

**CAPTURA DE CO₂ DE POST-COMBUSTIÓN DE GAS NATURAL MEDIANTE
NANOTUBOS DE TiO₂ FUNCIONALIZADOS CON AMINAS**

Qca. ELIZABETH AYALA BLANCO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
MAESTRÍA EN QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

**CAPTURA DE CO₂ DE POST-COMBUSTIÓN DE GAS NATURAL MEDIANTE
NANOTUBOS DE TiO₂ FUNCIONALIZADOS CON AMINAS**

Qca. ELIZABETH AYALA BLANCO

Trabajo de Investigación como requisito para optar al título

MAGÍSTER EN QUÍMICA

Director:

Fernando Martínez Ortega

Docteur en Chimie

Co-directores:

Jorge Koelliker Delgado

Doctor en Ciencias Naturales

Carlos Eduardo García Sánchez

Doctor en Ingeniería Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

MAESTRÍA EN QUÍMICA

BUCARAMANGA

2018

"Mantente enfocado, persigue tus sueños y continua avanzando hacia tus metas"

LL Cool J.

DEDICATORIA

Este trabajo de grado está dedicado a mi familia por su apoyo, comprensión y amor. A mis padres Luz Gloria y Gerardo por ser el pilar fundamental en mi vida, mi mayor motivación, mi motor, mi mayor ejemplo a seguir y enseñarme que no hay sueño imposible de lograr cuando hay determinación. A mis hermanas Gloria y Laura quienes me han acompañado en cada una de las etapas de mi vida y me dieron los regalos más hermosos: mis sobrinitos Luciana y Juan Felipe quienes le dieron un nuevo giro a mi vida y la oportunidad de mejor día a día para ser un buen modelo a seguir.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mis más sinceros agradecimientos a:

Mi director Fernando Martínez Ortega y a mis codirectores Jorge Koelliker Delgado y Carlos Eduardo García, quienes con la enseñanza de sus valiosos conocimientos me han permitido crecer día a día como persona y profesional, gracias a cada uno de ustedes por su paciencia, dedicación y confianza.

A mis compañeros y amigos del Centro Nacional de Metrología de México (CENAM), por su apoyo, tiempo, dedicación y compromiso en transmitir sus conocimientos durante mi estancia de investigación. Al profesor José Antonio Henao por su colaboración y asesoría con la caracterización cristalográfica por DRX. Al Laboratorio de Microscopía - Parque Tecnológico Guatiguará, por su colaboración en la caracterización por SEM-EDS.

A la Corporación Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas, por el apoyo financiero de mi trabajo de investigación, mis estudios de posgrados y la estancia en el CENAM. Por el apoyo y la confianza depositada en llevar a cabo este objetivo.

A mis amigos Sarely, Fabian, Edison, Ana María P, Andrés, Yelitza, Diana B, Valentina, Elkin y Karen, por recorrer conmigo cada una de las etapas de este proceso de investigación, su apoyo y su amistad. Un agradecimiento muy especial a mis grandes amigos Fabian, Edison y Sarely por su gran amistad, por apoyo incondicional y por su motivación para culminar este trabajo.

A mis compañeros de trabajo, por la compartir sus experiencias, conocimientos y la disposición de colaboración.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	19
1. OBJETIVOS	21
1.1. OBJETIVO GENERAL	21
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
2. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES	22
2.1. CAMBIO CLIMÁTICO.....	22
2.2. CAMBIO CLIMÁTICO EN COLOMBIA	25
2.3. GASES DE EFECTO INVERNADERO	27
2.4. PROCESOS DE CAPTURA DE CO ₂	29
2.5. NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TITANIO	32
3. SECCIÓN EXPERIMENTAL	34
3.1. PREPARACIÓN DE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TITANIO Y CARACTERIZACIÓN	34
3.1.1. Preparación de NTTs.....	34
3.1.2. Caracterización de NTTs	34
3.1.2.1. Caracterización de propiedades texturales.	34
3.1.2.2. Caracterización mediante Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS)....	35
3.1.2.3. Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	35
3.1.2.4. Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	35
3.1.2.5. Caracterización mediante Difracción de Rayos X (DRX).....	36
3.2. FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TITANIO CON AMINAS Y CARACTERIZACIÓN	37
3.2.1. Espectroscopía Infrarroja con Reflectancia Total Atenuada (FTIR/ATR).....	37
3.2.2. Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).....	37
3.2.3. Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)....	38
3.3. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE CO ₂ AL 99 %	38
3.4. EVALUACIÓN CAPACIDAD DE CAPTURA DE CO ₂	38
3.4.1. Evaluación de captura de CO ₂ utilizando una mezcla sintética (Simulación gases de combustión)	38
3.4.2. Evaluación de captura de CO ₂ en proceso de combustión a nivel industrial.	40

3.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE ÁREA SUPERFICIAL	41
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	43
4.1. CARACTERIZACIÓN DE NTTs	43
4.1.1. Caracterización de propiedades texturales.	43
4.1.2. Caracterización superficial mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	55
4.1.3. Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	62
4.1.4. Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	67
4.1.5. Caracterización mediante Difracción de Rayos X (DRX).....	71
4.2. FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITANIO CON AMINAS Y CARACTERIZACIÓN	74
4.2.1. Funcionalización de NTTs.....	74
4.2.2. Caracterización funcionalización covalente.....	75
4.2.2.1. Espectroscopía Infrarroja con Reflectancia Total Atenuada (FTIR/ATR).	75
4.2.2.2. Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).....	77
4.2.2.3. Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)..	79
4.3. FISISORCIÓN DE CO ₂	81
4.4. EVALUACIÓN CAPACIDAD DE CAPTURA DE CO ₂	85
4.4.1. Evaluación de captura de CO ₂ de NTTs.....	86
4.4.2. Adsorción de CO ₂ de NTTs funcionalizados con aminas	87
4.4.3. Adsorción de CO ₂ en un proceso a nivel industrial de NTTs y NTTs funcionalizados.....	89
4.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE ÁREA SUPERFICIAL	92
5. CONCLUSIONES	98
6. RECOMENDACIONES	100
CITAS BIBLIOGRAFICAS	101
BIBLIOGRAFÍA.....	106
ANEXOS	109

GLOSARIO

AMPS.	(3-Aminopropil) trimetoxisilano
BJH.	Barrett-Joyner-Halenda
CA	Control Adsorción
CFC.	Clorofluorocarbonos
CH₄.	Metano
CO.	Monóxido de carbono
CO₂.	Dióxido de Carbono
COL.	Colaboradores
COP21.	Cumbre Mundial de Cambio Climático
DEA.	Dietilamina
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX.	Difracción de Rayos X
DSC	Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)
DT (NNN)	[N ¹ -(3 trimetoxisilil) propil] dietilentriamina
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
FTIR-ATR.	Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier-Reflectancia Total Atenuada
GATAN	<i>Gatan Microscopy Suite</i>
GEIs.	Gases de Efecto Invernadero
GN.	Gas Natural
GO.	Óxido de Grafeno
GUM	<i>Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement</i>
GWP.	<i>Global Warming Potential</i>
H₂.	Hidrógeno
H₂O_{vap.}	Vapor de agua
HCFC.	Hidrofluorocarbonos
IDEAM.	Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales
IGAC.	Instituto Geográfico Agustín Codazzi

IPCC.	Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el cambio climático
MADS	Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible
MCM	Montecarlo
N₂.	Nitrógeno
NAMAS	Acciones de Mitigación Nacionalmente Aprobadas
NASA.	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
NO₂.	Óxido de Nitrógeno
NPT.	Nanopolvo de Óxido de Titanio
NTTs.	Nanotubos de Óxido de Titanio
O₂.	Oxígeno
O₃.	Ozono
OMS.	Organización Mundial de la Salud
PEI.	Polietilendiamina
PFC.	Perfluorocarbonos
RMN.	Resonancia Magnética Nuclear
SEM.	Microscopía Electrónica de Barrido
SF₆.	Hexafluoruro de azufre
TEM.	Microscopía Electrónica de Transmisión
TEPA.	Tetraetilpentamina
TGA.	Análisis Termogravimétrico
TiO₂.	Dióxido de Titanio
XPS.	Espectroscopía de fotoelectrones excitados por Rayos X

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Promedio mundial de forzamiento radiativo	24
Figura 2. Simulaciones climáticas globales, pronósticos de variación de temperatura y precipitaciones hasta 2100.	25
Figura 3. Inventario de emisiones de Gases de Efecto Invernadero en Colombia.....	26
Figura 4. Gases de Efecto Invernadero	28
Figura 5. Diseño CAD (Computer-Aided Design) 3D software SOLIDWORKS® 2015 de montajes para evaluar capacidad de captura de CO ₂	39
Figura 6. Diseño CAD (Computer-Aided Design) 3D software SOLIDWORKS® 2015 de prototipo de filtro para evaluar captura y capacidad de adsorción de CO ₂	40
Figura 7. Marmita Autogeneradora de Vapor	41
Figura 8. Pasos para estimación de incertidumbre según metodología GUM	42
Figura 9. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de volumen de poro de NTTs a condiciones de reacción de 110 °C y pH ácido: (A) NTTs 12 h, (B) NTTs 24 h, (C) NTTs 48 h y (D) NTTs 72 h.....	45
Figura 10. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de volumen de poro de NTTs a condiciones de reacción de 110 °C y pH neutro: (A) NTTs 12 h, (B) NTTs 24 h, (C) NTTs 48 h y (D) NTTs 72 h.....	47
Figura 11. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de volumen de poro de NTTs a condiciones de reacción de 150 °C y pH ácido: (A) NTTs 12 h, (B) NTTs 24 h, (C) NTTs 48 h y (D) NTTs 72 h.....	49
Figura 12. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de volumen de poro de NTTs a condiciones de reacción de 150 °C y pH neutro (A) NTTs 12 h, (B) NTTs 24 h, (C) NTTs 48 h y (D) NTTs 72 h.....	50
Figura 13. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de NTTs a condiciones de reacción de 110 °C, pH 1 y 7 a diferentes temperaturas de calcinación.....	52
Figura 14. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de NTTs a condiciones de reacción de 150 °C, pH 1 y 7 a diferentes temperaturas de calcinación.....	54
Figura 15. Espectro XPS para NTTs sin calcinar con temperatura de reacción de 110 °C lavados a pH 1 (NTT-110-1-72) y pH 7 (NTT-110-7-72).....	57
Figura 16. Espectro XPS para NTTs sin calcinar con temperatura de reacción de 150 °C lavados a pH 1 (NTT-150-1-72) y pH 7 (NTT-150-7-72).....	58

Figura 17. Espectro XPS para NTTs calcinados a 400 °C lavados a pH 1 (NTT-110-1-72) y pH 7 (NTT-110-7-72).	60
Figura 18. Espectro XPS para NTTs calcinados A 400 °C lavados a pH 1 (NTT-150-1-72) y pH 7 (NTT-150-7-72).	61
Figura 19. Micrografías SEM y análisis puntual EDS de NTTs sin calcinar a pH=1.	63
Figura 20. Micrografías SEM y análisis puntual EDS de NTTs sin calcinar a pH=7.	64
Figura 21. Micrografías SEM y análisis puntual EDS de NTTs calcinados a 400 °C a pH=1.	66
Figura 22. Micrografías SEM y análisis puntual EDS de NTTs calcinados a 400 °C a pH=7.	67
Figura 23. Micrografías TEM de NNTs sin calcinar a diferentes condiciones de reacción: (I) NNTs a 110 °C y pH 1, (II) NNTs a 150 °C y pH 1, (III) NTTs a 110 °C y pH 7, (IV) NTTs a 150 °C y pH 7.	68
Figura 24. Micrografías TEM de NNTs calcinadas a 400 °C a diferentes condiciones de reacción: (I) NNTs a 110 °C y pH 1, (II) NNTs a 150 °C y pH 1, (III) NTTs a 110 °C y pH 7, (IV) NTTs a 150 °C y pH 7.	69
Figura 25. Micrografía TEM de Alta resolución de 4-NTT-150-7-72	71
Figura 26. Perfil de difracción de NTTs sin calcinar a 150 °C.....	72
Figura 27. Perfil de difracción de NTTs en medio de reacción neutra sin calcinar y calcinados a 400 °C	73
Figura 28. Esquema de síntesis de NTT-DT (NNN) ACD/Chemskecth 2017	74
Figura 29. Espectros FTIR-ATR de NTTs-AMPS y NTTs-DT (NNN) sin calcinar	76
Figura 30. Espectros FTIR-ATR de 4-NTTs-AMPS y 4-NTTs-DT (NNN) calcinados a 400°C	77
Figura 31. Análisis Elemental de NTTs sin calcinar funcionalizados con AMPS y DT (NNN)	78
Figura 32. Análisis Elemental de NTTs calcinados a 400 °C funcionalizados con AMPS y DT (NNN).....	79
Figura 33. Análisis TGA-DSC de 4-NTT-110-1-72 y 4-NTT-110-1-72-DT (NNN)	80
Figura 34. Isotermas de adsorción de CO ₂ NTTs sin calcinar y calcinados a 400 °C con diferentes condiciones de reacción.....	82
Figura 35. Isotherma de adsorción de CO ₂ NTTs funcionalizados con aminas organosilanas.	84

Figura 36. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ : (I) NTTs sin calcinar impregnados con aminas y (II) NTTs calcinados a 400 °C impregnados con aminas	85
Figura 37. Adsorción de CO ₂ acumulado a diferentes concentraciones de entrada y temperatura.	87
Figura 38. Adsorción de CO ₂ acumulado de NTTs funcionalizados con DT (NNN) a temperatura ambiente y 150 °C	88
Figura 39. Adsorción de CO ₂ acumulado de NTTs sin funcionalizar y funcionalizados en gases de combustión de una marmita autogeneradora de vapor.....	91
Figura 40. Modelo de medición del área superficial específica de NTTs.....	93
Figura 41. Comparación de estimación de incertidumbre usando GUM y Montecarlo	97

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Diferentes estructuras de nanotubos preparadas con diferentes precursores	33
Tabla 2. Propiedades texturales de NTTs con condiciones de reacción: Temperatura 110 °C y pH=1, modificando los tiempos de reacción.	44
Tabla 3. Propiedades texturales de NTTs con condiciones de reacción: Temperatura 110 °C y pH=7, modificando los tiempos de reacción.	45
Tabla 4. Propiedades texturales de NTTs con condiciones de reacción: Temperatura 150 °C y pH=1, modificando los tiempos de reacción.	48
Tabla 5. Propiedades texturales de NTTs con condiciones de reacción: Temperatura 150 °C y pH=7, modificando los tiempos de reacción.	49
Tabla 6. Propiedades texturales de NTTs, condiciones de reacción: T= 110 °C, durante 72 h, sin calcinar y calcinados (200 °C, 400° C y 600° C).	51
Tabla 7. Propiedades texturales de NTTs, condiciones de reacción: T= 150 °C, durante 72 h, sin calcinar y calcinados (200 °C, 400 °C y 600 °C).	53
Tabla 8. Composición química (% atómico) superficial de los NTTs sin calcinar con diferentes condiciones de lavado.	56
Tabla 9. Composición química superficial (% atómico) de los NTTs calcinados a 400 °C con diferentes condiciones de lavado.	59
Tabla 10. Análisis EDS NTTs sin calcinar en medio de reacción ácida y neutra.	65
Tabla 11. Análisis EDS NTTs calcinados a 400 °C en medio de reacción ácida y neutra	66
Tabla 12. Propiedades texturales de NTTs modificados	84
Tabla 13. Estimación de incertidumbre para la muestra NTT-150-7-72	95
Tabla 14. Estimación de incertidumbre para la muestra 4-NTT-110-1-72	96

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Esquema de mecanismo de desplazamiento y enrollamiento de estructuras nanotubulares (Adaptado [42])	109
Anexo B. Distribución diámetro de poro de NTTs calcinados a 400 °C en un medio de reacción neutro (4-NTT-150-1-72)	111
Anexo C. Perfil de difracción del precursor Nanopolvo de Óxido de Titanio (Sigma Aldrich)	112
Anexo D. Esquema de captura de CO ₂	113
Anexo E. Fuentes de incertidumbre de en la determinación del área superficial de los NTTs.....	114
Anexo F. Interfaz gráfica para la estimación de incertidumbre por el método de Montecarlo utilizando la herramienta computacional PHYTON	115

RESUMEN

TÍTULO: CAPTURA DE CO₂ DE POST-COMBUSTIÓN DE GAS NATURAL MEDIANTE NANOTUBOS DE TiO₂ FUNCIONALIZADOS CON AMINAS*

AUTOR: ELIZABETH AYALA BLANCO**

PALABRAS CLAVE: NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TITANIO, ADSORCIÓN, ISOTERMAS, PROCESO HIDROTÉRMICO, CO₂.

DESCRIPCIÓN:

Recientemente se ha incrementado el interés en la obtención de diversos materiales como las zeolitas, óxidos metálicos, carbones activados, entre otros, como adsorbentes para capturar el CO₂, obteniéndose baja capacidad de adsorción, selectividad y estabilidad estructural. Una alternativa es la exploración de nuevos materiales basados en nanoestructuras compuestas entre estos, nanotubos inorgánicos de sustancias como óxidos y sulfuros metálicos. La modificación de estos materiales a través de la funcionalización con aminas es uno de los procesos de absorción y adsorción química frecuentemente utilizados para el tratamiento de gas, debido a su eficiencia y aplicación en remoción de contaminantes como el sulfuro de hidrógeno y el monóxido de carbono.

Se estudió la captura de CO₂ en procesos de post-combustión de gas natural a través de la evaluación de la capacidad de captura en una mezcla de gas sintético y una fuente de emisión (Marmita autogeneradora de vapor) usando nanotubos de TiO₂ funcionalizados con las aminas (3-Aminopropil) trimetoxisilano y [N¹-(3 trimetoxisilil) propil] dietilentriamina. Se analizó el efecto de los parámetros de síntesis en las propiedades texturales (área superficial, volumen de poro y diámetro de poro) y su capacidad de adsorción de CO₂. Los NTTs fueron caracterizados por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), isotermas de adsorción de N₂, Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), entre otros. El método de síntesis influyó tanto en al área superficial como en la capacidad de adsorción de CO₂. Se evidenció que la capacidad de adsorción de CO₂ es altamente influenciada por el aumento en el área superficial de NTTs, con una capacidad de adsorción aproximada de 185 mg de CO₂ acumulado/ g de adsorbente.

*Trabajo de grado para optar al título de Magíster en Química

*Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Director: Fernando Martínez Ortega, PhD, Grupo de Investigación en catálisis. Codirectores: Jorge Koelliker Delgado, PhD. Centro Nacional de Metrología de México y Carlos Eduardo García, PhD. Corporación Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas.

ABSTRACT

TITLE: CO₂ CAPTURE OF NATURAL GAS POST-COMBUSTION THROUGH TiO₂ NANOTUBES FUNCTIONALIZED WITH AMINES *

AUTHOR: ELIZABETH AYALA BLANCO**

KEYWORDS: TITANIUM OXIDE NANOTUBES, ADSORPTION, ISOTHERMAS, HYDROTHERMIC PROCESS, CO₂.

DESCRIPTION:

Recently, the interest in obtaining various materials such as zeolites, metal oxides, activated carbons, among others has increased, as adsorbents to capture CO₂, obtaining low adsorption capacity, selectivity and structural stability. An alternative is the exploration of new materials based on composite nanostructures, among them, inorganic nanotubes of substances such as metal sulfides and oxides. The modification of these materials through functionalization with amines is one of the chemical absorption and adsorption processes frequently used for gas treatment, due to its efficiency and application in removal of pollutants such as hydrogen sulfide and carbon monoxide.

The capture of CO₂ in natural gas post-combustion processes was studied through the evaluation of the capture capacity in a mixture of synthetic gas and an emission source (self-generating steam boiler) using TiO₂ nanotubes functionalized with the amines (3-Aminopropyl) trimethoxysilane and [N 1 - (3-trimethoxysilyl) propyl] diethylenetriamine. The effect of the synthesis parameters on the textural properties (surface area, pore volume and pore diameter) and its CO₂ adsorption capacity was analyzed. The NTTs were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), N₂ adsorption isotherms, X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), among others. The synthesis method significantly influenced both the surface area and the capacity of CO₂ adsorption. It was evidenced that the CO₂ adsorption capacity is highly influenced by the increase in the surface area of NTTs, with an approximate adsorption capacity of 185 mg of accumulated CO₂ / g of adsorbent.

*Master degree project to obtain the title of Magister in Chemistry

*Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Director: Fernando Martínez Ortega, PhD, Grupo de Investigación en catálisis. Codirectores: Jorge Koelliker Delgado, PhD. Centro Nacional de Metrología de México y Carlos Eduardo García, PhD. Corporación Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas.

INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural (GN), son producto de formaciones naturales generadas por complejos procesos biogeoquímicos durante largos periodos de tiempo. Su descubrimiento y uso generó un cambio revolucionario en las tecnologías de producción aplicadas por el hombre, convirtiéndose en una fuente de energía necesaria para gran parte de las actividades económicas, sociales y políticas de la sociedad. El proceso de combustión de estos combustibles genera emisiones de gases de efecto invernadero (GEIs) como el dióxido de carbono (CO_2), en donde la concentración media de este gas en 2015 fue de aproximadamente 40% mayor que a mediados de 1800, representando un crecimiento medio de 2 ppm/año en los últimos 10 años. [1]. Las grandes cantidades de emisiones de este gas ha llevado a diversos organismos internacionales a plantearse la opción de una revolución energética, basada en la sustitución de diferentes tecnologías que permitan bajas emisiones de carbono para minimizar los efectos del cambio climático.

A medida que crece la preocupación por el cambio climático, las investigaciones se centran en la necesidad de incrementar la eficiencia en los sistemas de captura de CO_2 y el uso de combustibles más limpios. Es así como se plantean alternativas para la reducción de emisiones de CO_2 como: la conservación y mejora de la eficiencia de los procesos industriales, la implementación de energías renovables, sistemas de captura y almacenamiento de carbono. Sin embargo, en el caso particular de los procesos de captura en corrientes de gases de combustión, se deben manejar las impurezas presentes en las corrientes de gas diferente de CO_2 y las grandes cantidades de CO_2 formado durante el proceso de combustión. Es así que en el caso de un proceso de post-combustión, la captura de CO_2 , presenta mayor potencial de reducción de emisiones en un periodo corto, debido a que se puede adaptar no solo para combustibles fósiles como el GN sino también en industrias de cemento, hierro y acero [2]

Dentro de los combustibles fósiles el GN ha sido considerado como el combustible con menor impacto medio ambiental en sus etapas de extracción, elaboración, transporte y utilización, debido a que presenta menor cantidad de residuos producidos en el proceso de combustión [3]. Sin embargo, a 2016 ha generado alrededor de 117,00 lb de CO₂ por millón de BTU en comparación con el carbono que genera alrededor de 210,20 lb de CO₂ por millón de BTU contribuyendo al aumento de las emisiones de este gas de efecto invernadero [4]. Es así que se buscan diferentes alternativas para disminuir sus emisiones, y una de ellas es el de proceso de captura y retiro de CO₂ en corrientes de gases de combustión. Uno de estos procesos es la adsorción, la cual es utilizada para la remoción de componentes en mezclas de gas en una superficie sólida.

Actualmente se ha incrementado el interés en la obtención de diversos materiales como las zeolitas, óxidos metálicos, carbones activados, entre otros, como adsorbentes para capturar el CO₂, obteniéndose baja capacidad de adsorción, baja selectividad y baja estabilidad estructural. Una alternativa para estos procesos de captura, es el uso de nanoestructuras unidimensionales basadas en compuestos como sulfuros y óxidos metálicos, tales como nanotubos, nanobarras y nanocintas, los cuales presentan algunas propiedades interesantes como alta movilidad de los electrones, alta superficie específica y efectos de confinamiento cuántico. El dióxido de titanio (TiO₂) es uno de los compuestos utilizados para crear nanoestructuras en áreas como la fotocatalisis, celdas solares, dispositivos médicos, entre otros, debidos a su alta estabilidad química, bajo costo, alta relación área-volumen y alta actividad superficial [5].

El aporte de éste trabajo de maestría consiste en la preparación, funcionalización y caracterización de NTTs con aminas y la evaluación del potencial de captura de CO₂ en procesos de postcombustión de GN, en una mezcla de gas sintético y una marmita autogeneradora de vapor.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la captura de dióxido de carbono en la etapa de post-combustión de gas natural mediante un sistema a base de nanotubos de TiO₂ funcionalizados con grupos aminos.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

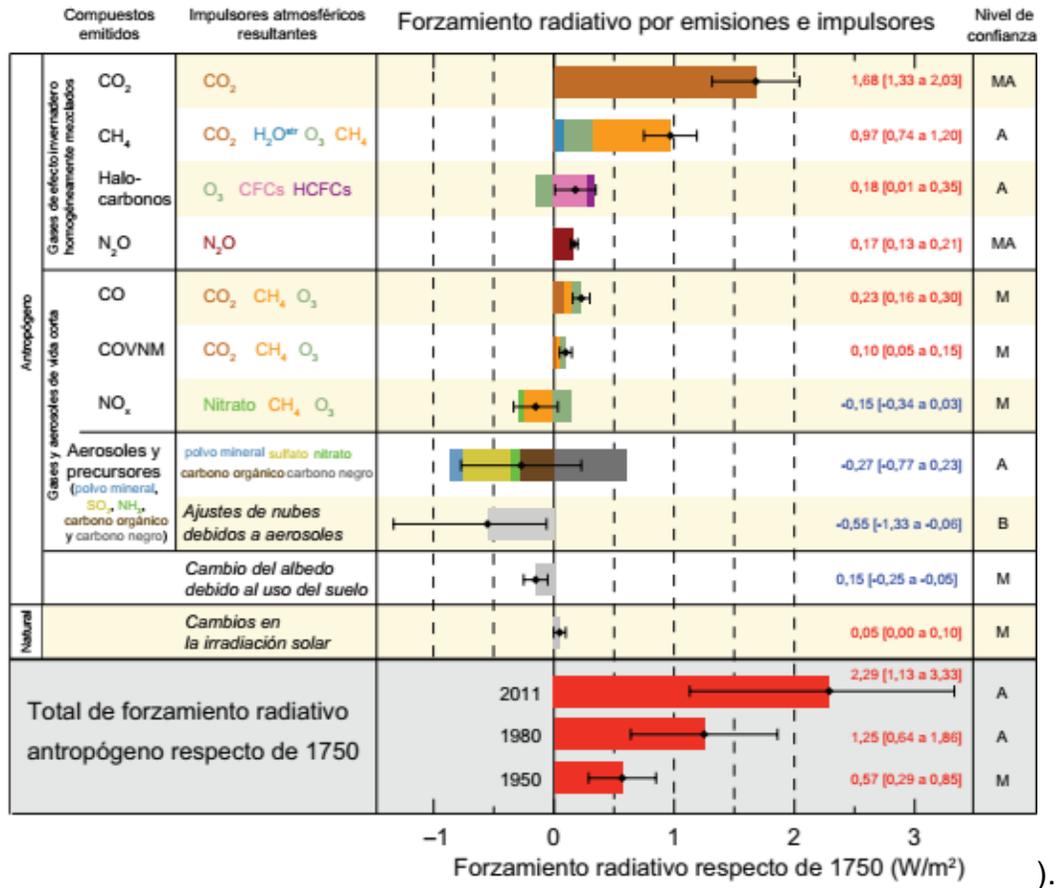
- Funcionalizar nanotubos de TiO₂ con aminos para captura de CO₂ de post-combustión de gas natural.
- Caracterizar por espectroscopia (IR, SEM, TGA) los nanotubos de TiO₂ funcionalizados con grupos amino.
- Determinar las propiedades texturales del TiO₂ funcionalizados por adsorción de N₂, la capacidad de adsorción de CO₂ mediante isothermas de adsorción de CO₂, y su correlación con la captura de CO₂ proveniente de una fuente de emisión como una marmita autogeneradora de vapor.

2. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

2.1. CAMBIO CLIMÁTICO

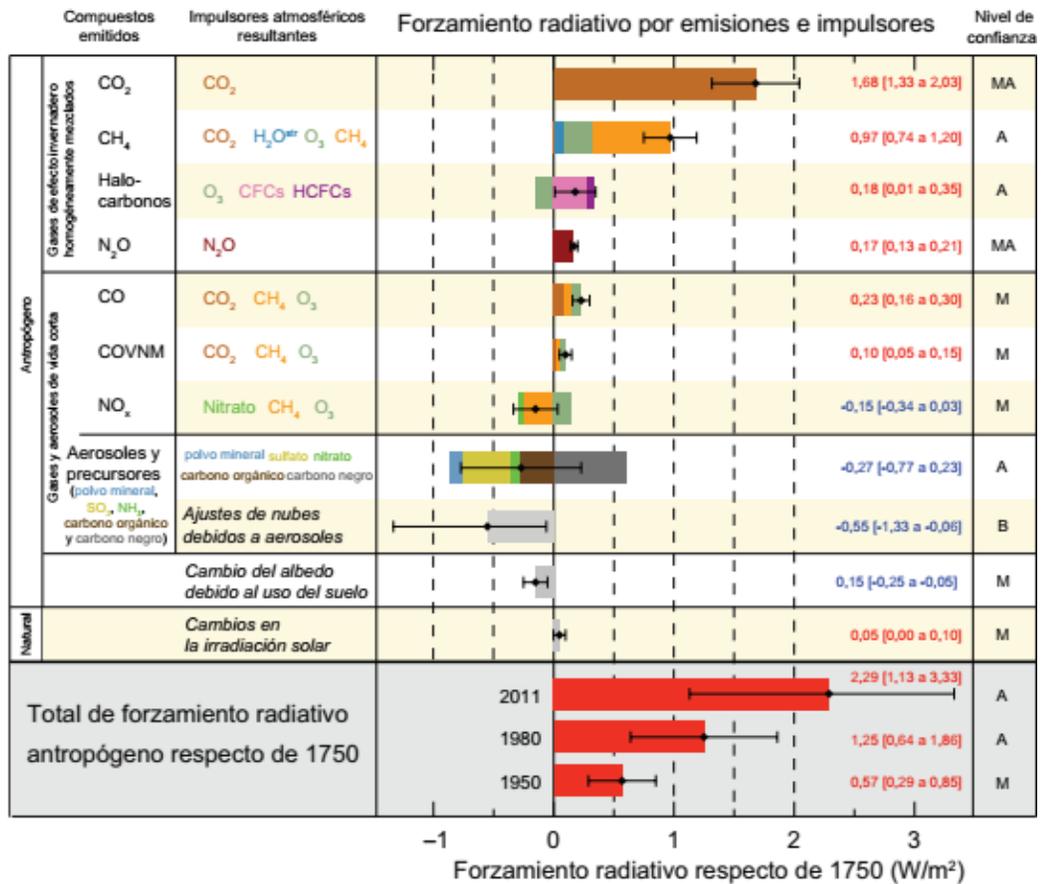
El cambio climático puede definirse como la variación global del clima de la tierra, debido a causas naturales y/o antropogénicas que son producidas a diversas escalas de tiempo y sobre todos los parámetros climáticos: temperatura, precipitaciones, nubosidad, etc. En la actualidad el modo de producción y alto consumo energético, está generando una alteración climática global con grandes impactos sobre la tierra y los sistemas socioeconómicos [6]. Los cambios de temperatura atribuidos a sus emisiones solo pueden generarse cuando hay un cambio en el presupuesto energético de la tierra al alterarse el equilibrio entre las energías de la radiación entrante y saliente. El efecto de un desequilibrio de radiación es determinado a través del tamaño de este, y su factor es denominado forzamiento radiativo (FR) que hace que la superficie de la tierra se caliente o se enfríe. Para la identificación de los posibles impactos futuros que generan estos gases se evalúa como propiedad su potencial de calentamiento global y se cuantifica a partir del FR y del GWP que depende del espectro infrarrojo de cada

gas en específico (ver Figura 1



En el 2001 el Tercer Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el cambio climático (IPCC) presentó evidencias sobre su existencia y los impactos que se derivan a través de observaciones de sistemas físicos y biológicos, evidenciados en el cambio regional del clima [7]. Asimismo la Administración Espacial y Aeronáutica Nacional (NASA) ha realizado diversas simulaciones de posibles escenarios de incrementos de temperatura a nivel mundial a causa del cambio climático.

