Síntesis de una membrana con líquido iónico de tercera generación, su evaluación en separación de CO₂ y su captura en un cultivo hidropónico

División Ciencias Básicas e Ingeniería

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco

Para obtener el grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA DE MATERIALES

Por:

M. en C. Cinthia Erika Sánchez Fuentes

Asesores:

Dra. Natalya Victorovna Likhanova

Dr. Miguel Torres Rodríguez

Ciudad de México, julio 2016

La presente Tesis Doctoral se realizó en la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco (UAM-A), en colaboración con el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), con la beca número 248639, otorgada por parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT). Expreso mi agradecimiento a dichas instituciones.

A continuación se listan los congresos y publicaciones que forman parte de la tesis:

- Presentación oral del trabajo: “Síntesis de una membrana con líquido iónico soportado y su evaluación en la separación de CO₂” en el VI Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química, Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco. Ciudad de México, 2013.
- Presentación oral con el trabajo: “Supported Ionic Liquid Membrane for CO₂ Separation”, en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, ININ. Ciudad de México, 2013.
- Participación en la sesión de posters del II Simposio de Resonancia Magnética Nuclear del Posgrado de Química, con el trabajo: “Seguimiento de la síntesis de líquidos iónicos funcionalizados utilizando resonancia magnética nuclear”. UAM-Iztapalapa, Ciudad de México, 2015.
- Presentación oral del trabajo titulado: Separación de CO₂/N₂ en procesos de poscombustión mediante membranas de líquidos iónicos soportados en alúmina, en el Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas, Ciudad de México, 2015.
- Participación en el World Cities, WC2 University Network. City University London.
- Presentación oral con el trabajo titulado: CO₂/N₂ Separation Using Alumina Supported Membranes Based of New Functionalized Ionic Liquids. Querétaro, México, 2016.
- Capítulo del libro: *Membranes: Materials, Simulations and Applications*, editorial Springer.
- Artículo enviado y aceptado para su publicación en Fuel-Journal.: CO₂/N₂ separation using alumina supported membranes based on new functionalized ionic liquids, con el número de manuscrito: JFUE-D-16-01515.

*A mi familia,
por el apoyo brindado,
para hacer esto realidad,
y por su amor incondicional.*

Agradecimientos

*“Si he logrado ver más lejos,
ha sido porque he subido a hombros de gigantes”*
Isaac Newton

En primer lugar, expreso mi gratitud y admiración a la Dra. Natalya Victorovna Likhanova, por haber confiado en mí dándome la oportunidad de ser su alumna, por enseñarme la síntesis de líquidos iónicos y por asesorar esta tesis doctoral. Su apoyo incondicional, su confianza en mí y la manera como dirigió mi trabajo -ordenada y rigurosa- fue primordial, en el desarrollo de esta tesis y en mi formación como investigadora. Gracias, Dra. Natalya, quiero ser grande, como usted.

Al Dr. Miguel Torres Rodríguez, por la dirección, orientación, seguimiento del trabajo y por la motivación y el apoyo recibido a lo largo de estos años.

Agradezco el Dr. Diego Guzmán Lucero por su tiempo, paciencia, consejos y su gran contribución a la presente Tesis.

Agradezco a la Dra. Violeta Mugica Álvarez, por sus valiosos comentarios a la Tesis, por confiar en mí para participar en el taller en Londres.

Gracias a la Dra. Mirella Gutiérrez Arzaluz, por sus comentarios y dedicación en la revisión de la Tesis.

Reitero mi gratitud a la Dra. Irina Victorovna Lijanova, por su apoyo en la síntesis de líquidos iónicos, sus comentarios y contribución en la tesis.

Agradezco al Dr. Juan Navarrete Bolaños, por confiar en mí, por permitirme trabajar en su laboratorio donde diseñé mis experimentos, por sus valiosas enseñanzas y consejos para el trabajo.

Mi gratitud al Maestro Martín Rey Urueta por sus invaluable observaciones y revisión de estilo.

Contenido

Resumen.....	xi
Abstract.....	xii
Introducción	xiii
I. Antecedentes	1
1.1 Generalidades acerca del CO ₂	1
1.2 Líquidos iónicos.....	3
1.3 Solubilidad del CO ₂ en líquidos iónicos	5
1.4 Clasificación de los líquidos iónicos con base en la solubilidad del CO ₂	5
1.5 Solubilidad del CO ₂ en líquidos iónicos convencionales	6
1.6 Selectividad del CO ₂	8
1.8 Líquidos iónicos funcionalizados	10
1.8.1 Funcionalización del catión.....	10
1.8.2 Funcionalización del anión.....	12
1.9 Mecanismos de separación de gases con membranas inorgánicas	13
1.10 Membranas con líquido iónico soportado.....	19
1.11 Transporte de masa en la membrana con líquido iónico soportado.....	21
1.12 Aplicación del CO ₂ para enriquecer un invernadero de cultivo hidropónico	24
Hipótesis	26
Objetivo general	27
Objetivos específicos	27
II. Materiales y métodos	28
2. Materiales.....	28
2.1 Gases	28
2.2 Reactivos.....	28
2.3 Soporte para impregnar líquidos iónicos	30
2.4 Metodología	31
2.4.1 Síntesis de líquidos iónicos	32
2.4.2 Caracterización de los LIs	38
2.4.3 Impregnación del LI en los soportes de alúmina.....	39

2.4.4 Caracterización de SILM SEM/EDX.....	41
2.4.5 Evaluación de las propiedades de transporte de gases.	41
2.4.5 Seguimiento de reacción entre el CO ₂ y los LIs.....	46
2.4.6 Estudio de la capacidad de absorción de CO ₂	48
1.4.8 Aplicación del CO ₂ en el enriquecimiento de un invernadero de cultivo hidropónico.....	50
II. Análisis de resultados.....	55
3.1 Síntesis de los líquidos iónicos	55
3.2 Densidad, volumen molar y fracción de volumen libre	61
3.3 Análisis térmico.....	62
3.4 Impregnación de los IL en la matriz de alúmina.....	65
3.5 Régimen estacionario de las membranas con líquido iónico soportado.....	70
3.6 Permeación de CO ₂ y N ₂ en las SILM	72
3.7 Relación entre la fracción de volumen libre y la permeabilidad de los líquidos iónicos.	78
3.8 Límite del gráfico de Robeson	80
3.9 Estudio por Espectroscopia de Infrarrojo en el seguimiento de la formación de carbamato	82
3.10 Capacidad de absorción de CO ₂	86
3.11 Enriquecimiento de CO ₂ en invernadero de cultivo hidropónico	88
III. Conclusiones.....	92
Expectativas.....	94
Referencias	95

