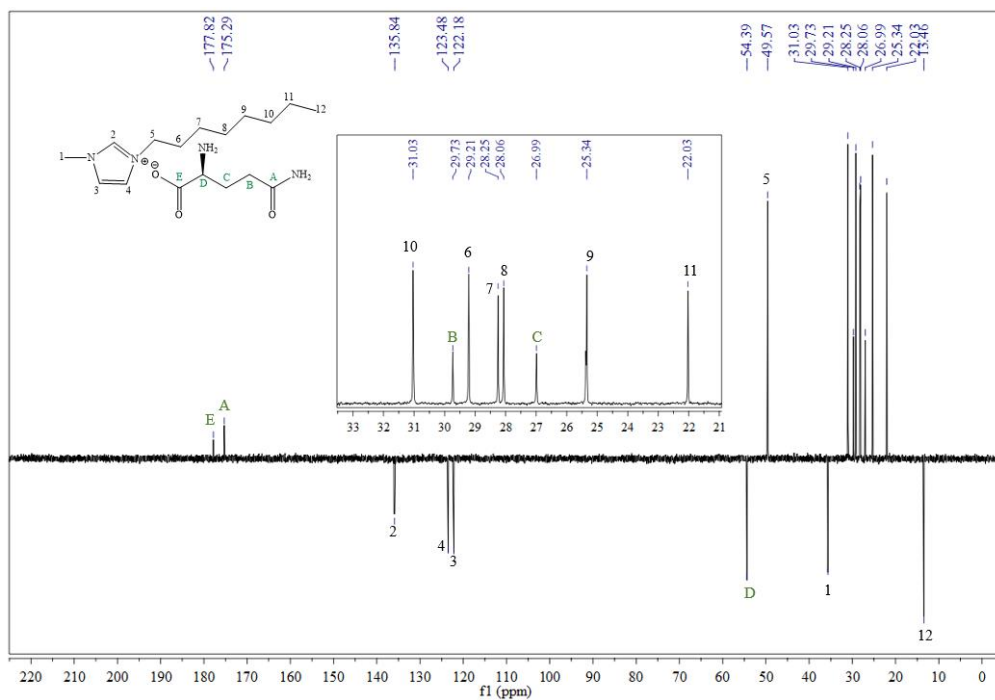


Figura 3.64 Espectro ^{13}C de RMN del [OMIM⁺][G⁻].

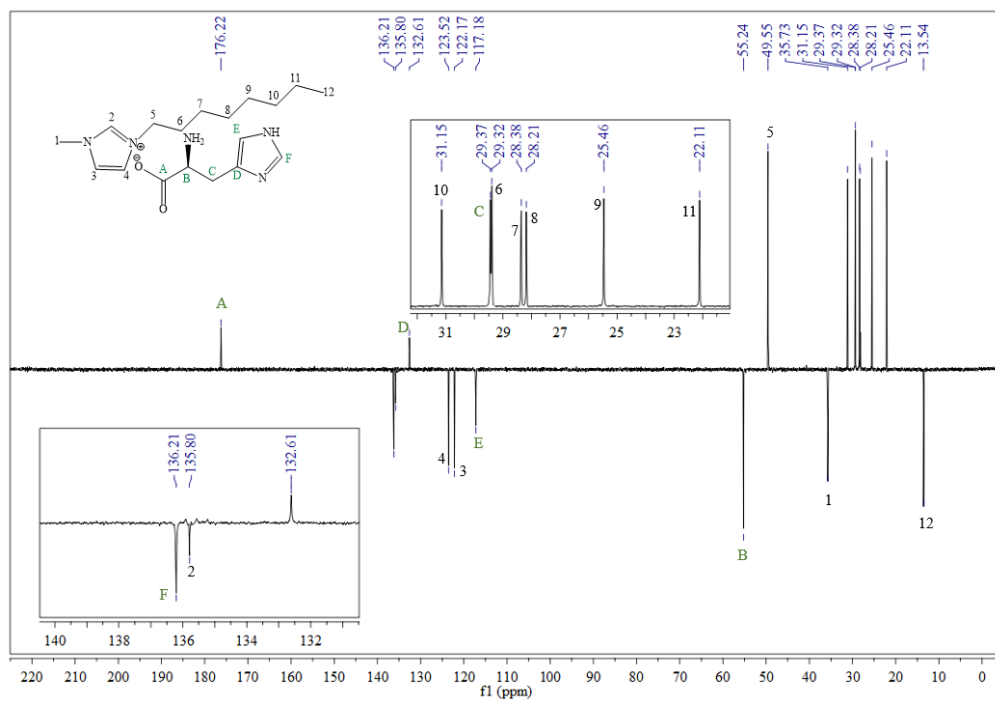


Figura 3.65 Espectro ^{13}C de RMN del [OMIM⁺][H⁻].

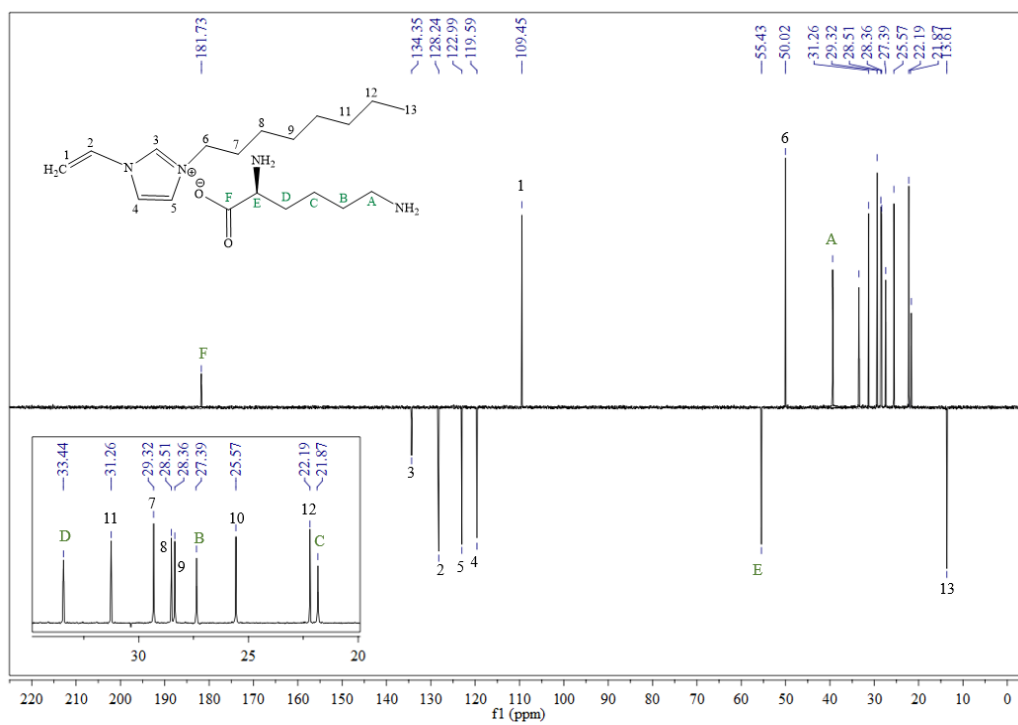


Figura 3.66 Espectro ^{13}C de RMN del [OVIM⁺][L⁻].