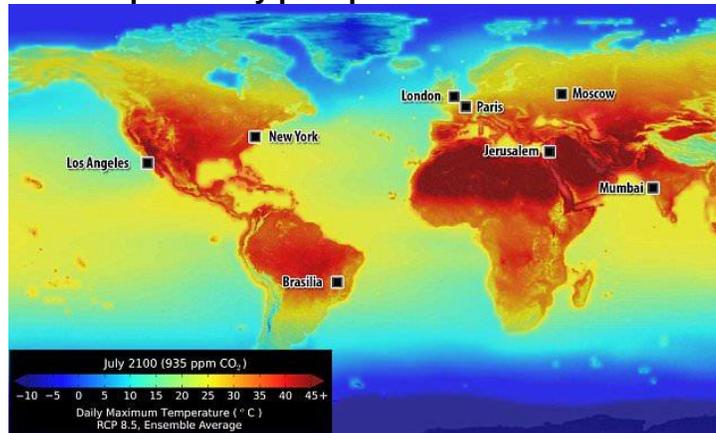
Figura 1. Promedio mundial de forzamiento radiativo



Fuente: IPCC, «Resumen para responsables de políticas. En: Cambio Climático 2013: Bases físicas. Contribución del Grupo de trabajo I al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático», Camb. Univ. Press Camb. Reino Unido Nueva York NY E. U. América, 2013.

En la **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se evidencian los conjuntos de datos globales de la NASA combinando las mediciones históricas con los datos de las simulaciones de clima utilizando diferentes programas de cómputo. Estos datos muestran cómo los patrones de temperatura y precipitaciones diarias pueden presentarse en cada zona específica con incrementos o disminuciones de clima hasta el año 2100, a causa del incremento de las concentraciones de GEIs en la atmósfera de la tierra [8].

Figura 2. Simulaciones climáticas globales, pronósticos de variación de temperatura y precipitaciones hasta 2100.



Fuente: «Climate Change: Vital Signs of the Planet: NASA releases detailed global climate change projections». [En línea]. Disponible en: https://climate.nasa.gov/news/2293/nasa-releases-detailed-global-climate-change-projections/?CID=CCG_TTccgEN_D_EXT. [Accedido: 10-jun-2017].

En promedio para la segunda mitad del siglo XXI se espera un aumento en la temperatura media mundial del aire en la superficie entre 1,4 °C y 5,8 °C y un aumento en el nivel del mar de 14 cm a 80 cm. Por lo tanto algunos de los potenciales impactos del cambio climático que se generarían serían la falta de agua potable, aumento en los índices de mortalidad atribuidos a inundaciones, tormentas, sequías, oleadas de calor, cambios significativos en las condiciones para la producción de alimentos, entre otros. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha advertido que la salud de millones de personas pueden verse amenazadas por el aumento de la desnutrición, enfermedades transmitidas por el agua, aumento de malaria, entre otras, las cuales han sido atribuidas a la situación geográfica y características socioeconómicas de cada país [9].

2.2. CAMBIO CLIMÁTICO EN COLOMBIA

Las zonas más vulnerables a los efectos negativos del cambio climático dependen principalmente de la región, la capacidad de adaptación y el nivel de vulnerabilidad de cada país. Colombia es uno de los países más perjudicados en términos ambientales, a pesar de contribuir con tan solo 0.46% de las emisiones mundiales (ver Figura 3). En la Cumbre Mundial de Cambio Climático (COP21) del año 2015, el Gobierno de Colombia, a través del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS) y el Programa de Investigación en Cambio Climático, Agricultura y Seguridad Alimentaria dieron a conocer los avances que el país ha realizado en torno a la mitigación y adaptación al cambio climático y se comprometieron a reducir en un 20% las emisiones de GEIs proyectadas a 2030. Así mismo, se presentaron algunas estrategias de adaptación en las que incluyen la implementación de Acciones de Mitigación Nacionalmente Aprobadas (NAMAS), las cuales buscan generar una transformación en el modelo de desarrollo actual, sin perjudicar el crecimiento económico [10].

Figura 3. Inventario de emisiones de Gases de Efecto Invernadero en Colombia



Fuente: Adaptada de IDEAM, PNUD Tercera Comunicación Nacional de Cambio Climático-Inventario Nacional de Gases de Efecto Invernadero (GEI) Colombia. (2015).

Uno de los posibles efectos del cambio climático en Colombia es la pérdida de la capacidad de los sistemas hídricos para conservar y mantener su régimen hidrológico. Los posibles incrementos de temperatura en el territorio colombiano hacia el año 2080-2100 se consideran alrededor de 2,4 °C a 3,0 °C, lo que

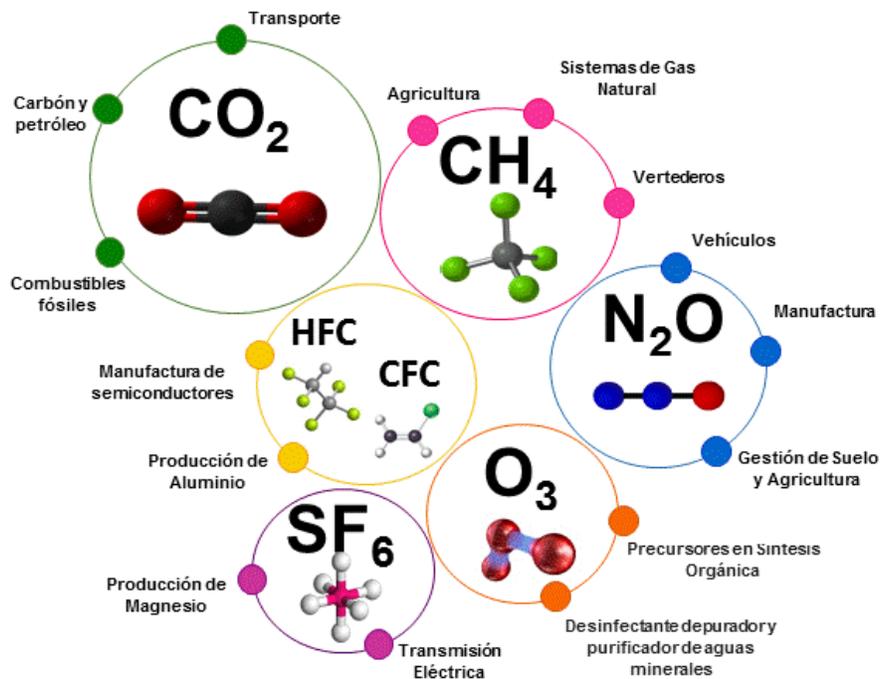
ocasionaría una disminución de la precipitación desde 2 % hasta 20 % para las diferentes regiones del país, con excepción de la Amazonía y el Llano, donde se puedan presentar incrementos hasta del 10 %. Se estima que aproximadamente el 50 % del territorio nacional se pueda ver afectado con niveles de vulnerabilidad altos, como principal resultado de las grandes afectaciones en las magnitudes en la norma de escurrimiento, coeficiente de variación y de asimetría y/o por el cambio total en el funcionamiento del régimen hidrológico. En el caso de los agrosistemas especialmente en la zona andina, se presentaría una disminución del área y la diversidad biológica consecuencia del calentamiento progresivo. Adicionalmente como consecuencia del incremento de los procesos socioeconómicos como la industria y la ganadería en la zona de páramo, se comenzaría a utilizar mayor extensión de este territorio que puede hacer que estas zonas desaparezcan. Y las consecuencias de este proceso serían devastador para el país, dado que los páramos tienen como función principal regular el ciclo hidrológico en Colombia [11].

2.3. GASES DE EFECTO INVERNADERO

Los GEIs son gases que contribuyen al calentamiento atmosférico al absorber radiación infrarroja emitida por la tierra calentada solarmente, los cuales transfieren su energía extra a los gases atmosféricos circundantes. Se encuentran en la atmósfera como resultados de diferentes procesos, y se clasifican en naturales (descomposición de la materia orgánica) o de tipo antropogénico producido por la actividad humana (quema de combustibles fósiles y agricultura). Dentro de esta clasificación se encuentran el dióxido de carbono (CO_2), óxido nitroso (N_2O), vapor de agua ($\text{H}_2\text{O}_{\text{vap}}$), metano (CH_4) y ozono (O_3). Otros gases de este tipo son productos secundarios de procesos industriales o manufacturados para propósitos humanos como por ejemplo los agentes de limpieza o refrigerantes, y se incluyen los clorofluorocarbonos (CFC), perfluoroclorados (PFC), hexafluoruro de azufre (SF_6) y hidrofluorocarbonos (HCFC) (ver Figura 4) [12].

Particularmente dentro de los GEIs considerados de larga vida se encuentran el CO_2 , CH_4 y N_2O , y esto se debe a que son químicamente estables y pueden persistir en la atmósfera durante extensas escalas de tiempo. Todos los GEIs excepto el CO_2 , se eliminan en gran parte a través de reacciones químicas o fotoquímicas dentro de la atmósfera, sin embargo en el caso del CO_2 se presentan ciclos continuos entre varios depósitos de almacenamiento temporales como la fauna, suelos, agua y sedimentos de los océanos [13].

Figura 4. Gases de Efecto Invernadero



9

El CO_2 es un gas traza importante en la atmósfera de la tierra, y es considerado como un potente gas de efecto invernadero cuya funcional principal es la regulación de la temperatura de la superficie de la tierra a través de su forzamiento radiativo y el efecto invernadero [14]. Este compuesto puede estar presente de manera natural en aguas subterráneas, ríos, lagos, glaciares y en yacimientos de petróleo y gas natural. Sin embargo debido a la quema de combustibles de carbono a partir de la

Revolución Industrial su incremento en la atmosfera, ha llevado a un calentamiento global.

Dentro de su estructura química esta molécula se compone de un átomo de carbono unido a dos átomos de oxígeno (O_2), presentando una geometría covalente lineal y con carácter apolar, a pesar de que cada uno de sus enlaces C-O son polares. Su propiedad apolar se presenta porque el O_2 es más electronegativo que el carbono y sus dipolos eléctricos son iguales pero con diferente sentido, anulándose entre sí. Generalmente presenta puntos de fusión y ebullición bajos, debido a que las únicas fuerzas intermoleculares que se presentan entre si son fuerzas de dispersión o de London, formando dipolos instantáneos. Es una molécula altamente estable y su reducción a CO necesita aportes energéticos alrededor de 300 kJ/mol y temperaturas elevadas [15].

2.4. PROCESOS DE CAPTURA DE CO_2

El progreso económico de los países desarrollados y en vías de desarrollo están íntimamente relacionados al crecimiento de la demanda energética, por lo tanto hasta que no se generen nuevas tecnologías eficientes en términos económicos y ambientales se continuará incrementando el uso de combustibles energéticos de tipo fósil. Por consiguiente es necesario controlar las emisiones de gases como el CO_2 , generadas por sus procesos de combustión, y una de las iniciativas para reducirlas es la implementación de tecnologías de captura, secuestro y almacenamiento.

Dentro de los procesos de captura de CO_2 , se presentan tres enfoques (Pre-combustión, Post-combustión (o Secuestro de CO_2) y Oxidación). Cada uno de ellos depende del tipo de combustible que se utilice, la presión del gas y la concentración de CO_2 , en el caso del proceso de precombustión se realiza una descarbonización del combustible, produciendo H_2 y capturando el CO_2 , usándose el primero como combustible en turbinas de gas. En el proceso de la oxidación

parcial y total, la combustión es realizada en presencia de O_2 puro o una mezcla enriquecida en O_2 en lugar de aire. Con esto se consigue que los humos de escape sean casi en su totalidad CO_2 y la separación del nitrógeno y el O_2 se realiza mediante un separador. Y en el proceso de post-combustión se separa el CO_2 que se encuentra en los gases de salida al quemar con aire un combustible fósil mediante técnicas de separación de gases, tales como membranas, absorción química, adsorción física, ciclos de calcinación carbonatación, etc [16]. Los métodos de captura como absorción y separación por membranas presentan algunos inconvenientes como los altos consumos energéticos, corrosión en los equipos, alta viscosidad, regeneración del solvente y costos elevados. Sin embargo en la actualidad la mayoría de los procesos de combustión cuentan con una infraestructura energética basada en combustión con aire, por lo que la opción de captura en el proceso de post-combustión presenta gran relevancia para disminuir los focos emisores de CO_2 .

La adsorción de gases es considerado un método prometedor para la captura de CO_2 en procesos de post-combustión, en el cuál la molécula de CO_2 es capturada, fijada y acumulada en la superficie de otra sustancia, generalmente sólida. Es así que en las últimas décadas se han investigado diferentes materiales adsorbentes tales como carbones activados, arcillas, zeolitas, etc. Kim y col [17] evaluaron cuatro tipos de materiales microporosos basados en la incorporación de aminos monoméricas y poliméricas con y sin impedimento estérico, las cuales fueron adheridas a los poros de una zeolita de sílice MCM-48, con el objetivo de evaluar la capacidad de captura de CO_2 . En este trabajo se evidenció que la concentración de grupos aminos unidos a la superficie y la estructura de los poros resultantes posterior a su unión, representan un impacto significativo en las propiedades de adsorción de CO_2 , y uno de los principales inconvenientes es la dificultad de regeneración, baja productividad y costos elevados.

A pesar de que los materiales del tipo zeolitas o carbones activos son capaces de adsorber físicamente una importante cantidad de CO_2 a temperatura ambiente, presentan una disminución en su capacidad y selectividad al incrementar la temperatura y al estar en presencia de agua y otros gases como N_2 y CH_4 . Por lo tanto surge la necesidad de enfocar las investigaciones a la exploración de otros materiales, es así que Shamik Chowdhury y col [18] evaluaron una serie de nanocompuestos de TiO_2 mesoporoso/óxido de grafeno (GO), con diferentes relaciones de masa de GO y TiO_2 para captura de CO_2 . En la síntesis se usó una mezcla coloidal y se analizaron las isotermas de adsorción de CO_2 ajustándolas a un modelo denominado Avrami. Al evaluar la capacidad de absorción de CO_2 se obtuvieron resultados de 1.88 mmol/g a temperatura ambiente. Este material TiO_2/GO presentó mayor eficiencia en comparación con otros adsorbentes comúnmente utilizados y se evidenció un bajo calor de adsorción y selectividad de CO_2/N_2 , por lo que podría ser usado para captura de CO_2 en gases de combustión secos.

Otra alternativa para la captura de CO_2 ha sido el desarrollo de un material basado en una amina inmovilizada sobre soportes sólidos (algunos de sílice (Si)), este sistema podría evitar problemas de altos costos de regeneración, corrosión de equipos y pérdidas de aminas por evaporación. Una de las aminas más utilizadas es la PEI (polietilendiamina) debido a la alta concentración por peso. Este tipo de adsorbentes no requieren que las corrientes de gases de combustión sean secadas, ya que el agua aumenta su eficiencia de adsorción proporcionando un camino para la formación de bicarbonatos. Algunos estudios han evaluado sílices de tipo SBA-15 impregnada con tetraetilpentamina (TEPA) y dietilamina (DEA), obteniendo un aumento de aproximadamente un 20% de la eficiencia de adsorción. Por lo tanto este tipo de adsorbentes presentan resultados viables para la captura de CO_2 en corrientes de gas a baja presión, es decir corrientes de post-combustión, con capacidades de adsorción entre 0,089 g de CO_2/g de adsorbente a 0,22 g de CO_2/g de adsorbente [19].

Fujiao Song y colaboradores [20] realizaron la impregnación de tres tipos de aminas (EDA, PEI y TEPA) con NTTs y estudiaron las propiedades de adsorción de CO₂ a partir de corrientes de gas natural. El sistema que presentó mayor captura fue TEPA con una capacidad de adsorción 168 g de CO₂/g de adsorbente, evaluándose temperaturas de adsorción a 30 °C, 50 °C y 70 °C y se observó que la capacidad de captura incrementa a medida que se aumentaba la temperatura. Posteriormente se evaluó la regeneración del adsorbente, el cual presentó alta eficiencia, con una caída de la capacidad de adsorción del 5 % después de 10 ciclos.

2.5. NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TITANIO

El TiO₂ es uno de los compuestos más estudiados en la ciencia de materiales, debido a su alta estabilidad química y su aplicación está enfocada generalmente en el área de la fotocatalisis. El interés por la obtención de nanoestructuras con mayor área superficial como es el caso de los NTTs, presenta un potencial de aplicación en diferentes campos, entre ellos la captura de CO₂, debido a su arquitectura, alta relación superficie-volumen, alta actividad superficial.

Algunas técnicas para la síntesis de los NTTs con morfología nanotubular, han permitido incrementar áreas específicas hasta 500 m²/g. Dentro de esas técnicas se incluyen procesos de sol-gel, oxidación anódica, electrodeposición, deposición sonoquímica, tratamiento hidrotérmico y tratamientos químicos de partículas finas. Uno de los métodos químicos que presenta una vía sencilla para la producción homogénea para la fabricación de NTTs, es el método planteado por Kasuga. Este método permite obtener nanotubos de alta pureza, morfología controlada y capacidad de producción a gran escala, a través de un tratamiento hidrotérmico de nanopolvo o nanopartículas de TiO₂ en una solución de NaOH en forma anatasa con alta área superficial [21].

Además de la obtención de estructuras cristalinas de la anatasa, se han reportado algunas otras estructuras como se presentan en la Tabla 1, generalmente se realiza tratamientos con NaOH y posteriormente un lavado con agua. El mecanismo de formación se presenta como un enrollado de estructuras laminares de titanato de hidrógeno y ocurre durante las etapas de intercambio iónico y de lavado que eliminan los iones Na.

Tabla 1. Diferentes estructuras de nanotubos preparadas con diferentes precursores

	Anatasa	Hidrotérmico	HCl+Agua
	Rutilo	Químico	HCl+Agua
	Anatasa	Químico	Agua
TiO ₂ Anatasa	Anatasa	Hidrotérmico	HNO ₃ +Agua
	Anatasa	Químico	HCl+Agua
	Anatasa	Hidrotérmico	HNO ₃ +Agua
	Anatasa/Rutilo	Hidrotérmico	HCl
	Anatasa	Químico	HCl+Agua
TiO ₂ Anatasa/ H ₂ Ti ₃ O ₇ .0,5H ₂ O	Anatasa	Químico	HNO ₃ +Agua
A ₂ TiO ₅ .H ₂ O	Polvos TiO ₂	Químico	HCl+Agua
	Anatasa	Químico	HCl+Agua
A ₂ Ti ₃ O ₇	Anatasa	Hidrotérmico	HCl+Agua
	Anatasa	Hidrotérmico	HCl+Agua
	Anatasa	Hidrotérmico	Agua
	Anatasa/Rutilo	Hidrotérmico	Agua
	Cristales	Hidrotérmico	Agua

Fuente: Adaptado Capula, I. Síntesis, Caracterización y Evaluación de La Actividad Catalítica de Nanopartículas Pt-Ir Sobre Nanotubos de Titania, 2007.

3. SECCIÓN EXPERIMENTAL

3.1. PREPARACIÓN DE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TITANIO Y CARACTERIZACIÓN

3.1.1. Preparación de NTTs. La preparación de los NTTs se realizó por medio de un proceso hidrotérmico en un reactor autoclave a temperaturas de 110 °C y 150 °C bajo presión autógena modificando el tiempo de reacción (12 h, 24 h, 48 h y 72 h), utilizando como precursor nanopolvo de TiO₂ (Sigma Aldrich 99,9 % Anatasa) y una solución de 10 M de NaOH. Los precursores fueron mezclados previamente a través de agitación magnética por un periodo de 72 horas, y una vez realizado la reacción hidrotérmica, el precipitado se neutralizó con una solución de HCl 1:1 y se lavó con agua desionizada a 85 °C hasta alcanzar valores de pH entre 1 y 7. El Secado se realizó a 110 °C durante 12 h y en base a los resultados obtenidos los NTTs seleccionados se evaluaron a diferentes temperaturas de calcinación en aire (200 °C, 400 °C y 600 °C).

3.1.2. Caracterización de NTTs

3.1.2.1. Caracterización de propiedades texturales. Las características texturales de los NTTs preparados (Área superficial, distribución del tamaño del poro y el volumen de poro), se determinaron mediante el análisis de las isothermas de adsorción-desorción de N₂. Los análisis se realizaron en un equipo 3FLEX Surface Characterization Analyzer Micrometrics, y para la determinación de la superficie específica BET y la distribución de tamaño de poros aplicando el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) fueron determinados mediante el software incorporado en el equipo. Los NTTs fueron desgasificados previamente en vacío a 110 °C durante 12 horas y las isothermas de adsorción-desorción se obtuvieron a base de un método volumétrico.

3.1.2.2. Caracterización mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Los experimentos XPS se llevaron a cabo empleando la plataforma de caracterización de superficies XPS/ ISS/UPS (A. Centeno) construida por SPECS®. La plataforma está provista de un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos-X Al K α monocromatizada (FOCUS 500). La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y en 60 eV para espectros de alta resolución. La compensación de la carga superficial se controló utilizando un *Flood Gun* (FG 15/40-PS FG 500) operado a 20 μ A y 0.7 eV.

Las muestras se colocaron en una cinta conductora de carbono sobre los portamuestras metálicos. La escala de energía de enlace se ajustó asumiendo que el componente C-H/C-C del carbono de contaminación es igual a 284,8 eV. Los valores de los Factores de Sensibilidad Relativa (RSF) empleados fueron: C 1s (1,0), O 1s (2,77), Na 1s (6,59) y Ti 2p (7,57), suministrados por SPECS para el analizador PHOIBOS en la geometría del ángulo mágico. Los espectros XPS se analizaron usando el software CasaXPS. Todas las señales fueron tratadas usando el método de Background Shirley.

3.1.2.3. Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Para obtener la morfología de la estructura nanotubular, se utilizó un equipo de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) Quanta TM 650 FEG. Para analizar la composición elemental de cada una de las muestras en áreas específicas se utilizó el espectrómetro de Energía Dispersa (EDS) incorporado en el equipo

3.1.2.4. Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Para obtener imágenes de alta resolución de los nanotubos e identificar la distribución del diámetro de poro se utilizó un equipo de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) Tecnai F20 Super Twin TMP. La resolución de la fuente de emisión de campos fue de 0,1 nm en 200Kv y la magnificación máxima fue de 1.0

MX con una cámara GATAN US 1000 XP-P. Las imágenes fueron tomadas en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de la Universidad de Antioquia. Las muestras fueron depositadas en rejillas Square Mesh (300) Standard A Thickness, para las micrografías de alta resolución se utilizaron rejillas con huecos y las imágenes fueron analizadas por medio del software GATAN (*Gatan Microscopy Suite*).

3.1.2.5. Caracterización mediante Difracción de Rayos X (DRX). Para caracterizar las fases cristalinas presentes en la estructura de los NTTs, se empleó un espectrómetro de difracción de rayos X marca BRUKER D8 Advance con geometría Da Vinci, bajo las siguientes condiciones:

- Voltaje (kV)=40
- Rendija de Divergencia (mm)=0,6
- Rendijas Soller Primario y secundario de 2,5
- Radiación $\text{CuK}\alpha 1$
- Corriente (Ma)=40

Las muestras fueron molturadas y homogenizadas en un mortero Aga, las cuales fueron montadas en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) con centro de silicio “low background” mediante la técnica de Zerobackground. A los portamuestras se les adicionó una capa delgada de parafina para sostener los especímenes seleccionados. Se realizó un registro de datos en el rango de $3,5^\circ$ (2θ) y tiempo de paso 9,6 s, el paso es de $0,02035^\circ$ (2θ) por un tiempo de duración de 30 minutos.

El refinamiento de los perfiles de difracción y la identificación de la fase presente en el precursor se realizó utilizando el programa Diffrac Suite EVA V4.2 y los tamaños promedios de partículas de cada una de las muestras. Estos tamaños fueron determinados a partir de la ecuación de Scherrer, la cual establece que existe una

estrecha relación entre el ensanchamiento del pico de difracción, con el tamaño del cristal [22].

3.2. FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TITANIO CON AMINAS Y CARACTERIZACIÓN

En un balón aforado de dos bocas de 100 mL se adicionó 0,5 g de NTTs, y se llevó a un proceso de deshidratación en un sistema a vacío durante un periodo de 24 horas para eliminar la humedad presente. Posteriormente se adicionó a cada montaje las aminas (3-Aminopropil) trimetoxisilano (AMPS) y [N¹-(3 trimetoxisilil) propil] dietilentriamina (DT (NNN)) en dimetilsulfóxido (DMSO), la solución se calentó a 110 °C durante 12 horas en atmosfera controlada de nitrógeno. El sólido obtenido fue resuspendido en DMSO, y posteriormente lavado con acetona y metanol para eliminar el remanente. Para confirmar la funcionalización se realizó la caracterización por las siguientes técnicas:

3.2.1. Espectroscopía Infrarroja con Reflectancia Total Atenuada (FTIR/ATR).

Para obtener información sobre los grupos funcionales y los enlaces presentes en los NTTs funcionalizados, se utilizó un equipo NICLET FT-IR de Thermo Scientific. Las muestras fueron analizadas bajo las siguientes condiciones: 32 scans, resolución 2.0, región de 4000 cm⁻¹ - 550 cm⁻¹ y % de transmitancia. Los espectros obtenidos fueron graficados con el software OriginPro versión 8.5.

3.2.2. Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).

Para realizar el análisis elemental y confirmar la presencia de los elementos presentes en las aminas funcionalizadas sobre el soporte, se utilizó un equipo de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) Quanta TM 650 FEG. Las muestras se colocaron sobre stubs metálicos con cinta adhesiva de carbón, bajo las siguientes

características: Voltaje de 25 kV, y un detector EDAX APOLO X con resolución de 126,1 eV (en Mn K α) para realizar el análisis EDS. Los datos obtenidos fueron tratados con el software EDX Genesis para obtener la información semi-cuantitativa de los elementos químicos.

3.2.3. Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC). Para realizar la caracterización de los soportes funcionalizados en términos de composición se realizó un análisis de TGA, utilizando un equipo NETZSCH STA 449 F5 Jupiter. Evaluando cada una de las muestras en un rango de 35 °C/10.0 (K/min)/500 °C con atmosfera de nitrógeno y utilizando un crisol de Pt-Rh 10kmin 35-500K.

3.3. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE CO₂ AL 99 %

Se analizó la capacidad de adsorción del precursor, los NTTs seleccionados y los NTTs funcionalizados con aminas, a través de las isothermas de adsorción de CO₂ a bajas presiones y temperatura de 273,16 K. Para ello se utilizó un equipo 3FLEX (Surface Characterization Analyzer Micrometrics) y un gas de CO₂ industrial de cryogas al 99 %. Las muestras fueron desgasificados previamente en vacío a 110 °C durante 12 horas.

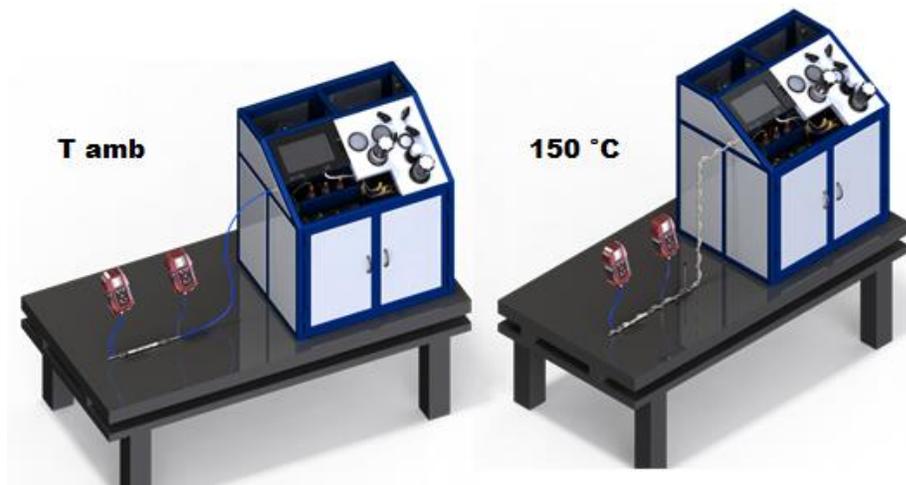
3.4. EVALUACIÓN CAPACIDAD DE CAPTURA DE CO₂

3.4.1. Evaluación de captura de CO₂ utilizando una mezcla sintética (Simulación gases de combustión) Para la simulación de los gases de combustión de turbinas y calderas de GN en los procesos de post-combustión, se prepararon diferentes mezclas de CO₂ en matriz nitrógeno con concentraciones de 4 %mol, 6 %mol y 8 %mol a través de una dilución dinámica utilizando un equipo

dilutor Trace Generator Device 2000 (TGD 2000). Las muestras se evaluaron bajo las siguientes condiciones: Presión atmosférica y temperatura ambiente y de 150 °C en el nanopolvo, los nanotubos con mayor capacidad de fisorción de CO₂ a pH 1 y 7 y nanotubos funcionalizados con las dos aminas seleccionadas (AMPS y DT (NNN)).