Índice de Figuras

Figura 1.1: Absorción de CO ₂ con amina. El CO ₂ reacciona en una estequiometría 1:2 con una amina formando una sal de carbamato	1
Figura 2.2: Cationes y aniones de líquidos iónicos comúnmente utilizados	4
Figura 1.3: Reacción entre líquido iónico con catión funcionalizado y CO ₂ . El LI reacciona en una estequiometría 2:1 con CO ₂ formando una sal de carbamato	11
Figura 1.4: Mecanismos de separación de gases en membranas	13
Figura 1.5: Diagrama del proceso de perfil de concentración en una membrana con líquido soportado (SLM)	18
Figura 1.6: Gráfico de Robeson que muestra el rendimiento de membranas poliméricas y membranas con líquido iónicos soportado (SILM) para la separación de CO ₂ /N ₂ [67].	20
Figura 1.7: Difusión, en estado estacionario, en la SILM	22
Figura 2.1: Diagrama del soporte cerámico tubular de alúmina.....	30
Figura 2.2: Etapas de experimentación.....	31
Figura 2.3: Síntesis de bromuro de [AEMIm]Br	32
Figura 2.4: Síntesis de [AEMIm]BF ₄	33
Figura 2.5: Síntesis de [AEMIm]Cl	34
Figura 2.6: Síntesis de [AEMIm]Tf	34
Figura 2.7: Síntesis de metilcarbonato de trialquilmetilamonio	35
Figura 2.8: Síntesis de [TOMA]An	36
Figura 2.9: Síntesis de [TEMA]Ol	36
Figura 2.10: Etapas de preparación de las SILM	40
Figura 2.11: Diagrama del módulo de membrana	42
Figura 2.12: Diagrama del sistema de permeación y factor de separación	43
Figura 2.13: Montaje del sistema de permeación y factor de separación.....	45
Figura 2.14: a) Espectrofotómetro Thermo Scientific con accesorio de Reflectancia Difusa, b) Cámara de CaF ₂	48
Figura 2.15: Sistema utilizado en la determinación de capacidad de absorción de CO ₂	49
Figura 2.16: Diagrama del invernadero con dimensiones.	51
Figura 2.17: Etapas de construcción del invernadero para el cultivo hidropónico; a) puesta de la plancha de concreto y estructura del invernadero, b) colocación de polietileno de baja densidad, c) invernadero terminado con división de policarbonato.	52
Figura 2.18: a) Sistema de cultivo hidropónico; b) Sustrato y crecimiento de las plántulas de lechugas.	54
Figura 3.1: Espectro FTIR de [TOMA]An	58
Figura 3.2 Espectro NMR ¹ H de [TOMA]An	59
Figura 3.3: Espectro NMR ¹³ C de [TOMA]An.....	60
Figura 3.4: Comportamiento térmico de los líquidos iónicos	63

Figura 3.5: SEM-EDX de: a) soporte de Al_2O_3 b) SILM [AEMIm]Tf, y c) SILM [TOMA]An.....	66
Figura 3.6: Mapeo multielementos EDX del soporte.....	68
Figura 3.7: Mapeo multielementos EDX de la SILM [AEMIm]Tf.....	69
Figura 3.8: Mapeo multielementos EDX de la SILM [TOMA]An.....	69
Figura 3.9: Permeancia de CO_2 and N_2 en las SILM [TOMA]An y [AEMIM]Tf at 30 °C y 1 bar.....	71
Figura 3.10: Influencia de la presión sobre la permeancia de CO_2 y N_2 en la SILM [AEMIm]Tf.....	73
Figura 3.11: Influencia de la presión sobre la permeación de CO_2 y N_2 , a través de la SILM [TOMA]An.....	74
Figura 3.12: Influencia de la presión sobre la permeación de CO_2 y N_2 a través de la SILM [TEMA]Ol.....	74
Figura 3.13: Relación entre la fracción de volumen libre y la permeabilidad de los líquidos iónicos.....	79
Figura 3.14: Gráfico de Robeson para la separación de CO_2 a partir de la mezcla CO_2/N_2	81
Figura 3.15: Espectro IR de la SILM [TOMA]An, formación de carbamato a 30°C.....	83
Figura 3.16: Cinética de formación de carbamato en la SILM [TOMA]An.....	84
Figura 3.17: Espectro IR de la SILM [TOMA]An, estabilidad del carbamato a 1 bar y diferentes temperaturas.....	86
Figura 3.18: Comportamiento de la concentración de CO_2 , dentro del invernadero.....	89

Índice de Tablas

Tabla 1.1: Diámetro cinético de las moléculas gaseosas, composición de gases en sistemas de postcombustión (T=50-75 °C, P=1 bar)	3
Tabla 1.2: Propiedades físicas del CO ₂ y N ₂	15
Tabla 2.1: Reactivos utilizados en la síntesis de líquidos iónicos	29
Tabla 2.2: Abreviación, estructura química y nombre de los líquidos iónicos sintetizados.	37
Tabla 3.1: Propiedades físicas de los líquidos iónicos sintetizados.	61
Tabla 3.2: Datos termogravimétricos de los LIs	64
Tabla 3.3: Resultados de análisis químico elemental	67
Tabla 3.4: Comparación del rendimiento de las SILM en la separación de CO ₂ y N ₂ en este estudio con la literatura.....	76
Tabla 3.5: Capacidad de absorción de CO ₂ en los líquidos iónicos a 1 bar y 30 °C	87
Tabla 3.6: Promedio de peso de lechugas base seca con error estándar.....	89
Tabla 3.7: Comparación del porcentaje de crecimiento (masa seca) comparado con la literatura.....	91

Nomenclatura

[AEMIm]Tf	Triflato de 1-(2-aminoetil)-3-metilimidazolio
[AEMIm]BF ₄	Tetrafluoroborato de 1-(2-aminoetil)-3-metilimidazolio
[TOMA]An	Antranilato de trioctilmetilamonio
[TOMA]Ol	Oleato de trietilmetilamonio
LI	Líquido iónico
SLM	Supported liquid membrane
SILM	Supported ionic liquid membrane
TSIL	Task-Specific Ionic Liquid
AAIL	Amino Acid Ionic Liquid
SEM	Scanning electron microscopy
EDS	Energy Dispersive Spectrometry
ATR	Attenuated Total Reflectance
DR	Diffuse Reflectance
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
DRIFT	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformed Spectroscopy
TGA	Thermogravimetric Analysis