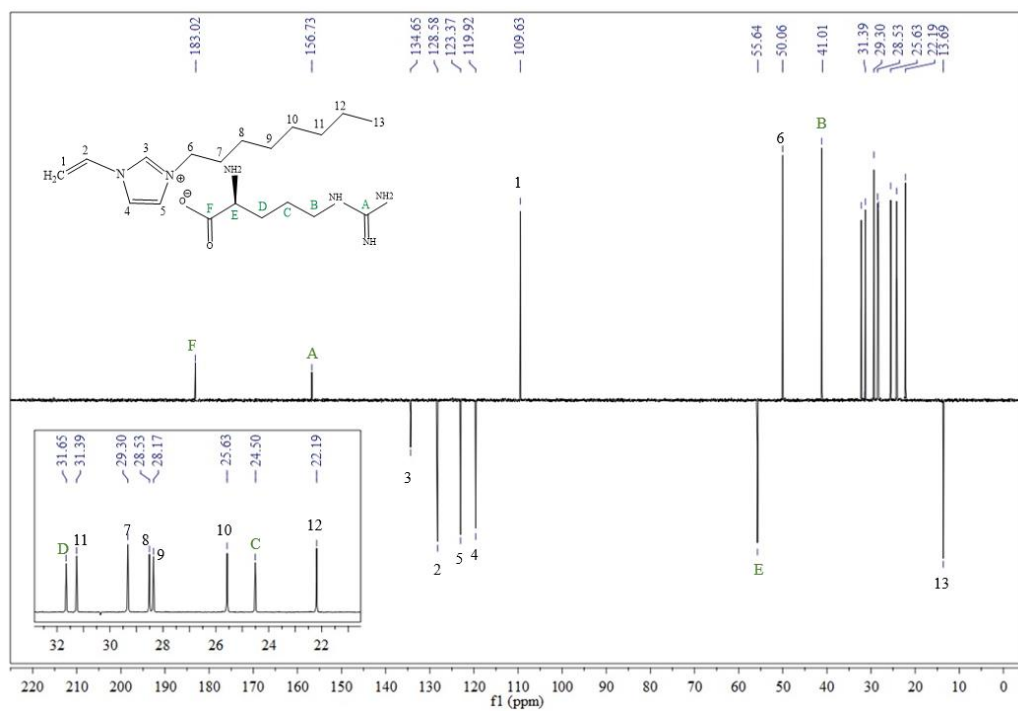


Figura 3.67 Espectro ^{13}C de RMN del [OVIM⁺][A⁻].

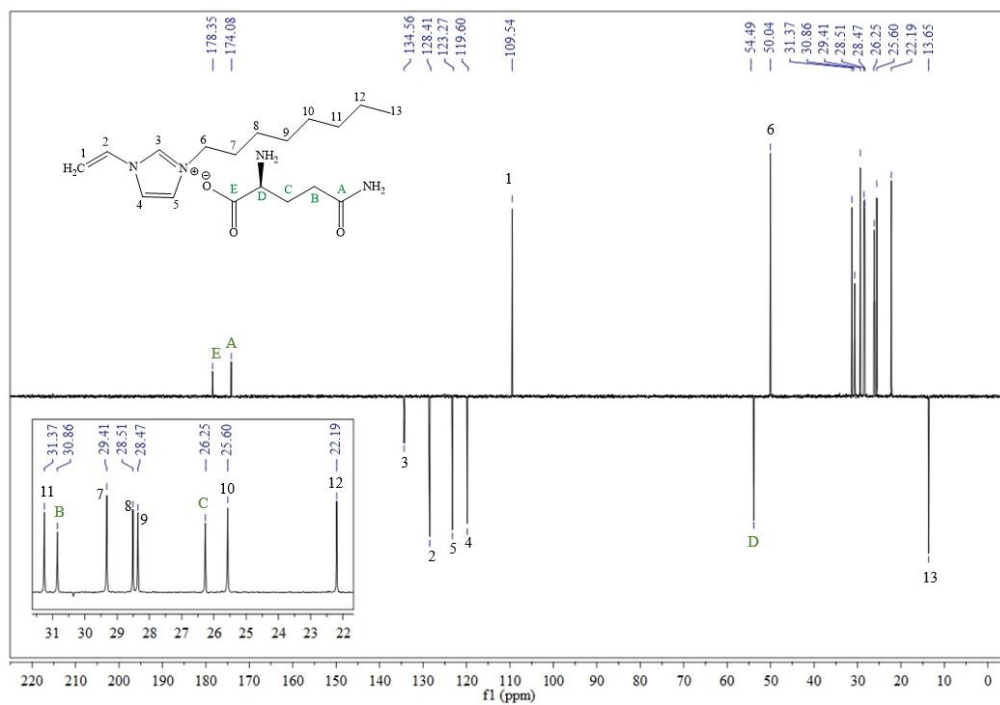


Figura 3.68 Espectro ^{13}C de RMN del $[OVIM^+][G^-]$.

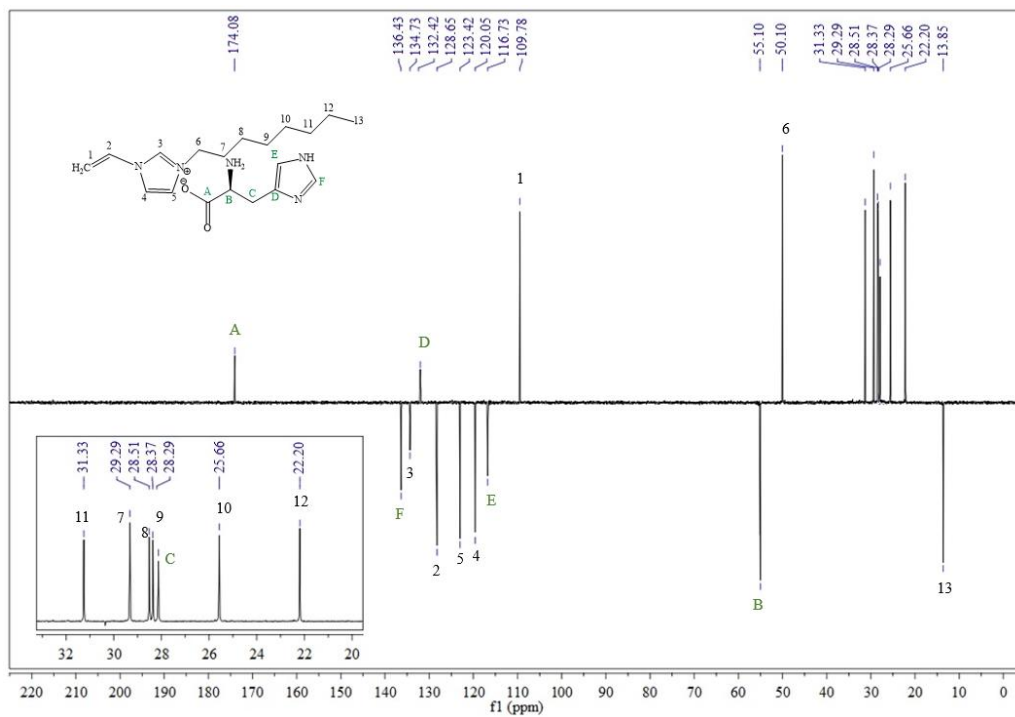


Figura 3.69 Espectro ^{13}C de RMN del $[OVIM^+][H^-]$.

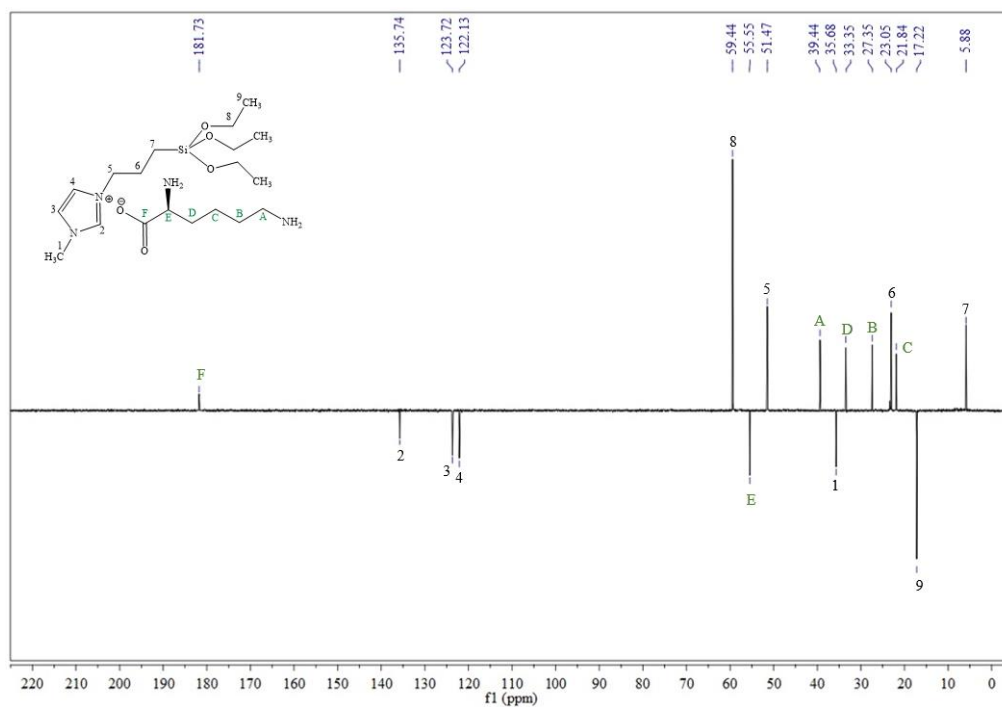


Figura 3.70 Espectro ^{13}C de RMN del [MSIM⁺][L⁻].