Para determinar la cantidad de captura de CO₂, se realizó mediciones de la concentración antes de que el gas entrará al filtro y posterior a su salida con un equipo AMPRO 2000 de MRU Instruments, el cual cuenta con un detector infrarrojo de CO₂. Se tomaron mediciones de concentración de CO₂ en la salida del filtro cada minuto durante un periodo de media hora y a cada uno de los sistemas evaluados se realizaron tres repeticiones.

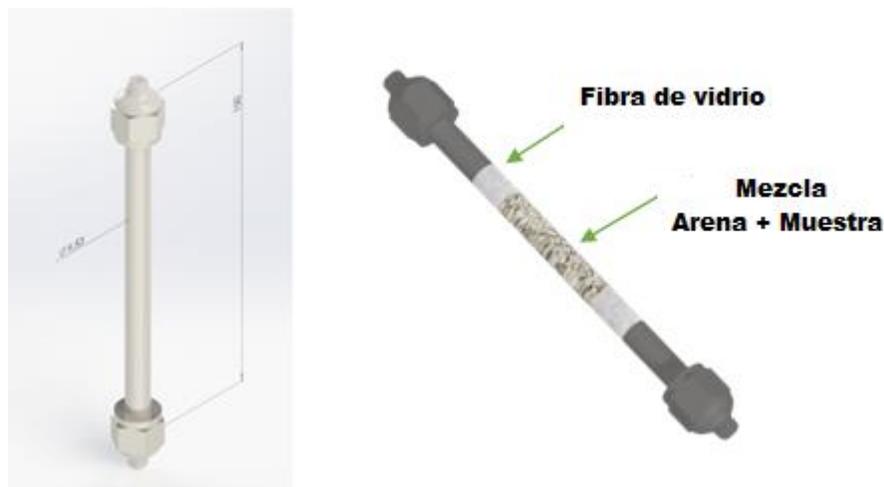
Figura 5. Diseño CAD (Computer-Aided Design) 3D software SOLIDWORKS® 2015 de montajes para evaluar capacidad de captura de CO₂



En la Figura 5 se muestra los montajes realizados para la evaluación de la capacidad de captura, en la parte derecha se presenta el montaje a temperatura ambiente y en la parte izquierda la modificación para temperatura de 150 °C.

Para el filtro se desarrolló un prototipo utilizando un tubing de 3/8 con una longitud de 15 cm, a cada uno de los extremos se colocó 0,5g de fibra de vidrio para evitar la salida del material de muestra al pasar el gas y las muestras evaluadas fueron mezcladas con arena de cuarzo para evitar la difusión y facilitar el transporte de gas dentro del filtro (ver Figura 6). Para obtener la capacidad de adsorción de cada una de las muestras evaluadas, se tomó como control (CA) el prototipo de filtro con arena de cuarzo y fibra de vidrio.

Figura 6. Diseño CAD (Computer-Aided Design) 3D software SOLIDWORKS® 2015 de prototipo de filtro para evaluar captura y capacidad de adsorción de CO₂



3.4.2. Evaluación de captura de CO₂ en proceso de combustión a nivel industrial. Para evaluar la capacidad de captura de CO₂ a nivel industrial se realizaron pruebas utilizando una marmita autogeneradora de vapor (Caldera), desarrollada por la Corporación CDT de Gas. Se determinó la capacidad de captura del precursor, los nanotubos sin funcionalizar y los nanotubos funcionalizados con aminas, a una temperatura de 208,3 °C emitida por los gases de combustión del equipo (ver Figura 7).

Figura 7. Marmita Autogeneradora de Vapor



3.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE ÁREA SUPERFICIAL

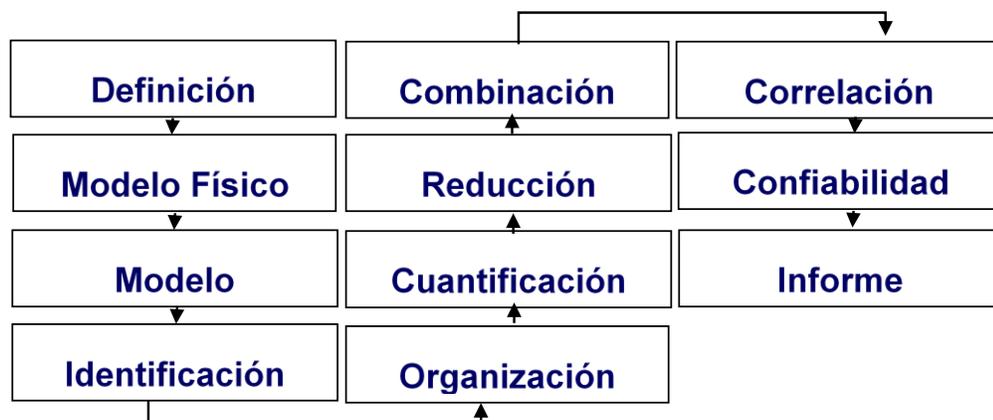
Debido a que una incorrecta interpretación de los resultados en los procesos de medición, puede generar grandes repercusiones a nivel económico y social. A nivel mundial se ha centrado gran atención en la metrología a partir de la estimación de la incertidumbre, cuyo objetivo principal es establecer los resultados con una adecuada interpretación. La caracterización de adsorción de nitrógeno es el método más utilizado para evaluar las propiedades texturales de los adsorbentes.

Dentro de estas propiedades el área de superficie específica representa la superficie por unidad de masa de un sólido, lo que tiene un efecto importante en las interacciones fisicoquímicas entre el adsorbente y el adsorbato. Una determinación adecuada del área superficial depende de la medición adecuada de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 , y de su correcta interpretación física. Un buen uso

de las mediciones requiere la estimación del nivel de duda o incertidumbre que posee y el proceso de estimación de la incertidumbre permite obtener información sobre las fuentes que tienen una mayor contribución a la incertidumbre del resultado de una medición.

En esta etapa se evaluó la dispersión de los resultados obtenidos en la medición del área superficial de las muestras NTT-150-7-72 y 4-NTT-110-1-72, a través de un análisis estadístico, estimando la incertidumbre del modelo matemático de la isoterma utilizada. En este proceso se tuvo en cuenta los diferentes factores que pueden afectar el resultado obtenido, tales como la resolución de los instrumentos de presión, la repetibilidad, entre otros. Esta estimación se llevó a cabo utilizando la Guía para la Expresión de la incertidumbre (GUM) [23], [24], la cual es una metodología utilizada ampliamente en la industria, cuyos pasos se describen en la Figura 8 y se comparó con los resultados obtenidos por el método numérico basado en la Simulación Montecarlo [25]. Para la simulación en Montecarlo se utilizó una herramienta computacional con un lenguaje de programación PYTHON bajo la interfaz WinPython, la cual ha sido desarrollada bajo la licencia de código abierto [26] utilizando bibliotecas como (math, numpy, scipy, entre otras).

Figura 8. Pasos para estimación de incertidumbre según metodología GUM



4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

A continuación se presentan los resultados obtenidos: Las nomenclaturas asignadas a cada material corresponden a las condiciones de preparación (NTT): nanotubos de óxido de titanio sin calcinar y (2-NTT-X-Y,4-NTT-X-Y y 6-NTT-X-Y): calcinado a 200 °C, 400 °C y 600 °C, con X= 110 °C y 150 °C, corresponde a la temperatura de reacción y con Y = 1 y 7, corresponde al pH de lavado. Las muestras que tengan Z corresponden a las variaciones en el tiempo de reacción con un valor de 12 h, 24h, 48h y 72 h.

4.1. CARACTERIZACIÓN DE NTTs

A continuación se presenta la caracterización morfológica y estructural de los NTTs preparados, modificando diferentes condiciones de reacción.

4.1.1. Caracterización de propiedades texturales. Dado que el área superficial es un parámetro importante en la aplicación de adsorbentes porosos en la captura y almacenamiento de gases, se evaluó la modificación de las propiedades texturales de los NTTs mediante un análisis de fisisorción de N₂. Para la identificación de esta versatilidad estructural se obtuvieron los siguientes resultados, modificando las condiciones de reacción en la preparación de los NTTs:

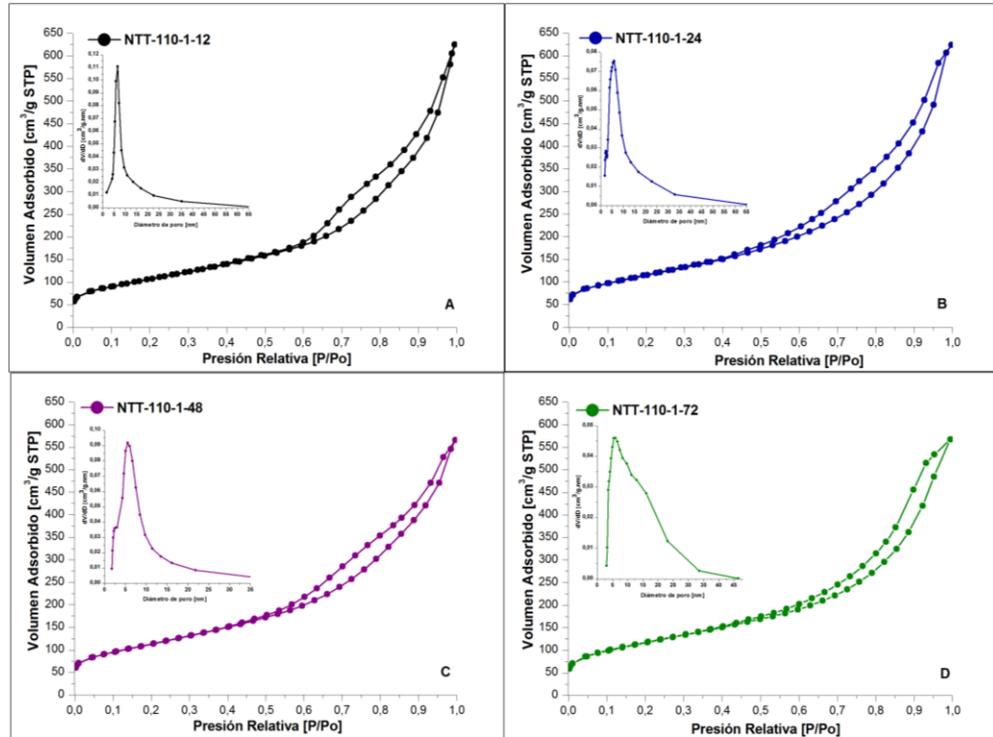
En la Tabla 2 se presenta las propiedades texturales de los NTTs preparados mediante el proceso hidrotérmico a una temperatura de reacción de 110 °C y a un pH ácido, estimados a partir de la isoterma de adsorción de N₂ a 77 K. A estas condiciones se observó que el incremento de la temperatura favorece la formación de materiales con áreas superficiales más altas, como en el caso de la muestra NTT-110-1-72 con un área superficial de 420,39 m²/g.

Tabla 2. Propiedades texturales de NTTs con condiciones de reacción: Temperatura 110 °C y pH=1, modificando los tiempos de reacción.

Muestra	Área superficial [m²/g]	Volumen de poro [cm³/g]	Tamaño de poro [nm]
NTT-110-1-12	384.21	0,93	9,33
NTT-110-1-24	415,18	0,95	8,46
NTT-110-1-48	418,53	0,83	7,38
NTT-110-1-72	420,39	0,86	8,60

En el caso del volumen y el tamaño de poro a estas condiciones, no se observó mayor modificación en los resultados, sin embargo la distribución del tamaño de poro se encuentra en el rango de 7,38 nm a 9,33 nm correspondientes a compuestos mesoporosos. La isoterma de adsorción y desorción de cada uno de estos materiales se presenta en la Figura 9, y de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [27] sus isotermas son de tipo IV, características de sólidos mesoporosos corroborando la información obtenida en el tamaño de poro. En este tipo de isotermas se produce adsorción en multicapas y se presentan diferentes ciclos de histéresis, para las muestras NTT-110-1-12, NTT-110-1-24 y NTT-110-1-48 se observó un tipo de histéresis H3, característico de poros flexibles con morfología de tipo rendija. Pero para el caso de la isoterma de NTT-110-1-72 se observó un ciclo de histéresis de tipo H1, que son característicos de estructura de forma tubular abiertos por los extremos.

Figura 9. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de volumen de poro de NTTs a condiciones de reacción de 110 °C y pH ácido: (A) NTTs 12 h, (B) NTTs 24 h, (C) NTTs 48 h (D) NTTs 72 h.



Con el fin de evaluar la variación de una de las condiciones de preparación de los nanotubos, en el caso particular del pH del medio de reacción, se realizaron los análisis de fisorción respectivos. En la Tabla 3 se presenta los NTTs a 110 °C, tiempos de reacción de 12 h, 24 h, 48 h y 72 h y a un pH neutro.

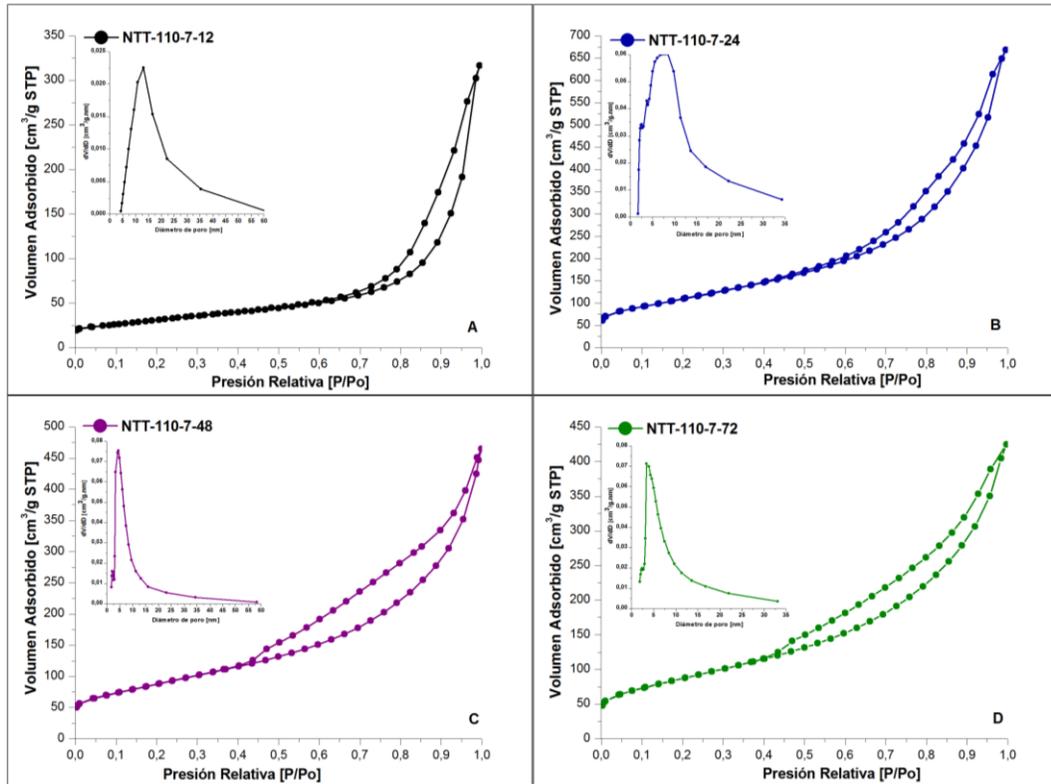
Tabla 3. Propiedades texturales de NTTs con condiciones de reacción: Temperatura 110 °C y pH=7, modificando los tiempos de reacción.

Muestra	Área superficial [m ² /g]	Volumen de poro [cm ³ /g]	Tamaño de poro [nm]
NTT-110-7-12	113,04	0,49	16,71
NTT-110-7-24	399,69	0,96	9,87
NTT-110-7-48	320,84	0,71	7,54
NTT-110-7-72	317,81	0,61	6,87

Las áreas superficiales de los NTTs al modificar el medio de reacción a un pH neutro, se ven altamente influenciadas. Las muestras NTT-110-7-24, NTT-110-7-48 y NTT-110-7-72 presentan una disminución en el área superficial y el tamaño de poro a medida que se incrementa el tiempo de reacción, caso contrario a la tendencia de los NTTs preparados a pH ácido. Sin embargo en el caso del NTT-110-7-12 se obtuvo un área superficial relativamente baja de 113,04 m²/g, y un tamaño de poro mayor con un valor de 16,71 nm.

En la Figura 10 se presentan las isotermas de adsorción y desorción de los NTTs a pH neutro, en donde se evidencian el mismo ciclo de histéresis y tipo de isotermas características de sólidos mesoporosos como los NTTs a pH ácido. No obstante al modificar el medio de reacción se observó una disminución del volumen adsorbido de las muestras analizadas, confirmando la disminución del área superficial. Dado que la formación de nanotubos también depende de la temperatura del proceso, se evaluó las propiedades texturales de los NTTs en un proceso hidrotérmico modificando la temperatura a 150 °C y los medios de reacción en pH ácido y neutro.

Figura 10. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de volumen de poro de NTTs a condiciones de reacción de 110 °C y pH neutro: (A) NTTs 12 h, (B) NTTs 24 h, (C) NTTs 48 h y (D) NTTs 72 h.



En la Tabla 4. Propiedades texturales de NTTs con condiciones de reacción: Temperatura 150 °C y pH=1, modificando los tiempos de reacción. se presentan los resultados obtenidos en medio de reacción ácida, en donde las muestras NTT-150-1-12 y NTT-150-1-48 presentaron un incremento del área superficial a medida que se aumenta el tiempo de reacción. Similar al comportamiento de las muestras NTT-150-1-24 y NTT-150-1-72, sin embargo a diferencia de los NTTs a 110 °C y pH ácido el área superficial disminuye a medida del tiempo.

Tabla 4. Propiedades texturales de NTTs con condiciones de reacción: Temperatura 150 °C y pH=1, modificando los tiempos de reacción.

Muestra	Área superficial [m ² /g]	Volumen de poro [cm ³ /g]	Tamaño de poro [nm]
NTT-150-1-12	391,39	0,87	8,27
NTT-150-1-24	270,87	0,54	6,62
NTT-150-1-48	393,61	0,41	4,83
NTT-150-1-72	368,00	0,97	9,90

Los tamaños de poros obtenidos se encuentran dentro del rango de compuestos mesoporosos y las isotermas de adsorción-desorción mostradas en la Figura 11, son características de este tipo de materiales. Para estas condiciones de reacción la muestra que presenta un ciclo de histéresis H4 característica de poros en forma de rendija muy estrechos es la NTT-150-1-48. Mientras que para los otros NTTs, su ciclo de histéresis corresponde a H3, característicos de poros flexibles con morfología de tipo rendija, dentro de los cuales no se presenta una adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación.

De igual manera se evaluó la modificación del medio de reacción y se analizaron las propiedades texturales a pH neutro. En la Tabla 5 se presentan los resultados, en los cuales se puede observar la misma tendencia que en el medio de reacción de pH ácido a una temperatura de 150 °C.

Figura 11. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de volumen de poro de NTTs a condiciones de reacción de 150 °C y pH ácido: (A) NTTs 12 h, (B) NTTs 24 h, (C) NTTs 48 h (D) NTTs 72 h.

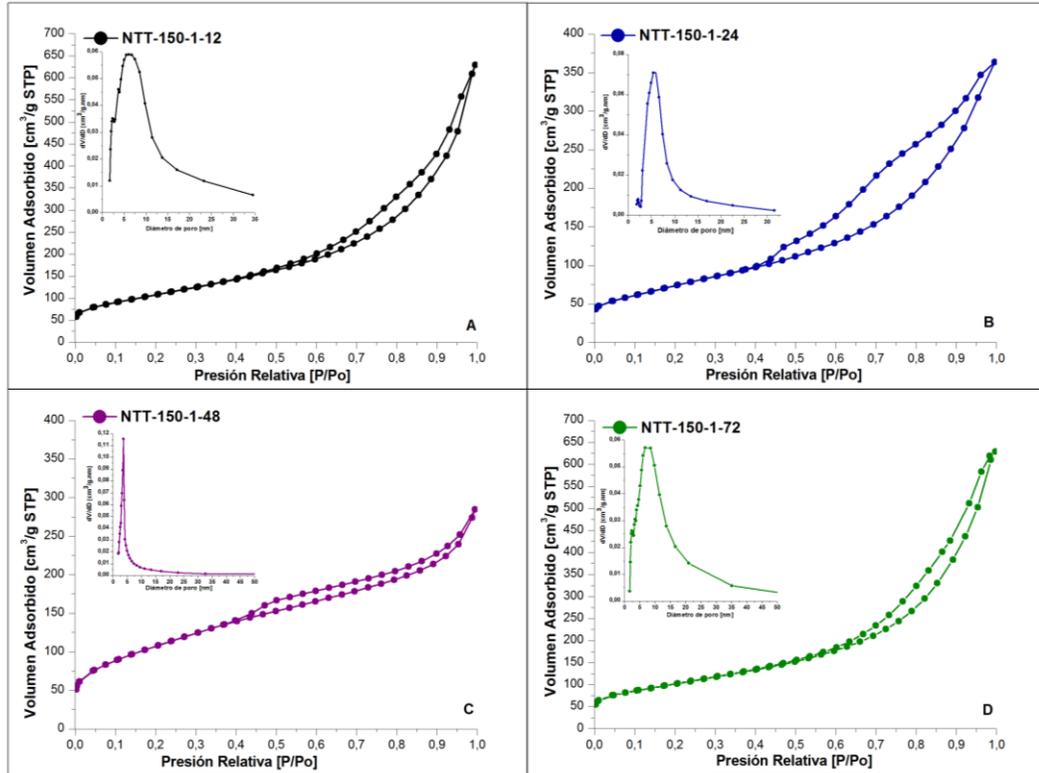


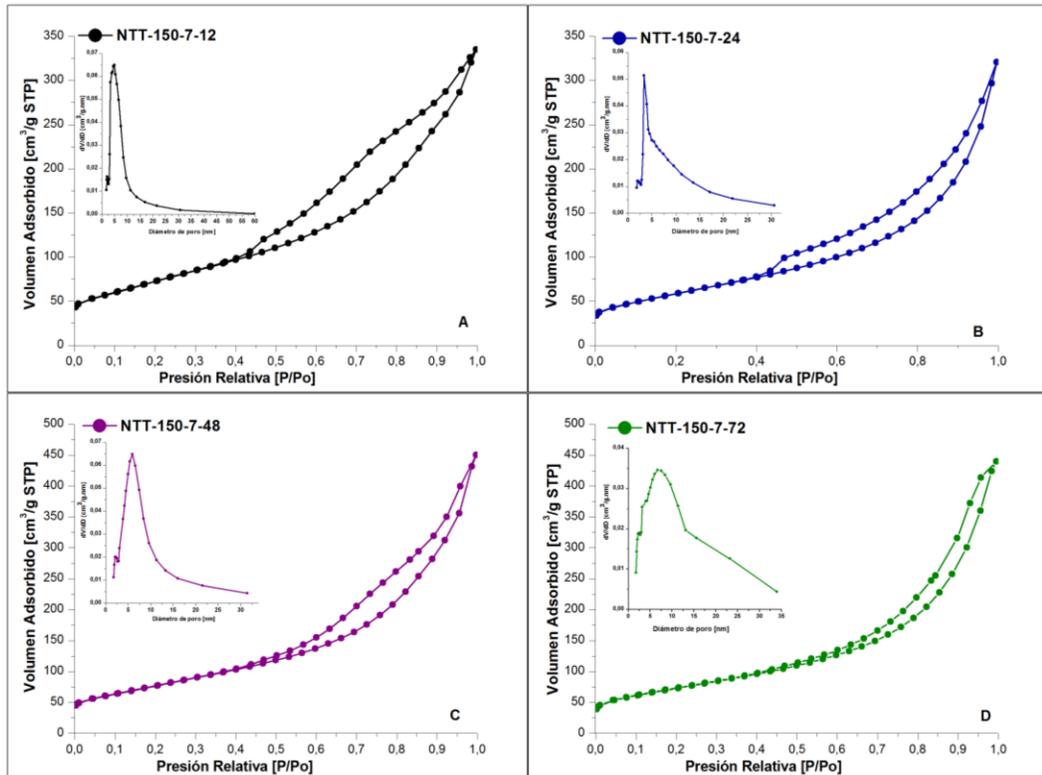
Tabla 5. Propiedades texturales de NTTs con condiciones de reacción: Temperatura 150 °C y pH=7, modificando los tiempos de reacción.

Muestra	Área superficial [m ² /g]	Volumen de poro [cm ³ /g]	Tamaño de poro [nm]
NTT-150-7-12	267,79	0,51	6,37
NTT-150-7-24	213,39	0,43	7,20
NTT-150-7-48	283,20	0,62	7,64
NTT-150-7-72	264,53	0,65	9,10

En el caso de la muestra NTT-150-7-72 se observa una disminución considerable del área superficial, pero un incremento del tamaño de poro con un valor de 11,80 nm. En la Figura 12 se presentan las isothermas de adsorción-desorción en las condiciones anteriormente mencionadas, observándose un tipo de isoterma IV, característica de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis H3. Sin embargo

en la muestra NTT-150-7-24 se presenta un ciclo de histéresis H4, característico de poros con forma de rendija muy estrechos como es el caso de la muestra NTT-150-1-48.

Figura 12. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de volumen de poro de NTTs a condiciones de reacción de 150 °C y pH neutro (A) NTTs 12 h, (B) NTTs 24 h, (C) NTTs 48 h y (D) NTTs 72 h.



Con base en los resultados obtenidos en esta primera etapa se evidenció que la temperatura y el medio de reacción (ácido y neutro), son variables de influencia en la preparación de NTTs. Además algunos reportes en la literatura [28], muestran que es necesario analizar la estabilidad térmica de las muestras, que implica un cambio en el arreglo estructural que pueda generar un colapso de las capas laminares en los nanotubos. Por lo tanto se seleccionaron los nanotubos que se prepararon en el proceso hidrotérmico durante 72 horas, debido a que la mayoría de las muestras evaluadas anteriormente presentaban mayor área superficial. En la

Tabla 6 se presentan las propiedades texturales de los NTTs a 110 °C a un pH ácido, variando las temperaturas de calcinación (200 °C, 400 °C y 600 °C).

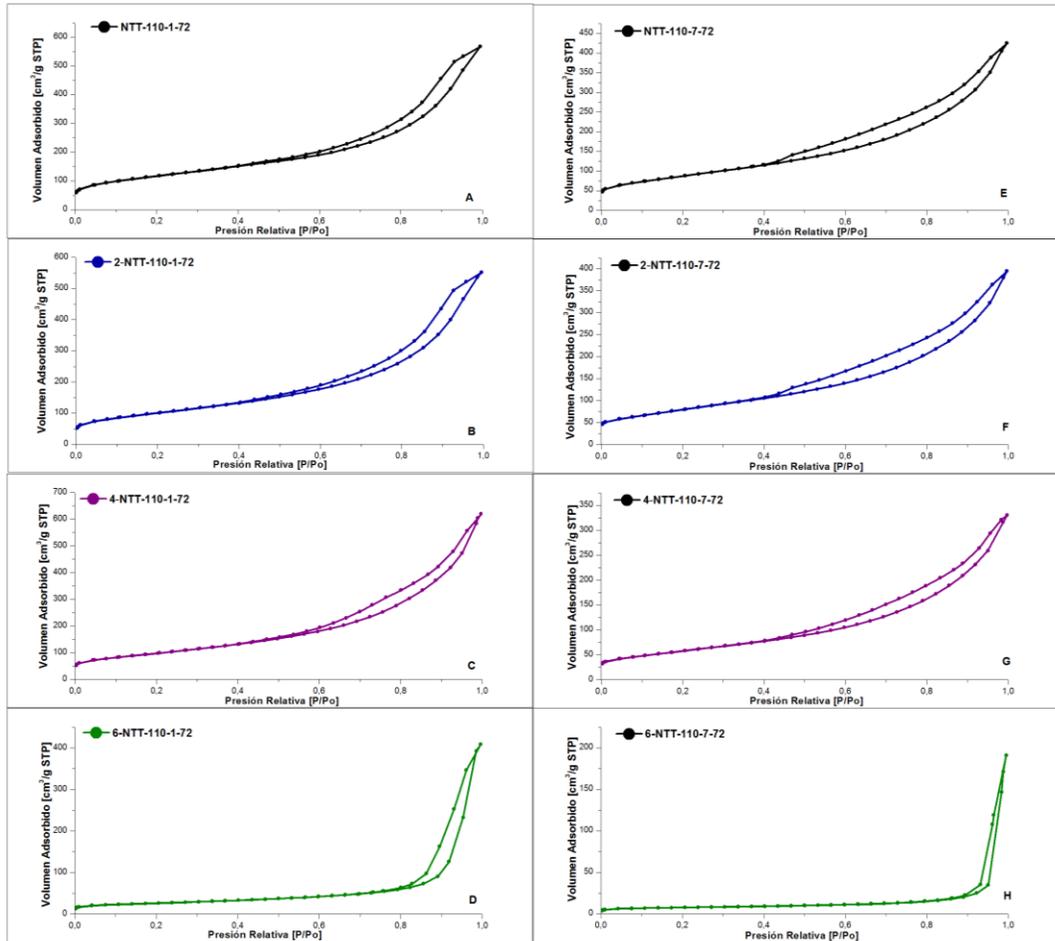
Para el caso de los NTTs preparados a una temperatura de reacción de 110 °C, durante 72 horas, se observó una modificación en el área superficial obtenida. A medida que se incrementa la temperatura de calcinación se presenta una disminución de las áreas superficiales tanto en el medio de reacción ácido como en el neutro. El tamaño y volumen de poro no presentan una variación significativa a excepción de las muestras calcinadas a 600 °C, en donde se observa una disminución del volumen de poro y un aumento de tamaño de poro.