Resumen

En la presente investigación se sintetizaron cuatro membranas soportadas con líquidos iónicos (SILM) para evaluarlas en la separación de CO₂ de la mezcla CO₂/N₂. Dos de ellos funcionalizados con un grupo amina en la parte catiónica, triflato de 1-(2-aminoetil)-3-metilimidazolio ([AEMIm]Tf) y tetrafluoroborato de 1-(2-aminoetil)-3-metilimidazolio ([AEMIm]BF₄), el tercero posee el grupo amino en la parte aniónica, antranilato de trioctilmetilamonio ([TOMA]An) y el cuarto, el oleato de trietilmetilamonio ([TOMA]Ol). La estructura química de los líquidos iónicos se determinó por las espectroscopias de Resonancia Magnética Nuclear (NMR) y de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), las propiedades térmicas se estudiaron con Análisis Termogravimétrico (TGA) y la densidad se determinó con un picnómetro. El nivel de impregnación y la distribución de los líquidos iónicos en el soporte tubular de alúmina se obtuvieron mediante Microscopía Electrónica de Barrido acoplado con Espectroscopia de Dispersión de Rayos X (SEM-EDX). Las propiedades de transporte de los gases se evaluaron por el método de volumen variable utilizando gases puros, a 30 °C y a 1, 2 y 3 bar, y mezcla de los mismos con una relación volumétrica de 50/50. La SILM [TOMA]An presentó el mayor valor para la selectividad con 70, además con esta membrana se obtuvo el mejor balance de Perúselectividad superando los límites en la gráfica de Robeson. Las SILM con grupos amino reaccionaron con el CO₂ para obtener el grupo químico carbamato. Los estudios de estabilidad térmica e infrarrojo sugieren que este grupo es estable aún después de haber iniciado el proceso de descomposición del líquido iónico. Para dar un valor agregado al uso del CO₂, se enriqueció un invernadero de cultivo de lechuga hidropónico con este gas y se observó un efecto de aceleración del crecimiento.

Abstract

In the present research work, four membranes supported with ionic liquids (SILMs) were synthesized to be evaluated in the CO₂ separation from the CO₂/N₂ mixture. As for the ionic liquids, two of them were functionalized with an amino group at the cationic part, 1-(2-aminoethyl)-3-methylimidazolium triflate ([AEMIm]Tf) and 1-(2-aminoethyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([AEMIm]BF₄), the third and fourth ionic liquids possessed the amino group at the anionic part, trioctylmethylammonium anthranilate ([TOMA]An) and triethylmethylammonium oleate ([TOMA]Ol). The chemical structure of the ionic liquids was confirmed by nuclear magnetic resonance (NMR) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopies; the thermal properties were studied by thermogravimetric analysis (TGA) and density was measured with a pycnometer. The impregnation degree and distribution of the ionic liquids in an alumina tubular support were established by means of scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX). The transport properties of the gases were evaluated by the variable volume method using pure gases and their mixtures with a 50/50 volumetric ratio at 30 °C and 1, 2 and 3 bar. The SILM [TOMA]An showed the highest selectivity (70) and the best permselectivity balance, surpassing the limits in the Robeson plot. The SILMs with amino groups reacted with CO₂ to obtain the carbamate chemical group. The thermal stability and infrared studies suggest that this group is stable even after the beginning of the decomposition process of the ionic liquid. In order to provide an added value to the use of CO₂, a lettuce hydroponic greenhouse was enriched with this gas, observing an accelerated growing effect.

Introducción

En recientes años, debido a un efecto en el clima derivado de emisiones por CO_2 provenientes de procesos de combustión, la captura y la separación del gas es un importante tema de investigación. Actualmente, el uso de Líquidos Iónicos (LI), como fase líquida en tecnología de membranas con líquido soportado (SLM) es un nuevo campo de investigación [1]. En general, las SLM consisten de dos fases, una porosa, y una fase líquida, la cual se mantiene en los poros [2]. Las moléculas gaseosas se difunden/disuelven dentro la membrana facilitando la reacción o separación en la fase líquida, desorbiendo finalmente en el lado opuesto de la membrana [3]. Una de las desventajas de las SLM convencionales es la pérdida de la estabilidad en el disolvente como fase líquida, debido a la evaporación [4-6]. Este problema se puede evitar al utilizar líquidos iónicos (LIs) como fase líquida, debido a sus únicas propiedades como la baja volatilidad y alta estabilidad química y térmica [2,7]. El potencial de membranas con líquido iónico soportado (SILM) ha sido estudiado por diversos investigadores [8-11]. Los materiales poliméricos se han utilizado como soportes para SILM [12]; sin embargo, las membranas poliméricas carecen de estabilidad química y térmica [9,13], mientras que los soportes cerámicos se caracterizan por su estabilidad térmica y química [9,13-15], lo cual conduce a considerar el gran potencial de materiales cerámicos porosos como soportes para SILM en la separación de CO_2/N_2 , aunque existen pocos estudios que utilizan soportes cerámicos [10,13,16,17].

Las SILM basadas en LIs convencionales utilizadas en la separación de CO_2 han atraído la atención de investigadores, debido a que presentan una gran solubilidad del CO_2 si se selecciona el anión apropiado, el cual juega un papel importante en la solubilidad del gas debido al complejo que ocurre entre el CO_2 y el anión del LI por su débil interacción ácido/base [18]. Se ha encontrado una principal desventaja de las SILM basadas en LIs convencionales y es derivada de la cantidad de humedad, lo cual facilita el transporte de CO_2 [19,20]. Este inconveniente limita la selectividad de CO_2 en la separación de gas.

En los últimos años, se ha desarrollado una nueva clase de SILM que consiste en líquidos iónicos de tarea específica [18,19,21]; específicamente, utiliza líquidos iónicos con aminoácidos (AAIL), los cuales funcionan como transportadores de CO₂. El grupo aminoácido posee un gran potencial para reaccionar con el CO₂. Actualmente, se ha reportado que la glicina de tetrabutylfosfonio ([P(C₄)₄][Gly] es capaz de absorber CO₂ bajo condiciones secas y húmedas [19,21]. Así, este tipo de SILM presenta un incremento en la permeabilidad debido al contenido de humedad. Por lo tanto, la mejora en la permeabilidad del CO₂ se debe al cambio en las reacciones entre el CO₂ y el AAIL [19]. Sin embargo, la presencia de agua en la corriente de CO₂/N₂ da como resultado una baja selectividad de CO₂ en la SILM. En adición, una dilución de LI en agua puede producir una disminución en la solubilidad de CO₂. Las moléculas de agua pueden formar enlaces de hidrógeno con el anión del LI y ocupan sitios activos que podría ocupar el LI para la absorción [18,22-24].