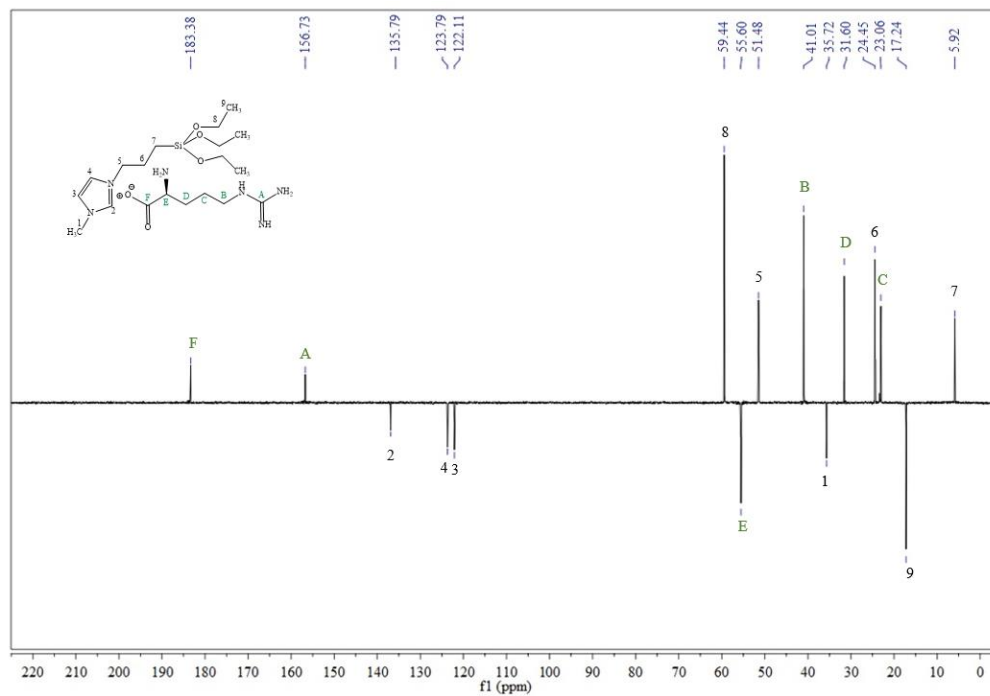


Figura 3.71 Espectro ^{13}C de RMN del [SMIM⁺][A⁻].

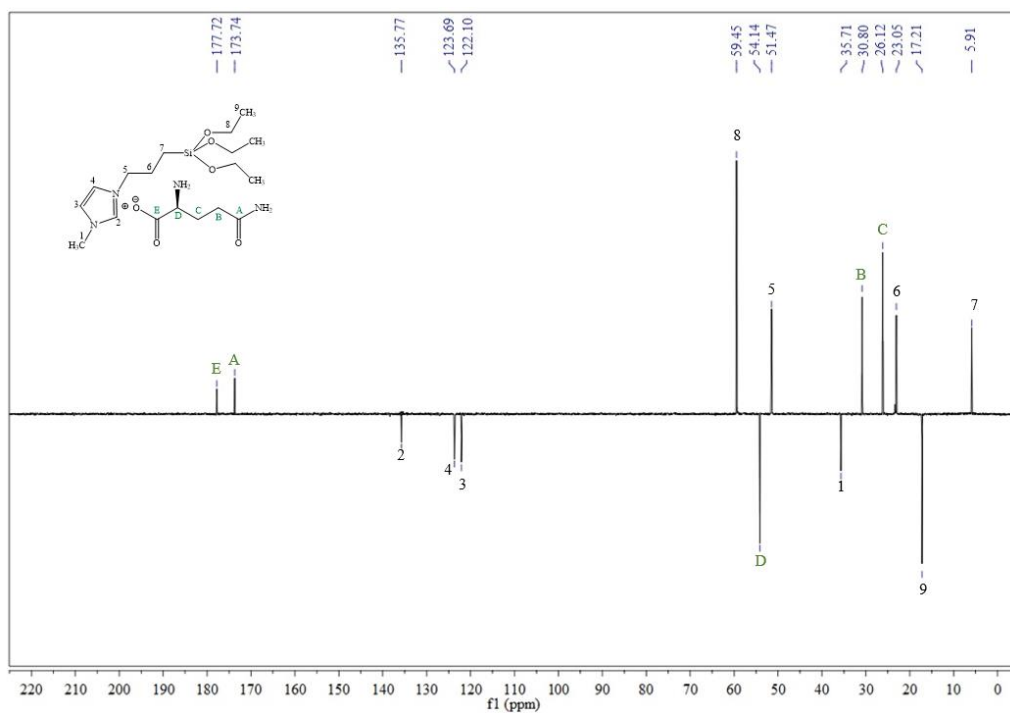


Figura 3.72 Espectro ^{13}C de RMN del [SMIM⁺][G⁻].

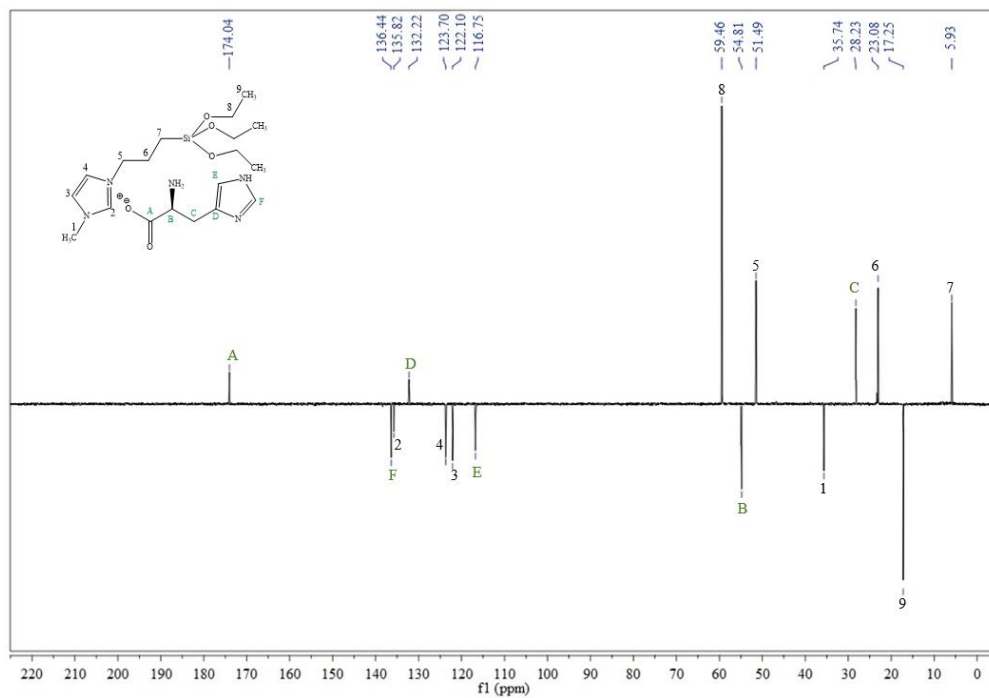


Figura 3.73 Espectro ^{13}C de RMN del [SMIM⁺][H⁻].

