

Espacio Predoc... un lugar donde los investigadores predoctorales muestran el resultado de sus investigaciones.

Adsorción de CO₂ y separación CO₂/CH₄ en SBA-15 de poro expandido modificada con Ti y funcionalizada con APTES

E.Vilarrasa-García¹, J.A. Cecilia¹, C.L. Cavalcante Jr.², J. Jiménez-Jiménez¹, D.C.S. Azevedo², E. Rodríguez-Castellón¹

¹Dept. de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071, Málaga, Spain.

²Dept. of Chemical Engineering, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, bl. 709, 60455-760, Fortaleza, Brazil.

e-mail: evilarrasa@uma.es

RESUMEN.

En este trabajo se han sintetizado diferentes sílices mesoporosas tipo SBA-15 de poro expandido por vía hidrotérmica mediante el uso de agentes ensanchadores de poro (trimetilbenceno) y cortadores de canal (NH₄F). Se han adicionado diferentes cantidades de Ti para estudiar la influencia de la presencia de un metal del bloque *d* en la estructura y su efecto sobre el rendimiento en el anclaje ("grafting") de APTES y adsorción de CO₂. Los materiales sintetizados se han caracterizado mediante espectrometría fotoelectrónica de rayos-X (XPS), isothermas de adsorción/desorción de N₂ a -196°C y análisis químico elemental (CNH). Los ensayos de adsorción se han llevado a cabo en una balanza de suspensión magnética provista de una unidad de mezcla de gases (Rubotherm, Alemania). Las isothermas obtenidas se han ajustado a los modelos de Freundlich, Langmuir-Freundlich y Toth.

1. Introducción

Se ha detectado un calentamiento global en el planeta que se traduce en un aumento de la temperatura del mismo, lo que genera un descenso de la superficie cubierta de hielo del planeta dando lugar a un aumento del nivel del mar. Los niveles de dióxido de carbono y otros 'gases de efecto invernadero' (GEI) en la atmósfera han aumentado vertiginosamente desde el comienzo de la revolución industrial hasta la actualidad, aunque este incremento ha sido mucho más pronunciado en los últimos 40 años, debido a diversas actividades humanas como el alto consumo de combustibles

fósiles o la deforestación, estimulado por el crecimiento económico y demográfico. El dióxido de carbono representa más de las tres cuartas partes de estas emisiones a la atmósfera, siendo los sectores de la energía, la industria (cemento, acero y amoníaco) y el transporte los que más emiten [1].

El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) ha previsto un aumento entre 1,4 y 5,8°C en las temperaturas superficiales medias de nuestro planeta durante los próximos 100 años. Los registros del Observatorio Mauna Loa,

en Hawái, que se utilizan como referencia para establecer la concentración de CO₂ atmosférico, revelan cómo las concentraciones de CO₂ en la atmósfera han aumentado desde que comenzaron a tomarse registros precisos. Antes de 1970 el incremento de la concentración de CO₂ en la atmósfera era menor de 1 ppm/año, pero en los últimos años se ha duplicado este incremento. Actualmente, la concentración de este gas en la atmósfera ronda las 400 ppm, lo que significa un crecimiento enorme. Con el propósito de mitigar el cambio climático, en el Protocolo de Kyoto de 1997 se establecieron objetivos para la reducción o limitación de los GEI para 38 países desarrollados y para el conjunto de la Unión Europea con respecto a los niveles de 1990. Estas reducciones no pueden invertir la tendencia de crecimiento de los GEI mundiales observada en la actualidad, pero representan un primer paso para desacelerar ese aumento.

Los principales gases de efecto invernadero sobre los que se hace hincapié en el Protocolo de Kyoto son el dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH₄), el óxido nitroso (N₂O), los hidrofluorocarbonos (HFC), los perfluorocarbonos (PFC) y el hexafluoruro de azufre (SF₆).

La mayor parte de los escenarios prevén que el suministro de energía primaria seguirá estando dominado por los combustibles fósiles hasta, al menos, mediados de siglo XXI. Un factor importante en el uso futuro de los combustibles fósiles será el nivel al que puedan reducirse las emisiones de CO₂. Se ha avanzado mucho en este campo, siendo la captura y almacenamiento de dióxido de carbono (CAC), una de las opciones más prometedoras para el futuro.

Las tecnologías que permiten que el CO₂ sea capturado en los flujos de emisión ya han sido utilizadas durante muchos años para separar CO₂. Las empresas petrolíferas a menudo separan el CO₂ del gas natural antes de transportarlo a los mercados por conductos. Algunas incluso han comenzado a almacenar de forma permanente CO₂ en el subsuelo, en acuíferos salinos. Una vez capturado el CO₂, es esencial poder almacenarlo de forma segura y permanente.

Los usos industriales del CO₂ comprenden los procesos químicos y biológicos en que actúa como reactivo, por ejemplo, los que se utilizan para la producción de urea (dos terceras partes) y metanol, así como diversas aplicaciones tecnológicas que lo emplean directamente, como en el sector hortícola, la refrigeración, el envasado de alimentos, la soldadura, las bebidas y los extintores de incendios.

Para realizar la captura de CO₂ es necesario producir un flujo concentrado de CO₂ a alta presión que pueda ser fácilmente transportado a un lugar de almacenamiento. Los sistemas de captura podrían implantarse en grandes focos de emisión como las centrales eléctricas que utilizan combustibles fósiles o biomasa -siendo las principales industrias emisoras de CO₂-, la producción de gas natural, las plantas de combustible sintético y las plantas de producción de hidrógeno alimentadas por combustibles fósiles.

La tecnología disponible permite capturar entre el 85 y el 95 por ciento del CO₂ tratado en una planta de captura. Hay tres sistemas principales para captar el CO₂ generado por un combustible fósil primario (carbón, gas natural o petróleo), por la biomasa o por una mezcla de estos combustibles

en los grandes focos fijos de emisión: sistemas de captura posterior a la combustión, de captura previa a la combustión y de combustión oxígeno-gas [2]. La concentración de CO₂ en el flujo de gas, la presión del flujo de gas y el tipo de combustible (sólido o gaseoso) son factores importantes a considerar para la selección del sistema de captación.

Un método para capturar CO₂ es el uso de adsorbentes sólidos sobre los que se han publicado muchísimos trabajos [3-6]. Estos adsorbentes presentan importantes ahorros de energía con respecto a los disolventes líquidos debido a que con su empleo se evita el calentamiento y enfriamiento de grandes cantidades de agua que es necesaria para la regeneración en procesos de absorción con líquidos. Además estos sólidos poseen menor capacidad calorífica que los procesos de absorción con líquidos, lo que implica menor energía para modificar su temperatura. Los investigadores están tratando de identificar y diseñar adsorbentes con unas propiedades texturales adecuadas para la captura de CO₂.

Entre los principales adsorbentes estudiados para su aplicación en adsorción de dióxido de carbono se encuentran las zeolitas, los carbones activados, los óxidos metálicos y aminas inmovilizadas en soportes sólidos [7-10].

La búsqueda de adsorbentes de elevada afinidad con el CO₂, con gran capacidad de adsorción a temperaturas relativamente altas y fácilmente regenerables, ha ocupado muchas de las investigaciones sobre la captura de CO₂. Se ha estudiado el proceso de quimisorción sobre óxidos básicos e hidrotalcitas, materiales que presentan una elevada selectividad hacia el CO₂ a

elevadas temperaturas de operación pero si el proceso de adsorción se desarrolla a baja temperatura pierden mucha capacidad de adsorción.

Los materiales mesoestructurados silíceos merecen una mención especial en relación a la captura de CO₂. Su adsorción en estos materiales puede ser tanto física como química, dependiendo de las condiciones de la síntesis y de su funcionalización con moléculas orgánicas que se incorporan en sus paredes porosas.

Este trabajo se va a centrar en la síntesis y funcionalización de materiales silíceos del tipo SBA-15 y se evaluará su utilización como adsorbentes selectivos de dióxido de carbono.