Con el objetivo de obtener un mejor rendimiento en la permselectividad, se pueden utilizar SILM soportados con LIs que poseen grupo amina [25,26]. En general, los LIs con aniones pequeños como el triflato o la dicianamida poseen una mejor selectividad en la separación de CO₂/N₂ que LIs base bis(trifluorometanesulfonyl)imida [27]. Frecuentemente, estos aniones con flúor se combinan con cationes amino-funcionalizados con imidazolio que ofrece interesantes propiedades de transporte de gas debido a la fuerte deslocalización de la carga alrededor del anillo imidazolio en la fracción N1-C2-N3, un doble enlace en C4-C5 y una débil deslocalización en el área central del anillo, lo cual permite un ensamblaje por una amina primaria [28].

Además, la sustitución de los protones del anillo imidazolio por grupos metilo conduce a un ligero incremento en la estabilidad térmica [28]. Sin embargo, el uso de flúor en LIs se debe limitar debido a que poseen propiedades corrosivas y efectos nocivos sobre el ambiente.

El uso de LIs funcionalizados con amina en la posición C2 del anillo imidazolio, pueden formar carbamatos [29], se pueden lograr rendimientos de absorción de CO₂ se encuentran alrededor de 0.5 mol CO₂/mol LI, a temperatura ambiente [30]. En este sentido, existen algunos trabajos sobre la absorción de CO₂ por LIs que contienen amina como parte aniónica de la molécula [31].

En este trabajo, se sintetizaron cuatro líquidos iónicos funcionalizados para utilizarse como fase móvil en las SILM y evaluarse en la separación de CO₂ a partir de la mezcla CO₂/N₂. Por un lado, [AEMIm]Tf y [AEMIm]BF₄ contienen un catión imidazolio, los cuales fueron elegidos por las propiedades interesantes, mencionadas anteriormente, que ofrece el anillo imidazolio. Por otro lado, la permselectividad se puede mejorar por la funcionalización de la fracción aniónica libre de flúor de un novedoso LI, no reportado en la literatura, por el anclaje de un grupo amina unido a un sistema conjugado de anillo benzoico, con el fin de obtener un mayor rendimiento de la SILM en la separación de CO₂.

Capítulo 1

I. Antecedentes

1.1 Generalidades acerca del CO₂

El dióxido de carbono, CO₂, es el principal gas de efecto invernadero, y su presencia en la atmósfera impacta el cambio climático global. En este sentido, la captura y almacenamiento de CO₂ es esencial; sin embargo, la principal barrera para comercializar la captura de CO₂ a gran escala es la relación energía/costo, asociada con el método de separación. Actualmente la tecnología disponible para la captura de CO₂ es la basada en disolventes-amina, como la monoetanolamina (MEA). La captura de CO₂ con aminas involucra una reacción química con una gran entalpía de reacción [32]. Aproximadamente un rango de 75-90% de CO₂ se captura utilizando tecnología basada en MEA, produciendo una corriente de gas con alto contenido en CO₂ (>99%) como un disolvente [32].

El CO₂ en el gas de combustión es absorbido selectivamente y químicamente por una amina primaria, ejemplo MEA, a través de un mecanismo de zwitterion para formar carbamatos (Figura 1.1).

Figura 1.1: Absorción de CO₂ con amina. El CO₂ reacciona en una estequiometría 1:2 con una amina formando una sal de carbamato

Aunque los métodos basados en amina son altamente eficientes para la captura de CO_2 , existen diversas desventajas en su utilización: (1) Durante la regeneración de aminas, la cantidad de energía requerida para romper los enlaces químicos entre los absorbentes y el CO_2 absorbido es alta, lo cual lo hace un sistema costoso. (2) Las aminas son altamente corrosivas para las tuberías de aleaciones de acero, bombas, etc. Así, tanto la concentración de absorbente base amina, en la solución y la capacidad de absorción de CO_2 son limitadas. (3) Las aminas y el amoníaco son susceptibles a la degradación térmica y química, lo que genera un costo adicional de operación. (4) Las aminas y el amoníaco, debido a su naturaleza volátil se pierden en la corriente de reposición, y por lo tanto, aumenta el costo del proceso y el impacto ambiental [33]. Por consiguiente, es de enorme importancia el desarrollo de disolventes que puedan absorber el CO_2 , que no sean volátiles, no corrosivos y contribuyan a un proceso económico y sustentable mediante la reducción de emisiones, provenientes de compuestos volátiles, a la atmósfera. Debido a los inconvenientes de las soluciones de amina/amoniaco en la absorción química de CO_2 , se han considerado a los líquidos iónicos (LIs) como una alternativa prometedora.

El desarrollo de procesos de separación y captura de CO_2 es un paso importante en la reducción de este gas. Uno de los métodos utilizados en plantas termoeléctricas es la absorción de CO_2 utilizando aminas primarias, secundarias y terciarias y mezcla de aminas. En una termoeléctrica donde se utiliza carbón, como combustible, el gas de combustión se compone principalmente de N_2 y CO_2 y algunos otros gases trazas (PM, SO_2 , NOX, etc), las condiciones de los gases son de 50°C - 75°C a presión atmosférica [34]. Asimismo, uno de los criterios en la selección de los materiales que se pueden utilizar en la separación de mezcla de gases es que las diferencias en propiedades entre los gases que se desean separar sean relativamente pequeñas, una de ellas es el diámetro cinético (Tabla 1.1)

Tabla 1.1: Diámetro cinético de las moléculas gaseosas, composición de gases en sistemas de postcombustión (T=50-75 °C, P=1 bar)

Gas emitido	Diámetro cinético[Å]	Composición de gas
CO ₂	3.30	15-16 %
H ₂ O	2.65	5-7 %
H ₂	2.89	
O ₂	3.45	3-4 %
CO	3.75	20 ppm
N ₂	3.64	70-75%
SO ₂		<800 ppm
NO _x		500 ppm

1.2 Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos son sales fundidas a temperatura menor de 100 °C; consisten de un catión orgánico asimétrico voluminoso, tales como amonio cuaternario, imidazolio, piridinio, fosfonio, y un anión de tipo inorgánico u orgánico [35]. Así, es posible conseguir propiedades específicas de los LIs debido a diferentes combinaciones de cationes y aniones (Figura 2.2). Se utilizan en diferentes áreas debido a sus propiedades físicas y químicas, no son inflamables, estabilidad térmica, presión de vapor despreciable, es decir, no son volátiles, amplia ventana electroquímica, miscibilidad en agua y disolventes orgánicos [30]. Por lo tanto, los LIs han sido de gran interés, ya que presentan potenciales aplicaciones en química analítica [36,37], bioquímica [38], catálisis [39,40], electroquímica [41], tecnología de separación[8,16,41-43], entre otros.