3.5.3 Espectros de ^{29}Si -RMN de la SBA-15 funcionalizada con los líquidos iónicos.

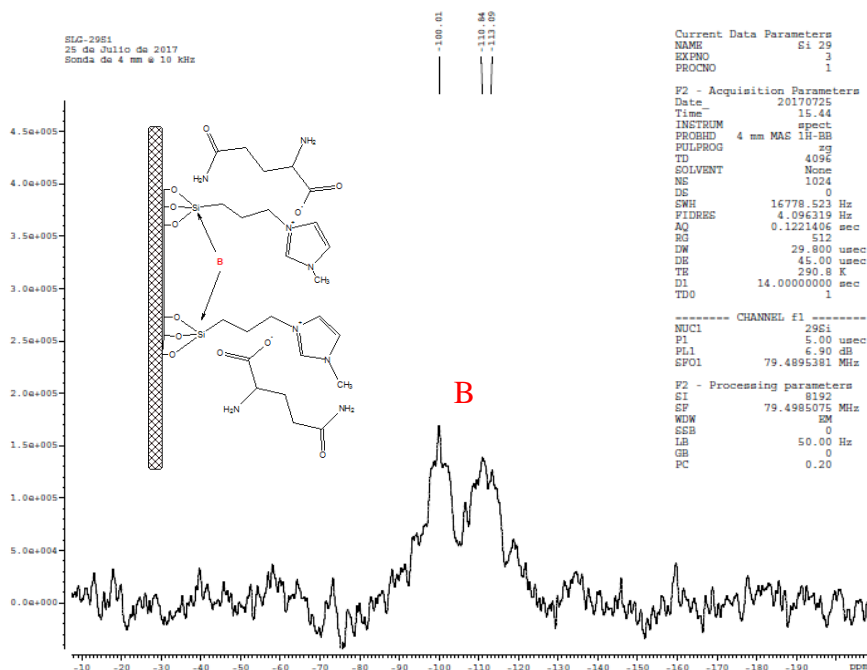


Figura 3.74 Espectro RMN del SBA-Glutamina, ^{29}Si .

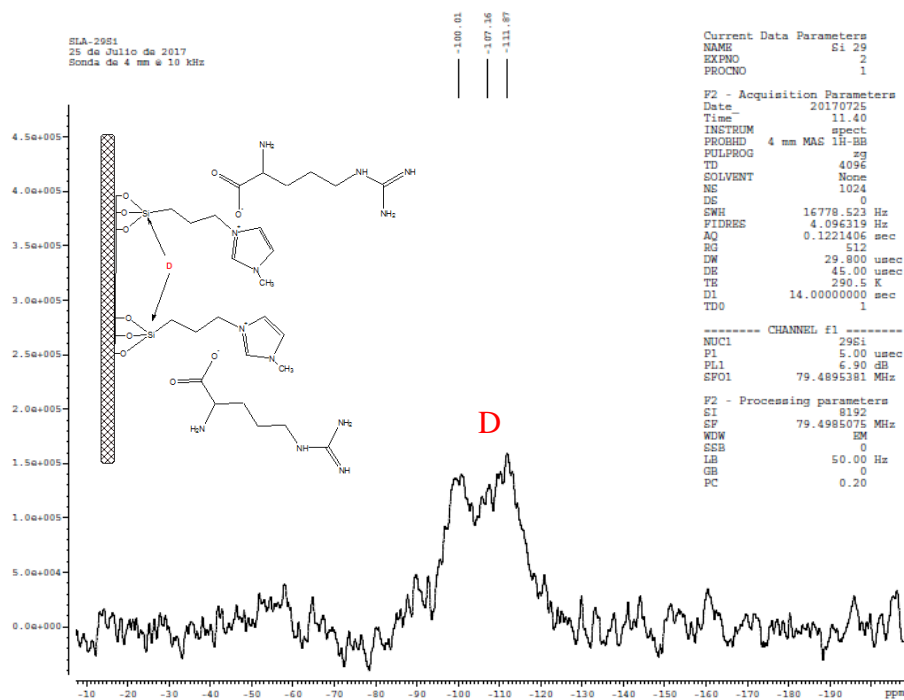


Figura 3.75 Espectro RMN del SBA-Arginina, ^{29}Si .

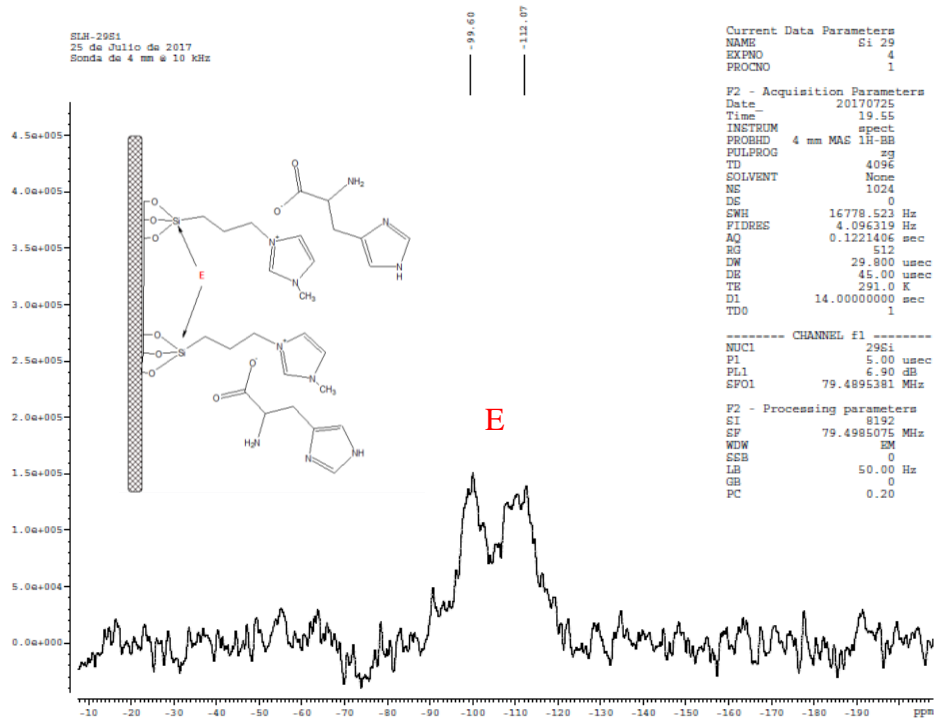


Figura 3.76 Espectro RMN del SBA-Histidina, ²⁹Si.

Referencias bibliográficas

- [1] IPCC (2014) Climate Change 2014, Synthesis Report.
- [2] <https://www.iberdrola.com/medio-ambiente/consecuencias-efecto-invernadero>
- [3] S. Pacala, R. Socolow, Stabilization Wedges: Solving the climate problem for the next 50 years with current technologies, *Science*, 2004, 305, 968-973.
- [4] M.L. Gray, D. C. Hreha, D.J. Fauth, J.S. Hoffman, S.W. Hedges, K.J. Champagne y H.W. Pennline, Parametric study of solid amine sorbents for the capture of carbon dioxide, *Energy & Fuels*, 2009, 23, 4840-4844.
- [5] J.P. Brouwer, P.H. M. Feron y N.T. Asbroek, Fourth Annual Conference of Carbon Dioxide Capture & Sequestration, Alexandria, Virginia, USA, 2005
- [6] S.D. Kenarsari, D. Yang, G. Jiang, S. Zhang, J. Wang, A. G. Russell, Q. Wei y M. Fan, Review of the recent advances in carbon dioxide separation and capture, *Royal Society of Chemistry Advances*, 2013, 3, 22739-22773.
- [7] P.M. Budd, N. B. McKeown y D. Fritsch, Polymers of intrinsic Microporosity (PIMs): High Free Volume Polymers for Membrane Applications, *Macromolecular Symposia*, 2006, 4, 42-55
- [8] R. Stranger, T. Wall, R. Spoerl, M. Paneru, S. Grathwohl, M. Weidmann, G. Schefflmecht, D. McDonald, K. Myohanen, J. Ritvanen, S. Rahiala, T. Hyppanen, J. Mletzco, A. Kather y S. Santos, Oxyfuel combustion for CO₂ capture in power plants, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, 40, 55-125.
- [9] M.C. Romano, Ultra-high CO₂ capture efficiency in CFB oxyfuel power plants by calcium looping process for CO₂ recovery from purification units vent gas, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 18, 57-67
- [10] P.M.M.M. Blauwhoff, G.F. Versteeg y W.P.M. Van Swaaij, A study of reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions, *Chemical Engineering Science*, 1984, 39, 207-225.
- [11] P.D. Vaidya, P. Konduru y M. Vaidyanathan, Kinetics of carbon dioxide removal by aqueous alkaline amino acid salts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49, 11067-11072.
- [12] S. Saravanamurugan, A.J. Kunov-Kruse, R. Fehrmann y A. Riisager, Amine-functionalized amino acid-based ionic liquids as efficient and high-capacity absorbents for CO₂, *ChemSusChem*, 2014, 7, 897-902.
- [13] M. Ramdin, T. W. de Loos y T. J. H. Vlucht, State-of-the-art of CO₂ capture with ionic liquids, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51, 8149-8177
- [14] M. M. Wan, H. Y. Zhu, Y. Y. Li, J. Ma, S. Liu y J. H. Zhu, Novel CO₂-capture derived from the basic ionic liquids orientated on mesoporous materials, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6, 12947-12955.
- [15] X. Zhang, X. Zhang, H. Dong, Z. Zhao, S. Zhang y Y. Huang, Carbon capture with ionic liquids: overview and progress, *Energy & Environmental Science*, 2012, 5, 6668-6681.
- [16] J. F. Brennecke y B.E. Gurkan, Ionic Liquid for CO₂ Capture and emission reduction, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1, 3459-3464.
- [17] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai y J. R. Davis., CO₂ capture by Task-Specific Ionic Liquid, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124, 926-927.