Tabla 6. Propiedades texturales de NTTs, condiciones de reacción: T= 110 °C, durante 72 h, sin calcinar y calcinados (200 °C, 400° C y 600° C).

Propiedad textural	Muestra	Medio de reacción	
		pH=1	pH =7
Área superficial [m ² /g]	NTT-110-72	420,39	317,80
	2-NTT-110-72	362,97	292,74
	4-NTT-110-72	356,70	213,18
	6-NTT-110-72	89,78	25,27
Volumen de poro [cm ³ /g]	NTT-110-72	0,85	0,61
	2-NTT-110-72	0,82	0,57
	4-NTT-110-72	0,87	0,50
	6-NTT-110-72	0,54	0,18
Tamaño de poro [nm]	NTT-110-72	8,60	6,87
	2-NTT-110-72	8,32	6,83
	4-NTT-110-72	8,53	8,17
	6-NTT-110-72	20,87	31,93

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ son de tipo IV característica de sólidos mesoporosos, e independientemente de la temperatura de calcinación su forma es similar (ver Figura 13). Sin embargo en las muestras calcinadas a 600 °C se observa una fuerte disminución en el área superficial, que en el caso de la muestra 6-NTT-110-1-72 su valor es similar a la del precursor, mientras que en la muestra 6-NTT-110-7-72 es menor, tendiendo a ser un material microporoso.

Figura 13. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de NTTs a condiciones de reacción de 110 °C, pH 1 y 7 a diferentes temperaturas de calcinación.



Para el caso de los NTTs preparados a una temperatura de reacción en 150 °C, durante un periodo de 72 horas y en un medio de reacción ácida con pH=1, se presentó una disminución del área superficial a medida que se incrementa la temperatura de calcinación. Sin embargo a pH=7 se observa un incremento del área en las muestras calcinadas a 200 °C y 400 °C (ver Tabla 7). En las muestras calcinadas a 600 °C se presenta una alta disminución del área menor que la del NPT, precursor utilizado para la preparación de estas nanoestructuras. El tamaño y volumen de poro disminuyen a medida que aumenta la temperatura de calcinación,

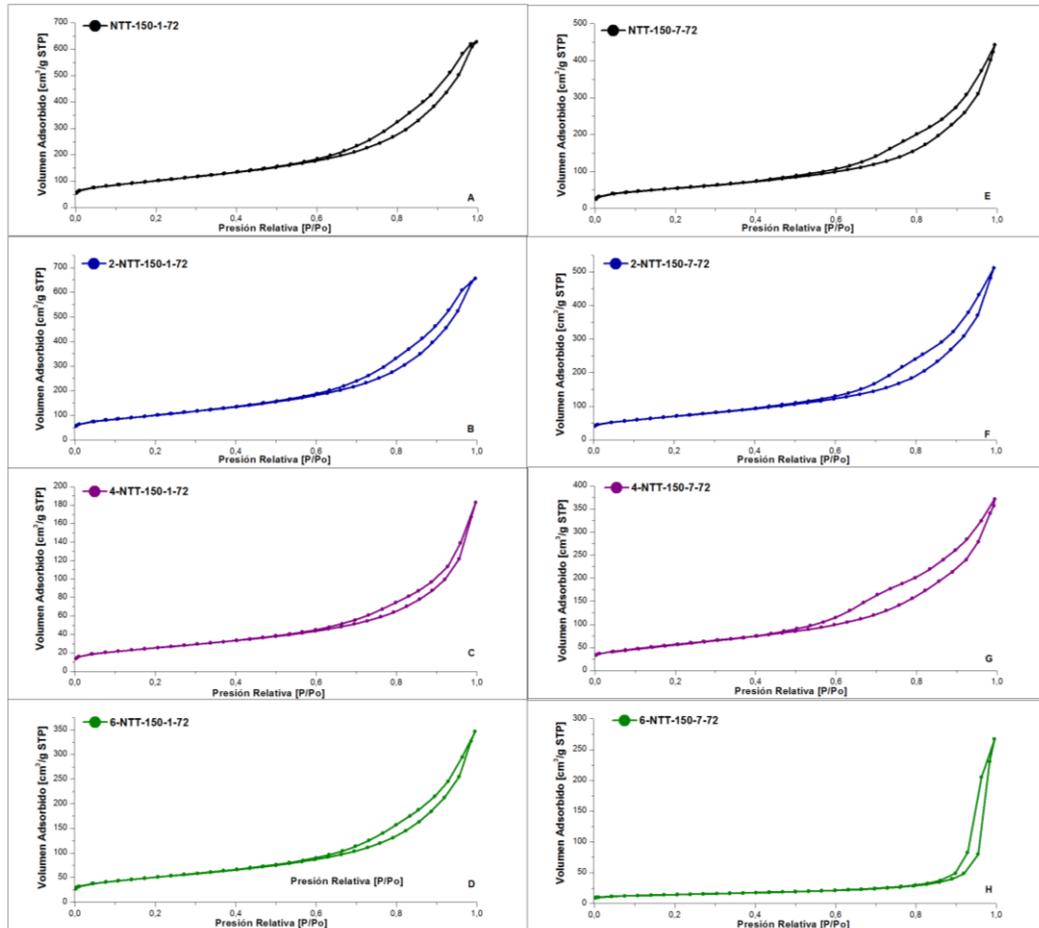
a excepción de la muestras calcinadas a 600 °C, donde se observó un incremento en su tamaño de poro en ambos medios de reacción (pH =1 y pH =7).

Tabla 7. Propiedades texturales de NTTs, condiciones de reacción: T= 150 °C, durante 72 h, sin calcinar y calcinados (200 °C, 400 °C y 600 °C).

Propiedad textural	Muestra	Medio de reacción	
		pH=1	pH =7
Área superficial [m ² /g]	NTT-150-72	368,00	264,53
	2-NTT-150-72	366,32	253,88
	4-NTT-150-72	91,61	206,63
	6-NTT-150-72	29,33	49,02
Volumen de poro [cm ³ /g]	NTT-150-72	0,97	0,65
	2-NTT-150-72	0,95	0,79
	4-NTT-150-72	0,21	0,58
	6-NTT-150-72	0,11	0,31
Tamaño de poro [nm]	NTT-150-72	9,90	9,10
	2-NTT-150-72	9,41	11,32
	4-NTT-150-72	9,24	9,44
	6-NTT-150-72	18,49	27,82

En la Figura 14 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a condiciones de reacción de: T= 150 °C durante 72 horas, en donde las isotermas mantienen su forma tipo IV características de sólidos mesoporosos, sin ser fuertemente afectadas por la temperatura de calcinación.

Figura 14. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de NTTs a condiciones de reacción de 150 °C, pH 1 y 7 a diferentes temperaturas de calcinación.



Por lo tanto cabe resaltar que la modificación en las temperaturas de reacción, afectan significativamente el área superficial de los nanotubos. Este fenómeno permite inferir que el precursor de NPT se ha consumido, permitiendo la formación de nanoestructuras y material amorfo (láminas de TiO₂) con altas áreas superficiales. A 110 °C y pH 1 se obtuvieron los nanotubos con mayor área superficial correspondiente a la muestra NTT-110-1-72 con un valor de 420,39 m²/g, el incremento en esta propiedad puede atribuirse a la ruptura de los enlaces Ti-O-Ti presentes en el nanopolvo para la formación de enlaces Ti-O-Na y Ti-OH.

4.1.2. Caracterización superficial mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). En la preparación de NTTs se involucra un tratamiento con NaOH seguido de un tratamiento de lavado con agua desionizada a 85 °C, para terminar su mecanismo de formación. Dado que el enrollamiento de las estructuras laminares de titanato de hidrógeno, ocurre durante las etapas de intercambio iónico y de lavado para eliminar los iones Na⁺, se estudió la influencia del sodio en los tipos de nanoestructuras obtenidas. Por lo tanto se realizó un análisis superficial empleando XPS a los NTTs preparados a 110 °C y 150 °C durante 72 horas sin calcinar y calcinados a 400 °C en los medios de reacción ácido y neutro.

Uno de los principales problemas para obtener información cuantitativa sobre el contenido de sodio en la superficie de los NTTs sin calcinar, está relacionado al solapamiento de las señales Na 1s - Ti LMM y la alta presencia de carbono de contaminación. Para ello se analizó un conjunto de muestras sin contenido apreciable de sodio para establecer una relación matemática entre las señales Ti 2p y Ti LMM. Estos resultados sugieren que el área corregida de la señal de Ti LMM (usando el RSF para la señal de Na 1s) es aproximadamente 0,32 veces el área corregida de Ti 2p (usando el RSF para la señal de Ti 2p). De este modo, la contribución de la señal Ti LMM a la señal interferida de Na 1s (denotada en este trabajo Na 1s *), se corrigió usando la siguiente ecuación:

$$Ac(\text{Na } 1s) = Ac(\text{Na } 1s *) - 0,32 \times Ac(\text{Ti } 2p) \quad (1)$$

Para evitar la interferencia del carbono de contaminación en la cuantificación del contenido de sodio, adicionalmente se estudió el contenido superficial de Na⁺ como el número de átomos de sodio por 100 átomos de titanio (representado como $\frac{\#Na}{100Ti}$), el cual se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\#Na}{100Ti} = \frac{\text{at. \% Na}}{\text{at. \% Ti}} \times 100 \quad (2)$$

En la Tabla 8, se presentan los resultados obtenidos de la composición química superficial de los NTTs sin calcinar a diferentes temperaturas de reacción (110 °C y 150 °C). Como se puede observar, los procedimientos de lavado con pH 7 generan que el alto contenido de sodio permanezca en la superficie de los NTTs sin calcinar (ver Figura 15 y Figura 16). Esto se evidencia por la obtención de un factor alto de $\frac{\#Na}{100Ti}$ y una alta concentración atómica de Na. Por otro lado, el contenido de sodio se elimina fuertemente utilizando el procedimiento de lavado hasta pH 1; esta alta remoción de sodio se evidencia por el bajo factor $\frac{\#Na}{100Ti}$, que indica que la señal de Na 1s * observada corresponde principalmente a la Ti LMM.

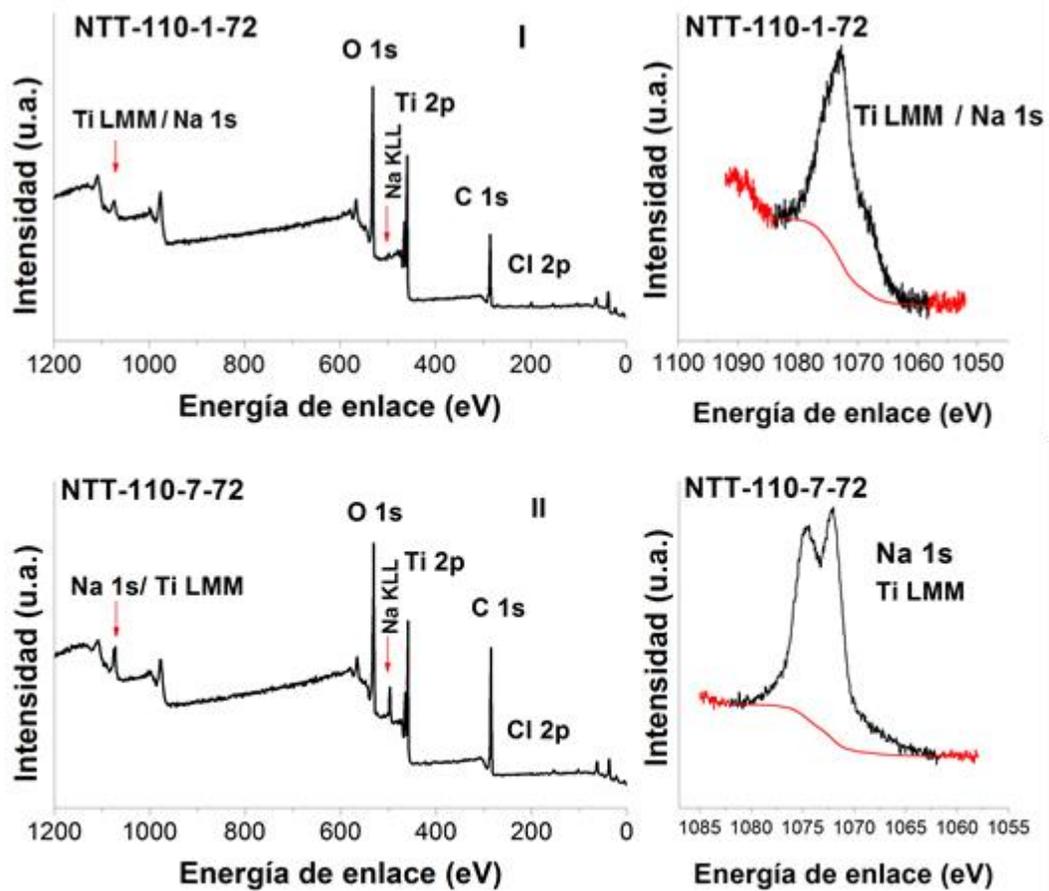
Tabla 8. Composición química (% atómico) superficial de los NTTs sin calcinar con diferentes condiciones de lavado.

Elemento	NTT-110-1-72	NTT-150-1-72	NTT-110-7-72	NTT-150-7-72
C	42,2	53,3	49,9	22,5
O	41,6	34,9	35,3	41,4
Ti	13,9	11,7	10,2	16,5
Cl	1,13	0,31	0,00	2,6
Na ^a	1,22	ND	4,53	17,1
$\frac{\#Na}{100Ti}$ ^b	8,8	ND	44,4	103,8

a El contenido de sodio fue obtenido haciendo uso de la ecuación 1.

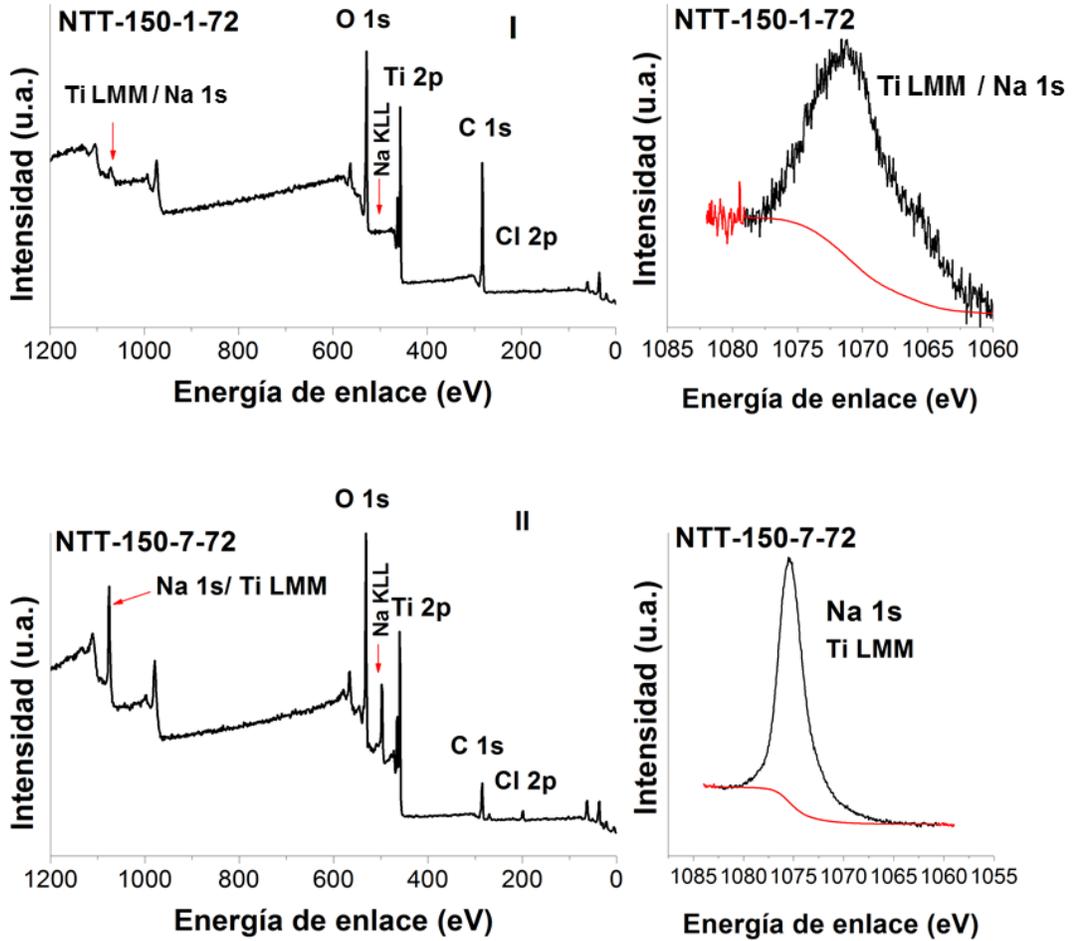
b Calculado usando la ecuación 2

Figura 15. Espectro XPS para NTTs sin calcinar con temperatura de reacción de 110 °C lavados a pH 1 (NTT-110-1-72) y pH 7 (NTT-110-7-72)



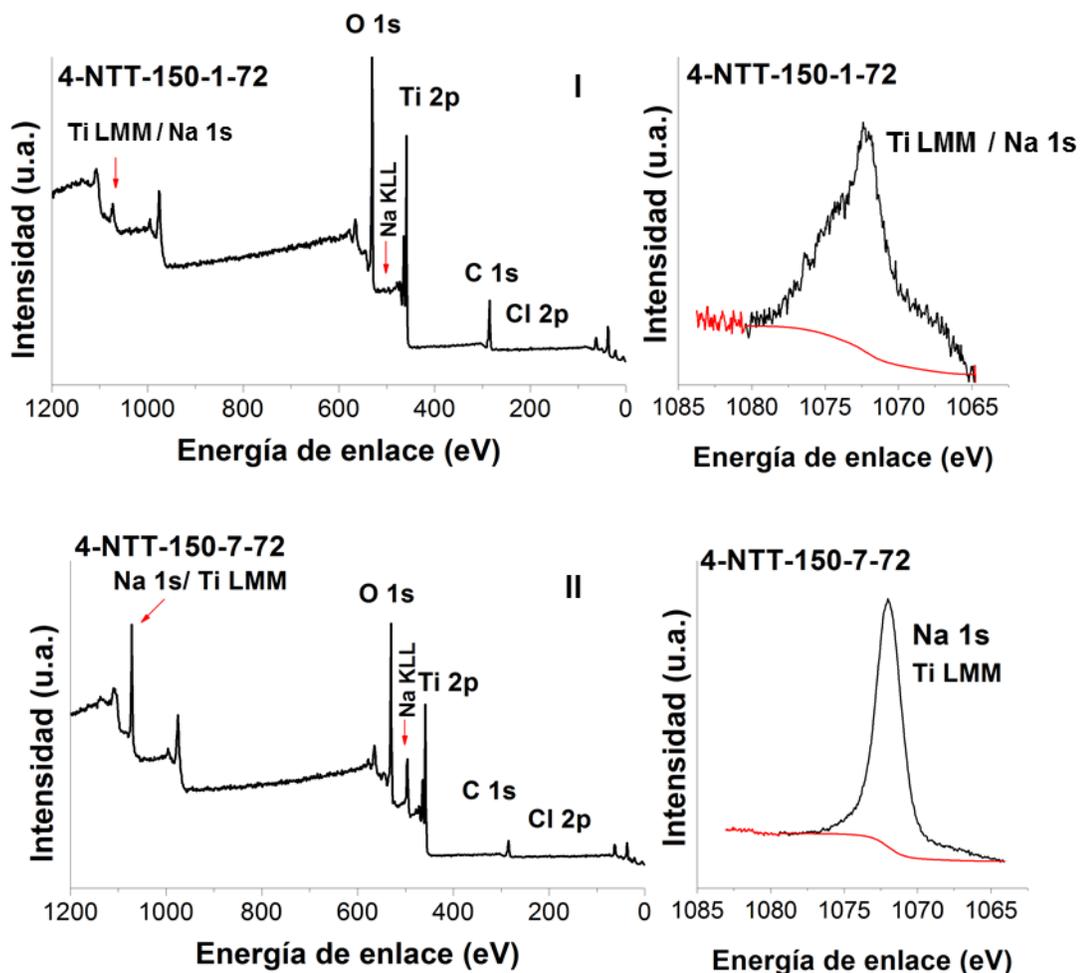
La presencia de oxígeno en el análisis superficial de los nanotubos es aportado principalmente por el carbono de contaminación, el TiO_2 y posibles especies oxidadas de sodio presentes en las muestras. Por otro lado la contribución correspondiente al carbono de contaminación en los NTTs fue alta y no se observó ninguna relación directa entre el carbono superficial total y el contenido de sodio en la superficie. El cloro puede estar presente en bajas concentraciones para las muestras lavadas hasta pH 1.

Figura 16. Espectro XPS para NTTs sin calcinar con temperatura de reacción de 150 °C lavados a pH 1 (NTT-150-1-72) y pH 7 (NTT-150-7-72).



La composición superficial de los nanotubos calcinados a 400 °C, se presenta en la Tabla 9 . En ellos se evidencia un comportamiento similar al de los NTTs sin calcinar, en donde los procedimientos de lavado con pH 7 conllevan un alto contenido de sodio **superficial presente permaneciendo en la superficie** de los nanotubos

calcinados, obteniéndose un factor alto de $\frac{\#Na}{100Ti}$ (ver Figura 17 y

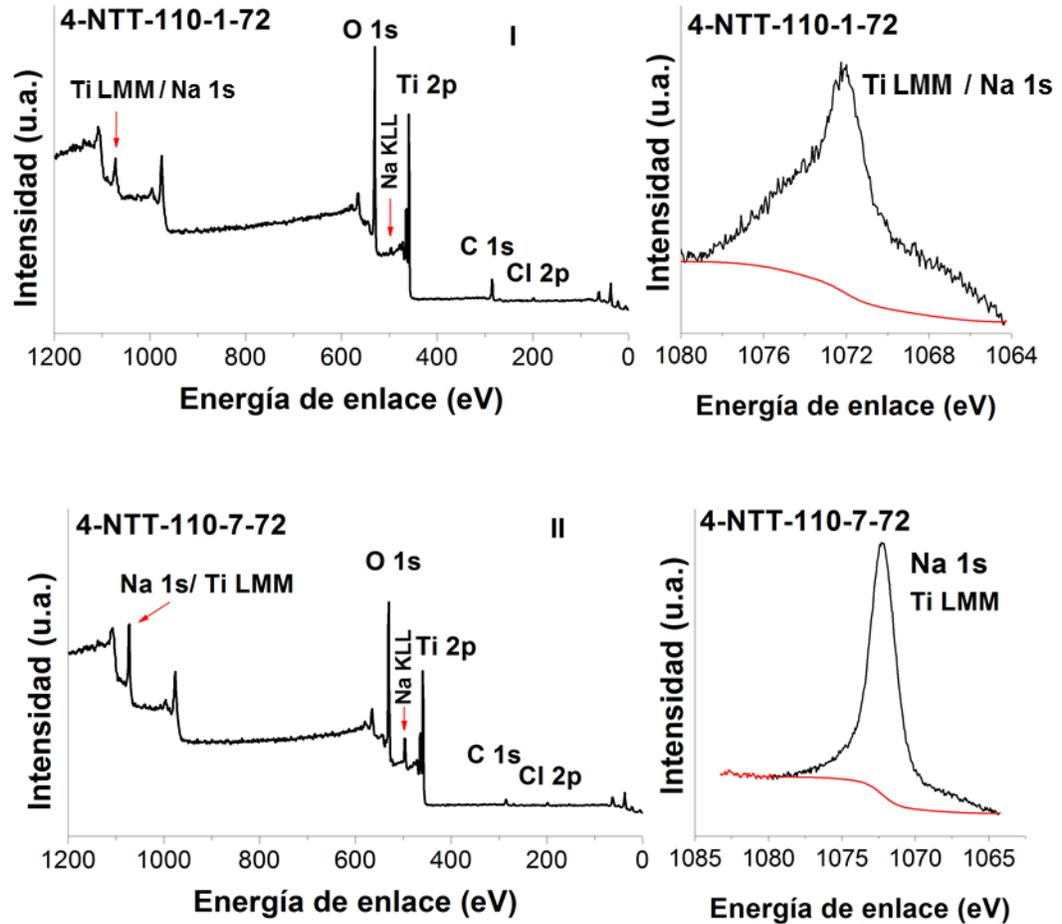


).

Tabla 9. Composición química superficial (% atómico) de los NTTs calcinados a 400 °C con diferentes condiciones de lavado.

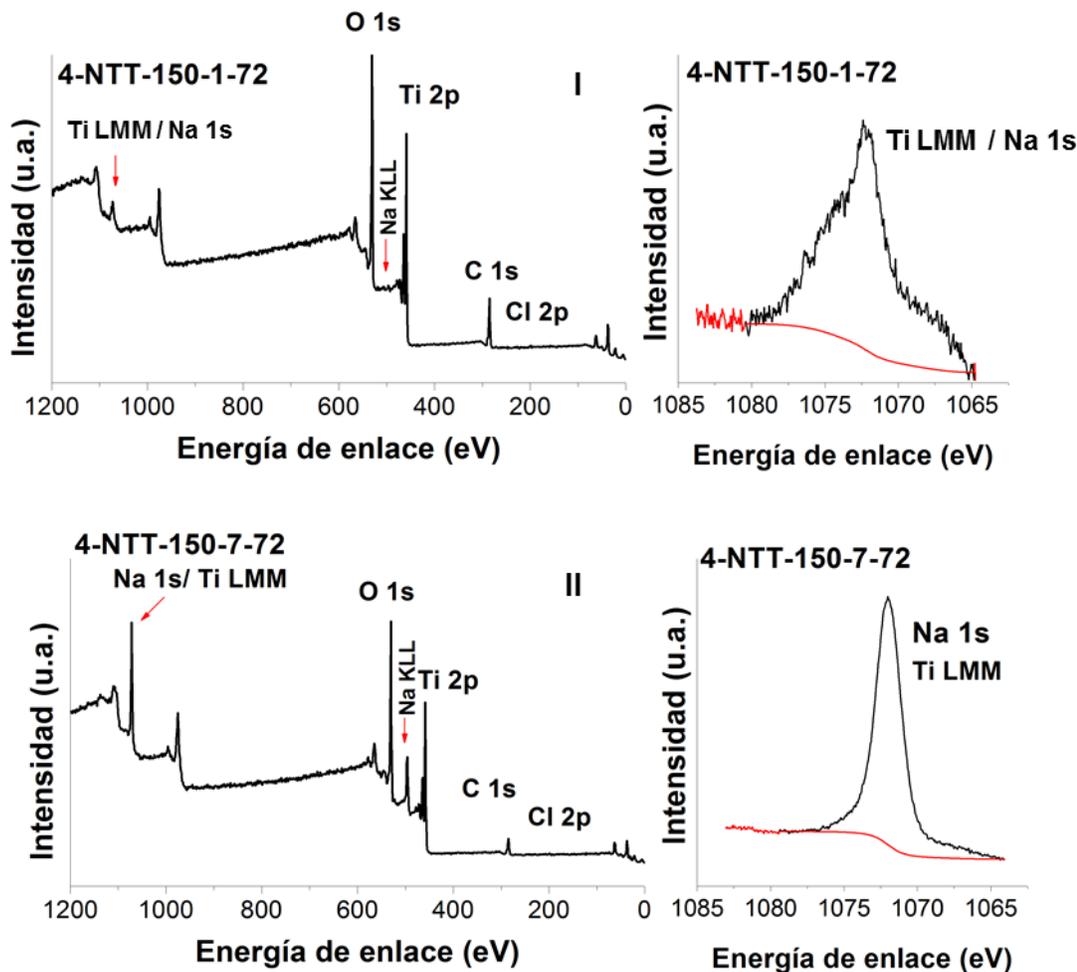
Elemento	4-NTT-110-1-72	4-NTT-150-1-72	4-NTT-110-7-72	4-NTT-150-7-72
C	19,2	30,9	6,9	14,9
O	54,3	49,6	52,8	46,9
Ti	21,2	18,6	20,2	17,4
Cl	1,2	0,4	1,2	0,4
Na ^a	4,1	0,6	18,8	20,4
$\frac{\#Na}{100Ti}$ ^b	19,2	3,3	93,0	117,4

Figura 17. Espectro XPS para NTTs calcinados a 400 °C lavados a pH 1 (NTT-110-1-72) y pH 7 (NTT-110-7-72).



Al igual que para las muestras sin calcinar, en el procedimiento de lavado a pH 1 con posterior calcinación, se logra remover gran parte del sodio en la superficie, lo cual se evidencia, por el bajo factor de $\frac{\#Na}{100Ti}$ indicando que la señal de Na 1s * corresponde en gran parte a la contribución de Ti LMM. Adicionalmente se observó un leve aumento en los factores de $\frac{\#Na}{100Ti}$ cuando se realiza el procedimiento de calcinación a 400 °C y una disminución en el contenido del carbono de contaminación.

Figura 18. Espectro XPS para NTTs calcinados A 400 °C lavados a pH 1 (NTT-150-1-72) y pH 7 (NTT-150-7-72).



La presencia de sodio en los nanotubos NTT-110-7-72 y NTT-150-7-72, fue confirmada a través del análisis superficial XPS, evidenciando que la presencia de iones sodio en la solución de las muestras preparadas, puede ser controlada a través del tratamiento ácido. A medida que el pH de la solución disminuye, la cantidad de iones de Na^+ residual disminuye como se observa en las muestras NTT-110-1-72 y NTT-150-1-72. Este proceso ocurre debido a las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de formación de NTTs, a través de la reacción de la solución alcalina de NaOH y el nanopolvo de TiO_2 para la formación de titanato de

sodio (ver Ecuación 3), y después del tratamiento de lavado se genera el intercambio de Na^+ a H^+ (ver Ecuación 4).