Figura 2.2: Cationes y aniones de líquidos iónicos comúnmente utilizados

1.3 Solubilidad del CO₂ en líquidos iónicos

La captura de CO₂, utilizando LIs, es de gran interés en los procesos químicos debido a las propiedades de LI presentadas anteriormente, además de la solubilidad del CO₂ en los LIs. Una potencial aplicación de los LIs se encuentra en la separación de CO₂ a partir de una mezcla de gases, como en la captura en post-combustión a partir de plantas generadoras de energía. La naturaleza no volátil de LIs no provocan contaminación en las corrientes de gas, por lo que esta característica le confiere una gran ventaja sobre los disolventes convencionales utilizados en la absorción de CO₂. La presencia de solubilidad de los gases en los LI es necesaria para el diseño y operación de los procesos de separación. Para seleccionar un líquido iónico eficiente como medio de separación de gases, es necesario conocer, entre otros parámetros, la solubilidad del gas en el líquido iónico.

1.4 Clasificación de los líquidos iónicos con base en la solubilidad del CO₂

Diversos estudios experimentales sobre los procesos de separación del CO₂ utilizando LIs, han mostrado que el CO₂ es altamente soluble en algunos LIs, de acuerdo con las características estructurales y los mecanismos de absorción. Los líquidos que poseen la capacidad de absorber el CO₂ se clasifican en dos categorías; líquidos iónicos convencionales o de segunda generación y LIs de tercera generación o funcionalizados. Los LIs convencionales pueden absorber pequeña cantidad de CO₂ debido a la naturaleza física de las interacciones entre el CO₂ y el líquido iónico. Los LIs funcionalizados con grupos aminas o fluorados pueden absorber mayor cantidad de CO₂ que los convencionales debido a las interacciones químicas o reacciones entre el CO₂ y estos grupos. Existen diversos LIs. Algunos ejemplos de cationes y aniones de LIs se muestran en la Figura 2.2, donde R_i son grupos alquilo frecuentes. Las investigaciones iniciales sobre la captura de CO₂ con LIs se enfocaron principalmente sobre el comportamiento de la fase de CO₂ con

diferentes LIs convencionales (no funcionalizados). La absorción de CO_2 por LIs convencionales basada sobre un mecanismo físico, la solubilidad de CO_2 , selectividad, viscosidad del líquido iónico, y volatilidad son parámetros que deben considerarse.

1.5 Solubilidad del CO_2 en líquidos iónicos convencionales

Se considera que el anión en el líquido iónico juega un papel importante en la disolución de CO_2 , mientras que se supone que el catión juega un papel secundario [44]. Esta suposición se soporta por estudios de simulación molecular y datos experimentales. Para ayudar a entender la solubilidad en LI imidazolio Cadena et al. [18] utilizó simulaciones moleculares. Estos autores encontraron que el CO_2 se asocia principalmente con el anión $[\text{PF}_6]$ y en menor medida con el catión. Los datos de espectroscopia de infrarrojo obtenidos por Kazarian et al. [45] revelaron la interacción favorable entre los aniones $[\text{BF}_4]$ y $[\text{PF}_6]$ y el CO_2 . Los espectros de infrarrojo sugieren que la interacción es un tipo ácido-base de Lewis, mientras que el CO_2 actúa como un ácido de Lewis. Además, datos obtenidos a partir de espectros IR proporcionan fuerte evidencia que la interacción entre el CO_2 y el anión $[\text{BF}_4]$ podría ser más fuerte que la interacción con el anión $[\text{PF}_6]$ debido a que el anión $[\text{BF}_4]$ es una base más fuerte. Sin embargo, datos de solubilidad obtenidos experimentalmente muestran una alta solubilidad de CO_2 en $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ que en $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$. Así, la solubilidad no puede ser solamente explicada en términos de las interacciones anión- CO_2 . El mecanismo de volumen libre juega un papel significativo en la disolución de CO_2 [46,47]. Un mecanismo de volumen libre donde las moléculas de CO_2 están organizadas en espacios libres (cavidades) del líquido, el volumen de los LIs no cambia significativamente por encima de la disolución de grandes cantidades de CO_2 . En adición, Kanakubo et al. [48] desarrolló mediciones de difracción de rayos X sobre el sistema $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ y mostró que el CO_2 se organiza preferentemente alrededor del anión $[\text{PF}_6]$.

El efecto del anión se ha estudiado experimentalmente para el catión $[\text{bmim}]$ con diversos aniones y muestran que la solubilidad de CO_2 a 60 °C se presenta en el siguiente orden:

$[\text{NO}_3] < [\text{SCN}] < [\text{MeSO}_4] < [\text{BF}_4] < [\text{DCA}] < [\text{PF}_6] < [\text{Tf}_2\text{N}] < [\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2]$, donde generalmente el flúor en los LIs le confiere altas solubilidades de CO_2 comparados con LI que no poseen este grupo [2]. El efecto de la fluoración en la solubilidad de CO_2 incrementa conforme el número de grupos flúor incrementa. Así, la solubilidad incrementa en el siguiente orden: $[\text{BF}_4] < [\text{TfO}] < [\text{TfA}] < [\text{PF}_6] < [\text{Tf}_2\text{N}] < [\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2] < [\text{eFAP}] < [\text{bFAP}]$. Así se encontró una relación de la constante de Henry con la entalpía de disolución del CO_2 en LI. Esto indica que altas solubilidades están asociadas con una alta exotermicidad de la mezcla. Las interacciones intermoleculares (electrostáticas, enlace hidrógeno, y van der Waals) entre las especies en la fase de fluido fueron computarizadas. Fue determinada la contribución de cada una de esas interacciones a la solubilidad del CO_2 , y los resultados indicaron que las fuerzas de Van der Waals dominan el comportamiento de la disolución de CO_2 en LI [49].