Los materiales mesoporosos se caracterizan por tener una elevada superficie específica y una estrecha distribución de tamaño de poro. Estos materiales tienen aplicaciones en catálisis, liberación controlada de fármacos, biosensores, adsorción y separación por membranas. Algunos de ellos pueden presentar además un sistema ordenado de mesoporos de simetría definida, como es el caso de la sílice SBA-15, objeto de estudio en este trabajo.

La difusión molecular a través de la estructura de la SBA-15 se ve impedida en ocasiones debido a la longitud de sus canales, pudiendo dar lugar a bloqueo en los poros. Ésta es una de las principales preocupaciones tanto en adsorción como en catálisis cuando se trabaja con moléculas voluminosas. Por este motivo, recientemente se está trabajando en modificar las condiciones de síntesis de la SBA-15 para obtener meso-estructuras con tamaño de poro y morfología variada (en forma de fibras [11], esferas [12], nanovarillas [13] y plaquetas finas [14]). El tamaño de los poros puede modularse

mediante la elección del surfactante adecuado, el empleo de aditivos orgánicos (e.g. moléculas orgánicas voluminosas como hidrocarburos o alquilderivados del benceno, los cuales se introducen dentro de la micela que genera el surfactante [15]), o bien mediante tratamiento post-síntesis. Asimismo, se pueden modular las propiedades químicas del adsorbente final en función de la composición química de los reactivos empleados durante la síntesis.

De igual manera, trabajos previos [16] han establecido que la presencia de especies fluoruro en la síntesis de SBA-15 modifica la morfología de la estructura, produciéndose un acortamiento del tamaño de los canales, lo que puede minimizar los problemas de difusión anteriormente mencionados. La adición de fluoruro va modificando de forma progresiva la estructura en forma de panal de abeja típica de la SBA-15, dando lugar a una estructura de naturaleza mesocelular.

Para utilizar esos materiales mesoporosos como adsorbentes de CO₂ es necesario funcionalizar su superficie con grupos amino, que son los responsables de la captura, ya que por sí solos no presentan especies activas para posibilitar esta aplicación. De esta forma, las moléculas de dióxido de carbono interactúan con los grupos superficiales tipo amino, dando lugar a la formación de especies de carbamato amónico en condiciones anhidras y de especies de bicarbonato de amonio en presencia de agua [17].

Los materiales mesoestructurados son soportes interesantes de grupos funcionales orgánicos ya que poseen gran área específica, poros grandes y uniformes y una distribución estrecha de tamaños de poro. En la parte sílicea reside la estabilidad mecánica y

térmica, mientras que los grupos incorporados tienen la función de controlar las propiedades interfaciales e internas del material.

Los materiales mesoporosos funcionalizados superficialmente reciben gran interés debido a su gran potencial en aplicaciones como adsorción, catálisis, cromatografía, nanotecnología o extracción de iones metálicos. Existe un número expresivo de artículos en bibliografía que describen los métodos de funcionalización en materiales mesoporosos [18].

En este trabajo hemos añadido una fuente de Ti en la síntesis de la SBA-15 con el fin de estudiar las consecuencias de la presencia del metal en la red sílicea. Se reportan en la literatura trabajos [19] de síntesis de nanotubos de Ti y su posterior funcionalización con diferentes fuentes de grupos amino, entre ellas el 3-aminopropil-trietoxysilano (APTES) para la fabricación de nylon 11 nanohíbridos. Además se puede aumentar la reactividad catalítica a través de la incorporación de heteroátomos tales como Zr, Ti o Al en la estructura de la sílice. De igual modo, la presencia de heteroátomos en la sílice mesoporosa mejora la estabilidad térmica, la porosidad y el área superficial y además de eso, conduce a materiales mesoporosos con diferentes centros activos [15]. Así, en procesos tales como catálisis o adsorción la SBA pura exhibe baja actividad catalítica debido a la ausencia de sitios ácidos; no obstante, la incorporación de iones metálicos (como por ejemplo, zirconio, titanio, cromo, vanadio) en la estructura puede generar sitios ácidos de Lewis y/o de Brønsted [20-22], aumentando la actividad y las

propiedades de adsorción de estos materiales.

La inserción del heteroátomo durante la fase de síntesis está pensada para tener la ventaja, sobre los métodos de funcionalización post-síntesis, de dirigir a una mejor dispersión de los sitios activos y evitar la formación de especies fuera de la estructura. Sin embargo, la capacidad de controlar la inserción del heteroátomo en una síntesis de una etapa es un desafío en la preparación de materiales con base de sílice porosa.

2. Experimental

2.1. Reactivos

En este trabajo se usaron para la síntesis de las diferentes SBA-15 de poro expandido el tetraetil ortosilicato como fuente de silicio, Pluronic 123 con un peso molecular medio de 5800, fluoruro amónico, ácido clorhídrico (37%), 1,3,5-trimetilbenceno, tolueno y 3-aminopropil trietoxisilano (98%). Como fuente de titanio, se utilizó el tetrapropilo ortotitanato.

2.2. Síntesis de sílices mesoporosas de poro expandido con y sin Ti.

Los materiales porosos modificados con titanio se sintetizaron utilizando la metodología descrita por Fulvio y col. [23], la cual se modificó para minimizar los efectos de difusión y aumentar el tamaño de poro. En primer lugar se disolvieron el tensoactivo (Pluronic P123) y el fluoruro amónico en una disolución 1.7 M de HCl, con el objetivo de reducir la longitud de los canales (facilitar la difusión) de la SBA-15 [24]. Tras ello, a la disolución incolora se le adicionó trimetilbenceno (TMB) como agente ensanchador de poro [25-26]. Después de 30 minutos de agitación, se adicionó la fuente de silicio (tetraetilortosilicato) y de titanio

(tetrapropilo ortotitanato) gota a gota. Los materiales sintetizados presentan una relación molar Si/Ti comprendida entre 5 y 15. La relación molar final fue:

$$\text{P123/SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{TMB/HCl/NH}_4\text{F/H}_2\text{O} = 1/46.8-41.7/3.1/8.3/48/350/1.8/11100.$$

El gel obtenido se deja envejecer durante un día a temperatura ambiente y posteriormente se transfiere a un reactor hidrotermal de acero y se trata a 120°C durante 72 horas. Tras ello, el sólido se filtra, se lava con agua y se seca a 60°C durante toda la noche. Finalmente el sólido obtenido se calcina con una rampa de 1°C min⁻¹ hasta 550°C durante 6 horas para eliminar los restos del surfactante o agente director de la estructura.

2.3. Anclaje "Grafting" de los materiales mesoporosos

El 3-aminopropil-trietoxisilano (APTES) se incorpora en los soportes mediante anclaje siguiendo la metodología descrita por Hiyoshi y col. [27]. Se deshidrata el soporte a 120°C en atmósfera de inerte de N₂ durante 12 horas. Posteriormente, se introduce en un reactor de tres bocas donde se le somete a reflujo a 110°C en atmósfera inerte durante 12 horas, en presencia de una disolución de APTES en tolueno con una concentración del 20% en volumen. La relación tolueno/soporte es de 50 ml de disolvente por cada gramo de soporte.

2.4 Técnicas de caracterización.

Los parámetros texturales se evaluaron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C en un analizador de área superficial y porosidad ASAP 2020 de la casa *Micromeritics*. Se determinó de esta manera la superficie específica y las

distribuciones de tamaño de poro correspondientes. Antes de la adsorción de nitrógeno, las muestras se sometieron a un tratamiento de limpieza desgasificándolas a 100°C y a presión $\approx 10^{-4}$ bar durante 5 h. Para el tratamiento de los datos obtenidos y el cálculo de la superficie específica de las muestras, se aplicó la ecuación propuesta por Brunauer, Emmett y Teller (1938). El estudio de la distribución de tamaño de poros se ha realizado utilizando el método BJH utilizando la curva de desorción.