4.1.3. Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Se analizó la morfología de los NTTs sin calcinar y calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$, variando las temperaturas y medios de reacción durante un periodo de 72 horas, complementando la información obtenida en las isotermas de adsorción-desorción de las muestras evaluadas y el análisis superficial por XPS. En las Figura 19

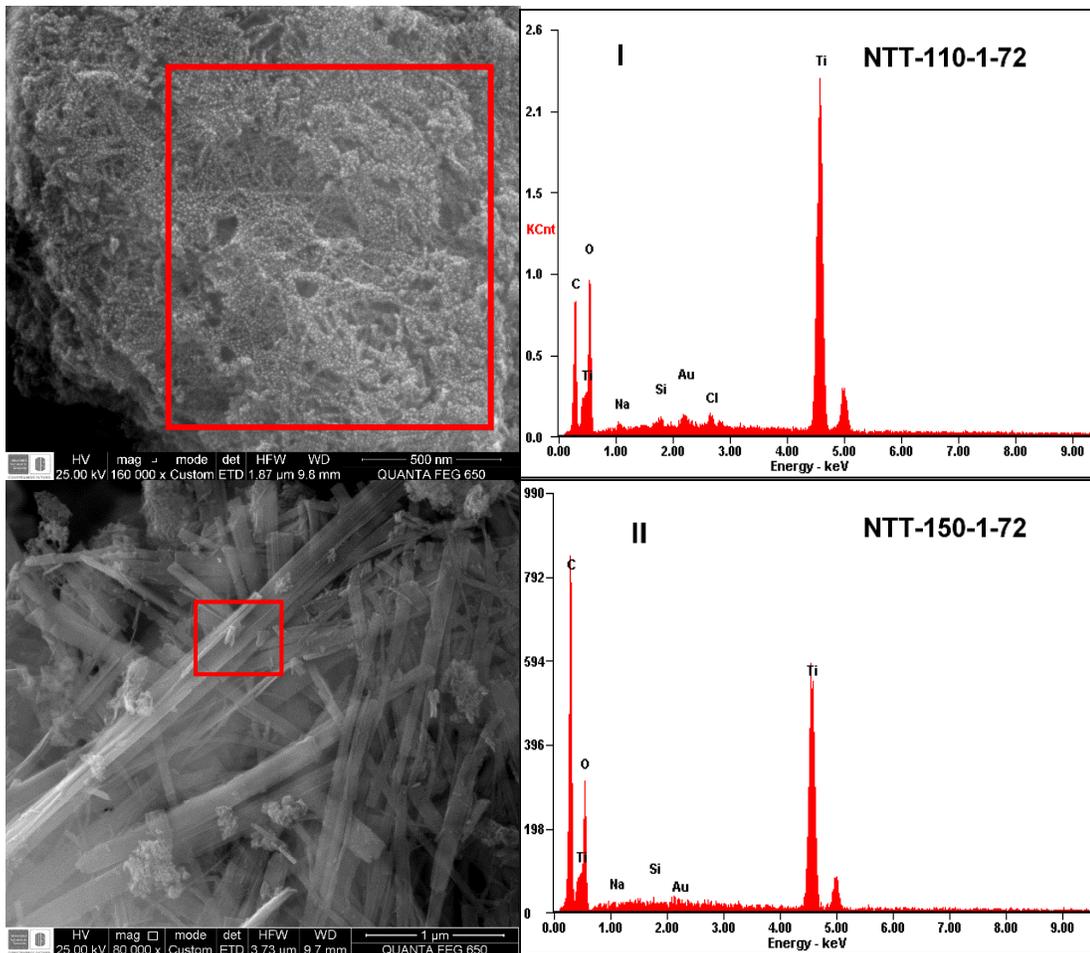
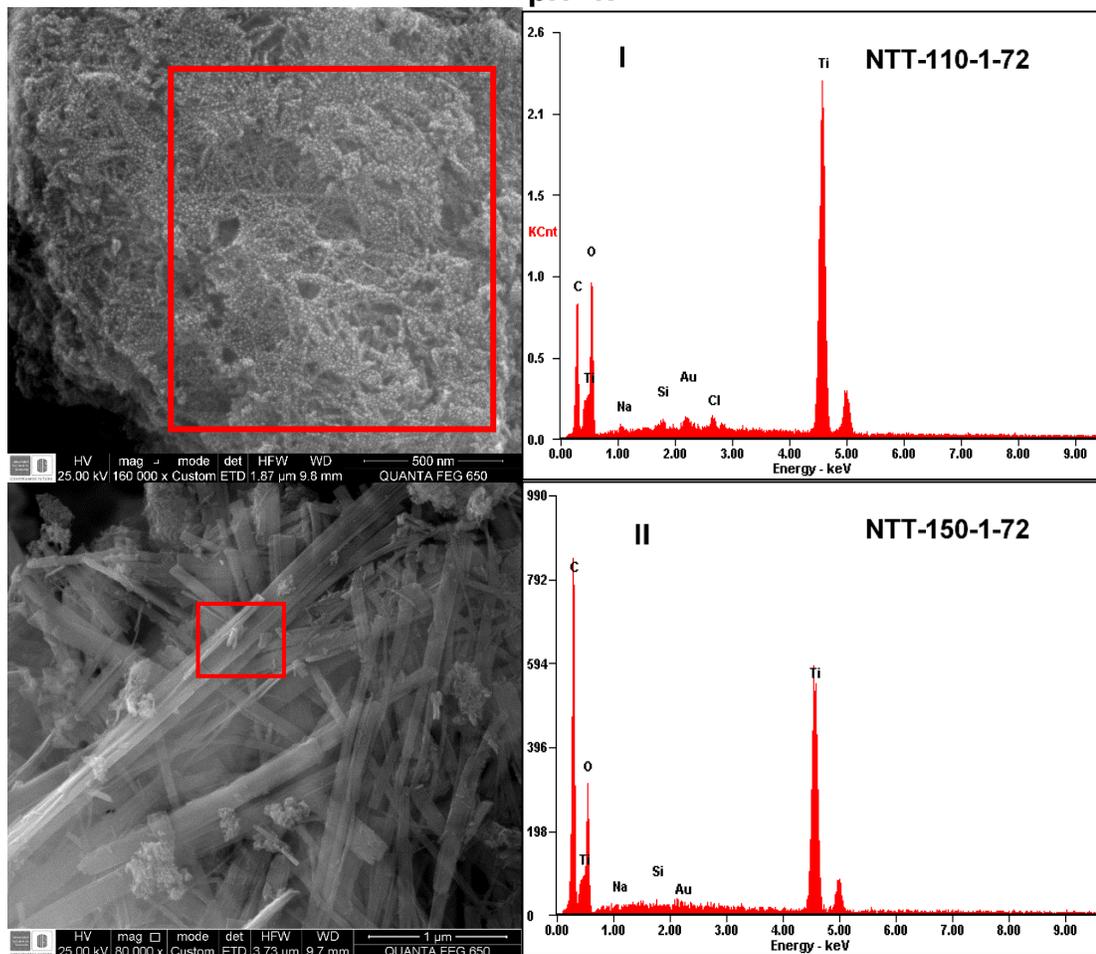


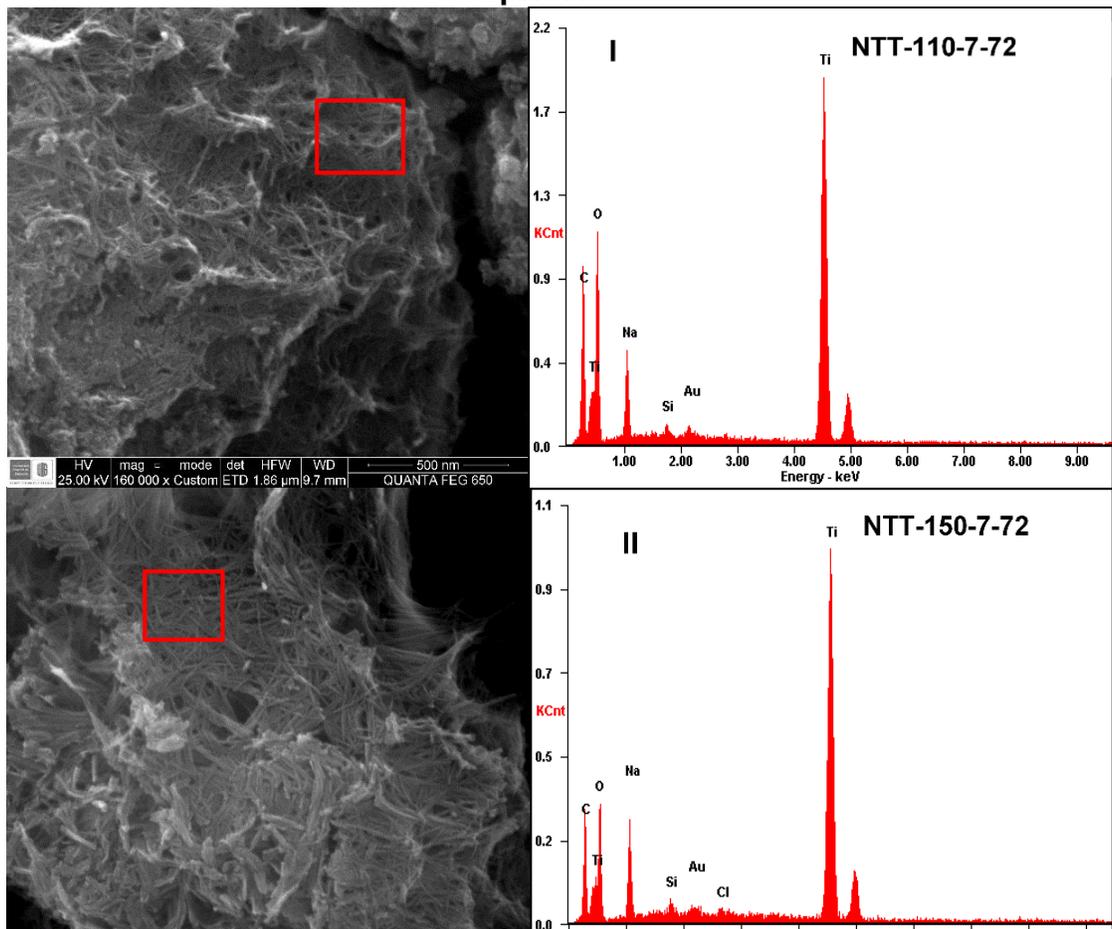
Figura 20 se presentan las micrografías SEM y el análisis químico puntual de los NTTs sin calcinar a las condiciones de síntesis evaluadas, en donde se evidenció la presencia y formación de nanoestructuras. El incremento de la temperatura de reacción favorece significativamente la cantidad y el tipo de nanoestructuras, permitiendo la formación de nanotubos más homogéneos como se observan en las muestras NTT-150-1-72 y NTT-150-7-72 (ver Figura 20).

Figura 19. Micrografías SEM y análisis puntual EDS de NTTs sin calcinar a pH=1.



En el caso de los NTTs sin calcinar a pH neutro, se observó que la concentración de sodio es altamente influenciado por el tratamiento de lavado realizado en cada una de las muestras como se identificó a través del análisis superficial XPS. En un medio de reacción neutro se favorece la obtención de nanotubos de titanato de sodio, incrementando la cantidad de material modificado.

Figura 20. Micrografías SEM y análisis puntual EDS de NTTs sin calcinar a pH=7.



En la Tabla 10 se presenta los porcentajes en peso del análisis microelemental de cada uno de los NTTs sin calcinar en diferentes condiciones de reacción, en donde se identifica que el tratamiento de lavado y el medio de reacción influyen en la cantidad de sodio presente en la muestra, disminuyendo considerablemente en los NTTs en medio de reacción ácida. Es importante resaltar que en cada una de las muestras evaluadas se observan altos porcentajes de oxígeno, permitiendo inferir que esto se debe a la presencia de grupos hidroxilos y oxígeno del TiO₂.

Tabla 10. Análisis EDS NTTs sin calcinar en medio de reacción ácida y neutra.

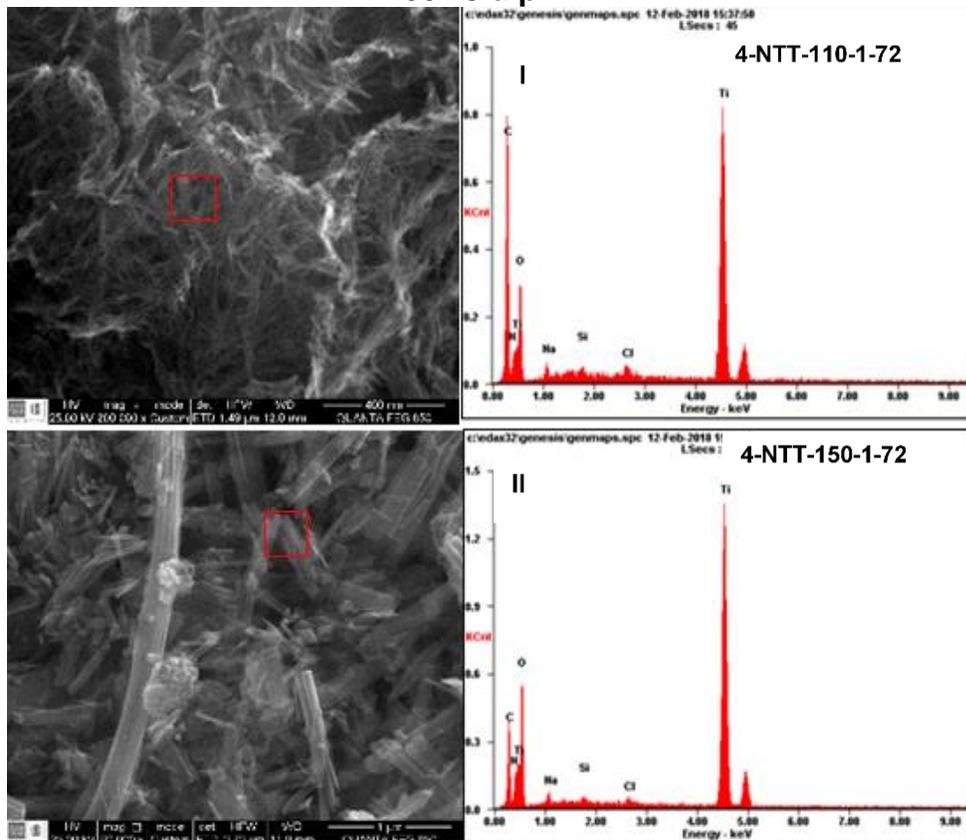
Muestra	Elemento / % Peso						
	C	O	Na	Si	Au	Cl	Ti
NTT-110-1-72	23,18	40,99	1,08	0,48	1,89	0,72	31,66
NTT-150-1-72	45,89	31,50	0,51	0,21	0,87	0,00	21,02
NTT-110-7-72	23,65	40,88	7,44	0,54	1,46	0,00	26,03
NTT-150-7-72	21,81	31,48	10,54	0,72	1,87	0,51	33,07

Para el caso de los NTTs calcinados a 400 °C a diferentes condiciones de reacción se observó una modificación en la estructura del material que se evidencia en la Figura 21 y es correspondiente a la muestra 4-NTT-150-1-72, se evidenció una fragmentación del material y una concentración de sodio muy baja de acuerdo al análisis químico puntual EDS (ver Tabla 11).

Tabla 11. Análisis EDS NTTs calcinados a 400 °C en medio de reacción ácida y neutra

Muestra	Elemento / % Peso						
	C	N	O	Na	Si	Cl	Ti
4-NTT-110-1-72	41,07	0,00	29,24	1,47	0,49	0,70	27,03
4-NTT-150-1-72	19,02	0,00	42,96	1,88	0,42	0,45	35,28
4-NTT-110-7-72	40,53	0,00	23,41	3,92	1,04	0,71	30,39
4-NTT-150-7-72	14,56	0,00	27,91	11,36	0,53	0,00	45,63

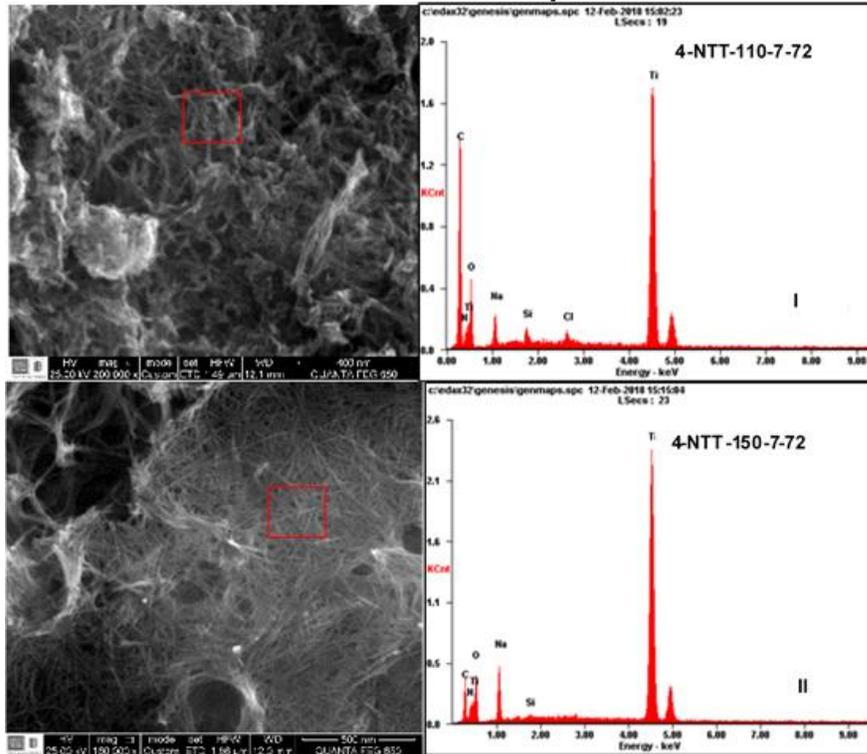
Figura 21. Micrografías SEM y análisis puntual EDS de NTTs calcinados a 400 °C a pH=1.



En la muestra 4-NTT-150-7-72, al realizar el proceso de calcinación, se presenta una mejor estructura nanotubular generando el cierre de las láminas de titanato obtenidas en el material sin calcinar; influenciado, quizás por el sodio presente en la superficie al realizar el tratamiento con un pH 7, lo cual se observa en la Figura

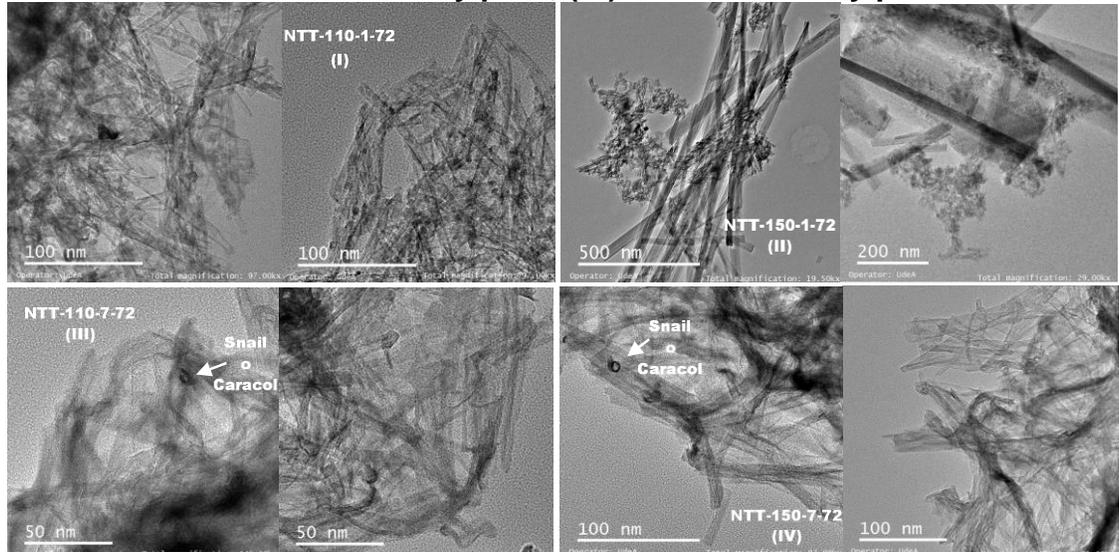
22.

Figura 22. Micrografías SEM y análisis puntual EDS de NTTs calcinados a 400 °C a pH=7.



4.1.4. Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Para obtener información detallada de los NTTs sin calcinar y calcinados a 400 °C, se realizó una caracterización utilizando TEM con el fin de obtener micrografías con mayor resolución y calidad en la morfología de los NTTs preparados e identificar los cambios estructurales al realizar modificaciones en las condiciones de preparación.

Figura 23. Micrografías TEM de NNTs sin calcinar a diferentes condiciones de reacción: (I) NNTs a 110 °C y pH 1, (II) NNTs a 150 °C y pH 1, (III) NNTs a 110 °C y pH 7, (IV) NNTs a 150 °C y pH 7.

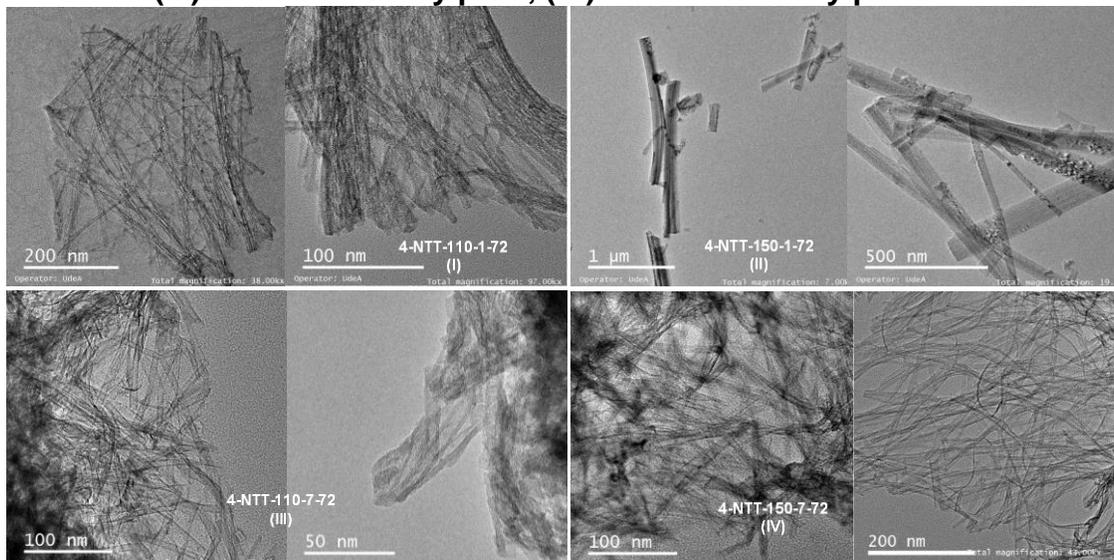


En la Figura 23 se presentan las micrografías TEM de los nanotubos sin calcinar variando las condiciones de reacción, las micrografías de los NTTs en medio de reacción ácida, modificando la temperatura de 110 °C y 150 °C se presentan en la Figura 23(I) – Figura 23(II). En ella se observa la formación de nanoláminas y nanotubos de TiO₂, complementando la información obtenida en los análisis de SEM y XPS. Sin embargo en la muestra NTT-150-1-110 se observan nanoestructuras más definidas y homogéneas.

En el caso de las muestras a pH neutro, se observan la formación de nanotubos más homogéneos en comparación con los de medio de reacción ácida. Asimismo en la Figura 23(III) y Figura 23(IV), se observó que parte de los NTTs presentaban un tipo de estructura *snail* o caracol con diferentes secciones de paredes obteniéndose titanatos nanotubulares con una morfología más estable relacionada estrechamente con las propiedades en la superficie y estructura cristalina.

El tipo de estructura caracol obtenida en los NTTs a pH neutro han sido reportados previamente en análisis TEM de NTTs preparados con tratamiento hidrotérmico [29] y el mecanismo de formación detallado se presenta en el Anexo A. La formación de este tipo de estructura se puede atribuir a dos clases de fuerzas: una distribución asimétrica de los átomos de hidrógeno en los lados de su superficie que proporciona una fuerza motriz que genera un enrollamiento de las capas de los NTTs, o una fuerza de desplazamiento de las nanoláminas generadas por el proceso de disolución del precursor del TiO_2 por la diferencia de anchura en las diferentes capas de los NTTs durante el proceso de crecimiento y cristalización.

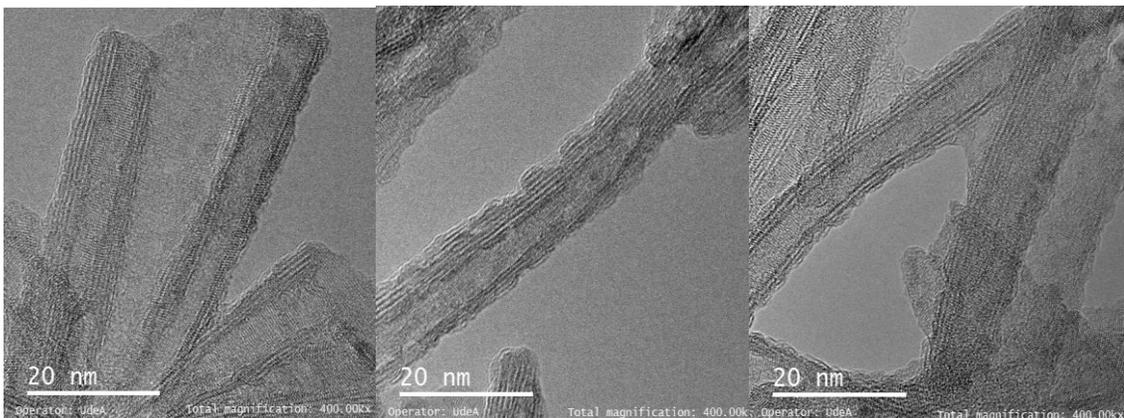
Figura 24. Micrografías TEM de NTTs calcinadas a 400 °C a diferentes condiciones de reacción: (I) NTTs a 110 °C y pH 1, (II) NTTs a 150 °C y pH 1, (III) NTTs a 110 °C y pH 7, (IV) NTTs a 150 °C y pH 7.



En la Figura 24 se presenta las micrografías TEM de los NTTs calcinados a 400 °C, en donde el proceso de calcinación contribuye al cierre de las nanoestructuras y mayor modificación de material. Los NTTs con tratamiento de lavado a pH 1 (4-NTT-110-1-72 y 4-NTT-150-1-72) siguen presentando estructuras nanolaminares como los NTTs sin calcinar a las mismas condiciones, sin embargo se evidencia un aumento en la cantidad de material modificado y formación de estructuras

nanotubulares. En la Figura 24(III) y Figura 24(IV) se presentan las muestras calcinadas a pH neutro corroborando la información obtenida en análisis anteriores, esto permite identificar que la formación de los nanotubos se ve favorecida por la modificación en el tratamiento de lavado a través del cambio del pH.

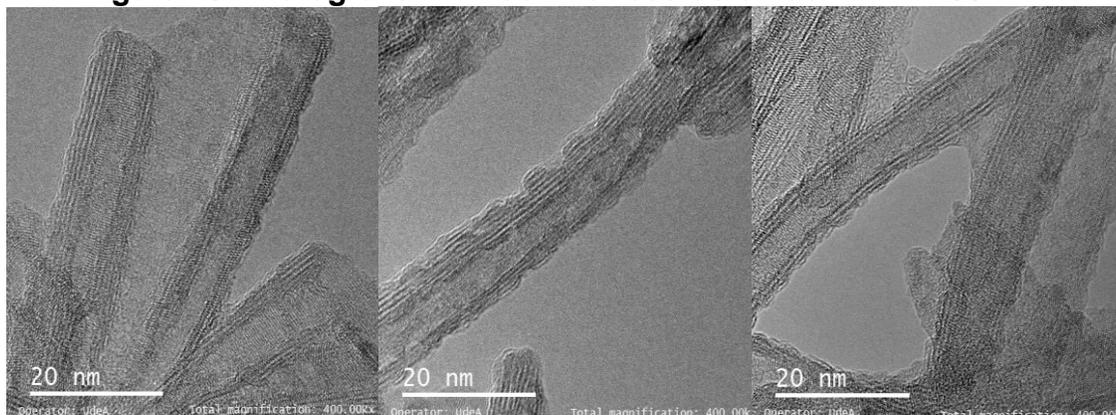
Con las condiciones de: Temperatura de reacción de 150 °C, tiempo de agitación de 72 h y medio de reacción de pH 7, se obtuvieron las nanoestructuras más homogéneas y con mayor cantidad de material modificado. Estos NTTs corresponden a las muestras NTT-150-7-72 y 4-NTT-150-7-72, en donde se evidencia el cambio morfológico logrado a partir del precursor. En la



se presenta una micrografía de alta resolución del 4-NTT-150-7-72, en donde se observa un aumento en la cristalinidad de los nanotubos preparados al realizar el proceso de calcinación presentando varias capas en su estructura. Estos nanotubos corresponden a titanatos de sodio con una estructura tubular y abierta con capas de paredes de diferentes diámetros en ambos lados.