Por lo tanto, es aceptado que el anión domina la disolución de CO_2 , y se considera que el catión juega un papel secundario. El pequeño efecto del catión sobre la solubilidad del CO_2 en LIs con cationes como amonio, imidazolio, piridinio, pirrolidinio y fosfonio con el anión $[\text{Tf}_2\text{N}]$. Se determinó que la fluoración del catión y diferente longitud alquilo sobre el catión fosfonio [P66614] puede mejorar significativamente la solubilidad [2].

Generalmente, la solubilidad del CO_2 incrementa ligeramente por el incremento de la longitud de la cadena alquilo, Así, como la cadena alquilo es más larga, la solubilidad incrementa en el siguiente orden: $[\text{omim}] > [\text{hmim}] > [\text{pmim}] > [\text{bmim}] > [\text{emim}]$. También es bien conocido que el carbón en la posición C2 (C2-H) en el anillo imidazolio es ácido, es decir, puede ser donador del protón de hidrógeno. Así, adicional CO_2 puede ser disuelto a este sitio C2 vía enlace de hidrógeno.

Por otra parte, Carvalho et al. [50] mencionan que existe una fuerte influencia del peso molecular del LI sobre la solubilidad del CO_2 y que existe una tendencia de la solubilidad del CO_2 en LIs que contienen flúor, y es que la solubilidad del CO_2 en LI que contienen flúor es mayor en comparación con la solubilidad en LIs que no lo contienen. Esto sugiere

que, en adición del dominio del mecanismo del espacio libre, las interacciones soluto-disolvente, también son importantes. Aunado a lo anterior, Ramdin et al. [2] reportan Diversas constantes de Henry (solubilidad de CO_2), las cuales presentan una tendencia a disminuir con un incremento en el peso molecular del LI. Considerando el mecanismo de espacio libre, es interesante analizar la solubilidad del CO_2 con respecto al volumen molar del LI o volumen libre. Los autores muestran que la constante de Henry presenta una disminución, incremento en la solubilidad del CO_2 , con un incremento en el volumen molar. Además, el volumen molar de LI parece relacionarse con su peso molecular, encontrando que el volumen molar incrementa con un incremento en el peso molecular del líquido iónico.

Shannon et al. [51] también mostraron que la solubilidad de CO_2 y la selectividad en LI se gobiernan por el volumen libre de IL. Estos autores utilizan el programa COSMO para calcular el volumen libre de 165 líquidos iónicos basados en imidazolio. Además ellos mostraron que la solubilidad de CO_2 con volumen normalizado es proporcional al volumen libre.

Por lo anterior, se sugiere que, además del mecanismo de libre espacio dominante, las interacciones soluto-disolvente son también importantes. Entonces, la solubilidad no sólo debe ser evaluada en base a la fracción molar debido al fuerte efecto del peso molecular relacionado directamente con el volumen molar.

1.6 Selectividad del CO_2

Los procesos de separación involucran mezclas de dos o más compuestos que tienen que ser separados o purificados, por lo tanto, los datos de solubilidad no son suficientes para evaluar el rendimiento de la separación por un disolvente, así un parámetro importante es la selectividad. Con relación a la captura de CO_2 , a partir de gas de combustión y gas natural, son interesantes reportar las selectividades de las siguientes mezclas de gases: CO_2/N_2 , CO_2/H_2 y CO_2/CH_4 . Los gases de combustión o el gas natural pueden contener un gran

número de impurezas y selectividades como $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$, CO_2/SO_x , $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ y CO_2/CO también son importantes [2].

Anderson et al. [52] midieron la solubilidad de diversos gases en el LI [hmpy] $[\text{Tf}_2\text{N}]$. La solubilidad de gases en [hmpy] $[\text{Tf}_2\text{N}]$ a 25 °C disminuye en el siguiente orden $\text{SO}_2 > \text{CO}_2 > \text{C}_2\text{H}_4 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{CH}_4 > \text{O}_2 > \text{N}_2$. Tendencias similares de solubilidad de gases se observaron en los LIs [hmim] $[\text{Tf}_2\text{N}]$, [bmim] $[\text{PF}_6]$ y [bmim] $[\text{Tf}_2\text{N}]$. En general, las solubilidades de N_2 y O_2 son menores comparadas con las de CO_2 , conduciendo a una alta selectividad para las mezclas CO_2/N_2 y CO_2/O_2 .

La solubilidad del CO_2 , C_2H_4 y C_2H_6 disminuye con el incremento en la temperatura, sin embargo, las solubilidades del CH_4 y O_2 fueron casi independientes con la temperatura. Kumelan et al. [53,54] también observó la independencia de la temperatura de las solubilidades de O_2 en [bmim] $[\text{PF}_6]$.

En los sistemas CO_2 -LI, la solubilidad disminuye con el incremento de temperatura. No obstante, se observó que la solubilidad de CO_2 en [bmim] $[\text{PF}_6]$ no está influenciada por el incremento en la temperatura, e incluso que la solubilidad de CO_2 incrementa en [bmim] $[\text{CH}_3\text{SO}_4]$ con incremento en la temperatura [55].

Jacquemin et al. [52] midió las solubilidades a baja presión de diversos gases en [bmim] $[\text{BF}_4]$ y [bmim] $[\text{PF}_6]$. La solubilidad del CO_2 fue mayor en ambos LIs, mientras que la solubilidad del H_2 fue menor. Adicionalmente, la solubilidad de hidrógeno se incrementó con la temperatura a bajas temperaturas; sin embargo, a altas temperaturas (por arriba de 70 °C) presentó una disminución de la solubilidad. La solubilidad de los siguientes gases en los LIs [bmim] $[\text{BF}_4]$ y [bmim] $[\text{PF}_6]$ incrementa en el siguiente orden: $\text{H}_2 < \text{CO} < \text{N}_2 < \text{O}_2 < \text{Ar} < \text{CH}_4 < \text{C}_2\text{H}_6 < \text{CO}_2$. Las moléculas que poseen un momento cuadrupolar como el CO_2 y el C_2H_4 muestran más altas solubilidades [35].

Aplicando la teoría de solución-difusión, Camper et al. [56] muestran que la solubilidad de gases en LIs está bien correlacionada con el volumen molar del líquido y que las

selectividades ideales para CO_2/N_2 y CO_2/CH_4 podrían incrementarse como el volumen molar del LI disminuye.