REFERENCIAS

- [18] J. E. Bara, D. E. Camper, D. L. Gin y R. D. Noble, Room Temperature Ionic Liquids and Composite Materials: Platform Technologies for CO₂ Capture, *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43, 152-159.
- [19] Y. F. Hu, Z. C. Liu, C. M. Xu y X. M. Zhang, The molecular characteristics dominating the solubility of gases in ionic liquids, *Chemical Society Reviews*, 2011, 40, 3802-3823.
- [20] M. S. Shannon y J. E. Bara, Reactive and Reversible Ionic Liquids for CO₂ Capture and Acid Gas Removal, *Separation Science and Technology*, 2011, 47, 178-188.
- [21] T. K. Carlisle, J. E. Bara, C. J. Gabriel, R. D. Noble y D. L. Gin, Interpretation of CO₂ Solubility in Nitrile-Functionalized Room-Temperature Ionic Liquids Using a Group Contribution Approach, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47, 7005-7012.
- [22] G. D. Smith, O. Borodin, L. Li, H. Kim, Q. Liu, J. E. Bara, D. L. Gin y R. Nobel, A comparison of ether-and alkyl-derivatized imidazolium-based room-temperature ionic liquids: a molecular dynamics simulation study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10, 6301-6312.
- [23] C. Wang, X. Luo, X. Zhu, G. Cui, D. E. Jiang y D. Deng, The strategies for improving carbon dioxide chemisorption by functionalized ionic liquids, *Royal Society of Chemistry Advances*, 2012, 15518- 15527.
- [24] J. L. Anderson, J. K. Dixon y J.F. Brennecke, Solubility of CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, O₂ and N₂ in 1-Hexyl-3-methylpyridinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to Other Ionic Liquids, *Accounts of Chemical Research*, 2007, 40, 1208-1216.
- [25] M. J. Muldoon, S. N. V. K. Aki, J. L. Anderson, J. K. Dixon y J. F. Brennecke, Improving Carbon Dioxide Solubility in ionic Liquids, *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111, 9001-9009.
- [26] J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn y J. F. Brennecke, Anion Effects on gas solubility in ionic liquids, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109, 6366- 6374.
- [27] C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke y E. J. Maginn, Why is CO₂ soluble in Imidazolium based ionic liquids?, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126, 5300-5308.
- [28] F. Zhang, C. G. Fang, Y. T. Wu, Y. T. Wang, A. M. Li y Z. B. Zhang, Absorption of CO₂ in the aqueous solutions of functionalized ionic liquids and MDEA, *Chemical Engineering Journal*, 2010, 160, 691-697.
- [29] Y. Zhang, Z. K. Wu, S. L. Chen, P. Yu y Y. B. Luo, CO₂ capture by imidazolate-based ionic liquids: effect of functionalized cation and dication, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52, 6069-6075.
- [30] F. Zhang, Y. Gao, X. K. Wu, J. W. Ma, Y. T. Wu y Z. B. Zhang, Regeneration performance of amino acid ionic liquid (AAIL) activated MDEA solutions for CO₂ capture, *Chemical Engineering Journal*, 2013, 223, 371-378.
- [31] G. H. Jing, L. Zhou y Z. M. Zhou, Characterization and kinetics of carbon dioxide absorption into aqueous tetramethylammonium glycinate solution, *Chemical Engineering Journal*, 2012, 181, 85-92.
- [32] <https://www.fundacionaqueae.org/causas-y-tipos-de-la-contaminacion-del-aire/>.
- [33] <https://www.vozdeamerica.com/archivo/medio-ambiente/cambio-climatico-gases-efecto-invernadero-baten-recordf>
- [34] Commission Énergie -Centre d' Analyse Stratégique, (Abril 2007)- Rapport d' orientation Evolution technologiques – Perspectives énergétiques de la France à l'horizon 2020-2050.
- [35] IPCC Special Report (2005) Carbon Dioxide capture and storage, Technical Summary.
- [36] IPCC (2007) Climate Change, Synthesis Report

REFERENCIAS

- [37] Nobuo Tanaka, Energy technology transitions for industry. Strategies for the next industrial revolution, International Energy Agency, 2009.
- [38] T. Kuramochi, A. Ramirez W. Turkenburg y A. Faaij, Comparative assessment of CO₂ capture technologies for carbon-intensive industrial processes, Progress in Energy and Combustion Science, 2012, 38, 87-112.
- [39] F. Lecomté, P. Broutin y E. Lebas, 2010, CO₂ Capture Technologies to Reduce Greenhouse Gas Emissions, Paris, Francia, IFP Publications.
- [40] Report of Achieving a Fourfold Reduction in Greenhouse Gas Emissions in France by 2050, (2006) Christian de Boissieu.
- [41] IFP-BRGM-ADEME (2007), CO₂ Capture and storage in the subsurface.
- [42] S. Yalowski, Y. He, P. Jain, Handbook of aqueous solubility data, (2a. Ed.), CRC Press, 2010
- [43] J. G. Huddleston, Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cations, Green Chem, 2001, 3(4), 156-164.
- [44] J. Valderrama, P. Robles, Critical properties, normal boiling temperatures and acentric factors of fifty ionic liquids, Industrial Engineering Chemical Research, 2007, 46(4), 1338—1344.
- [45] J. Wilcox, Carbon capture, Springer Science & Business Media, 2012.
- [46] D. Hospital-Benito, J. Lemus, C. Moya, R. Santiago, V. R. Ferro y J. Palomar, Techno-economic feasibility of ionic liquids-based CO₂ chemical capture processes.
- [47] Wiley D. Seader, 2015, Product and Process design principles: synthesis, analysis and evaluation (3a. Ed). John Wiley & Sons.
- [48] R. M. Felder, 2008. Principios elementales de los Procesos Químicos (3ª. Ed.) Limusa Wiley.
- [49] D. Aaron y C. Tsouris, Separation of CO₂ from flue gas: a review, Separation science and technology, 2005, 40, 321-348.
- [50] A. D. Ebner y J. A. Ritter, State-of-the-art adsorption and membrane separation, processes for carbon dioxide production from carbon dioxide emitting industries, Separation science and technology, 2009, 44(6), 1273-1421.
- [51] A. Olajire, CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications: a review, Energy, 2010, 35(6), 2610-2628.
- [52] P. Luis, T. V. Gerven y B. V. Bruggen, Recent developments in membrane-based technologies for CO₂ capture, Progress in Energy and Combustion Science, 2012, 38(3), 419-448.
- [53] T. L. Donaldson y Y. N. Nguyen, Carbon Dioxide Reaction Kinetics and Transport in Aqueous Amine Membranes, Industrial and Engineering Chemical Fundamentals, 1980, 19, 260-266.
- [54] Y. S. Sistla y A. Khanna, Carbon dioxide absorption studies using amine-functionalized ionic liquids, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20, 2497-2509.
- [55] C. J. Geankoplis, 1998, Procesos de transporte y operaciones unitarias, (3ª. Ed), CECSA.
- [56] H. M. Ribón, N. Santos y O.P. Ortiz, Métodos de deshidratación de gas natural, El reventón energético, 2010, 8(2), 55-64.
- [57] Q. Xu, 2013, Nanoporous Materials Synthesis and applications (1a. Ed.), CRC Press