La energía de interacción entre los átomos permite la formación de capas adyacentes con menores energías, generando un crecimiento de nanoláminas de paredes múltiples, resultando en la formación de nanotubos múltiples como se observa en la micrografía TEM. En el proceso de cristalización de los nanotubos, se podría generar el inicio de una nueva capa con una variación en el ancho de su pared debido a un crecimiento acelerado

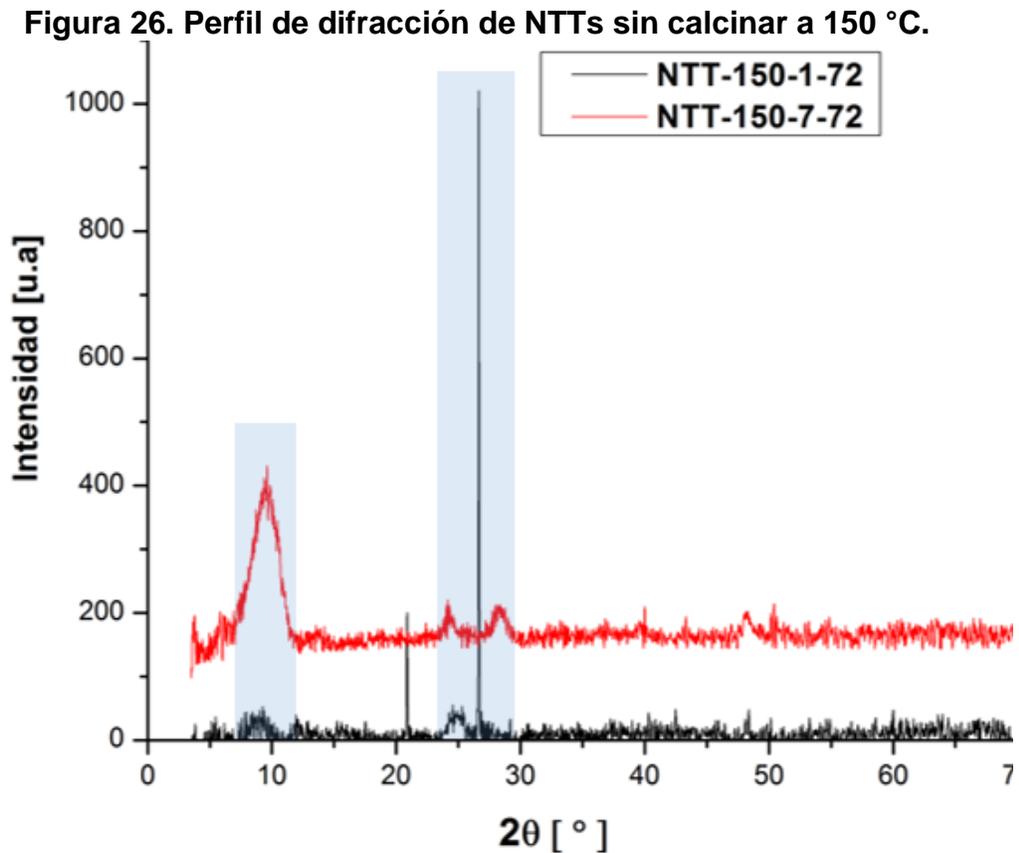
Figura 25. Micrografía TEM de Alta resolución de 4-NTT-150-7-72



4.1.5. Caracterización mediante Difracción de Rayos X (DRX). Dado que la mayor formación de nanotubos se presenta en condiciones de síntesis con una temperatura de reacción de 150 °C, las muestras correspondientes a estas condiciones de reacción se caracterizaron usando la técnica de difracción de Rayos X. Con este análisis se pudieron identificar la transición de fase del precursor y los nanotubos. El NPT utilizado como precursor, presenta un arreglo cristalino asociado a la fase Anatasa del TiO_2 (ver Anexo A), los tamaños de los cristales obtenidos a través de la medición de la ampliación de la difracción de Rayos X con reflexión plana particular dentro de la celda unidad se encuentran alrededor de 20,45 nm.

En la Figura 26 se presentan los perfiles de difracción de los NTTs sin calcinar preparados a una temperatura de 150 °C modificando el pH, observándose un cambio en el perfil de difracción de los nanotubos. En estos difractogramas se observan señales en 2θ de aproximadamente 10 ° y en la región de 24 ° a 28 °, los cuales corresponden a la fase ortorrómbica propias de estructuras nanotubulares [30]. Las otras señales presentes en el difractograma de los NTTs sin calcinar a temperatura 150 °C (NTT-150-1-72 y NTT-150-7-72) forman un patrón similar a los reportados en la literatura [31], además la señal presente en un ángulo $2\theta=10^\circ$,

corresponden al plano (2 0 0) que proviene del espaciamiento interplanar de los nanotubos.



La influencia de parámetros como la presencia de sodio y el proceso de calcinación posterior al tratamiento del lavado, también fue estudiado a través de la técnica de difracción de Rayos X. En la Figura 27 se muestra el perfil de difracción de los nanotubos sin calcinar y calcinados a 400 °C en medio de reacción neutra. A estas condiciones los nanotubos se encuentran en forma de titanato de sodio como se ha podido confirmar por otras técnicas, y en el difractograma se observa que se mantienen las señales para los NTT-150-7-72 y 4-NTT-150-7-72 sin realizar un cambio de fase.

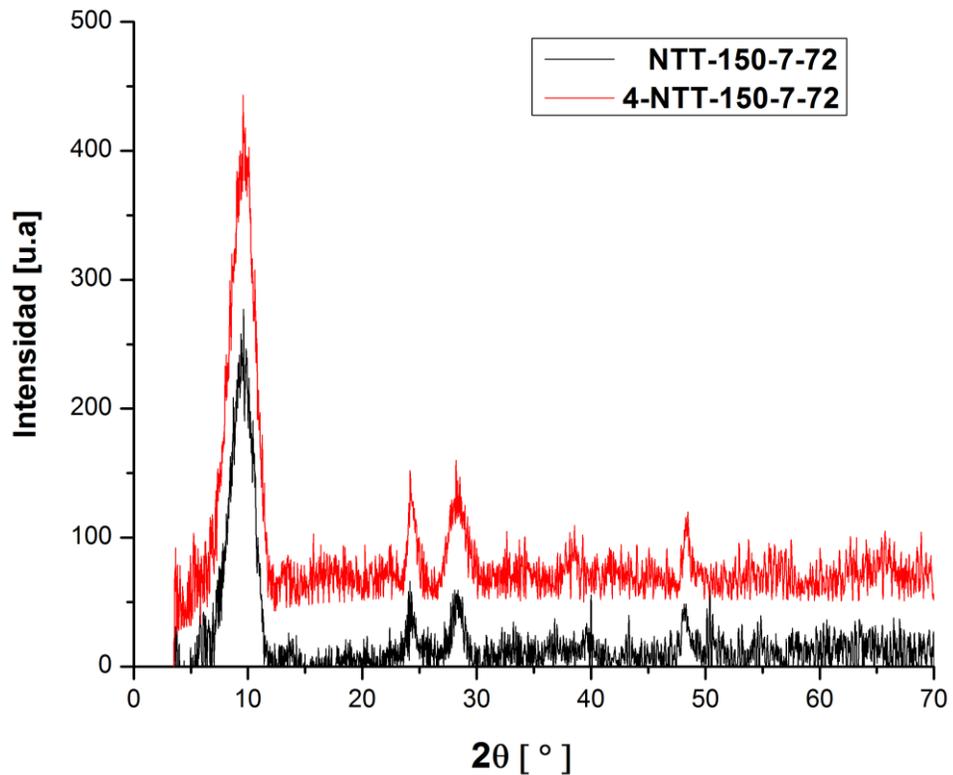


Figura 27. Perfil de difracción de NTTs en medio de reacción neutra sin calcinar y calcinados a 400 °C

En los perfiles de difracción de los nanotubos a pH 7 se mantiene la señal $2\theta=10^\circ$ al igual que los nanotubos a pH 1, indicando que no hay un intercambio protónico y que el proceso de calcinación a 400 °C no hay presencia de una fase definida de Anatasa ni de Rutilo hasta procesos de calcinación con temperaturas mayores a 600 °C como lo reportado en estudios previos [32]. Sin embargo la presencia de sodio ayuda a preservar la morfología de los nanotubos, tal como se observa en el perfil de difracción de la muestra 4-NTT-150-7-72 con un aumento en la intensidad de las señales indicando incremento en la cristalinidad. A partir de la ecuación de Schenner y los patrones de difracción de las muestras NTT-150-7-72 y 4-NTT-150-7-72, se obtuvieron tamaños de partículas de 7,3 nm y 8,1 nm respectivamente. Para el caso de la muestra 4-NTT-150-7-72, este tamaño de partícula concuerda

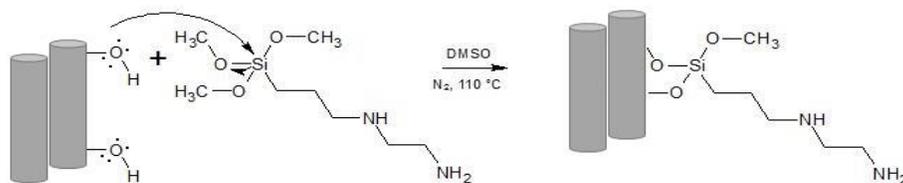
con los resultados obtenidos en la distribución de tamaño obtenidos por análisis TEM y presentado en el Anexo B.

4.2. FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITANIO CON AMINAS Y CARACTERIZACIÓN

Se incorporaron compuestos organosilanos sobre las muestras (NTT-150-7-72) y (4-NTT-110-1-72), las cuales se encuentran a diferentes condiciones generando un enlace covalente entre los organosilanos y la superficie de los nanotubos.

4.2.1. Funcionalización de NTTs. Los grupos OH de la superficie de los NTTs pueden ser modificados químicamente empleando compuestos aminosilanos (AMPS y DT (NNN)), proporcionando enlaces de tipo NTT-(Si)-NH₂ [33], [34]. La formación del enlace covalente NTTs-O-Si se genera a partir de un mecanismo de sustitución nucleofílica SN₂ (ver Figura 28), en donde el par de electrones del nucleófilo (OH⁻) ataca al centro electrófilico (Si) uniéndose al sustrato y expulsando el grupo metóxido (CH₃O).

Figura 28. Esquema de síntesis de NTT-DT (NNN) ACD/Chemskecth 2017



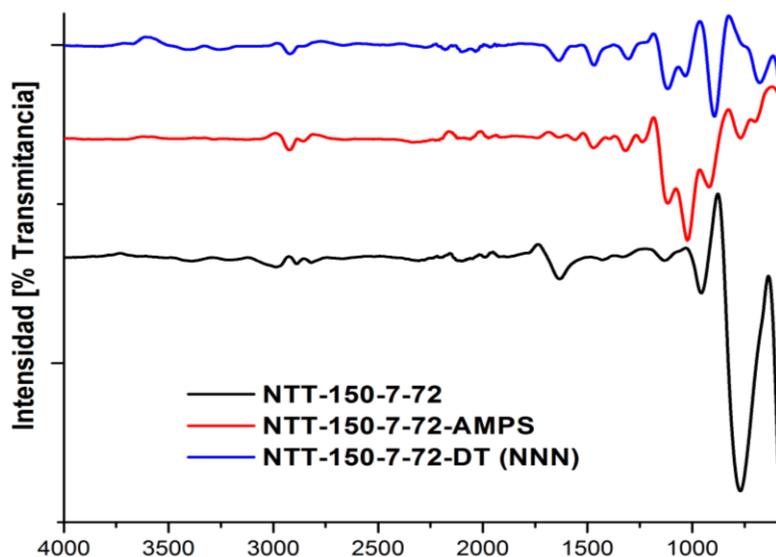
4.2.2. Caracterización funcionalización covalente. La verificación de la funcionalización de NTTs-Aminas se realizó a través de diferentes técnicas instrumentales, y los resultados obtenidos se presentan a continuación:

4.2.2.1. Espectroscopía Infrarroja con Reflectancia Total Atenuada (FTIR/ATR).

En la Figura 29 se presenta los análisis de los NTTs sin calcinar y calcinados a 400 °C en diferentes medios de reacción (neutro y ácido), funcionalizados con las aminas AMPS y DT (NNN). Para la muestra NTT-150-7-72 se observa la presencia de las señales de las bandas en 770,60 cm^{-1} y 951,39 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del Ti-O, enlaces de oxígeno no puentes, es decir oxígenos terminales y probablemente la formación de enlaces de Ti-O-Na. Esta banda es típica de estructuras unidimensionales, correspondientes a iones Na^+ que fueron intercambiados durante el tratamiento de lavado [35], corroborando la información obtenida en los análisis XPS descritos anteriormente. La señal que aparece en 1639,01 cm^{-1} se atribuye a la flexión Ti-OH, confirmando la presencia de algunos grupos hidroxilos que se encuentran en las paredes del nanotubos.

Para el caso de las muestras NTT-150-7-72-AMPS Y NTT-150-7-72-DT (NNN) se observa la presencia de nuevas bandas en los espectros infrarrojos y el aumento en la intensidad de las señales confirmando la funcionalización. Para la muestra NTT-150-7-72 AMPS aparece una banda simétrica de Si-O en 910,05 cm^{-1} y para la muestra NTT-150-7-72-DT (NNN) aparece en 894,17 cm^{-1} . Asimismo, aparecen las bandas a 2932,66 cm^{-1} y 2916,07 para cada una de las muestras correspondientes a las tensiones de los grupos C-H de las aminas organosilanas. Para las longitudes de onda de 1133,02 cm^{-1} (NTT-150-7-72-AMPS) y 1124,72 cm^{-1} NTT-150-7-72-DT (NNN) se atribuyen las tensiones de O-Si-C. Para el caso de la flexión C-N, las señales correspondientes a cada una de las muestras se presentan en 1314,64 cm^{-1} y 1306,34 cm^{-1} . Y las deformaciones fuera del plano del N-H se presentan en 1463,64 cm^{-1} y 1471,38 cm^{-1} respectivamente.

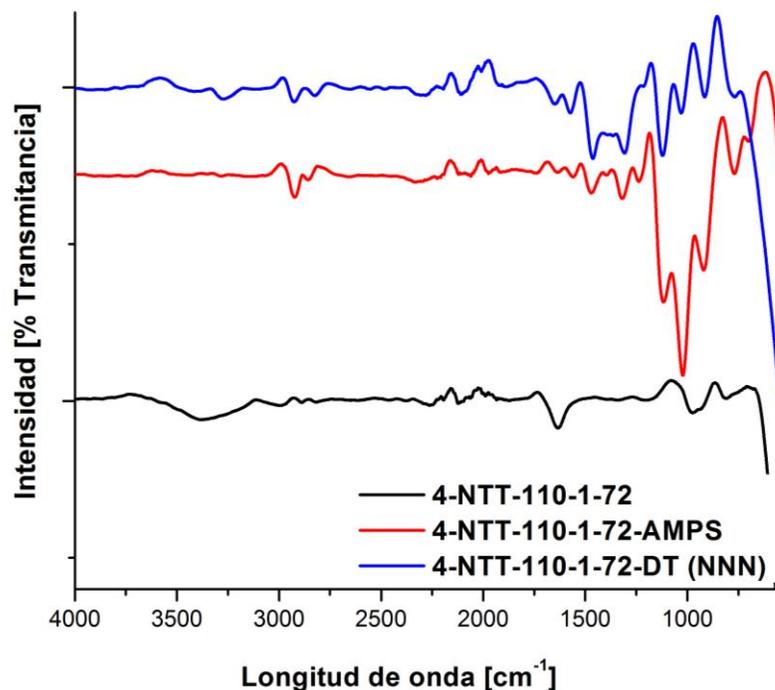
Figura 29. Espectros FTIR-ATR de NTTs-AMPS y NTTs-DT (NNN) sin calcinar



Dado que la amina AMPS presenta en su estructura grupos amino primarios, en el espectro infrarrojo de la muestra NTT-150-7-72-AMPS se observan dos bandas características en $1636,41\text{ cm}^{-1}$ y $1579,19\text{ cm}^{-1}$. Para el caso de la muestra NTT-150-7-72-DT (NNN) se presenta dos señales de poca intensidad en $3419,47\text{ cm}^{-1}$ y $3246,14\text{ cm}^{-1}$, las cuales están relacionadas con las tensiones simétricas y asimétricas de un grupo amino primario y una sola banda en $1628,12\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a grupos aminos secundarios.

En la Figura 30 se presentan los espectros infrarrojos correspondientes a los NTTs calcinados a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ y su respectivas funcionalizaciones, en el caso de la muestra 4-NTT-110-1-72 se obtienen señales similares a la muestra NTT-150-7-72, pero con algunas diferencias como la presencia de una banda ancha de absorción situada en $3369,71\text{ cm}^{-1}$, generada por los enlaces OH de las paredes de los nanotubo confirmando la obtención de titanatos de hidrogeno (Medio de reacción ácida). Además se presenta una banda en $802,94\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la tensión generada por Ti-O-Ti.

Figura 30. Espectros FTIR-ATR de 4-NTTs-AMPS y 4-NTTs-DT (NNN) calcinados a 400°C

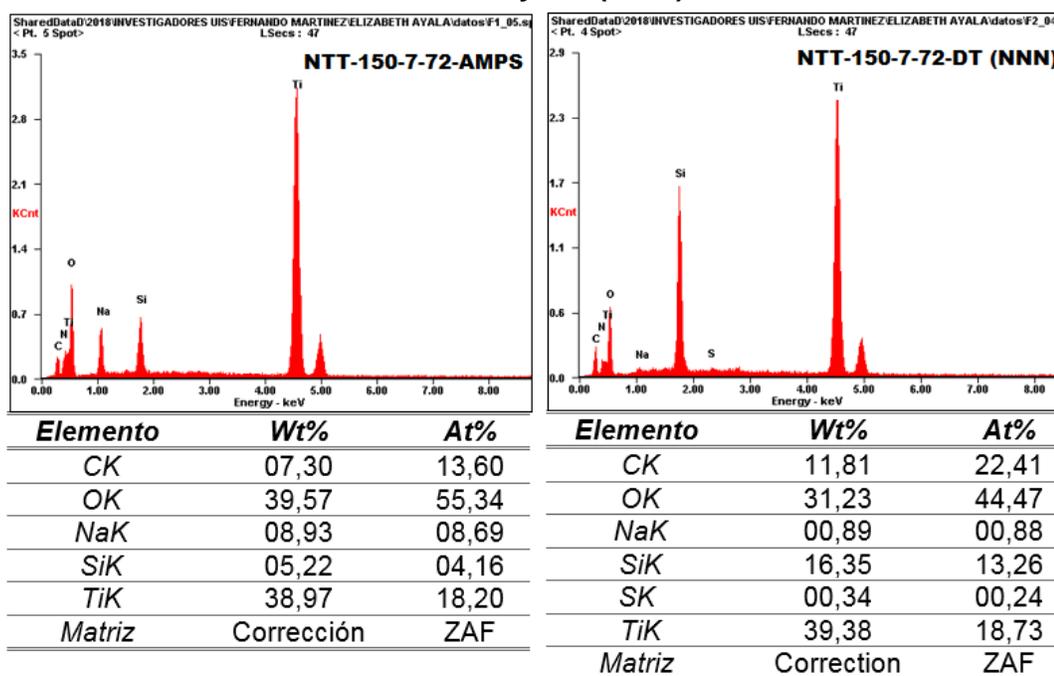


De manera similar se presentan las bandas correspondientes a los grupos amino, enlace O-Si-C, deformación fuera del plano N-H y tensiones de C-H obtenidas en las muestras con los nanotubos sin calcinar. Sin embargo dado a que presentan mayor cantidad de grupos OH en los nanotubos, es probable que se haya logrado funcionalizar mayor cantidad de aminas, generando incremento en las intensidades de estas señales en el infrarrojo.

4.2.2.2. Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS). Para confirmar la funcionalización en las nanoestructuras evaluadas, se realizó un análisis elemental que confirmará la presencia de los elementos presentes en la amina. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presenta los EDS de las muestras NTT-150-7-72-AMPS y NTT-150-7-72-DT (NNN), dentro de los cuales se observa la presencia de los NTTs con la obtención de los elementos Ti Y Na. Además aparece una señal de Si con 05,22 % Wt y 16,35 % Wt

respectivamente, correspondiente a las aminas organosilanas incorporadas en los NTTs. Para la muestra NTT-150-7-72-DT (NNN) se observó la presencia una señal débil de S, que puede atribuirse a un remanente del disolvente utilizado (DMSO) en la síntesis.

Figura 31. Análisis Elemental de NTTs sin calcinar funcionalizados con AMPS y DT (NNN)

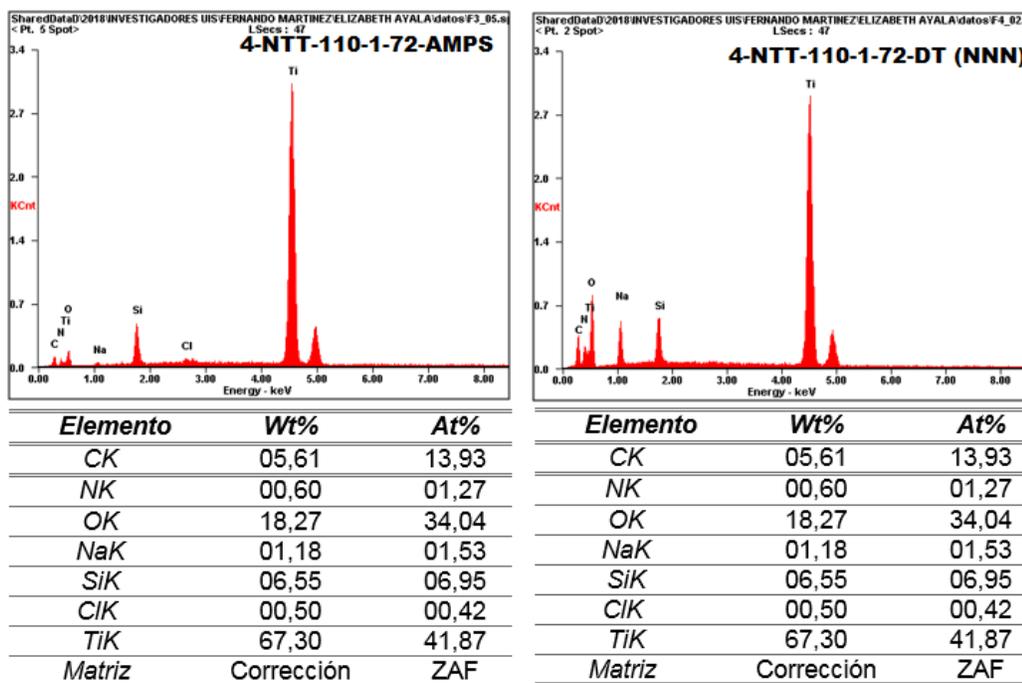


Dado que el medio de reacción de estas muestras fue básico y se da la formación de titanatos de sodio, se daría menor grado de funcionalización con los grupor amino, por esta razón no se detectó el nitrógeno debido a un posible solapamiento de las señales de N y Ti. Sin embargo la presencia de la señal de Si presente en estas muestras a diferencia de los EDS de los NTTs sin calcinar, pueden dar información relevante de la presencia de las aminas.

Para el caso de los NTTs calcinados a 400 °C y posterior a la funcionalización con las aminas, los EDS obtenidos se presentan en la Figura 32. En ellos se pueden

observar la presencia de N, que dado a que a las condiciones de preparación de los NTTs se generan titanatos de hidrógeno con mayor cantidad de OH disponibles en las paredes, permitiendo incrementar la cantidad de amina impregnada. Además en ambas muestras se evidencia la presencia de Ti característica de las nanoestructuras y no se observa presencia de Na significativa. Asimismo la presencia de Si en el análisis elemental, confirma la presencia de los grupos aminos en los sólidos funcionalizados.

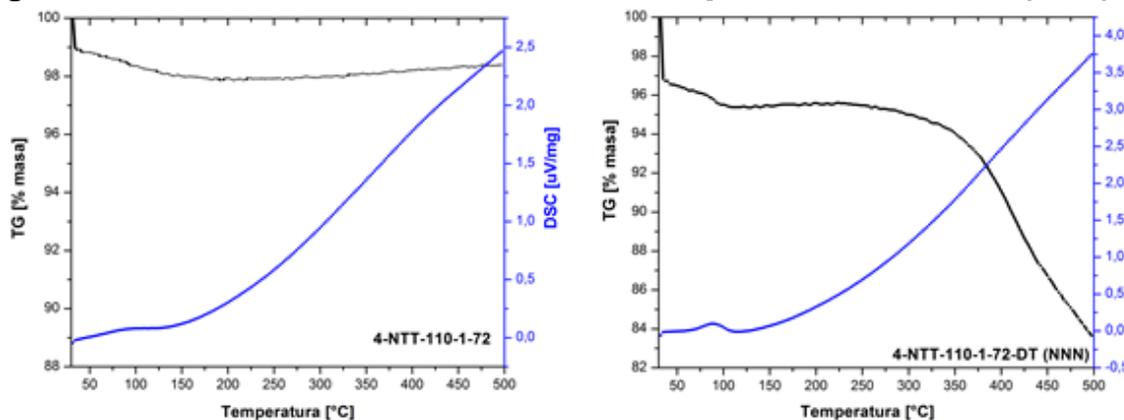
Figura 32. Análisis Elemental de NTTs calcinados a 400 °C funcionalizados con AMPS y DT (NNN)



4.2.2.3. Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC). Las muestras 4-NTT-110-1-72 y 4-NTT-110-1-72-DT (NNN), fueron sometidas a un programa de temperatura controlada en una atmosfera de nitrógeno, para medir la variación de masa frente a la temperatura. Con esta técnica se evidenció la descomposición térmica de los materiales evaluados y la perdida en porcentaje de masa a distintas temperaturas de descomposición. En la Figura 33 se

presentan los análisis TGA-DSC de estas muestras, y para el caso de los NTTs calcinados a 400 °C (4-NTT-110-1-72) se evidencia que al incrementar la presión el material permanece estable. El porcentaje de pérdida de peso para la muestra 4-NTT-110-1-72 es pequeña con un valor de 0,016 % al incrementar la temperatura, evidenciando que el sólido preparado presenta una pequeña cantidad de material amorfo y que no es afectado significativamente por la variación en la temperatura. Esta pérdida de peso en el caso de los titanatos de hidrógeno podría deberse a una pérdida inicial de agua o una pequeña deshidratación de los grupos OH presentes en la nanoestructura.

Figura 33. Análisis TGA-DSC de 4-NTT-110-1-72 y 4-NTT-110-1-72-DT (NNN)



Al realizar la incorporación de la amina DT-NNN a los NTTs calcinados a 400 °C, se observa una pérdida porcentual de masa de aproximadamente 0,16 %. Es decir, que presenta una pérdida de % masa 10 veces mayor en comparación con los NTTs sin incorporación de grupos amino. En la etapa inicial (30 °C-100 °C) la muestra 4-NTT-110-1-72-DT-NNN presenta un ligero cambio de masa porcentual, que puede ser atribuido a la deshidratación de grupos hidróxilos de los NTTs y la incorporación de la amina, posteriormente en la segunda etapa (110 °C- 300 °C) se evidencia que se estabiliza el material y no se presenta una pérdida de peso significativa. Después de esta temperatura se empieza a degradar el material por la amina, incrementando

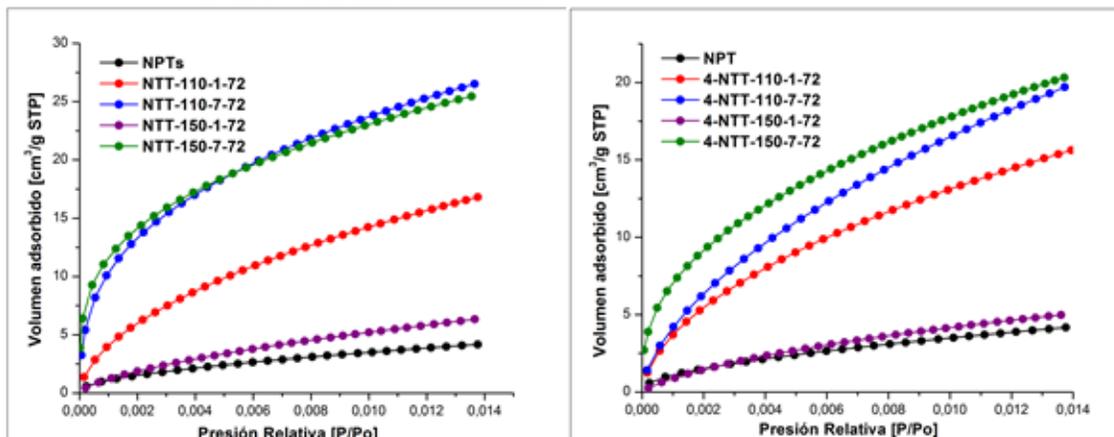
el porcentaje de pérdida de peso. Adicionalmente los cambios generados en las curvas del análisis de TGA permiten inferir que hubo una modificación del material al realizar la impregnación con las aminas y que se logró la funcionalización covalente.

4.3. FISISORCIÓN DE CO₂

Los procesos de adsorción son uno de los métodos utilizados para remover diferentes tipos de fluidos contaminantes en corrientes gaseosas. En aplicaciones industriales algunos sólidos que posean poros en su estructura son utilizados como adsorbentes selectivos debido a su especificidad química. Por lo tanto se evaluaron las isotermas de adsorción de CO₂ a bajas presiones en los NTTs sin calcinar y calcinados a 400 °C, modificando las condiciones de temperatura y medio de reacción.

El precursor NPT utilizado en la preparación de los NTTs presentó una baja capacidad de adsorción, en comparación con los NTTs sin calcinar y calcinados como se muestran en las Figura 34. En los NTTs sin calcinar se obtienen mayores capacidades de adsorción de CO₂ en los nanotubos NTT-110-7-72 y NTT-150-7-72, que los NTTs en un medio de reacción ácido. A $P/P_0 \leq 0,005$ se observa un aumento en la adsorción de la muestra NTT-150-7-72, que luego va disminuyendo a medida que incrementan las presiones relativas. En el caso de los NTTs en medio de reacción neutro se pudo identificar que a pesar de que tengan menores áreas superficiales que los NTTs en medio de reacción ácida, se presentan mayor formación de estructuras nanotubulares incrementando su capacidad de adsorción. Sin embargo el incremento en la capacidad de adsorción de CO₂ para el NTT-110-1-72 puede ser atribuida al incremento en su área superficial y la disminución del tamaño de poro.

Figura 34. Isotermas de adsorción de CO₂ NTTs sin calcinar y calcinados a 400 °C con diferentes condiciones de reacción.



En el caso de los NTTs en medio de reacción ácida se observa que el área superficial es un factor significativo en la capacidad de adsorción de CO₂, ya que el aumento de la capacidad de adsorción es proporcional al aumento en el área superficial, como se observa en la muestra NTT-110-1-72, que presenta mayor área superficial con valor aproximado de 420,39 m²/g y un tamaño de poro de 8,60 nm. Para el NTT-150-1-72 se observa una tendencia similar con baja capacidad de adsorción similar al del precursor.

La adsorción de los NTTs calcinados a 400 °C en donde se presenta la mayor capacidad de adsorción en los NTTs en medio neutro, como se observó en los calcinados. En la muestra 4-NTT-150-7-72 se presenta un incremento del área superficial al realizar el proceso de calcinación y por lo tanto mayor capacidad de adsorción de CO₂, cabe resaltar que las áreas superficiales de las muestras 4-NTT-110-7-72 y 4-NTT-150-7-72 son muy similares con valores de 213,18 m²/g y 206,63 m²/g respectivamente.