La composición química y naturaleza de grupos funcionales se evaluó mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los espectros XPS se obtuvieron con un espectrómetro Physical Electronics 5700, equipado con una fuente dual de excitación de rayos X de Mg- K_{α} ($h\nu=1253.6$ eV) y de Al- K_{α} ($h\nu=1483.6$ eV) y un analizador de electrones hemisférico multicanal Electronics 80-365B. La energía de ligadura se determinó con una precisión de ± 0.1 eV y usando como referencia la señal C 1s del carbono adventicio a 284.8 eV.

Para el análisis de las muestras, éstas se evacuaron previamente durante 12 horas para eliminar los compuestos volátiles. Tras el registro de los espectros, se consideraron los datos de energías de ligadura recogidos por Moulder y col.[28] y el software *MultiPak v8.2b*. Los espectros se ajustaron siempre usando curvas Gauss-Lorentz para determinar la energía de ligadura (EL) del nivel interno de los distintos elementos presentes en las muestras.

Para el cálculo de las relaciones atómicas superficiales de dos elementos se utilizó la siguiente relación (ecuación 1):

$$n_1/n_2 = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde I_i es el número de fotoelectrones por segundo en un pico del espectro y S el factor de sensibilidad atómica. Se puede determinar la fracción atómica de un elemento constituyente de la muestra, C_x , como una extensión de la ecuación anterior (ecuación 2):

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i} \quad \text{Ec. 2}$$

Los valores de S_i se encuentran tabulados y el software MultiPak calcula automáticamente estas relaciones, a partir de las cuáles se puede obtener el porcentaje superficial de los diferentes átomos presentes.

El contenido en nitrógeno de los materiales se determinó mediante análisis químico elemental en un analizador LECO CHN 932.

2.5. Adsorción de CO_2

Las medidas de adsorción se llevaron a cabo usando una balanza de suspensión magnética (ver Figura 1) provista de una unidad de mezcla de gases (Rubotherm, Alemania).

Después de la preparación de las muestras, se realizaron las isotermas a 25 y 75°C para todos los materiales funcionalizados y el gas puro o la mezcla de gases se introdujo en la celda hasta que se alcanzan las presiones programadas. Se consideró alcanzado el equilibrio cuando la variación del peso fue del orden de 10^{-4} gramos para una variación de temperatura inferior a 0.1°C. El tratamiento de los datos de incremento de peso de la muestra para la obtención de las isotermas de adsorción puede encontrarse en bibliografía [29-36].

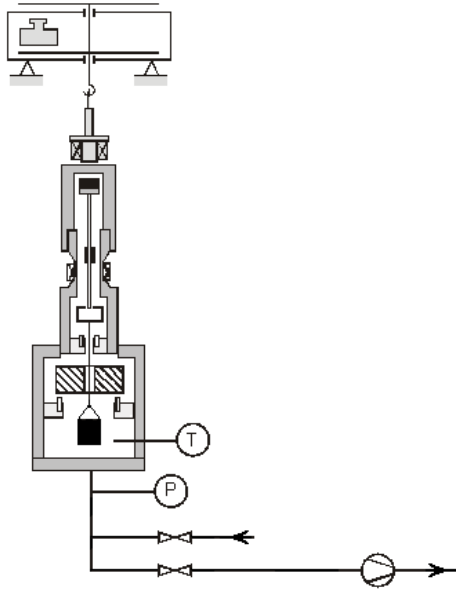


Fig. 1. Esquema de una balanza de suspensión magnética.

3. Resultados y discusión.

3.1. Caracterización de materiales.

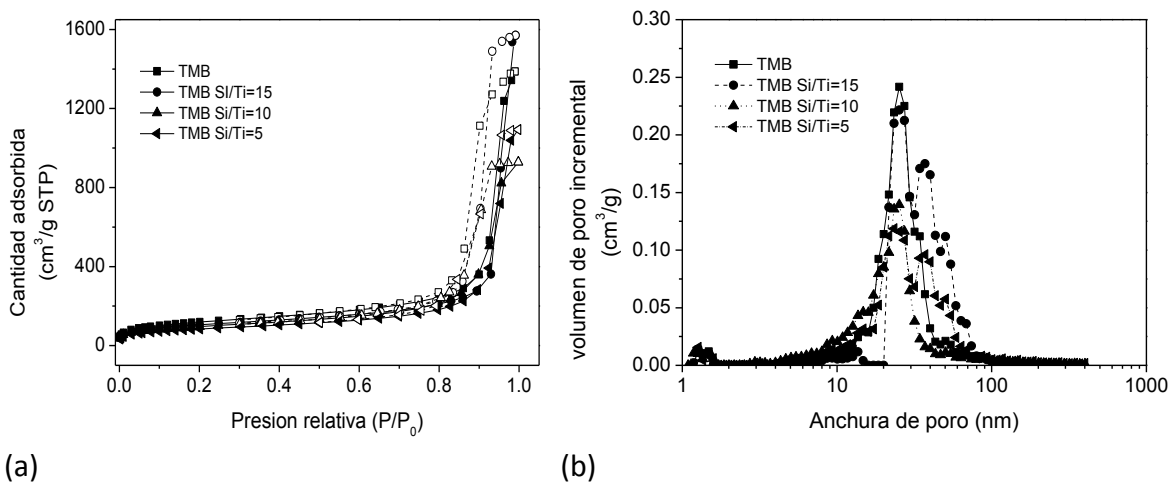
La Figura 2 (a) muestra las isotermas de adsorción/desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ de los materiales síliceos porosos.

Basándonos en la clasificación de las isotermas de la IUPAC, todos los materiales síliceos presentan isotermas

de tipo IV con una distribución estrecha de poro.

A partir de los datos obtenidos se observa que la adición de titanio produce un descenso de la superficie específica y un desplazamiento del ciclo de histéresis a presiones relativas (P/P_0) más altas. Este hecho indica que la adición de titanio produce un descenso progresivo en el área superficial.

La adición de fluoruro produce un desplazamiento a presiones relativas aún más altas, con respecto a SBAs sintetizadas de modo convencional, lo que indica un aumento del tamaño de sus poros (en torno a 16-21 nm en este trabajo) unido a un acortamiento del tamaño de los canales. Además, la adición de fluoruro produce una progresiva evolución de la estructura hexagonal hacia una estructura mesocelular, que presenta una menor área superficial posiblemente debido al aumento del número de canales y el aumento del espesor de las paredes de las sílices porosas.



(a) **Fig. 2.** Isotermas de adsorción/desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (a) y distribución tamaño de poros por el método DFT. **(b)**

Tabla 1. Parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción/desorción de N₂ a -196°C.

Relación Si/Ti	S BET (m ² /g)	Smicroporo ^a (m ² /g)	Dporo (nm) ^b
Si/Ti=∞	432	127	17.0
Si/Ti=15	381	118	20.5
Si/Ti=10	347	70	15.9
Si/Ti=5	303	64	17.1

^a: calculado a partir del análisis t-plot.

^b: obtenido a partir del análisis BJH

Cuando se adiciona un mayor contenido de titanio, el tamaño de poro se mantiene con un estrecho ciclo de histéresis, lo que indica la formación de materiales que conservan una estructura uniforme con un gran tamaño de poro, dando lugar a una estructura esférica de naturaleza mesocelular. La incorporación de Ti afecta también a la microporosidad; a medida que se adiciona una mayor cantidad de Ti, la superficie específica relacionada con los microporos decae progresivamente (Tabla 1), lo cual afectará negativamente a la adsorción física de CO₂.

Las concentraciones atómicas superficiales determinadas mediante XPS se presentan en la Tabla 2. Puede observarse que se mantiene una relación atómica Si/O aproximada de 0.5, característica de la sílice (SiO₂). Las cantidades de Ti en la superficie de la sílice van en aumento como era de esperar, si bien las concentraciones atómicas son menores de lo esperado, lo cual puede significar que o bien el titanio se ha incorporado dentro de la sílice quedando en la superficie una pequeña cantidad, o bien que no todo el titanio adicionado en la síntesis se

integró en la formación de la SBA-15. Sin embargo, estas pequeñas cantidades de titanio van a resultar decisivas en el comportamiento del material como se verá más adelante.