REFERENCIAS

- [58] E. Celer, M. Kruk, Y. Zuzek y M. Jaronie, Hydrothermal Stability of SBA-15 and related ordered mesoporous silicas with plugged pores, *Journal of Material Chemistry*, 2006, 16, 2824-2833.
- [59] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. Chmelka, G. Stucky, Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactants syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, *Journal of American Chemical Society*, 1998, 120, 6024-6036
- [60] M. Kruk, M. Jaroniec, C. Hyun Ko y R. Ryoo, Characterization of the Porous Structure of SBA-15, *ACS Publications*, 2000, 12, 1961-1968.
- [61] M. Zienkiewicz-Strzalka, S. Pikus, A. Derylo-Marczewska y M. Blachnio, 2015, Noble Metal Nanoparticles in Mesoporous Ordered Silica Systems, *UMCS*.
- [62] A. Vinu, V. Murugesan y M. Hartmann, Adsorption of Lysozyme over mesoporous molecular sieves MCM-41 and SBA-15 influence of pH and aluminum incorporation, *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108, 7323-7330
- [63] A. Romero, Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas, *Real Academia de Ciencias Exactas Físicas y Naturales*, 2008, 102(1), 79-90.
- [64] K. E. Johnson, What's an Ionic Liquid? *The Electrochemical Society. Interface*, 2007, 16, 38-41.
- [65] P. Salinas-Estevané y E. M. Sánchez-Cervantes, La química verde en la síntesis de nanoestructuras, *Ingenierías*, 2012, 54, 7-16.
- [66] A.R. Hajipour y F. Rafiee, Basic ionic liquids. A short review, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2009, 6 (4), 647-678.
- [67] B. E. García, A. P. de los Ríos, F. F. J. Hernández, A. Larrosa-Guerrero, A. Ginestá, S. S. Sánchez, L. J. Lozano y C. Godínez, Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química, *Investigación ETSII*, 2011, 1, 66-68.
- [68] G. Imperato, B. König y C. Chiappe, Ionic Green Solvents from Renewable Resources, *European Journal of Organic Chemistry*, 2007, 1, 1049-1058.
- [69] T.L. Greaves, Protic ionic liquids: Solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110 (45). 22479-22483.
- [70] C. Rodríguez, Líquidos iónicos. Propiedades, síntesis y aplicaciones, (Maestría) Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- [71] B.F. Goodrich, J.C. de la Fuente, B.E. Gurkan, Z.K. López, E.A. Price, Y. Huang y J.F. Brennecke, Effect of water and temperature on absorption of CO₂ by amine-functionalized anion-tethered ionic liquids, *Science*, 2011, 115 (29), 9140-9150.
- [72] P. Scovazzo, D. Havard, M. McShea, S. Mixon y D. Morgan, Long-term, continuous mixed-gas dry fed CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes, 2009, *Journal of Membrane Science*, 327(1-2), 41-48
- [73] P. Uchytíl, J. Schauer, R. Petrychkovych, K. Setnickova y S. Y. Suen, Ionic liquid membranes for carbon dioxide-methane separation. *Journal of Membrane Science*, 2011, 383(1-2), 262-271
- [74] D. D. Iarikov, P. Hacırlıoğlu y S. T. Oyama, Supported room temperature ionic liquid membranes for CO₂/CH₄ separation, *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(1), 401-406.
- [75] H. Ohno y K. Fukumoto, Amino acid ionic liquids, *Accounts of Chemical Research*, 2007, 40(11), 1122-1129.

REFERENCIAS

- [76] J. VanHolst, G.F. Versteeg, D.W.F. Brilman y J.A. Hogendoorn, Kinetic study of CO₂ with various aminoacid salts in aqueous solution, *Chemical Engineering Science*, 2009, 64, 59-68.
- [77] R. J. Hook, An investigation of some sterically hindered amines as potential carbon dioxide scrubbing compounds, *Industrial Engineering Chemical Research*, 1997, 36, 1779-1790.
- [78] P. S. Kumar, J. A. Hogendorn y G. F. Versteeg, Kinetics of the reaction of CO₂ with aqueous potassium salt of taurine and glycine, *AIChE Journal*, 2003, 49, 203-213.
- [79] J. Zhang, S. Zhang, K. Dong, Y. Zhang, Y. Shen y X. Lv, Supported absorption of CO₂ by Tetrabutylphosphonium Amino Acid Ionic Liquids, *Chemistry - A European Journal*, 2006, 12(15), 4021-4026.
- [80] N. Yang, H. Yu, D. Xu, W. Conway, M. Maeder y P. Feron, Amino acids/NH₃ mixtures for CO₂ capture: Effect of neutralization methods on CO₂ mass transfer and NH₃ vapour loss, *Energy Procedia*, 2014, 63, 773–780.
- [81] G. Tao, L. He, W. Liu, L. Xu, W. Xiong, T. Wang, y Y. Kou, Preparation, characterization and application of amino acid-based green ionic liquids. *Green Chemistry*, 2006, 8(7), 639
- [82] Z. Feng, G. Yuan, W. Xian-Kun, M. Jing-Wen, W. You-Ting y Z. Zhi-Bing, Regeneration performance of amino acid ionic liquid (AAIL) activated MDEA solutions for CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 223, 371–378.
- [83] R. Krupiezka, A. Rotkegel y Z. Ziobrowski, Comparative study of CO₂ absorption in packed column using imidazolium based ionic liquids and MEA solution, *Separation and Purification Technology*, 2015, 149, 228-236.
- [84] J.L. Anthony, E. J. Maginn y J. F. Brennecke, Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, *Journal of Physics and Chemistry*, 2002, 106 (29), 7315-7320.
- [85] E. Torralba-Calleja, J. Skinner y D. Gutierrez, CO₂ capture in ionic liquids: a review of solubilities and experimental methods, *Journal of Chemistry*, 2013, 1, 1-16.
- [86] M. Hasib-ur-Rahman, M. Sijaj y F. Larachi, Ionic Liquids for CO₂ capture- Development and progress, *Chemical Engineering and processing: Process intensification*, 2010, 49, 313-372.
- [87] Y. S. Sistla y A. Khanna, CO₂ absorption studies in amino acid-anion based ionic liquids, *Chemical Engineering Journal*, 2015, 273, 268–276
- [88] Y. Gao, F. Zhang, K. Huang, J. Ma, Y.T. Wu y Z. B. Zhang, Absorption of CO₂ in amino acid ionic liquid (AAIL) activated MDEA solutions. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 19, 379–386
- [89] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai y J. H. Davis, CO₂ capture by a Task-Specific Ionic Liquid, *Journal of American Chemical Society*, 2002, 124(6), 926-927.
- [90] D. Bonefant, M. Mimeault y R. Hausler, Determination of the structural features of distinct amines important for the absorption of CO₂ and regeneration in aqueous solution, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(14), 3179-3184.
- [91] M. H. Valkenberg, C. de Castro y W. F. Holderich, Immobilization of ionic liquids on solid supports, *The Royal Society of Chemistry*, 2002, 4(1), 88-93.
- [92] J. Tang, H. Tang, W. Sun, M. Radosz y Y. Shen, Poly (ionic liquid)s as new materials for CO₂ absorption, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2005, 43(1), 5477-5489.