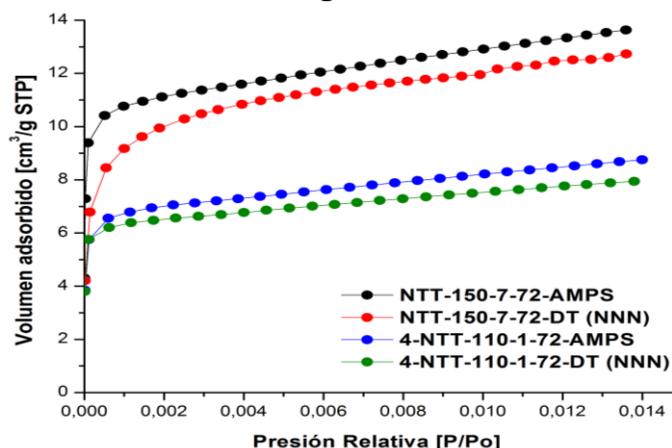
En el caso de la muestra 4-NTT-110-1-72 se observa menor capacidad de adsorción a pesar de tener área superficial alta con un valor de 256,70 m²/g, esto se debe a que debido a que la preparación del NTT se realizó en un medio ácido, se presenta

menor cantidad de nanotubos formados a diferencia del medio neutro. La menor capacidad de adsorción se observó en la muestra 4-NTT-150-1-72 similar a la tendencia del precursor y del nanotubo sin calcinar NTT-150-1-72.

La capacidad de adsorción de los NTTs funcionalizados con grupos aminos se presentan en la Figura 35, en los cuales se observa una disminución en la cantidad de volumen adsorbido en comparación con los NTTs sin funcionalizar. Esta disminución se presenta como resultado de la impregnación, dado que la amina ocupa parte del volumen de los poros disminuyendo los espacios disponibles para la fisisorción de CO₂. Es así que se obtiene un nuevo sólido con volumen de poros menores.

Las muestras NTT-150-7-72-AMPS y NTT-150-7-72-DT (NNN) presentaron volumen de adsorción máximo de 13,63 cm³/g STP y 12,73 cm³/g STP respectivamente, además presentaron mayor cantidad de volumen adsorbido de CO₂ en comparación con los NTTs calcinados a 400 °C. Los NTTs impregnados con la amina DT (NNN) presentan menor cantidad de fisisorción de CO₂, debido a que presenta menor volumen de poro. Esto se debe a que dentro de su estructura orgánica están presente dos aminas secundarias y una primaria, confiriéndole mayor peso molecular ocupando mayor volumen de poro.

Figura 35. Isotherma de adsorción de CO₂ NTTs funcionalizados con aminas organosilanas.



La adición de los grupos aminosilanos en los NTTs, genera una disminución del valor de las propiedades texturales, debido a una pérdida de la porosidad ocasionada por la incorporación de los grupos orgánicos dentro de las nanoestructuras. Por lo tanto se analizaron las propiedades texturales a través de análisis de fisorción de N₂, con el fin de evaluar las modificaciones en su área superficial, tamaño y volumen de poro corroborando la impregnación de estas especies (ver Tabla 12).

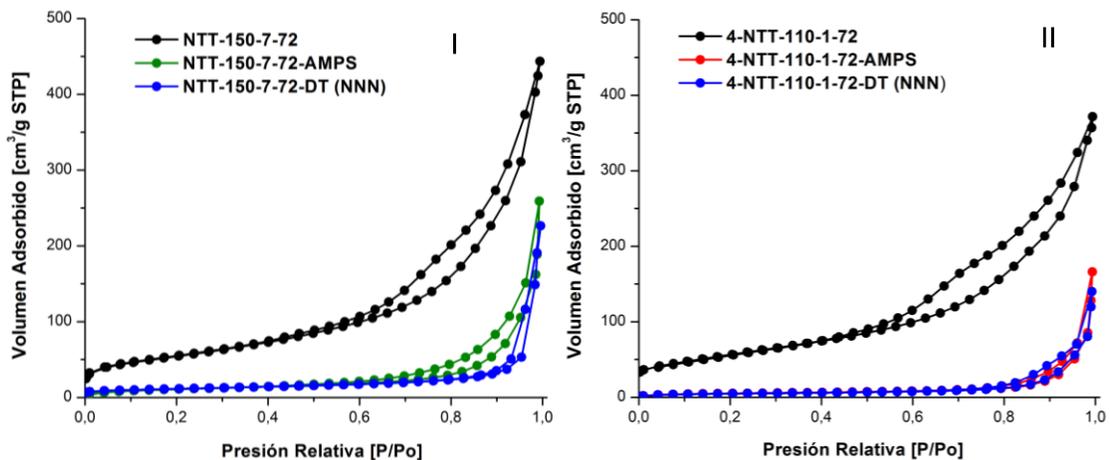
Tabla 12. Propiedades texturales de NTTs modificados

Muestra	Área superficial [m ² /g]	Volumen de poro [cm ³ /g]	Tamaño de poro [nm]
NTT-150-7-72	264,53	0,65	9,10
NTT-150-7-72-AMPS	40,28	0,40	24,34
NTT-150-7-72-DT (NNN)	39,30	0,37	22,24
4-NTT-110-1-72	356,70	0,87	8,53
4-NTT-110-1-72-AMPS	18,74	0,26	33,55
4-NTT-110-1-72-DT (NNN)	17,23	0,22	27,29

Las isothermas de adsorción-desorción de las muestras impregnadas (ver Figura 36) presentan bucles de menores dimensiones, con mayor elongación, consecuencia

del estrechamiento de los poros por la presencia de la capa de amina sobre las paredes de los NTTs. La reducción del volumen de nitrógeno adsorbido, corresponde al llenado de los poros, los cuales se pueden apreciar en una pendiente más suave de las muestras impregnadas. Es así que la amina ocupa parte del volumen poroso, dando lugar a un sólido con un volumen de poros mucho menor que la de los NTTs sin impregnación.

Figura 36. Isotermas de adsorción-desorción de N₂: (I) NTTs sin calcinar impregnados con aminas y (II) NTTs calcinados a 400 °C impregnados con aminas



4.4. EVALUACIÓN CAPACIDAD DE CAPTURA DE CO₂

Para evaluar la capacidad de captura de CO₂, los nanotubos seleccionados se pusieron en contacto a la salida de una mezcla de gas sintético CO₂ en matriz nitrógeno y en la salida de gases de combustión de una marmita autogeneradora de vapor. Estos materiales fueron evaluados a presión atmosférica y simulando diferentes condiciones de temperatura (Ambiente y 150 °C). Se cuantificó la composición de las corrientes de gas evaluadas antes de poner en contacto con el nanomaterial y después de su utilización.

4.4.1. Evaluación de captura de CO₂ de NTTs. Para evaluar la capacidad de captura de CO₂ en los NTTs sin calcinar y calcinados a 400 °C se prepararon mezclas sintéticas de 4 %mol, 6 %mol y 8% mol de una mezcla (CO₂ + N₂), simulando concentraciones de combustión de gases en procesos de post-combustión de GN en turbinas y calderas respectivamente. Inicialmente se evaluó la capacidad de captura de un control de adsorción (CA), el cual solo tenía fibra de vidrio y arena de cuarzo. Este CA fue tomado como blanco para corroborar que la capacidad de adsorción lograda de CO₂ no se debiera a estos componentes, sino propiamente al soporte preparado (NTTs-Aminas). En la Figura 37 se presenta los resultados obtenidos de la evaluación de la captura de CO₂ en el CA, los NTTs sin calcinar y calcinados a 400 °C.

Dado que la adsorción física de los gases es una de las técnicas más empleadas para la caracterización de la porosidad de un material, las propiedades texturales contribuyen significativamente en los procesos de captura. Por lo tanto se esperaba que la mayor cantidad de adsorción de CO₂ se diera en los NTTs que presentaran mayor área superficial y volumen de poro como el caso de la muestra 4-NTT-110-1-72. Además de que a estas condiciones se da la formación de especies titanato de hidrógeno, cuya estructura tiene en las paredes de las nanoestructuras grupos hidróxilos (Ecuación 5), que pueden reaccionar con el CO₂ y formar carbonatos favoreciendo la captura.

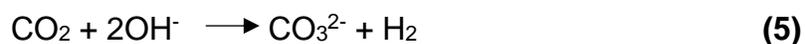
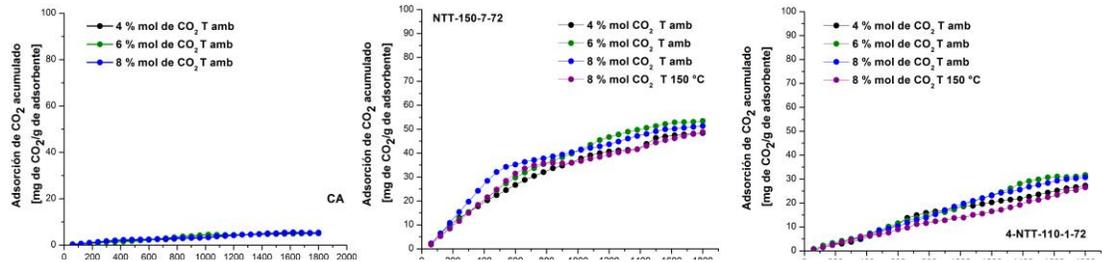


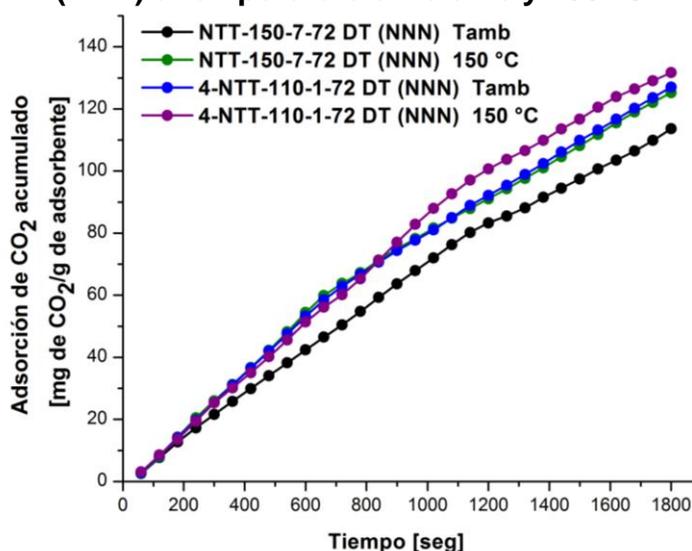
Figura 37. Adsorción de CO₂ acumulado a diferentes concentraciones de entrada y temperatura.



Sin embargo la muestra NTT-150-7-72 con menor área superficial, presenta tamaños de poros más grandes que favorecen la fisisorción del CO₂, además que debido a sus condiciones de síntesis presenta mayor formación de NTTs, favoreciendo significativamente la cantidad de CO₂ acumulado en el sólido estudiado. Estos resultados siguen la misma tendencia de los análisis de fisisorción previamente realizados y las máximas capacidades de adsorción de CO₂ acumulado logrado para NTT-150-7-72 y 4-NTT-110-1-72, fueron respectivamente de 52,54 mg de CO₂/g de adsorbente y 31,67 mg de CO₂/g de adsorbente.

4.4.2. Adsorción de CO₂ de NTTs funcionalizados con aminas . Debido a que una posible alternativa para mejorar los procesos de captura de CO₂ es la sorción con aminas soportadas en sólidos porosos, se evaluaron los NTTs impregnados con aminas, para combinar las ventajas de la fisisorción química que permiten aportar mayor especificidad a la interacción entre CO₂-NTTs (quimisorción) y el proceso de adsorción a través de la porosidad y la elevada superficie de contacto lograda en la formación de estas nanoestructuras (fisisorción). La capacidad de captura de los soportes preparados se evaluó en las muestras NTT-150-7-72 y 4-NTT-110-1-72 impregnados con la amina que presento mayor capacidad de fisisorción de CO₂ seleccionadas a concentraciones de 8 % mol de CO₂ y temperaturas de 22 °C y 150 °C, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 38.

Figura 38. Adsorción de CO₂ acumulado de NTTs funcionalizados con DT (NNN) a temperatura ambiente y 150 °C



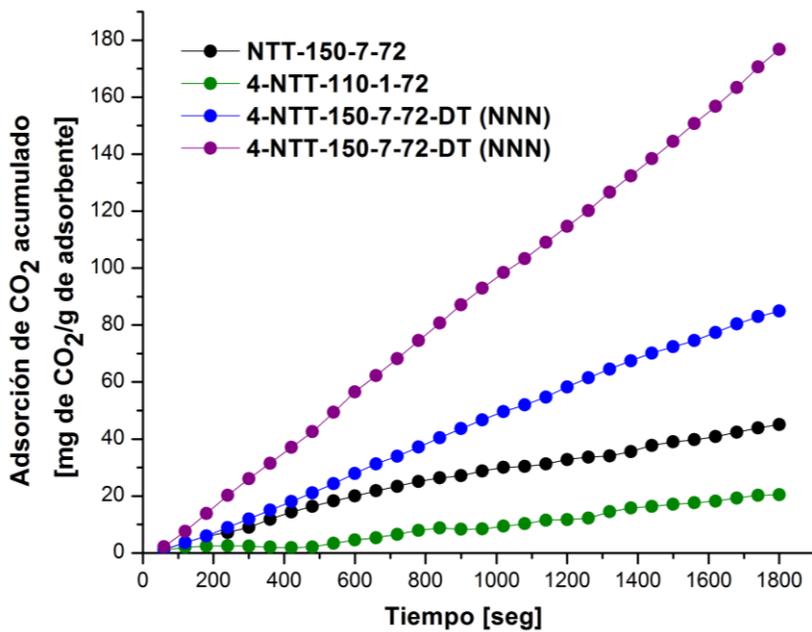
La incorporación de grupos aminos en los NTTs incrementa la capacidad de adsorción acumulada, para los nanotubos sin calcinar y calcinados funcionalizados se obtienen mayores capacidades de adsorción a comparación con el sólido mesoporoso (NTTs). Este incremento se debe a que el CO₂ reacciona con las aminas primarias y secundarias para formar carbamatos, por lo tanto dado que la formación de titanatos de hidrógeno favorece la funcionalización de la DT (NNN) que este compuesto incorporado posee aminas primarias y secundarias, se favorece la quimisorción de CO₂.

El mecanismo esta reacción se da en dos etapas, en donde la primera el átomo de carbono de CO₂ forma un enlace con los átomos de nitrógeno de los grupos aminos de la DT (NNN), generando un intermedio de reacción. Este intermedio es un zwitterion, el cual es un compuesto químico eléctricamente neutro pero que presenta una carga positiva y otra carga negativa en átomos distintos. En el segundo paso se da una transferencia de un protón desde el grupo amino a una segunda molécula básica, por un puente de hidrógeno (ver Anexo D) [36]. En esta reacción se pueden haber formado dicarbamatos, y formas combinadas de

carbamato-amina protonada, dado que la DT (NNN) presenta varios grupos aminos dentro de su estructura.

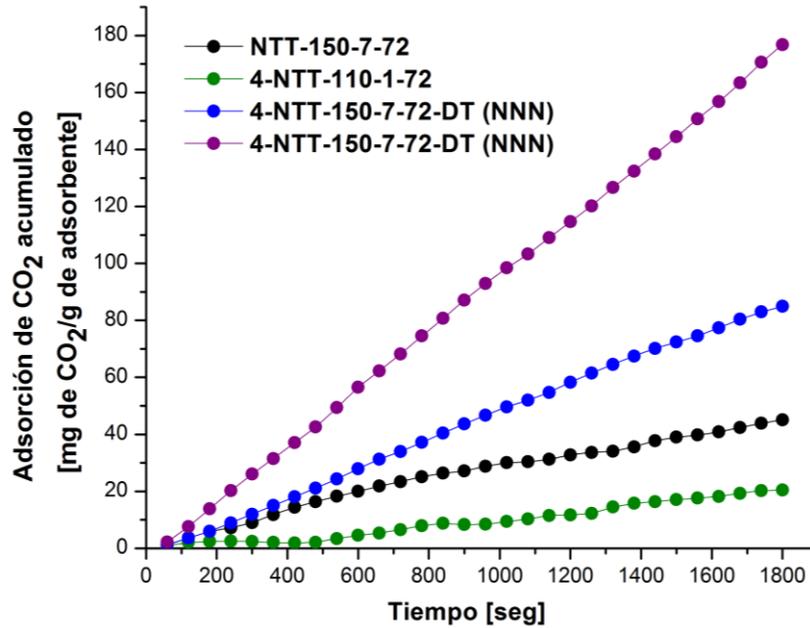
Al incrementar la temperatura de ambiente a 150 °C se evidencia un ligero aumento en las capacidades de captura de las muestras evaluadas, alcanzando valores de 125,28 mg de CO₂ acumulado/g de adsorbente y 131,70 mg de CO₂ acumulado/g de adsorbente para el caso de NTT-150-7-72-DT (NNN) y de 4-NTT-110-1-72-DT (NNN) respectivamente. El incremento de la temperatura mejora la difusividad del CO₂ en la capa de las aminos, facilitando el acceso de este gas al átomo de nitrógeno. Esto se debe a la posibilidad de que se alcance la energía de activación necesaria para formar diferentes especies de policarbamatos, mejorando la movilidad de los grupos aminos dentro de la estructura molecular, permitiendo que ciertos grupos aminos sean reactivos a temperaturas más altas [37].

4.4.3. Adsorción de CO₂ en un proceso a nivel industrial de NTTs y NTTs funcionalizados. Una vez evidenciada la captura de CO₂ en los soportes preparados en la mezcla de gas sintético, se procedió a realizar la evaluación de los NTTs sin funcionalizar y funcionalizados en la salida de los gases de combustión de una marmita autogeneradora de vapor.



se presenta los resultados obtenidos, para el caso de los NTTs sin funcionalizar se evidencia una disminución de la captura de CO₂ debido al incremento de la temperatura corroborando los resultados obtenidos en la mezcla sintética. Y en el caso de los NTTs calcinados a 400 °C funcionalizados con aminas se observa un incremento con la temperatura, atribuido al proceso de quimisorción y a las propiedades de las aminas generadas por su estructura química.

Figura 39. Adsorción de CO₂ acumulado de NTTs sin funcionalizar y funcionalizados en gases de combustión de una marmita autogeneradora de vapor.



De acuerdo a la estequiometría de la reacción global de una amina con el gas contaminante CO₂ en condiciones anhídridas como es el caso de la mezcla de gas sintético, son necesarias dos moléculas de amina monosustituida por cada molécula de CO₂ para generar la formación del ion carbamato. En el caso de la AMPS por ser una amina primaria se obtuvieron valores significativos de capacidad de adsorción de CO₂, sin embargo presentaría como limitante que un incremento en la temperatura reducirá esta capacidad de adsorción; dado el equilibrio termodinámico en la formación de carbamato, por ser una reacción exotérmica reversible.

En el caso del sólido con la amina DT (NNN) se presenta mayor capacidad de captura debido a que contiene múltiples grupos amino, puede formar diferentes especies de carbamatos, como dicarbamatos y especies combinadas de

carbamatos-aminas protonadas alcanzando máximas capacidades de captura con valores cercanos de 176,82 mg de CO₂ acumulado/g de adsorbente.

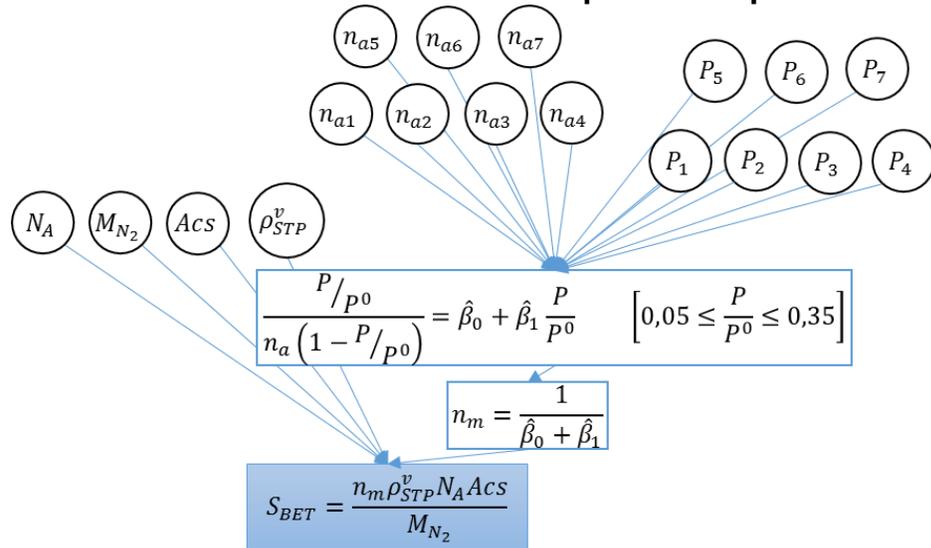
Además el incremento de captura por parte de la DT (NNN) al aumentar la temperatura, se debe principalmente a que se mejora la movilidad de los grupos aminos presentes dentro de la estructura molecular, permitiendo que los grupos amino que no fueron reactivos a temperatura ambiente, reaccionen a altas temperaturas[38].

4.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE ÁREA SUPERFICIAL

En este análisis se realizó la identificación de las variables de interés como la presión, temperatura, entre otras y la asignación de las distribuciones de probabilidad que sigue cada una de las variables aleatorias que intervienen en las ecuaciones de las isothermas. Se calcularon parámetros estadísticos como la media y la varianza y se utilizaron gráficos para visualizar la aproximación obtenida de la distribución de probabilidad asignada.

Para ello se estableció el modelo matemático del área de superficie específica a partir del método BET [39], que se basa en los siguientes supuestos de Langmuir: (1) Todos los centros de adsorción son equivalentes, (2) La capacidad de adsorción de un centro activo no se ve afectado por la ocupación de sus centros adyacentes y (3) Cada centro puede adsorber varias capas de moléculas.

Figura 40. Modelo de medición del área superficial específica de NTTs



Fuente: Ayala Blanco, E. , Martínez Ortega, F. , and García Sánchez, C. E. Estimating the uncertainty of the specific surface area of Titanium Oxide Nanotubes calculated from nitrogen adsorption isotherms. *Journal of Physics: Conference Series* 2018, 1044, 012030.

En la Figura 40, las magnitudes de entrada corresponden a: N_A número de Avogadro, M_{N_2} masa molar del nitrógeno, ACS área de la sección transversal de la molécula de nitrógeno, ρ_{STP}^v densidad del vapor de nitrógeno a temperatura y presión estándar, n_m número de moles de gas adsorbido por cada gramo de adsorbente, P^0 presión estándar de saturación, P Presión de adsorción, S_{BET} área superficial específica del adsorbente.

La estimación de la incertidumbre de las propiedades medidas a muy pequeña escala son de gran relevancia para determinar si el proceso de preparación de nanoestructuras es apropiado [40], por lo tanto aplicando la metodología GUM para estimar la incertidumbre de esta propiedad textural en las muestras NTT-150-7-72 y 4-NTT-110-72 se utilizó la Ecuación 6.

$$\begin{aligned}
u^2(S_{BET}) = & \left(\frac{\partial S_{BET}}{N_A}\right)^2 u^2(N_A) + \left(\frac{\partial S_{BET}}{M_{N_2}}\right)^2 u^2(M_{N_2}) + \left(\frac{\partial S_{BET}}{Acs}\right)^2 u^2(Acs) \\
& + \left(\frac{\partial S_{BET}}{\rho_{STP}^v}\right)^2 u^2(\rho_{STP}^v) + \left(\frac{\partial S_{BET}}{n_a}\right)^2 u^2(n_a) \\
& + \left(\frac{\partial S_{BET}}{P}\right)^2 u^2(P)
\end{aligned} \tag{6}$$

Posteriormente se identificaron y cuantificaron cada una de las incertidumbres de las fuentes como se muestran en el Anexo F Anexo , y los valores obtenidos presentan diferencias para cada una de las muestras evaluadas (NTT-150-7-72 y 4-NTT-110-1-72). Para la evaluación cuantitativa de la incertidumbre está se expresa como la desviación estándar de la distribución de probabilidad siguiendo los lineamientos establecidos en la GUM, donde $\frac{\partial S_{BET}}{N_A}, \frac{\partial S_{BET}}{M_{N_2}}, \frac{\partial S_{BET}}{Acs}, \frac{\partial S_{BET}}{\rho_{STP}^v}, \frac{\partial S_{BET}}{n_{a,k}}, \frac{\partial S_{BET}}{P_k}$, representa los coeficientes de sensibilidad y $u(N_A), u(M_{N_2}), u(Acs), u(\rho_{STP}^v), u(n_{a,k}), u(P_k)$ las contribuciones de sus incertidumbres.

Los valores de incertidumbre de las constantes presentadas en el modelo matemático fueron tomados de reportes de la literatura y en el caso específico del número de Avogadro el valor de su contribución fue tomado del NIST Chemistry WebBook [41]. La distribución de probabilidad asignada a cada una de las magnitudes de entrada presenta una distribución normal, a excepción de la presión, la cual fue calculada combinando la fuente por resolución y precisión asignando una distribución rectangular. Los valores de incertidumbre para el caso de los moles de gas adsorbidos por gramo de adsorbente se le atribuyo un 5 %.

Los coeficientes de sensibilidad fueron determinados usando derivación numérica con el método de diferencia central finita, en la Ecuación 7 se presenta la fórmula de cálculo utilizada.

$$\left[\frac{\partial S_{BET}}{N_A} \right] = \frac{f(N_A + h) - f(N_A - h)}{2h} \quad (7)$$

Los valores de las áreas superficiales y la estimación de la incertidumbre de las muestras se presentan en la Tabla 13 y Tabla 14.

Tabla 13. Estimación de incertidumbre para la muestra NTT-150-7-72

Condiciones experimentales: NTTs, 90 h, reacción 150 °C, pH = 7,0 (NTT-150-7-72)										
S_{BET}	298,45 m ² /g					u(S)				40,37 m ² /g
Magnitud de entrada	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	P_7	n_{a1}	n_{a2}	
Contribución relativa [%]	5,96*10 ⁻⁶	1,83*10 ⁻⁶	1,58*10 ⁻⁷	8,01*10 ⁻⁸	7,88*10 ⁻⁷	1,86*10 ⁻⁶	2,21*10 ⁻⁶	9,58	5,49	
Magnitud de entrada	n_{a3}	n_{a4}	n_{a5}	n_{a6}	n_{a7}	N_A	Acs	M_{N_2}	ρ_{STP}^0	
Contribución relativa [%]	1,67	1,35	3,82	19,97	56,00	3,04*10 ⁻¹⁴	2,11	1,08*10 ⁻⁸	5,39*10 ⁻⁸	

Para el caso del NTTs sin calcinar en medio de reacción neutra, el valor experimental del área superficial es 256,53 ± 0,60 m²/g, mientras que el valor teórico es de 298,45 ± 40,37 m²/g. Esta diferencia en los valores se debe, a que el resultado obtenido experimentalmente es definido por el equipo de medición, y este solo tiene en cuenta la incertidumbre de la pendiente de la ecuación lineal.

Y en el caso de los NTTs calcinados a 400 °C en medio de reacción ácida, el valor experimental del área superficial es 356,70 ± 1,44 m²/g, mientras que el valor teórico es de 440,93 ± 58,94 m²/g. Esta diferencia en los valores se debe, a que el resultado obtenido experimentalmente es definido por el equipo de medición, y este solo tiene en cuenta la incertidumbre de la pendiente de la ecuación lineal.

Tabla 14. Estimación de incertidumbre para la muestra 4-NTT-110-1-72

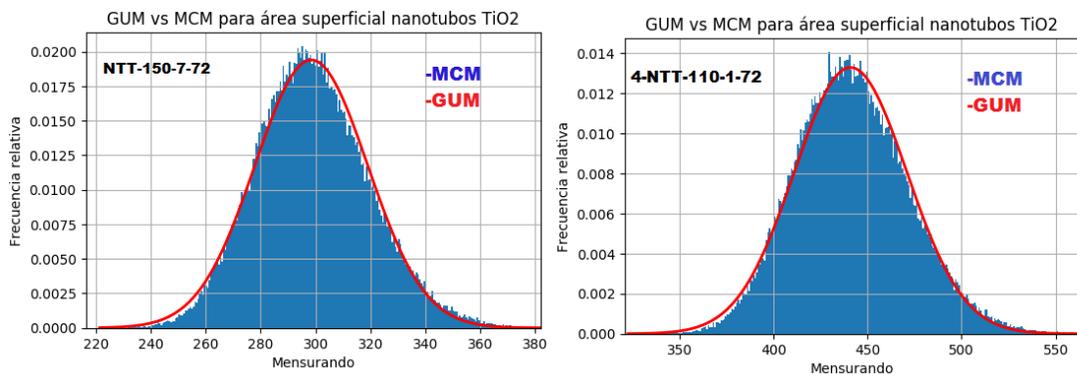
Condiciones experimentales: NTTs, 90 h, reacción 110 °C, pH = 1,0 (4-NTT-110-1-72)									
S_{BET}	440,93 m ² /g					u(S)		58,94 m ² /g	
Magnitud de entrada	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	P_7	n_{a1}	n_{a2}
Contribución relativa [%]	5,41*10 ⁻⁶	1,99*10 ⁻⁶	9,44*10 ⁻⁸	1,07*10 ⁻⁷	7,41*10 ⁻⁷	1,47*10 ⁻⁶	1,77*10 ⁻⁶	9,97	6,13
Magnitud de entrada	n_{a3}	n_{a4}	n_{a5}	n_{a6}	n_{a7}	N_A	ACS	M_{N_2}	ρ_{STP}^v
Contribución relativa [%]	1,55	1,28	4,44	19,78	54,74	3,03*10 ⁻¹⁴	2,11	1,07*10 ⁻⁸	5,39*10 ⁻⁸

La estimación de incertidumbre expandida es definida como la cantidad de un intervalo alrededor de una medición que abarque una determinada fracción de la distribución de valores que pueden ser atribuidos al mensurando, que en nuestro caso es el área superficial. Las incertidumbres expandidas con un factor de cobertura de $k=2$ y una probabilidad de cobertura del 95 % de la superficie de los NTTs en los casos de estudio fueron de 40,37 m²/g y 58,94 m²/g para las muestras NTT-150-7-72 y 4-NTT-110-1-72 respectivamente. Esto representa aproximadamente un 13,53 % y 13,37 % de diferencia en las mediciones de las áreas superficiales, y las mayores contribuciones de las incertidumbres en ambas muestras fueron las moles de gas adsorbidos por gramo de adsorbente a diferentes presiones.