Tabla 2. Concentraciones atómicas superficiales obtenidas mediante espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

Relación Si/Ti	Concentraciones atómicas (%) determinadas por XPS			
	C	Si	O	Ti
Si/Ti=∞	2.90	34.67	62.43	0.00
Si/Ti=15	2.19	33.04	64.44	0.34
Si/Ti=10	3.62	32.88	63.21	0.29
Si/Ti=5	2.35	33.27	63.93	0.45

En la Figura 3 se han representado los espectros fotoelectrónicos de Ti 2p para las muestras estudiadas. Se observa que el Ti se encuentra principalmente como Ti(IV), en el mismo estado de oxidación en el que se encuentra en la fuente de Ti usada en la síntesis (tetrapropilo ortotitanato). Mediante análisis elemental se obtuvo el contenido en N de los materiales anclados. Se observa que la relación C/N es aproximadamente 3 en todos los materiales. La adición de Ti afecta negativamente al rendimiento en la funcionalización de estos materiales mesoporosos, como se observa en el descenso del porcentaje de N incorporado.

En la Tabla 3 también figura el % de recubrimiento superficial calculado a partir de la ecuación (ec. 3):

$$\% \text{APTES} = \frac{\text{contenido molar de N} \cdot 2 \cdot N_A}{3.7 \cdot S_{\text{BET}}} \cdot 100$$

donde S_{BET} es la superficie específica (m²/g) de las sílices después del anclaje (Tabla 3), N_A es el número de Avogadro, N es la concentración molar de

nitrógeno (mol g^{-1}) en el soporte calculado a partir de análisis elemental. El número "2" proviene de asumir que dos grupos silanoles superficiales reaccionan con dos grupos etoxi ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) de cada molécula de APTES, según coordinación bidentada propuesta por Chang y col. [39].

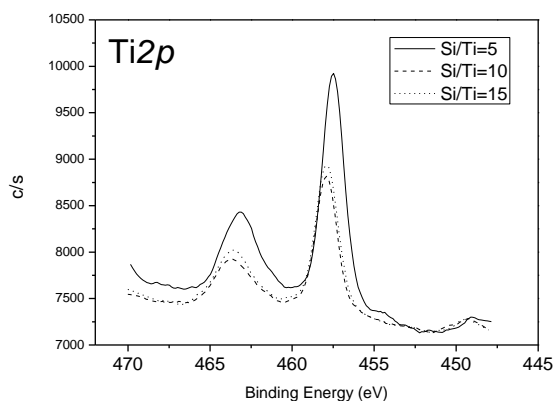


Fig. 3. Espectros fotoelectrónicos de la región $\text{Ti } 2p$ obtenidos mediante XPS.

Se tomó 3.7 -OH/nm^2 como densidad estándar de los grupos silanoles, valor publicado por Shenderovich y col. [40] y determinado mediante resonancia magnética nuclear de Si. Se observa que al incorporar Ti en la sílice el recubrimiento prácticamente se mantiene, para decaer drásticamente al disminuir la relación Si/Ti a 5. Esto es

consecuencia probablemente del cambio químico que supone el aumento del Ti superficial afectando a los grupos Si-OH superficiales, disminuyendo la reacción entre éstos y los grupos etoxi de las moléculas de APTES.

Se puede calcular la densidad de grupos aminopropil por nm^2 a través de la ecuación publicada Pontón y col. [17]:

$$NR = \left(\frac{N}{14m}\right) * \left(\frac{NA}{100}\right) * \left(\frac{1}{S}\right) \quad (\text{ec. 4})$$

donde N es el contenido en nitrógeno obtenido a través de CNH, m el número de átomos de N en cada molécula de APTES ($m=1$), NA el número de Avogadro y S la superficie específica después de la funcionalización.

De esta manera se obtienen valores de densidad de grupos de 13.7, 13.3, 15.05 y 5.87 aminopropil/ nm^2 para Si/Ti= ∞ , 15, 10 y 5, respectivamente. Si tenemos en cuenta que, según lo publicado por Shenderovich y col. [40], se había tomado por bueno que hay 3.7 -OH/nm^2 , y que para anclar una molécula de APTES son necesarios una media de 2 -OH, los valores calculados a partir de la ecuación 3 indican que la inclusión de titanio afecta también a la densidad de OH superficiales, y que no

Tabla 3. Superficie específica determinada por el método BET, concentraciones atómicas determinadas por análisis elemental (CNH), recubrimiento superficial de APTES calculado a partir de la ecuación X y capacidad teórica de CO_2 ($\text{mmol CO}_2/\text{g}$) en base a la cantidad de N incorporado además de rendimiento en términos de mol de CO_2/mol de N para las muestras funcionalizadas con APTES

	S_{BET} (m^2/g)	%C	%N	C/N	Recubrimiento (%APTES)	Capacidad teórica CO_2	mol CO_2/mol N (10 bar, 25°C)
Si/Ti= ∞	191	17.43	6.09	2.86	74.10	2.18	0.64
Si/Ti=15	172	14.81	5.32	2.78	71.84	1.90	0.68
Si/Ti=10	160	13.92	5.60	2.75	81.40	2.00	0.47
Si/Ti=5	162	6.04	2.21	2.74	31.67	0.79	1.09

se puede tomar por bueno el valor estándar de 3.7.

De esta manera se obtienen valores de densidad de grupos de 13.7, 13.3, 15.05 y 5.87 aminopropil/nm² para Si/Ti=∞, 15, 10 y 5, respectivamente. Si tenemos en cuenta que, según lo publicado por Shenderovich y col. [40], se había tomado por bueno que hay 3.7 -OH/nm², y que para anclar una molécula de APTES son necesarios una media de 2 -OH, los valores calculados a partir de la ecuación 3 indican que la inclusión de titanio afecta también a la densidad de OH superficiales., y que no se puede tomar por bueno el valor estándar de 3.7.

Con base a lo anterior, si se considera que 2 grupos -OH reaccionan con una molécula de APTES, a partir de los valores de la ec. 3 se tendrían unas densidades de -OH superficiales iguales a 6.85, 6.65, 7.52 y 2.94, respectivamente, y, si con estos valores se recalcula el recubrimiento superficial, se obtienen valores de 39.73, 39.67, 40.16 y 39.98%, por lo que se puede considerar que el recubrimiento superficial de APTES es independiente de la adición de titanio, no así la disponibilidad de grupos -OH superficiales.

Adsorción CO₂

Las isothermas de adsorción monocomponente de las muestras con APTES se llevaron a cabo a 25 °C y 75 °C (Figura 4) usando una balanza de suspensión magnética de Rubotherm, Alemania. En ellas se aprecia una disminución en la capacidad de adsorción de los materiales con Ti con respecto a la matriz. La presencia de Ti(IV) dota a la sílice de cierta acidez que afecta negativamente a la

presencia de aminas primarias en la superficie debido al descenso de grupos -OH superficiales, cuando la relación Si/Ti disminuye a 5. En presencia de Ti, las moléculas de APTES pueden ciclar y formar enlaces de hidrógeno entre las aminas terminales y los -OH superficiales [41], disminuyendo la interacción entre el CO₂ y las aminas primarias.

Como consecuencia de la menor disponibilidad de grupos amino (-NH₂), las isothermas son menos rectangulares a bajas presiones, no observándose grandes incrementos en la adsorción a presiones inferiores a 0.20 bar, característico de los fenómenos de quimisorción [42].