Por otro lado, Mahurin et al. [57] determinaron las selectividades ideales para CO_2/N_2 en Lis imidazolio, piridinio y pirrolidinio funcionalizados con un grupo bencilo, lo cual mejoró las selectividades ideales en el rango de 22 a 23. En especial, conocer las selectividades de esta mezcla CO_2/N_2 es muy importante, debido a que es la mezcla predominante en procesos de separación de gases de postcombustión. Kim et al. [58] midiendo la solubilidad de la mezcla CO_2/N_2 en el LI [hmim] [Tf₂N] mostraron que cantidades despreciables de N_2 se absorbieron en el LI sugiriendo una alta e ideal selectividad para este par de gases.

1.8 Líquidos iónicos funcionalizados

La aplicación a gran escala de LIs convencionales para la captura de CO_2 a partir de gases de combustión está limitada por la baja capacidad de absorción de CO_2 en condiciones de postcombustión. La presión parcial de CO_2 en condiciones de postcombustión (ver Tabla 1.1) es baja (1 bar), en estas condiciones la solubilidad de CO_2 es más baja que el 5 % mol para los mejores LIs convencionales Ramdin et al. [2]. Para superar este problema, investigadores recurren a la química de la amina, proponiendo incluir un grupo amina a LIs convencionales y crear LIs funcionalizados con amina, lo cual podría mejorar la capacidad de absorción del CO_2 . A continuación se presenta el progreso en esta área de investigación.

1.8.1 Funcionalización del catión

El concepto de funcionalización de líquido iónico o líquido iónico de tarea específica (TSIL, por sus siglas en inglés) fue introducido por Bates et al. [30]. En este estudio, los

autores funcionalizaron el catión imidazolio con una amina primaria. Este nuevo TSIL mostró una estequiometría de reacción de 2:1 de acuerdo con la Figura 1.3, Se puede observar que la estequiometría es similar a la máxima captación molar de CO₂ por aminas convencionales bajo el esquema de formación de un carbamato. Evidencia de la formación de un carbamato se muestra a partir de análisis de espectros FT-IR y NMR. Además, los autores reportan que la reacción fue reversible y el CO₂ podría liberarse calentando de 80-100 °C por diversas horas bajo vacío.

Figura 1.3: Reacción entre líquido iónico con catión funcionalizado y CO₂. El LI reacciona en una estequiometría 2:1 con CO₂ formando una sal de carbamato

Galán et al. [59,60] también verificaron el concepto de funcionalización del catión [bmim] por una amina primaria y terciaria con [BF₄] y [DCA] como aniones. La funcionalización del catión [bmim] con un grupo amina [Amim] mejoró la absorción de CO₂ en relación al LI no funcionalizados, por un factor de 13 y 4 para [Ambim] [BF₄] y [Ambim] [DCA] respectivamente, a 0.1 MPa y 30 °C. Claramente, la solubilidad de CO₂ puede mejorarse por la adición de grupo amina en el catión y por la elección de un anión adecuado. Además, las isothermas de líquidos funcionalizados con CO₂ muestran una tendencia típica de una absorción química. A bajas presiones, la solubilidad incrementa considerablemente, mientras que se observa un incremento constante a altas presiones debido a la contribución del mecanismo físico. Aunque una tendencia similar se observa para el LI funcionalizado con amina terciaria [Amim] [BF₄]-CO₂, la solubilidad fue significativamente más baja

comparada con los LI funcionalizados con amina primaria. Esto puede deberse a la baja reactividad de las aminas terciarias con el CO₂. Además, los LIs no mostraron reducción de la capacidad de absorción después de su regeneración a 80°C a vacío. Sin embargo, la viscosidad aumentaba después de la reacción de LIs funcionalizados con el CO₂.

Se ha reportado una explicación del incremento de la viscosidad por efecto de la reacción del CO₂ con LIs amino-funcionalizados utilizando simulación molecular [61]. Ellos desarrollaron un análisis detallado de enlace de hidrógeno y encontraron la evidencia para la formación de redes con enlace de hidrógeno, principalmente entre el zwitterion y especies con dos cationes formados durante la reacción.

1.8.2 Funcionalización del anión

La captura de CO₂ por LI con cationes amino-funcionalizados es mayor que la captura física. Sin embargo, la reacción estequiométrica 1:2 para LI catión funcionalizado es ineficiente y la pregunta es si puede ser estequiométricamente más favorable. Para responder esta pregunta, Gurkan et al. [36,62] utilizaron cálculos para investigar la relación entre la posición del grupo funcional amina y la reacción estequiométrica. Ellos mostraron que la unión de la amina al catión, favorece la formación de carbamato, conduciendo a una estequiometría 1:2, mientras que la unión de la amina al anión favorece la reacción estequiométrica 1:1. En este sentido, ellos sintetizaron dos LIs base amino ácido, prolinato de trihexil (tetradecil) fosfonio [P66614] [Pro] y metionato de trihexil(tetradecil) fosfonio [P66614] [Met], los cuales, experimentalmente, reaccionaron con el CO₂ en una relación estequiométrica 1:1.

1.9 Mecanismos de separación de gases con membranas inorgánicas

La separación de gases a través de membranas inorgánicas se clasifica en dos categorías: membranas porosas y no porosas. Ejemplos de membranas porosas son las de alúmina y carbón de tamiz molecular, entre las no porosas se encuentran las membranas metálicas e inmovilizadas con líquidos (Figura 1.4). Los mecanismos de separación y transporte en membranas porosas son de difusión Knudsen, difusión en superficie, difusión en multicapas y condensación capilar. Cuando el tamaño de poro medio es de dimensiones moleculares, el mecanismo de transporte es de tamiz molecular o por difusión. En membranas no porosas el transporte es por solución de las moléculas gaseosas en la membrana, seguido de una difusión de las especies a través de la membrana y finalmente su disolución [63].

Figura 1.4: Mecanismos de separación de gases en membranas

La *difusión Knudsen* ocurre en la fase gas a través de los poros en la capa de la membrana que tiene diámetros (d) más pequeños que los recorridos libres medios de las moléculas (λ) en la mezcla de gas (número Knudsen, λ/d) es mucho mayor que uno. Como resultado, el movimiento de las moléculas dentro de los canales de poros estrechos se realiza a través de colisiones de las moléculas que se difunden con la superficie (pared), en lugar de colisiones entre las moléculas.