La diferencia en las contribuciones observadas en cada una de las muestras evaluadas, se debe a que cada material presenta diferentes condiciones de reacción y diferente porosidad del material como se observó en los análisis anteriores por fisisorción de N₂. Por lo tanto la preparación y caracterización de estas nanoestructuras requieren de mejoras en las capacidades de medición e instrumentación para validar sus propiedades químicas, las medidas deben ser confiables y comparables a nivel mundial. Una adecuada identificación de las fuentes de incertidumbre para cualquier sistema de medición, permite a una mayor precisión en la toma de decisiones.

Por otra parte se evaluó la importancia de los efectos de correlación en el modelo matemático para la determinación del área superficial, se utilizó el método de Montecarlo como método de validación para estimar la incertidumbre en el proceso de medición (ver Anexo G). Los resultados fueron comparados con los obtenidos por el método de GUM sin correlaciones, en la Figura 41 se muestra la comparación. Esta comparación permitió identificar que el método de GUM sin correlaciones utilizado para la estimación de incertidumbre en el caso de estudio es estimada adecuadamente, y no es necesario incluir términos de correlación en el método de GUM para esta propiedad.

Figura 41. Comparación de estimación de incertidumbre usando GUM y Montecarlo



5. CONCLUSIONES

- Empleando la técnica de tratamiento hidrotérmico se logró la formación de estructuras nanotubulares mesoporosas de TiO_2 , con tamaños de poro entre 4,83 nm - 16,71 nm y áreas superficiales 113,04 m^2/g – 420,39 m^2/g . La modificación de ciertos parámetros de síntesis como el tiempo, la temperatura, el medio de reacción y la temperatura de calcinación, fueron factores claves para evaluar su influencia sobre la superficie y morfología de la nanoestructura. Un incremento en el tiempo (90 h) y la temperatura (150 °C) de reacción favorecen la formación de nanotubos, obteniendo estructuras con mayor cristalinidad y homogeneidad.
- Con base en los resultados obtenidos en los análisis de caracterización XPS, SEM, DRX, entre otros, se identificó que la variación del pH en el proceso de lavado de los nanotubos genera un efecto en su morfología, textura y capacidad de adsorción de CO_2 . A pH ácido se evidenció la eliminación del contenido de sodio en la superficie favoreciendo la formación de titanatos de hidrógeno y la funcionalización con grupos aminos, mientras que a un pH neutro permanece el sodio en la superficie favoreciendo la formación de titanatos de sodio.
- Inicialmente los nanotubos preparados presentaron una estructura amorfa y una formación de nanoláminas, por lo que se evaluaron diferentes temperaturas de calcinación para evaluar su influencia. A una temperatura de 400 °C se observó una modificación estructural permitiendo el cierre de las nanoláminas generadas y completando el proceso de formación de nanoestructuras. Sin embargo a 600 °C se observó un colapso de las capas de los nanotubos, disminuyendo significativamente el área superficial tendiendo a la formación de materiales microporosos.
- Mediante la impregnación de las aminas AMPS y DT (NNN) se modificó la superficie química de los nanotubos óxido de titanio, se logró incrementar la captura de CO_2 , a través de la combinación de los procesos de fisisorción y quimisorción.

La reacción con aminas para captura de este gas contaminante presenta una tendencia en orden creciente de acuerdo a su estructura química de la siguiente manera: aminas primarias > aminas secundarias > aminas terciarias. Sin embargo la DT (NNN) fue la que presentó mayor capacidad de captura, debido a que dentro de su estructura química tiene un grupo amino primario y uno secundario.

- Se estimó la incertidumbre del área superficial de nanotubos sin calcinar y calcinados a 400 °C, aplicando el método de GUM y realizó una comparación con Montecarlo. Las magnitudes de entrada dentro del modelo matemático de BET que presentaron la mayor contribución de la incertidumbre en el proceso de medición fueron la cantidad de moles de gas adsorbido por gramo de adsorbente. Las áreas superficiales de los nanotubos evaluados se encontraron entre 40,37 m²/g y 58,94 m²/g, representando un 13,53 % y 13,37 % de diferencia en las mediciones de esta propiedad.

6. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar un estudio posterior más detallado del material preparado NTTs-Aminas, que incluya parámetros como la evaluación de la estabilidad del material, el tiempo de vida, tiempo de saturación y proceso de regeneración. Así mismo evaluar la viabilidad técnica y económica del prototipo de filtro para su posterior comercialización.

Se recomienda evaluar y mejorar las condiciones de síntesis de la funcionalización de los nanotubos de óxido de titanio con las aminas, para obtener mayores rendimientos en su funcionalización y de esta manera incrementar la capacidad de captura de los materiales desarrollados.

CITAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] International Energy Agency CO2 emissions from fuel combustion. **2016**, 10–15.
- [2] Morales, H. , Torres, C. , and Muñoz, C. M. Tecnologías de captura y secuestro de CO2. *Pontificia universidad católica de Chile. Escuela de Ingeniería* **2008**
- [3] Dai, Q. and Lastoskie, C. M. Life Cycle Assessment of Natural Gas-Powered Personal Mobility Options. *Energy & Fuels* **2014**, 28, 5988–5997.
- [4] Environment - U.S. Energy Information Administration (EIA) - U.S. Energy Information Administration (EIA). https://www.eia.gov/environment/emissions/co2_vol_mass.php (accessed Jun. 10, 2017).
- [5] Lee, K. , Mazare, A. , and Schmuki, P. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes. *Chemical Reviews* **2014**, 114, 9385–9454.
- [6] Pardo Buendía, M. El impacto social del Cambio Climático. **2007**
- [7] IPCC published the first report «Climate Change 2001: The Scientific Basis» | 2001 | Publication | Sciences Switzerland. <https://naturalsciences.ch/service/publications/75518-ipcc-published-the-first-report-climate-change-2001-the-scientific-basis-> (accessed Jun. 10, 2017).
- [8] NASA releases detailed global climate change projections – Climate Change: Vital Signs of the Planet. https://climate.nasa.gov/news/2293/nasa-releases-detailed-global-climate-change-projections/?CID=CCG_TTccgEN_D_EXT (accessed Jun. 6, 2018).
- [9] Cannel, M. , Filas, J. , Harries, J. , Jenkins, G. , Parry, M. , Rutter, P. , Sonneland, L. , and Walker, J. Global Warming and the E&P Industry. *Oilfield Review* 44–58.
- [10] IDEAM , PNUD Tercera Comunicación Nacional de Cambio Climático-Inventario Nacional de Gases de Efecto Invernadero (GEI) Colombia. (2015).

- [11] Colombia; Ministerio del Medio Ambiente; Cabrera Leal, M.; Duarte Ortega, M.; Gutiérrez Arias, M. M.; Lamprea Quiroga, P. S.; Colombia; Ministerio del Medio Ambiente; and Instituto de Hidrología, M. y E. A. (Colombia) 2a comunicación nacional ante la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático: República de Colombia. 2010.
- [12] Ramanathan, V. and Feng, Y. Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives. *Atmospheric Environment* **2009**, 43, 37–50.
- [13] Which Gases Are Greenhouse Gases? - American Chemical Society. <https://www.acs.org/content/acs/en/climatescience/greenhousegases/whichgases.html> (accessed Jun. 12, 2017).
- [14] Petty, G. W. A first course in atmospheric radiation. Sundog Pub: Madison, Wis 2006.
- [15] IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Cambridge University Press, for the Intergovernmental Panel on Climate Change: Cambridge 2005.
- [16] Herzog, H. An introduction to CO₂ separation and capture technologies. *Energy Laboratory Working Paper* **1999**
- [17] Kim, J. , Rubino, I. , Lee, J.-Y. , and Choi, H.-J. Application of halloysite nanotubes for carbon dioxide capture. *Materials Research Express* **2016**, 3, 045019.
- [18] Chowdhury, S. and Balasubramanian, R. Three-Dimensional Graphene-Based Porous Adsorbents for Postcombustion CO₂ Capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, 55, 7906–7916.
- [19] Spigarelli, B. P. and Kawatra, S. K. Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. *Journal of CO₂ Utilization* **2013**, 1, 69–87.

- [20] Song, F. , Zhao, Y. , and Zhong, Q. Adsorption of carbon dioxide on amine-modified TiO₂ nanotubes. *Journal of Environmental Sciences* **2013**, 25, 554–560.
- [21] Kasuga, T. , Hiramatsu, M. , Hoson, A. , Sekino, T. , and Niihara, K. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir* **1998**, 14, 3160–3163.
- [22] Esparza Esparza, B. M. AA Caracterización de nanotubo de carbono por difracción de rayo-x delta resolución (HR-XRD). **2013**
- [23] Guide to the expression of uncertainty in measurement. International Organization for Standardization: Genève, Switzerland 1993.
- [24] Ayala Blanco, E. , Martínez Ortega, F. , and García Sánchez, C. E. Estimating the uncertainty of the specific surface area of Titanium Oxide Nanotubes calculated from nitrogen adsorption isotherms. *Journal of Physics: Conference Series* **2018**, 1044, 012030.
- [25] BIPM, I. , IFCC, I. , and ISO, I. IUPAP, and OIML, 2008,“Evaluation of Measurement Data—Supplement 1 to the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement,” Propagation of Distributions Using a Monte Carlo Method, Joint Committee for Guides in Metrology. *Bureau International des Poids et Mesures, JCGM 2008*, 101
- [26] PYTHON™ Disponible en: <https://www.python.org/about/>.
- [27] Thommes, M. , Kaneko, K. , Neimark, A. V. , Olivier, J. P. , Rodriguez-Reinoso, F. , Rouquerol, J. , and Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, 87
- [28] Kiatkittipong, K. and Assabumrungrat, S. A comparative study of sodium/hydrogen titanate nanotubes/nanoribbons on destruction of recalcitrant compounds and sedimentation. *Journal of Cleaner Production* **2017**, 148, 905–914.

- [29] Liu, N. , Chen, X. , Zhang, J. , and Schwank, J. W. A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. *Catalysis Today* **2014**, 225, 34–51.
- [30] Nakata, K. and Fujishima, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2012**, 13, 169–189.
- [31] Hu, S. , Wang, A. , Li, X. , and Löwe, H. Hydrothermal synthesis of well-dispersed ultrafine N-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2010**, 71, 156–162.
- [32] Lee, C.-K. , Wang, C.-C. , Lyu, M.-D. , Juang, L.-C. , Liu, S.-S. , and Hung, S.-H. Effects of sodium content and calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of nanotubular titanates. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 316, 562–569.
- [33] Choi, S. Y. , Lee, Y.-J. , Park, Y. S. , Ha, K. , and Yoon, K. B. Monolayer Assembly of Zeolite Crystals on Glass with Fullerene as the Covalent Linker. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 5201–5209.
- [34] Arzoumanian, H. , Castellanos, N. J. , Martínez, F. O. , Páez-Mozo, E. A. , and Ziarelli, F. Silicon-Assisted Direct Covalent Grafting on Metal Oxide Surfaces: Synthesis and Characterization of Carboxylate N,N'-Ligands on TiO₂. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, 2010, 1633–1641.
- [35] Nikolić, L. M. , Maletin, M. , Ferreira, P. , and Vilarinho, P. M. Synthesis and characterization of one-dimensional titanate structure. *Processing and application of ceramics* **2008**, 2, 109–114.
- [36] Silva, E. F. da Computational chemistry study of solvents for carbon dioxide absorption. **2005**

- [37] Satyapal, S. , Filburn, T. , Trela, J. , and Strange, J. Performance and Properties of a Solid Amine Sorbent for Carbon Dioxide Removal in Space Life Support Applications. *Energy & Fuels* **2001**, 15, 250–255.
- [38] Zou, Y. and Rodrigues, A. E. Adsorbent materials for carbon dioxide. *Adsorption Science & Technology* **2001**, 19, 255–266.
- [39] De Lange, M. F. , Vlught, T. J. H. , Gascon, J. , and Kapteijn, F. Adsorptive characterization of porous solids: Error analysis guides the way. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, 200, 199–215.
- [40] Leach, R. , Chetwynd, D. , Blunt, L. , Haycocks, J. , Harris, P. , Jackson, K. , Oldfield, S. , and Reilly, S. Recent advances in traceable nanoscale dimension and force metrology in the UK. *Measurement Science and Technology* **2006**, 17, 467–476.
- [41] Libro del Web de Química del NIST. <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed Jul. 3, 2018).
- [42] Nakahira, A. , Kubo, T. , and Numako, C. Formation Mechanism of TiO₂ - Derived Titanate Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Process. *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, 5845–5852.
- [43] An, H. , Zhu, B. , Li, J. , Zhou, J. , Wang, S. , Zhang, S. , Wu, S. , and Huang, W. Synthesis and Characterization of Thermally Stable Nanotubular TiO₂ and Its Photocatalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 18772–18775.

BIBLIOGRAFÍA

BIPM, IEC, ILAC IFCC, and IUPAC ISO 2008 IUPAP, and OIML, 2008, "Evaluation of Measurement Data—Supplement 1 to the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement," Propagation of Distributions Using a Monte Carlo Method, Joint Committee for Guides in Metrology. Bureau International Des Poids et Mesures, JCGM 101.

Bonenfant, Danielle, Murielle Mimeault, and Robert Hausler 2005 Comparative Analysis of the Carbon Dioxide Absorption and Recuperation Capacities in Aqueous 2-(2-Aminoethylamino)Ethanol (AEE) and Blends of Aqueous AEE and *N*-Methyldiethanolamine Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44(10): 3720–3725.

D'Alessandro, Deanna M., Berend Smit, and Jeffrey R. Long 2010 Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angewandte Chemie International Edition* 49(35): 6058–6082.

Esparza Esparza, Bertha María 2013 AA Caracterización de Nanotubo de Carbono Por Difracción de Rayo-x Delta Resolución (HR-XRD).

Goldwasser, Mireya R., and Daysi Rojas N.d. VI. GAS NATURAL UNA ALTERNATIVA ENERGÉTICA EN CRECIMIENTO: OPCIONES DE VALORIZACIÓN.

González Plaza, Marta 2014 Desarrollo y Modificación Superficial de Adsorbentes Para La Captura de CO₂ Postcombustión.

IPCC 2013 Resumen Para Responsables de Políticas. En: *Cambio Climático 2013: Bases Físicas. Contribución Del Grupo de Trabajo I Al Quinto Informe de Evaluación Del Grupo Intergubernamental de Expertos Sobre El Cambio Climático*. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido y Nueva York, NY, Estados Unidos de América.

Kapica-Kozar, Joanna, Ewa Piróg, Ewelina Kusiak-Nejman, et al. 2017 Titanium Dioxide Modified with Various Amines Used as Sorbents of Carbon Dioxide. *New Journal of Chemistry* 41(4): 1549–1557.

Leach, Richard, Derek Chetwynd, Liam Blunt, et al. 2006 Recent Advances in Traceable Nanoscale Dimension and Force Metrology in the UK. *Measurement Science and Technology* 17(3): 467–476.

Lee, Chung-Kung, Cheng-Cai Wang, Meng-Du Lyu, et al. 2007 Effects of Sodium Content and Calcination Temperature on the Morphology, Structure and Photocatalytic Activity of Nanotubular Titanates. *Journal of Colloid and Interface Science* 316(2): 562–569.

Li, Kuijun, Joel D. Kress, and David S. Mebane 2016 The Mechanism of CO₂ Adsorption under Dry and Humid Conditions in Mesoporous Silica-Supported Amine Sorbents. *The Journal of Physical Chemistry C* 120(41): 23683–23691.

Liu, Nan, Xiaoyin Chen, Jinli Zhang, and Johannes W. Schwank 2014 A Review on TiO₂-Based Nanotubes Synthesized via Hydrothermal Method: Formation Mechanism, Structure Modification, and Photocatalytic Applications. *Catalysis Today* 225: 34–51.

Nakahira, Atsushi, Takashi Kubo, and Chiya Numako 2010 Formation Mechanism of TiO₂-Derived Titanate Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Process. *Inorganic Chemistry* 49(13): 5845–5852.

Nakata, Kazuya, and Akira Fujishima 2012 TiO₂ Photocatalysis: Design and Applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13(3): 169–189.

Satyapal, Sunita, Tom Filburn, John Trela, and Jeremy Strange 2001 Performance and Properties of a Solid Amine Sorbent for Carbon Dioxide Removal in Space Life Support Applications. *Energy & Fuels* 15(2): 250–255.

Song, Fujiao, Yunxia Zhao, and Qin Zhong 2013 Adsorption of Carbon Dioxide on Amine-Modified TiO₂ Nanotubes. *Journal of Environmental Sciences* 25(3): 554–560.

Thommes, Matthias, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, et al. 2015 Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 87(9–10). <https://www.degruyter.com/view/j/pac.2015.87.issue-9-10/pac-2014-1117/pac-2014-1117.xml>, accessed April 1, 2018.

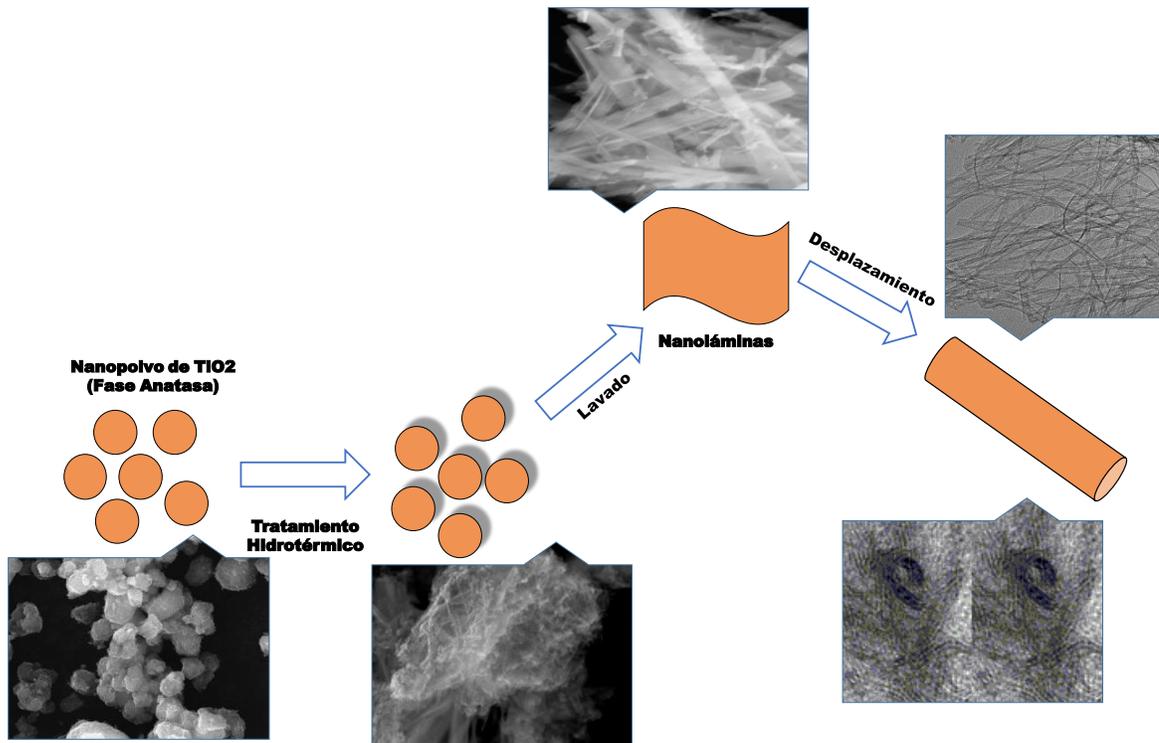
Vargas, Diana, L. Giraldo, and Juan Moreno-Piraján 2014 Adsorción de Dióxido de Carbono a Diferentes Presiones Sobre Carbones Activados Obtenidos Por Activación Química. *Afinidad* 71(566).

Wilfong, Walter Christopher, Chakravartula S. Srikanth, and Steven S. C. Chuang 2014 In Situ ATR and DRIFTS Studies of the Nature of Adsorbed CO₂ on Tetraethylenepentamine Films. *ACS Applied Materials & Interfaces* 6(16): 13617–13626.

Xu, Xiaochun, Chunshan Song, John M. Andrésen, Bruce G. Miller, and Alan W. Scaroni 2003 Preparation and Characterization of Novel CO₂ “Molecular Basket” Adsorbents Based on Polymer-Modified Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials* 62(1–2): 29–45.

ANEXOS

Anexo A. Esquema de mecanismo de desplazamiento y enrollamiento de estructuras nanotubulares (Adaptado [42])



El mecanismo de formación de los nanotubos se da en tres etapas principalmente:

- (1) Durante la primera etapa de tratamiento hidrotérmico se genera la formación de nanoláminas en la superficie del TiO_2 .
- (2) Posteriormente las nanoláminas presentan una tendencia creciente generando diferentes capas de titanato de sodio.
- (3) Finalmente se genera un desplazamiento de las nanoláminas y se presenta un enrollamiento conduciendo a la formación de los nanotubos.

A continuación se presentan las reacciones globales involucradas en cada uno de los procesos de formación de los nanotubos [43]:

Disolución del precursor



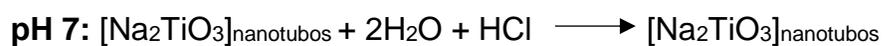
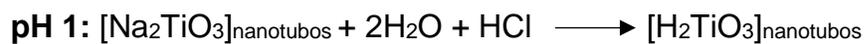
Disolución-cristalización de nanohojas



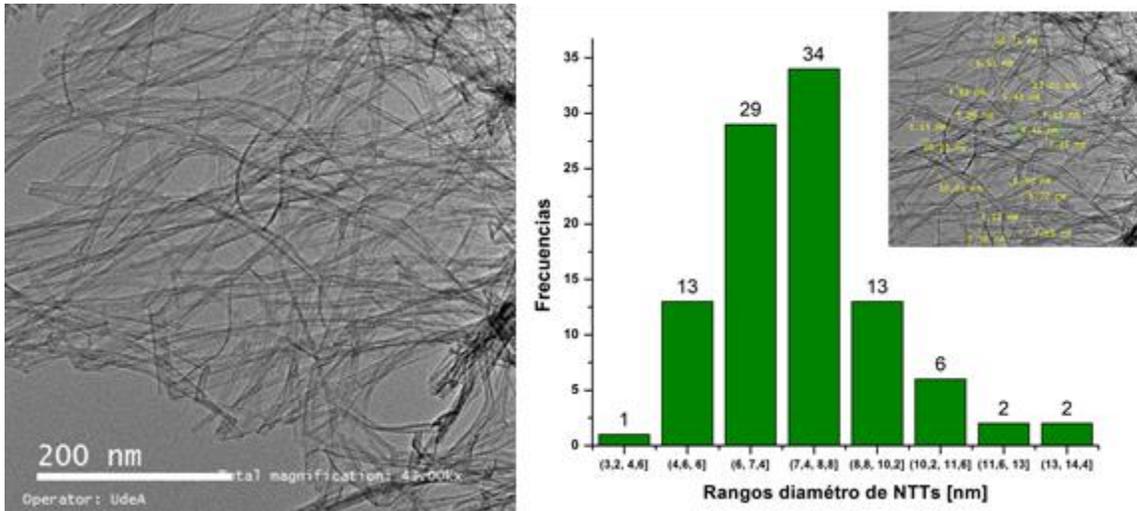
Enrollamiento de nanohojas



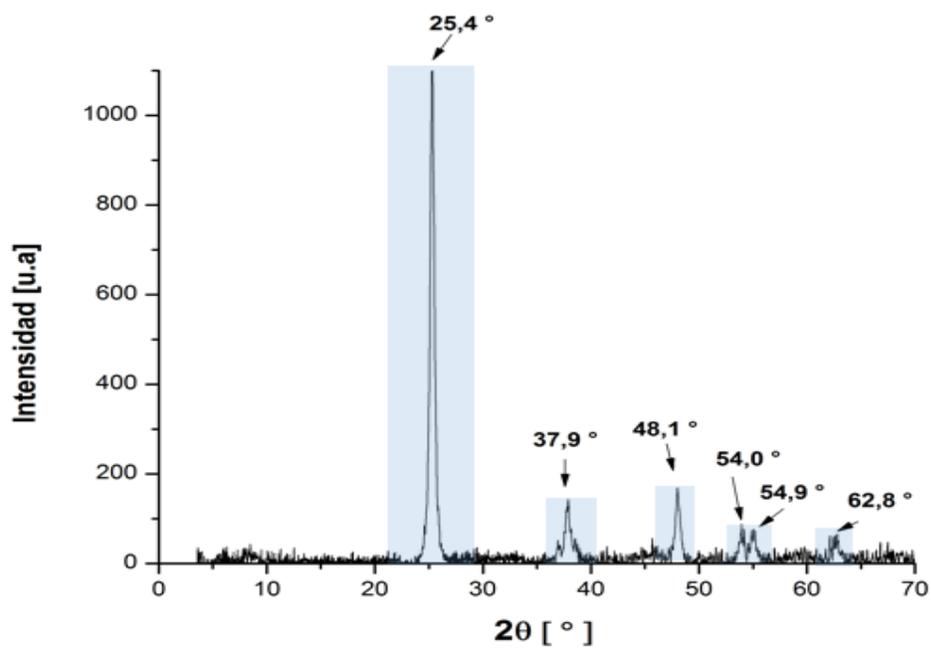
Lavado de nanotubos



Anexo B. Distribución diámetro de poro de NTTs calcinados a 400 °C en un medio de reacción neutro (4-NTT-150-1-72)

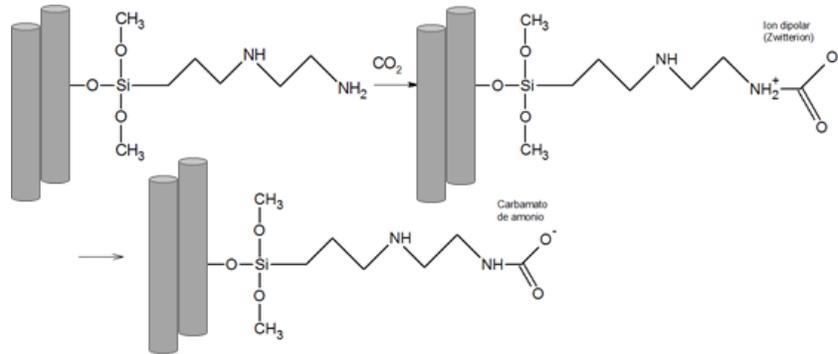


**Anexo C. Perfil de difracción del precursor Nanopolvo de Óxido de Titanio
(Sigma Aldrich)**

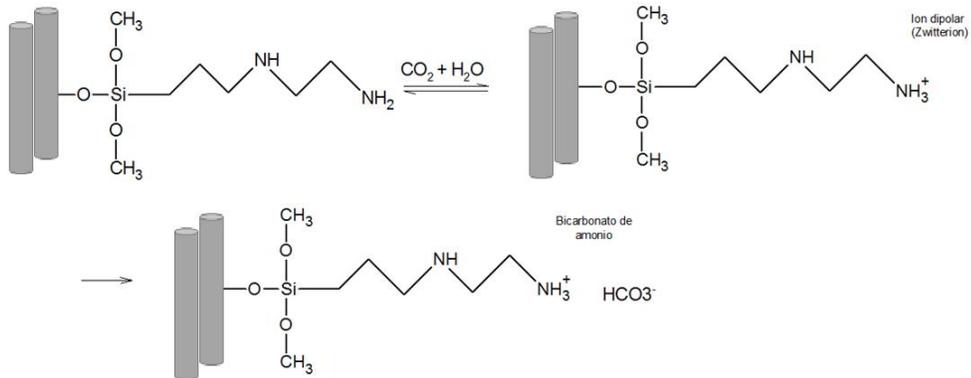


Anexo D. Esquema de captura de CO₂

Mecanismo de síntesis de CO₂ con NTTs-Aminas en condiciones anhidras



Mecanismo de síntesis de CO₂ con NTTs-Aminas en presencia de agua



Anexo E. Fuentes de incertidumbre de en la determinación del área superficial de los NTTs

NTT-150-7-72		4-NTT-110-1-72	
Magnitudes de entrada	Incertidumbre u(i)	Magnitudes de entrada	Incertidumbre u(i)
P ₁ [mmHg]	0,050	P ₁ [mmHg]	0,068
P ₂ [mmHg]	0,028	P ₂ [mmHg]	0,045
P ₃ [mmHg]	0,0082	P ₃ [mmHg]	0,013
P ₄ [mmHg]	0,0058	P ₄ [mmHg]	0,012
P ₅ [mmHg]	0,018	P ₅ [mmHg]	0,029
P ₆ [mmHg]	0,028	P ₆ [mmHg]	0,040
P ₇ [mmHg]	0,030	P ₇ [mmHg]	0,038
n _{a1} [mol]	6,36	n _{a1} [mol]	8,63
n _{a2} [mol]	4,81	n _{a2} [mol]	7,02
n _{a3} [mol]	2,66	n _{a3} [mol]	3,88
n _{a4} [mol]	2,39	n _{a4} [mol]	3,56
n _{a5} [mol]	4,02	n _{a5} [mol]	5,53
n _{a6} [mol]	9,18	n _{a6} [mol]	12,93
n _{a7} [mol]	15,38	n _{a7} [mol]	23,04
N _A [mol]	0,0000036	N _A [mol]	0,0000053
M _{N₂} [g/mol]	2,98	M _{N₂} [g/mol]	4,41
ρ _{STP} ^v [m ³ /g]	0,0021	ρ _{STP} ^v [m ³ /g]	0,0031
Acs[m ²]	0,0048	Acs[m ²]	0,0070

Anexo F. Interfaz gráfica para la estimación de incertidumbre por el método de Montecarlo utilizando la herramienta computacional PHYTON