Tanto a 25 como a 75 °C se observa un decaimiento en la capacidad de adsorción con la presencia de titanio. Si bien, es de recalcar que para el adsorbente sin Ti, prácticamente no se observa este descenso en la capacidad de adsorción, manteniéndose en torno a 2.80 mmol CO₂ g⁻¹ (123.2 mg CO₂ g⁻¹). Este hecho se observa principalmente, en los primeros puntos de las isothermas -bajas presiones-, donde la cantidad adsorbida de CO₂ aumenta rápidamente como consecuencia del predominio de quimisorción. Esta rectangularidad o acercamiento al modelo de Langmuir es la característica más distintiva entre la isoterma sin Ti (TMB) y el resto de las isothermas de los materiales con Ti.

La muestra sin Ti es la que presenta una histéresis más pronunciada a 25°C, fenómeno despreciable para las demás muestras a 25°C y para todas las muestras a 75°C. Se confirma que la muestra sin Ti, es la que presenta más barreras a la difusión de CO₂ debido a sus canales paralelos largos.

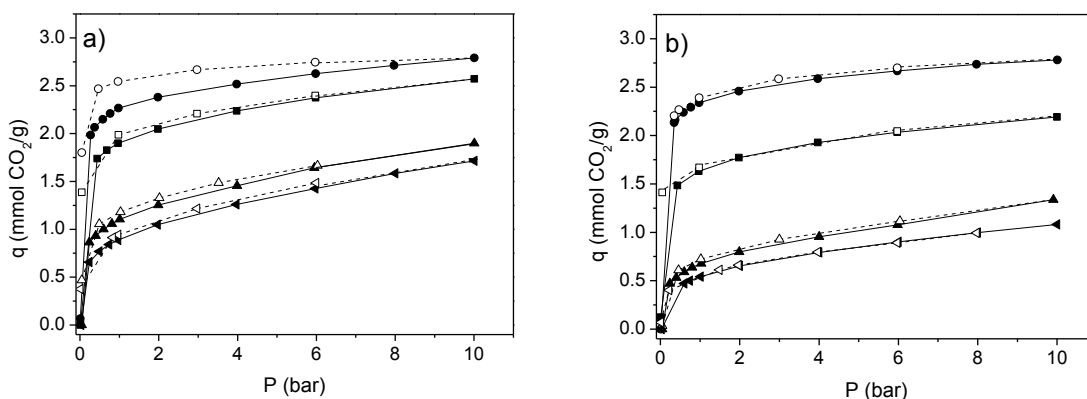


Fig. 4. Isothermas de adsorción/desorción de CO₂ para las muestras \circ TMB Si/Ti= ∞ , \blacksquare TMB Si/Ti=15, \blacktriangle TMB Si/Ti=10 y \blacktriangleleft TMB Si/Ti=5 funcionalizadas con APTES a las temperaturas de a) 25°C y b) 75°C. Las formas abiertas se corresponden con los puntos de las respectivas isothermas de desorción.

Sin embargo, dicha resistencia a la difusión se suaviza a temperaturas más altas.

Las isothermas a 25 y 75 °C se ajustaron a los modelos de Freundlich (ec. 5), Langmuir-Freundlich (Sips) (ec. 6) y Toth (ec. 7). Las ecuaciones que proponen son:

$$q = K \cdot P^{1/n} \quad \text{Ec. 5}$$

donde K ($\text{mmol g}^{-1} \text{bar}^{-1}$) es proporcional a la capacidad de adsorción y $1/n$ es una estimativa de la interacción adsorbente-adsorbato.

Puede observarse que $1/n$ es inferior a la unidad (Tabla 4), lo cual indica que el fenómeno de adsorción es favorable en las condiciones estudiadas ($dq^2/dp^2 < 0$), especialmente para la muestra sin Ti.

Sips propuso una ecuación que combina los modelos de Freundlich y Langmuir. Esto produce una expresión que exhibe un límite finito a una presión lo suficientemente elevada:

$$q = \frac{q_{\max} \cdot (K \cdot P)^b}{1 + (K \cdot P)^b} \quad \text{Ec. 6}$$

donde q_{\max} es la cantidad de CO₂ adsorbida ($\text{mmol CO}_2 \text{ g}^{-1}$) a una presión muy elevada (como en el modelo de Langmuir), la constante b ($1/n$ en el modelo de Freundlich) está relacionada con la heterogeneidad de la superficie [43].

Valores de b menores a 1 indican un sistema heterogéneo. Un valor superior o igual a 1 indicaría un sistema con sitios homogéneos [44]. En este sentido, puede verse que a 75 °C el ajuste de la isoterma de adsorción de CO₂ para la muestra con una relación Si/Ti= ∞ presenta un valor de b superior a la unidad, lo que podría estar indicando que la adsorción se está llevando a cabo sólo en un determinado tipo de sitios, en este caso podría ser, por la forma de la isoterma y la temperatura a la que se obtuvo, que sólo se está dando quimisorción.

Para $b=1$ el modelo de Sips se reduce a la ecuación de Langmuir. El modelo propuesto por Sips da un mejor ajuste a grandes presiones que el modelo estándar de Langmuir o el de Freundlich (Tablas 5 y 6), y los

resultados predicen una cantidad de CO₂ adsorbida en la saturación más próxima a la realidad que la que indica el modelo de Langmuir debido a la heterogeneidad del sistema, sin embargo no satisface a valores bajos de recubrimiento la ley de Henry [45].

Por último, también se ajustaron los valores experimentales obtenidos a 25 y 75°C al modelo propuesto por Toth que, aunque originariamente se postuló para adsorción en monocapa [46], se ajusta mejor que los modelos de Langmuir o Freundlich cuando se usa para predecir isothermas de tipo I para sólidos porosos [43]. Además la ecuación de Toth presenta la ventaja sobre la ecuación de Sips de satisfacer los dos límites de la isoterma, esto es a $P \rightarrow 0$ y $P \rightarrow \infty$, y reducirse a la Ley de Henry a bajas presiones. La ecuación del modelo de Toth es:

$$q = \frac{q_{\max} * b_1 * P}{[1 + (b_1 * P)^n]^{1/n}} \quad \text{Ec. 7}$$

donde los parámetros b_1 y n son específicos para el sistema adsorbente-adsorbato equivalentes a K y b del modelo de Sips.

El valor de b_1 disminuye con la temperatura. Esta ecuación a menudo se usa para adsorción en carbones activos y zeolitas debido a su buen comportamiento tanto a bajas como a altas presiones [47-51].

De los modelos usados, el modelo de Toth fue en general el que mejor se ajustó a los datos experimentales, presentando en casi todos los casos los valores estadísticos de ajuste más favorables.

Note que los valores de los parámetros obtenidos para la isoterma de Toth son coherentes con la discusión previa con respecto a la heterogeneidad de los

sitios de adsorción y la variación de dichos sitios con la temperatura.

La muestra sin titanio es la que presenta valores más altos de q_{\max} (número de sitios disponibles para la adsorción de CO₂), b_1 (relacionado a la fortaleza de dichos sitios) y n (relacionado a una mayor homogeneidad de los sitios de adsorción, mayoritariamente los grupos aminos anclados en la superficie).

Separación CO₂/CH₄

Se realizó un ensayo de separación de CO₂/CH₄ (Figura 7) con la muestra que mejor rendimiento dio para la adsorción monocomponente de CO₂. El ensayo se llevó a cabo en la balanza de suspensión magnética de Rubotherm que se usó para la obtención de las isothermas monocomponente. La relación de los gases usada fue CO₂/CH₄=1 a 25°C.