REFERENCIAS

- [93] M.J. Muldoon, S.N.V.K. Aki, J.L. Anderson, J. K. Dixon y J. F. Brennecke, Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids, *Journal of Physical Chemistry*, 111(30), 2007, 9001-9009.
- [94] L. Han, S. W. Park y D. W. Park, Silica grafted imidazolium-based ionic liquids: efficient heterogeneous catalysts for chemical fixation of CO₂ to a cyclic carbonate, *Energy & Environmental Science*, 2009, 2(1), 1286-1292.
- [95] D. Wei-Li, C. Lang, Y. Shuang-Feng, L. Sheng-Lian y A. Chang-Tong, 3-(2-Hydroxyl-Ethyl)-1-Propylimidazolium Bromide Immobilized on SBA-15 as Efficient Catalyst, *Catalysis Letters*, 2010, 135(3), 295-304.
- [96] J. Palomar, M. Gonzalez-Miquel, A. Polo y F. Rodriguez, Understanding the physical absorption of CO₂ in ionic liquids using the COSMO-RS method, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(6), 3452-3463.
- [97] P. Sharma, S. D. Park, K. T. Park, S. C. Nam, S. K. Jeong, Y. Yeon y H. Baek, Solubility of carbon dioxide in amine-functionalized ionic liquids: Role of the anions, *Chemical Engineering Journal*, 2012, 193, 267-275.
- [98] D. Guo, H. Thee, C. Y. Tan, J. Chen, W. Fei, S. E. Kentish, G. W. Stevens y G. da Silva, Aminoacids as carbon capture solvents: Chemical Kinetics and mechanism of the Glycine+ CO₂ reaction, *Energy & Fuels*, 2013, 27, 3898–3904
- [99] S.A. Didas, S. Choi, W. Chaikittisilp y C. W. Jones, Amine-Oxide Hybrid Materials for CO₂ Capture from Ambient Air, *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(10), 2680-2687.
- [100] V. Hiremath, A. Jadhav, H. Lee, S. Kwon y J. Seo, High reversible CO₂ capture using amino acid functionalized ionic liquids immobilized on mesoporous silica, *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287(1), 602-617.
- [101] J. Guzmán, C. Ortega-Guevara, R. Garcia de León y R. Martinez-Palou, Absorption of CO₂ with amino acid-based ionic liquids and the corresponding amino acids precursors, *Chemical Engineering & Technology*, 2017, 40, 1-13.
- [102] M. Aghaie, N. Rezaei y S. Zendejboudi, A systematic review on CO₂ capture with ionic liquids: Current status and future prospects, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 96, 502-525.
- [103] V. S. Sefidi y P. Luis, Advanced Amino Acid-Based Technologies for CO₂ Capture: A Review, *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 2019, 58, 20181-20194.
- [104] W. Ren, B. Sensenich y A. M. Scurto, High-pressure phase equilibria of {carbon dioxide (CO₂)+n-alkyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide} ionic liquids. *Journal of Chemistry Thermodynamics.*, 2010, 42(3), 305–311.
- [105] R.M Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kimle, 2005, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6ta. Ed, New York, USA, Wiley & Sons.
- [106] L.D. Field, S. Sternhell y J.R. Kalman, 2008, *Organic Structures from Spectra*, 4ta. Ed., Gran Bretaña, Wiley & Sons.
- [107] H. Günther, 1992, *NMR Spectroscopy: Basic principles, concepts and applications in Chemistry*, 2da. Ed., Siegen, Alemania, Wiley & Sons.
- [108] E. Juaristi, 1988, *Conceptos básicos de la teoría orbital*, 1a. Ed., México, Centro de Investigación y estudios avanzados del IPN.

REFERENCIAS

- [109] B. D. Cullity y S.R. Stock, 2014, Elements of X-Ray diffraction, 3a. Ed., Edimburgo, Pearson
- [110] S.J. Gregg y K.S. Sing, 1995, Adsorption: Surface area and porosity, 1a Ed, San Diego, Academic Press.
- [111] H. Naono, M. Hakuman y T. Shiono, Analysis of Nitrogen Adsorption isotherms for a series of porous silicas with uniform and cylindrical pores: A new method of calculating pore size distribution of pore radius 1-2- nm, Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 2, 360-368.
- [112] D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, 1992, Principios de análisis instrumental, 5ta Ed., España, Mc Graw Hill.
- [113] J. Fuller, R. T. Carlin y R. A. Osteryoung. The room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: electrochemical couples and physical properties, Journal of Electrochemistry. Soc. 1997, 144, 3881-3886.
- [114] G. Min, T. Yim, H. Y. Lee, D. H. Huh., E. Lee, J. Mun, S. M. Oh y Y. G. Kim, Synthesis and Properties of Ionic Liquids: Imidazolium Tetrafluoroborates with Unsaturated Side Chains, Bull Korean Chemistry Society, 2006, 27, 847.
- [115] J. Dupont, C.S. Consorti, P.A.Z. Suarez y R.F. De Souza. Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based room temperature ionic liquids, Organic Synthesis, 2004, 10, 184-187
- [116] B. Clare, A. Sirwardana y R. D. MacFarlane, Ionic Liquids, Springer, 2010, 290, 40.
- [117] A. J. Carmichael, M. Deetlefs, M. J. Earle, U. Frohlich y K. R. Seddon, 2003, Ionic liquids as green solvents: Progress and prospects, 1 Ed., American Chemical Society Symposium Series.
- [118] D. N. Cai, K. Huang, Y. L. Chen, X.-B. Hu y Y.-T. Wu, Systematic study on the general preparation of ionic liquids with high purity via hydroxide intermediates, Industrial and Engineering Chemistry Research, 2014, 53, 6871-6880.
- [119] A. S. Araujo, S. A. Quintella y A. C. S. L. S. Coutinho, Synthesis monitoring of SBA-15 nanostructured materials, Adsorption, 2009, 15(3), 306–311
- [120] J. P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schlögl, y C. Hess, Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up, Bilstein Journal of Nanotechnology, 2011, 2, 110–118
- [121] F. Azimov, I. Markova, V. Stefanova, y K. Sharipov, Synthesis and characterization of sba-15 and ti-sba-15 nanoporous materials for DME catalysts, Journal of the university of chemical technology and metallurgy, 2012, 47(3), 333-340
- [122] P. Mohanty y K. Landskron, Synthesis of periodic mesoporous phosphorus–nitrogen frameworks by nanocasting from mesoporous silica using melt-infiltration. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(16), 2400.
- [123] W. L. Dai, L. Chen, S. F. Yin, S. L. Luo y C.T. Au, 3-(2-Hydroxyl-Ethyl)-1-Propylimidazolium Bromide immobilized on SBA-15 as Efficient Catalyst for the Synthesis of Cyclic Carbonates via the Coupling of Carbon Dioxide with Epoxides, Catalysis Letters, 2010, 135, 295-304.
- [124] K. R. Seddon, A. Stark y M. J. Torres. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids, Pure and Applied Chemistry. 2000, 72, 2275-2287.
- [125] S. A. Dharaskar, M. N. Varma, D. Z. Shende, C. K. Yoo y K. L. Wasewar, Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3 methylimidazolium chloride as green material for extractive desulfurization of liquid fuel, The Scientific World Journal, 2013, 1-9.