Las isothermas monocomponente se ajustaron al modelo de Langmuir para la posterior aplicación al modelo de Langmuir extendido (ecuación 8), con el fin de ver si los datos experimentales de la mezcla se ajustan al modelo.

$$q_{e,i} = \frac{K_{L,i}^0 * P_{e,i}}{1 + \sum a_{L,i}^0 * P_{e,i}} \quad \text{Ec. 8}$$

Sustituyendo los parámetros obtenidos (tabla 6) en los ajustes (realizados en base molar), quedan las siguientes ecuaciones (ecuaciones 9 y 10) para la cantidad adsorbida de cada gas en la mezcla (teniendo en cuenta las presiones parciales):

$$q_{CO_2} = \frac{21.904 * P_{CO_2}}{1 + 8.226 * P_{CO_2} + 0.003 * P_{CH_4}} \quad \text{Ec. 9}$$

$$q_{CH_4} = \frac{0.168 * P_{CH_4}}{1 + 8.226 * P_{CO_2} + 0.003 * P_{CH_4}} \quad \text{Ec. 10}$$

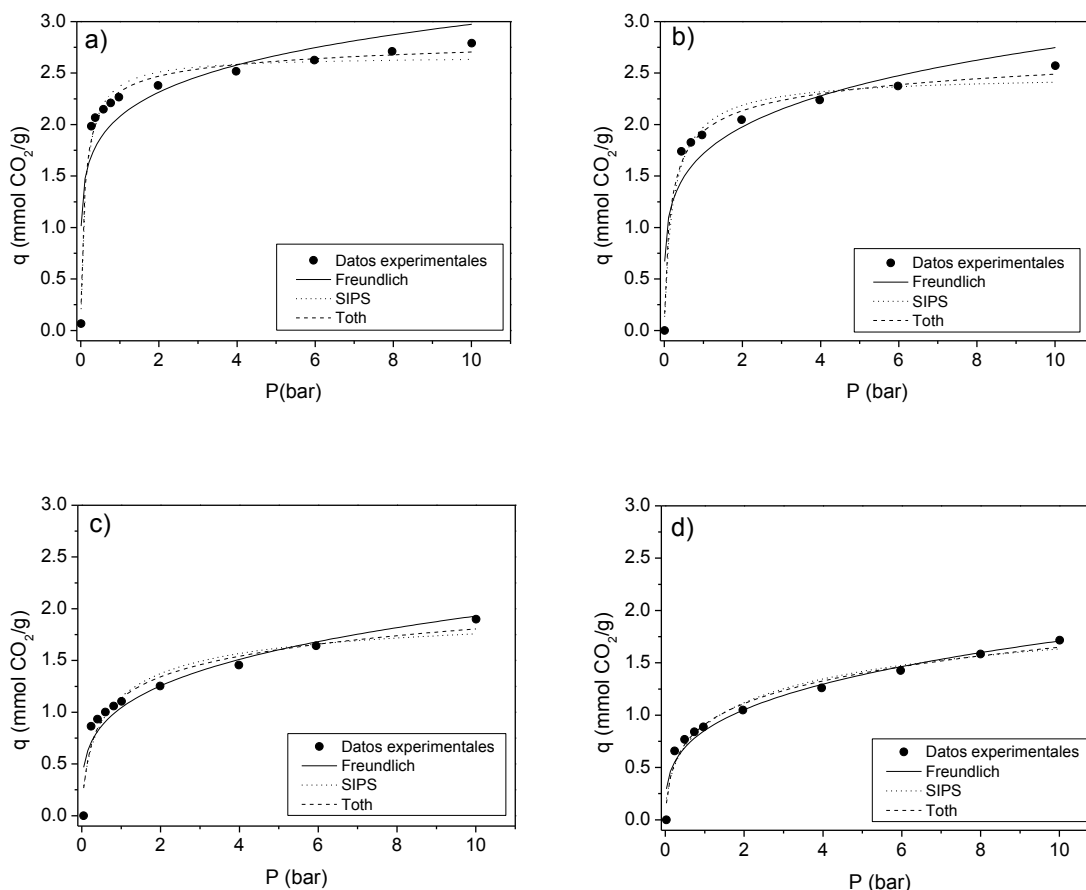


Fig. 5. Ajustes a los modelos de Freundlich (línea continua), Sips (línea punteada) y Toth (línea discontinua) de los puntos experimentales de las isothermas de adsorción de CO₂ para las muestras a) TMB, b) TMB Si/Ti=15, c) TMB Si/Ti=10 y d) TMB Si/Ti=5 a 25°C

Tabla 4. Parámetros de los ajustes de los modelos de Freundlich, Sips y Toth a 25°C .En la parte inferior parámetros estadísticos de los respectivos ajustes.

	Freundlich		SIPS		Toth			
	k	N	q _{max}	K	b	q _{max}	b ₁	n
Si/Ti=∞	2.08±0.12	6.42±0.4	2.66±0.07	8.25±0.	0.99±0.	2.20±0.	13.48±1.0	0.92±0.
		9		71	17	31	3	02
Si/Ti=15	1.72±0.14	4.89±0.1	2.49±0.14	4.37±1.	0.92±0.	1.58±0.	13.08±1.4	0.91±0.
		8		17	16	12	1	02
Si/Ti=10	1.04±0.07	3.74±0.5	2.03±0.42	1.44±1.	0.69±0.	0.67±0.	12.96±1.6	0.83±0.
		6		02	25	09	4	03
Si/Ti=5	0.85±0.05	3.32±0.3	2.48±0.98	0.35±0.	0.53±0.	0.47±0.	13.24±2.5	0.79±0.
		5		56	18	28	4	06

	Freundlich		SIPS		Toth	
	r ²	Chi ²	r ²	Chi ²	r ²	Chi ²
Si/Ti=∞	0.7413	0.1431	0.9729	0.0151	0.9804	0.0112
Si/Ti=15	0.8221	0.1124	0.9711	0.0182	0.9840	0.0101
Si/Ti=10	0.8685	0.0348	0.9005	0.0263	0.9323	0.0179
Si/Ti=5	0.9450	0.0141	0.9522	0.0123	0.9695	0.0078

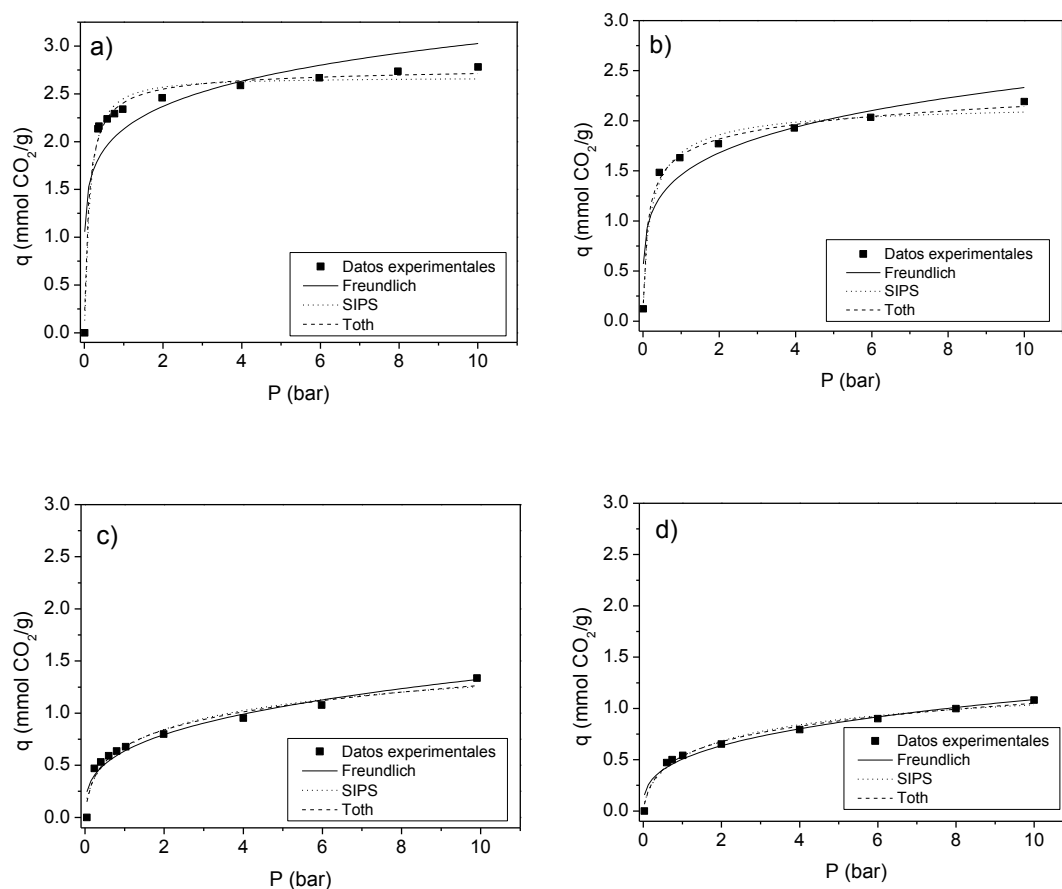


Fig. 6. Ajustes a los modelos de Freundlich (línea continua), Sips (línea punteada) y Toth (línea discontinua) de los puntos experimentales de las isothermas de adsorción de CO_2 para las muestras a) TMB, b) TMB Si/Ti=15, c) TMB Si/Ti=10 y d) TMB Si/Ti=5 a 75°C ,

Tabla 5. Parámetros de los ajustes de los modelos de Freundlich, Sips y Toth a 75°C . En la parte inferior parámetros estadísticos de los respectivos ajustes.

	Freundlich		SIPS		Toth			
	k	n	q_{\max}	K	b	q_{\max}	b1	n
Si/Ti= ∞	2.13 ± 0.14	6.57 ± 0.73	2.67 ± 0.06	7.80 ± 0.71	1.17 ± 0.22	2.53 ± 0.39	10.15 ± 1.86	0.99 ± 0.03
Si/Ti=15	1.46 ± 0.12	4.91 ± 0.15	2.20 ± 0.12	4.63 ± 0.58	0.77 ± 0.15	1.51 ± 0.08	9.65 ± 1.01	0.94 ± 0.02
Si/Ti=10	0.64 ± 0.04	3.14 ± 0.34	1.91 ± 0.87	0.32 ± 0.18	0.55 ± 0.10	0.39 ± 0.27	9.51 ± 2.91	0.79 ± 0.08
Si/Ti=5	0.51 ± 0.03	3.01 ± 0.29	1.47 ± 0.41	0.40 ± 0.19	0.63 ± 0.18	0.34 ± 0.21	6.50 ± 1.54	0.78 ± 0.06

	Freundlich		SIPS		Toth	
	r^2	Chi^2	r^2	Chi^2	r^2	Chi^2
Si/Ti= ∞	0.6942	0.1814	0.9809	0.0113	0.9791	0.0124
Si/Ti=15	0.8613	0.0663	0.9799	0.0096	0.9924	0.0036
Si/Ti=10	0.9282	0.0096	0.9328	0.0090	0.9524	0.0064
Si/Ti=5	0.9602	0.0044	0.9741	0.0028	0.9859	0.0015

Sustituyendo los parámetros obtenidos (tabla 6) en los ajustes (realizados en base molar), quedan las siguientes ecuaciones (ecuaciones 9 y 10) para la cantidad adsorbida de cada gas en la mezcla (teniendo en cuenta las presiones parciales):

$$q_{CO_2} = \frac{21.904 \cdot P_{CO_2}}{1 + 8.226 \cdot P_{CO_2} + 0.003 \cdot P_{CH_4}} \quad \text{Ec. 9}$$

$$q_{CH_4} = \frac{0.168 \cdot P_{CH_4}}{1 + 8.226 \cdot P_{CO_2} + 0.003 \cdot P_{CH_4}} \quad \text{Ec. 10}$$

Tabla 6. Parámetros de los ajustes al modelo de Langmuir a 25°C de la muestra Si/Ti=∞.

	K_L mmol $g^{-1}bar^{-1}$	a_L (bar $^{-1}$)	r^2	Chi 2
CO $_2$	21.904±0.075	8.226±1.371	0.97587	0.01334
CH $_4$	0.168±0.002	0.003±3.74E-4	0.99999	3.7494E-4

La cantidad adsorbida total (variable efectivamente medida en el equipo gravimétrico) es la suma de las cantidades adsorbidas de cada gas, calculadas según las ecuaciones 9 y 10, convertidas a m/m. En la Figura 7 se han representado los valores experimentales para los sistemas

monocomponente y mezcla, junto con los valores estimados por el modelo de Langmuir extendido para sistemas multicomponente a partir de los parámetros de los ajustes al modelo de Langmuir monocomponente.

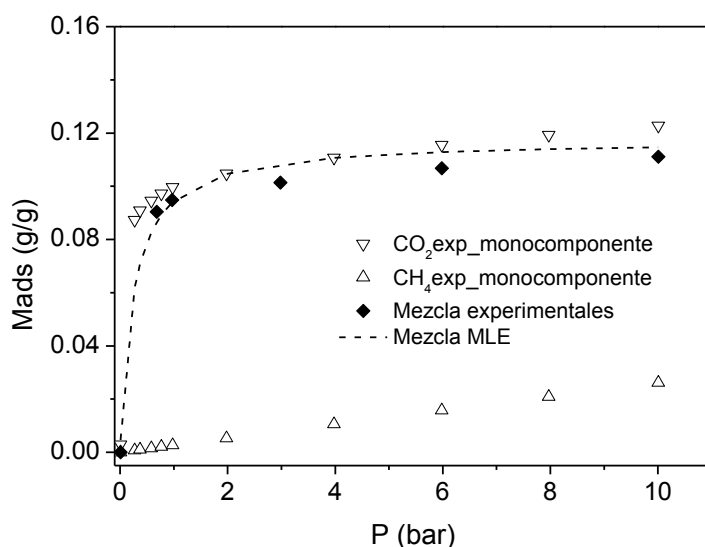


Fig. 7. Datos experimentales de las isoterma de adsorción de CO $_2$ y CH $_4$ monocomponente e isoterma de la mezcla CO $_2$ /CH $_4$ a 25°C para la muestra TMB Si/Ti=∞. La línea discontinua ajuste de la isoterma de mezcla CO $_2$ /CH $_4$ =1 al modelo Langmuir extendido (MLE).

El modelo extendido de Langmuir se basa en las mismas hipótesis que el modelo de Langmuir para sistemas monocomponente, esto es, la energía

de adsorción entre el adsorbato y el sitio superficial es igual para cada sitio, no existe interacción entre los adsorbatos y la afinidad entre cada sitio

y los adsorbatos es idéntica. En la primera hipótesis es donde probablemente radica la pequeña desviación del modelo a los datos experimentales, ya que el material presenta sitios de adsorción de distinta fortaleza, si bien que se ha concluido que la muestra sin Ti es la que presenta un menor grado de heterogeneidad ($b = 0.99$ a 25°C para el modelo de Sips). Hay que recordar también que, en esta muestra, puede haber resistencias a difusión en los poros, que introducen algún error experimental, particularmente en el caso de datos de mezcla. Sin embargo, el modelo Langmuir extendido ajusta razonablemente bien los datos experimentales de la mezcla obtenida en la balanza de suspensión magnética (Rubotherm, Alemania), dando una selectividad CO_2/CH_4 de 130 a bajas presiones para una razón molar 1:1.

4. Conclusiones.

Se sintetizaron cuatro sílices mesoporosas con diámetros de poro entre 16 y 21 nm en las que se adicionó durante la síntesis diferentes cantidades de Ti (variando la relación molar Si/Ti). Se verificó la presencia de Ti mediante espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X. Se funcionalizó la superficie de las silicas mesoporosas de poro expandido con APTES como fuente de grupos aminos. La presencia de Ti resultó negativa para tanto como para de la microporosidad entre los canales acortados de la SBA como para el rendimiento en el anclaje de las moléculas de APTES sobre la superficie. Además, la presencia de cierta acidez causada por el Ti en la superficie puede disminuir la disponibilidad de aminas primarias en la superficie, lo cual produce una drástica disminución en la capacidad de

adsorción de CO_2 tanto a temperatura ambiente como a 75°C , disminuyendo también la quimisorción. Por último, se realizó un ensayo de adsorción multicomponente con la muestra de mayor capacidad de adsorción de CO_2 , obteniéndose una selectividad CO_2/CH_4 de 130 a bajas presiones para una mezcla equimolar.