REFERENCIAS

- [126] S.G. Cull, J.D. Holbrey, Vargas-Mora, K.R. Seddon y G.J. Lye, Room-temperature ionic liquids as replacements for organic solvents in multiphase bioprocess operations. *Biotechnology and bioengineering*, 2000, 69, 227-233.
- [127] P. A. Z. Suarez, S. Einloft, J. E. L. Dullius, R. F. De Souza y J. Dupont, Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium cation, *Journal of Chemistry and Physics*, 1998, 95, 1626-1639
- [128] S. Himmler, A. König y P. Wasserscheid. Synthesis of [EMIM]OH via bipolar membrane electro dialysis-precursor production for the combinatorial synthesis of EMIM-bases ionic liquids, *Green Chemistry*, 2007, 9, 935-942.
- [129] J. Gao, J. Liu, B. Li, W. Liu, Y. Xie, Y. Xin, Y. Yin, X. Jie, J. Gu y Z. Zou, A quick and green approach to prepare [Rmim]OH and its application in hydrophilic ionic liquid synthesis, *New Journal of Chemistry*, 2011, 35, 1661-1666.
- [130] J.L. Ferguson, J. D. Holbrey, S. Ng, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, A. A. Tomaszowska y D. F. Wassell, A greener, halide-free approach to ionic liquid synthesis, *Pure Applied Chemistry*, 2012, 84 (3), 723-744.
- [131] E. Pretsch, P. Bühlmann y M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds*, 4ta. Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, 2009.
- [132] M. Shahrom y C.D. Wilfred, Synthesis and thermal properties of amino acids ionic liquids (AAILs), *Journal of Applied Sciences*, 2014, 14(10), 1067-1072.
- [133] K. Fukumoto, M. Yoshizawa y H. Ohno, Room Temperature ionic liquids from 20 Natural Aminoacids, *Journal American Chemical Society*, 2005, 127, 2398-2399.
- [134] A. B. Pereiro, P. Verdia, E. Tojo y A. Rodriguez, Physical properties of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Methyl Sulfate as a function of Temperature, *Journal of Chemical Engineering Data*, 2007, 52, 388-380.
- [135] S. Lee, H. J. Song y J. W. Park, Kinetics of CO₂ absorption in aqueous sodium glycinate solutions, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, 46, 1578-1583.
- [136] S.V. Bhat, B. A. Nagasampagi, M. Sivikumar, 2005, *Chemistry of Natural Products*, 1a. Ed., India, Narosa Publishing House.
- [137] A. Zivkovic, J. J. Bandolik, A. J. Skerhut, C. Coesfeld, N. Zivkovic, M. Raos y H. Stark, Introducing Students to NMR Methods Using Low-Field ¹H NMR Spectroscopy to Determine the structure and the Identify of Natural Aminoacids, *Journal of Chemical Education*, 2017, 94, 115-120.
- [138] A. Hartono, U. E. Aronu y H. F. Svendsen, Liquid Speciation Study in Amine Amino Acid Salts for CO₂ absorbent with ¹³C-NMR, *Energy Procedia*, 2011, 4, 209-215.
- [139] A. Bundi y K. Wüthrich, ¹H-NMR Parameters of the Common Amino Acid Residues Measured in Aqueous Solutions of the Linear Tetrapeptides H-Gly-Gly-X-L-Ala-OH, *Biopolymers*, 1979, 18, 285-297.
- [140] B. E. Gurkan, J. C. de la Fuente, E. M. Mindrup, L. E. Ficke, B. F. Goodrich, E. A. Price, W. F. Schneider y J. F. Brennecke, Equimolar CO₂ absorption by anion- functionalized ionic liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132, 7, 2116–2117.
- [141] N. Wu, A. Webb, T. L. Peck y J. V. Sweedler, On-Line NMR Detection of Amino Acids and peptides in Microbore LC, *Analytical Chemistry*, 1995, 67, 3101-3107.
- [142] S. A. Didas, S. Choi, W. Chaikittisilp, y C. W. Jones, Amine–Oxide Hybrid Materials for CO₂ Capture from Ambient Air, *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(10), 2680–2687

REFERENCIAS

- [143] V. Hiremath, A. H. Jadhav, H. Lee, S. Kwon y J. G. Seo, Highly reversible CO₂ capture using amino acid functionalized ionic liquids immobilized on mesoporous silica, *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287, 602–617.
- [144] X. Y. Li, M. Q. Hou, Z. F. Zhang, B. X. Han, G. Y. Yang, X. L. Wang y L. Z. Zou, Absorption of CO₂ by ionic liquid/polyethylene glycol mixture and the thermodynamic parameters, *Green Chemistry*, 2008, 10(8), 879-884
- [145] Z.F. Zhang, W.Z. Wu, B. Wang, J. W. Chen, D. Shen y B. X. Han, "High-pressure phase behavior of CO₂/acetone/ionic liquid system", *Journal of Supercritical fluids*, 2007, 40(1), 1-6.
- [146] A. Douglas y T. Costas, Separation of CO₂ from flue gas: a review, *Separation Science and Technology*, 2005, 40, 321-348.
- [147] F.A. Carey y R.M. Giuliano, 2014, *Química Orgánica*, 9a. Ed., Mexico, Mc Graw Hill.
- [148] F.A. Carey y R.J. Sundberg, 2007, *Advanced Organic Chemistry*, 5a. Ed. Virginia, Springer.
- [149] D.Hospital-Benito, J. Lemus, C. Moya, R. Santiago y J. Palomar, Process Analysis overview of ionic liquids on CO₂ chemical capture, *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390, 124509.
- [150] E. I. Koytsoumpa, C. Bergins y E. Kakaras, The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies, *Journal of Supercritical Fluids*, 2018, 132, 3-16.
- [151] E. Privalova, S. Rasi, P. Mäki-Arvela, K. Eränen, J. Rintala, D. Y. Murzin y J.P. Mikkola, CO₂ capture from biogas: Adsorbent selection, *RSC Advances*, 2013, 3, 2979-2994.
- [152] S. Zulfiqar, M.I. Sarwar y D. Mecerreyes, Polymeric ionic liquids for CO₂ capture and separation: potential, progress and challenges., *Polymer Chemistry*, 2015, 6(36), 6435–6451.
- [153] S. Saravanamurugan, A. J. Kunov-Kruse, R. Fehrmann y A. Riisager, A., Amine-Functionalized Amino Acid-based Ionic Liquids as Efficient and High-Capacity Absorbents for CO₂. *ChemSusChem*, 2014, 7(3), 897–902.
- [154] W. Ren, B. Sensenich y A. Scurto, High pressure phase equilibria of carbon dioxide + n-alkyl-imidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl amide) ionic liquids, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2010, 42, 305-311.
- [155] M. S. R. Shahrom, C. D. Wilfred y A. K. Z. Taha, CO₂ capture by task specific ionic liquids (TSILs) and polymerized ionic liquids (PLIs and AAPILs), *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 219, 306-312.
- [156] M.B. Shiflett y A. Yokozeki, Liquid-liquid equilibria in binary mixtures containing fluorinated benzenes and ionic liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 53(11), pp. 2683-2691, 2008.
- [157] X.C. Zhang, F. Huo, Z.P. Liu, W.C. Wang, W. Shi y E.J. Maginn, Absorption of CO₂ in the Ionic Liquid 1-n-Hexyl-3-methylimidazolium Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ([hmim][FEP]): A molecular View by Computer Simulations, *Journal of Physical Chemistry*, 2009, 6(9), 7591-7598.
- [158] E. A. Feng, Absorption of CO₂ in the aqueous solutions of functionalized ionic liquids and MDEA, *Chemical Engineering Journal*, 2010, 160, 691-697.
- [159] J. Zhu, J. Zhou, H. Zhang, R. Chu, CO₂ Sorption capacity of porous poly(ionic liquid)s, *Journal of polymer research*, 2011, 18, 2011-2015.
- [160] X. Zhou, J. Weber y J. Yuan, Poly (ionic liquid)s: Platform for CO₂ capture and catalysis, *Green and Sustainable Chemistry*, 2019, 16, 39-46.

REFERENCIAS

- [161] D.D. Laws, L. Hans-Marcus, L. Bitter y A. Jerschow, Solid-state NMR Spectroscopic Methods in Chemistry, *Angewandte Chemie*, 2002, 41, 3096-3129
- [162] B. Zou, Y. Hu, L. Jiang, R. Jia y H. Huang, Mesoporous material SBA-15 modified by amino acid ionic liquid to immobilize lipase via ionic bonding and cross-linking method, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, 52, 2844-2851.
- [163] S. Udayakumar, H. L. Shim, V. Raman y D.W. Park, The complete optimization of ionic liquid-functionalized porous amorphous silica under one-pot synthesis conditions, *Microporous and mesoporous materials*, 2010, 129, 149-155.
- [164] R. Martinez-Palou, N.V. Likhanova y O. Olivares-Xometl, Supported ionic liquid membranas for separations of gases and liquids: and overview, *Petroleum Chemistry*, 2014, 54 (8), 595-607.
- [165] S. Zeng, X. Zhang, L. Bai, H. Wang, J. Wang, S. Zhang, Ionic-Liquid based CO₂ Capture Systems Structure, Interaction and Process, *Chemical Reviews*, 2017, 117(14), 9625-9673.