5. Agradecimientos

Agradecemos el soporte financiero proveniente del Ministerio de Economía y Competitividad CTQ2012-37925-C03-03 y fondos FEDER, del Gobierno Regional (Junta de Andalucía) RNM 1565, y de la Unión Europea 295156,FP7-PEOPLE-2011-IRSES y a través del proyecto Brasil-España PHB2011-0074-

5. Referencias

- [1] A. Albo, P. Luis. and A. Irabin. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49: 11045–11051.
- [2] M. Kanniche, R. Gros-Bronnivard, P. Jaud, J. Valle-Marcos, J. M. Amann, C. Bouallou. *Applied Thermal Engineering*, **2010**, 30, 53-62.
- [3] Y. Zhao, L. Zhao, K.X. Yao, Y. Yang, Q. Zhang, Y. Han. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 19726–19731,
- [4] X. Wang, H. Li, X.J. Hou, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 19814–19821.
- [5] A. Heydari-Gorji, Y. Yang, A. Sayari, *Energy Fuels* **2011**, 25, 4206–4210,
- [6] X. Feng, G. Hu, X. Hu, G. Xie, Y. Xie, J. Lu, M. Luo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013** 52, 4221–4228.
- [7] S. Choi, J. H. Drese and C. W. Jones, *ChemSusChem*. **2009**, 2, 796–854.
- [8] Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong and A. Borgna, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 42–55.
- [9] D.M. D'Alessandro, B. Smit and J. R. Long, *Angew. Chem, Int. Ed.*, **2010**, 49, 6058–6082.
- [10] R. Dawson, E. Steockel, J. R. Holst, D. J. Adams and A. I. Cooper, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 4239–4245.

- [11] J. Wang, J. Zhang, B. Y. Asoo, G. D. Stucky. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 13966-13967.
- [12] C. Boissière, A. Larbot, A. Van der Lee, P. J. Kooyman, E. Prouzet. *Chemistry of Materials* **2000**, 12, 2902-2913.
- [13] X. Ji, K. T. Lee, M. Monjauze, L. F. Nazar. *Chemical Communications* **2008**, 0, 4288-4290.
- [14] H. Zhang, J. Sun, D. Ma, X. Bao, A. Klein-Hoffmann, G. Weinberg, D. Su, R. Schlögl. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 7440-7441.
- [15] K. K. Cheralathan, H. Hirata, M. Ogura, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, P. M. a. F. B. Antoine Gédéon, Ed. (Elsevier, **2008**) 174, Part A, 161-166.
- [16] P.S.Winkel, W.W.Lukens Jr., P. Yang, D.I. Margolese, J.S. Letow, J.Y. Ying, G.D.Stucky. *Chem. Mater.* , **2000**, 12, 686-696.
- [17] M. Mello, D. Phanon, G.Q.Silveira, P.L. Llewellyn, C.M.Ronconi. *Microp. Mesop. Mat.*, **2011**, 143, 174-179.
- [18] A. Taguchi, F. Schüth. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, 77, 1-45.
- [19] P.Pontón, J.R.M. Almeida, B.A. Marinkovic, S.M.Savic, L. Mancic, N.A. Rey, E. Morgado Jr, F.C. Rizzo. *App. Surf. Sci.* **2014**, 301, 315-322.
- [20] L. Fuxiang, Y. Feng, L. Yongli, L. Ruifeng, X. Kechang. *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, 101, 250-255.
- [21]. D. M. Do, S. Jaenicke, G.-K. Chuah, *Catalysis Science & Technology* **2012**, 2, 1417-1424.
- [22] K. Szczodrowski, B. Prélot, S. Lantenois, J.-M. Douillard, J. Zajac. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, 124, 84-93.
- [23] P.F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec, *Journal of Materials Chemistry*, **2005**, 15, 5049-5053.
- [24] H. Zhang, J. Sun, D. Ma, G. Weinberg, D.S. Su, X. Bao, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, 110, 25908-25915.
- [25] M. Luechinger, G.D. Pirngruber, B. Lindlar, P. Laggner, R. Prins, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, 79,41-52.
- [26] Y. Liang, R. Anwender, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2004**, 72, 153-165.
- [27] Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima, *Stud. Surf. Sci. and Catalysis*, **2004**, 154, 2995-3002.
- [28] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K. D. Bombem, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer Corporation, **1992**.
- [29] F. Dreisbach,: Untersuchung von Adsorptionsgleichgewichten methanhaltiger Gasgemische an Aktivkohle als Grundlage zur Auslegung technischer Adsorptionsanlagen. PhD Thesis, Fortsch.—Ber. VDI, Reihe 3 Nr. 547. VDI Verlag, Düsseldorf **1998**.
- [30] A. Herbst, P. Harting. *Adsorpt., J. Int. Adsorpt. Soc.* **2002**, 8, 111–123.
- [31] F. Dreisbach, R. Staudt, J.U. Keller. *Adsorpt., J. Int. Adsorpt. Soc.* **1999**, 5, 215–227.
- [32] F. Dreisbach, H.W. Lösch, P. Harting. *Adsorpt., J. Int. Adsorpt. Soc.*, **2002**, 8, 95–109.
- [33] J. Keller, R. Staudt: Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorption Isotherms. Springer, New York **2005**. ISBN: 0-387-23597-3.
- [34] R. Staudt, S. Bohn, F. Dreisbach, J.U. Keller: *Gravimetric and volumetric measurements of helium adsorption equilibria on different porous solids. In: McEnaney, B., et al. (eds.) Characterization of Porous Solids 1997* 4. 261–266. Royal Society of Chemistry, London
- [35] D. D. Do, H.D. Do. *Carbon* **2003**, 41 (9), 1777–1791.
- [36] M. Bastos-Neto, A.E.B. Torres, D:C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr.,. *Adsorpt., J. Int. Adsorpt. Soc.* **2005**, 11, 911–915.
- [37] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309-319.
- [38] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373-380.
- [39] F.Y. Chang, K.J. Chao, H.H. Cheng, *Sep. Pur. Technol.* **2009**, 70, 87–95.
- [40] L.G. Shenderovich, G. Buntkowsky, A. Schreiber, E. Gedat, S. Sharif, J. Albrecht, N.S. Golubev, *J. Phys. Chem. B.*, **2003**, 107, 11924–11939.

- [41] C. Chiang, H. Ishida, J.L. Koenig. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1980**, 74, 396-404.
- [42] E. Vilarrasa-García, J.A. Cecilia, S.M.L. Santos, C.L. Cavalcante Jr., J. Jiménez-Jiménez, D.C.S. Azevedo, E. Rodríguez-Castellón, *Microp. Mesop. Mat.* **2014**, 187, 125-134.
- [43] S. K. Papageorgiou, F. K. Katsaros, E. P. Kouvelos, J. W. Nolan, H. Le Deit and N. K. Kanellopoulos, *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, 137, 1765-1772
- [44] W. Rudzinski and D. H. Everett, *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*, Academic Press, London, **1992**.
- [45] D. D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College London, London, 15 **1998**.
- [46] J. Tóth, *Adsorption: Theory, Modelling, and Analysis*, Marcel Dekker Inc, New York, 2002. J. Tóth, *Advances in Colloid and Interface Science*, **1995**, 55, 1-239.
- [47] K. S. Walton, M. B. Abney and M. D. LeVan, *Microporous Mesoporous Mat.*, **2006**, 91, 78-84..
- [48] Y. Wang and M. D. LeVan, *J. Chem. Eng. Data*, **2009**, 54, 2839-2844.
- [49] K. S. Walton, C. L. Cavalcante and M. D. LeVan, *Braz. J. Chem. Eng.*, **2006**, 23, 555-561.,
- [50] Y. Wang and M. D. LeVan, *J. Chem. Eng. Data*, **2010**, 55, 3189-3195.,
- [51] B. J. Schindler, L. C. Buettner and M. D. LeVan, *Carbon*, **2008**, 46, 1285-1293