Debido a que la fuerza impulsora para el transporte es la presión parcial de las especies de gas, el transporte Knudsen puede ocurrir por gradientes de concentración o presión. La velocidad de permeación relativa de cada compuesto es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del peso molecular. En la difusión Knudsen las moléculas de N_2 permean preferencialmente en el caso de la separación de CO_2/N_2 (ver pesos moleculares de Tabla 1.2). Las selectividades de CO_2 con respecto al N_2 , CH_4 e H_2 por difusión Knudsen podrían ser 0.8, 0.6 y 4.7, respectivamente. Por lo tanto, la selectividad del CO_2 alcanzable por el mecanismo Knudsen es muy baja y no atractiva en estas mezclas de gases en particular.

En el mecanismo de *difusión superficial*, las especies son adsorbidas sobre las paredes del poro, el transporte facilitado es a través de la superficie en la dirección de la disminución de la concentración superficial. Generalmente, las moléculas con mayor peso molecular y con mayor polaridad son selectivamente adsorbidas sobre la superficie de la membrana. Las especies adsorbidas sobre los poros de la membrana también se pueden reducir drásticamente o eliminar el transporte de las moléculas no selectivamente adsorbidas a través del poro por reducir el tamaño del espacio vacío accesible a través del poro, esto obstaculiza el efecto de introducir una selectividad de la separación no adsorptiva para las especies adsorbidas cuando el tamaño de poro es de 2 a 3 diámetros moleculares de las especies adsorbidas. La concentración de las especies adsorbidas depende de la temperatura, presión y la naturaleza de la superficie. La interacción entre el gas y el poro puede también ser inducida mediante la modificación de las capas adsorbentes.

Tabla 1.2: Propiedades físicas del CO₂ y N₂

Propiedad física	CO ₂	N ₂
Peso molecular	44.01	28.01
Diámetro cinético, Å	3.30	3.64
Volumen específico a 70°F, 1 atm, mL/g	547	861,5
Punto de sublimación a 1atm, °C	-78,5	-195,8
Presión del punto triple, atm	5.11	0.121
Temperatura del punto triple, °C	-56,6	-210
Densidad, gas a 0°C, 1 atm, g/l	1.977	1.250 ^a
Gravedad específica, gas a 0°C, 1 atm (Air=1)	1,521	
Temperatura crítica, °C	31.0	-147,1
Presión crítica, atm	72,9	33.5
Densidad crítica, g/mL	0.468	0.311
Viscosidad, gas a 70°F, 1 atm, cp	0.0148	0.0170 ^e 0,0174 ^f
Solubilidad en agua a 25°C, 1 atm, mL/L de agua	759	23

^a20°C; ^b60°F; ^c4,4°C; ^d37,8°C; ^e0°C; ^f15°C.

La *difusión multicapas* ocurre cuando especies se adsorben en varias capas. Una mezcla de gas/vapor permea a través de los poros de las membranas inorgánicas, las especies de vapor condensan en los poros a una presión inferior a la presión de saturación a una temperatura dada. El segundo aspecto importante es que por condensación capilar un poro está bloqueado por el condensado de vapor, inhibiendo el transporte de gas de otros componentes de mezcla gas/vapor; ambos aspectos dan como resultado mayores selectividades. La presión de condensación depende de la forma y el tamaño de poro así como de la fuerza de la interacción entre el fluido y las paredes del poro.

De acuerdo con el *mecanismo de tamiz molecular* la separación es causada por el paso de moléculas más pequeñas de una mezcla de gas a través de los poros de las membranas porosas inorgánicas, mientras que las moléculas más grandes no pueden entrar dentro de los poros, ocurriendo una separación selectiva, sobre la base de exclusión por tamaños. La alta selectividad y permeabilidad para las moléculas de gas pequeñas en una mezcla pueden ser obtenidas a partir de membranas de tamiz molecular, pero un ajuste fino de los tamaños de poros de membranas es requerido para lograr la eficiencia de separación deseada.

Mecanismo de solución-difusión. Es una teoría establecida para describir el transporte a través de membranas densas no porosas, funciona bien donde las interacciones entre las moléculas que difunden en la membrana tienen efectos despreciables sobre la permeación y selectividad. Bajo condiciones ideales, la velocidad de permeación J_i (flux) y la selectividad $\alpha_{i,j}$ pueden predecirse basado en el conocimiento de la solubilidad y difusividad del gas en el medio de transporte.

El mecanismo de transporte de gases a través de membranas con líquido iónico soportado ha sido estudiado en los últimos años por diversos grupos de investigación [14,64,65], entre otros. Matemáticamente, el principio básico que gobierna en el proceso de transporte de masa basado en el modelo de solución-difusión aplicable a la separación de gas en líquidos iónicos es dada en la Ecuación 1.1:

$$J_i = \frac{P_i \Delta p_i}{\delta_{IL}} \quad (1.1)$$

Donde J_i es el flux en estado estacionario a través de la membrana del gas i , P_i es el coeficiente de permeabilidad, δ_{IL} es el espesor del líquido iónico y Δp_i , el cambio en la presión parcial a través de la membrana.

En un líquido denso o película sólida, se asume que la solución-difusión es el medio de transporte del gas, además la permeabilidad de gas ideal (P_i) puede ser expresado en términos del coeficiente de solubilidad (S_i) (moles / volumen x presión parcial) y coeficiente de difusión (D_i) (Ecuación 1.2):

$$P_i = S_i D_i \quad (1.2)$$

La selectividad ideal para un par de gases dados ($\alpha_{i,j}$) se calcula por la relación de las permeabilidades ideales de los gases de interés y pueden ser separados a partir de la solubilidad de ambos y las contribuciones de difusión:

$$\alpha_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{S_i D_i}{S_j D_j} \quad (1.3)$$

Estas ecuaciones básicas son aplicables en situaciones ideales donde la solubilidad y difusividad de las moléculas de gas permeantes son constantes e independientes de la concentración molecular y las interacciones entre las moléculas y el medio en el cual viajan.

El modelo de solución-difusión ha sido utilizado para explicar el mecanismo de transporte de moléculas orgánicas a través de líquidos iónicos soportados en membranas [10] En este modelo, la fuerza impulsora es debida al gradiente de concentración existente entre la alimentación y la recepción de fases, el flujo de especies orgánicas se supone que es gobernado por la primera Ley de Fick (Figura 1.5).

Figura 1.5: Diagrama del proceso de perfil de concentración en una membrana con líquido soportado (SLM)

El proceso de transporte del soluto a partir de la fase de alimentación para la fase de recepción involucra cinco pasos consecutivos:

1. Convección forzada a partir del volumen de la alimentación a la interfase de la membrana.
2. Partición de los gases entre la fase de alimentación (C_f) y el líquido iónico (IL) inmovilizado en la membrana con líquido iónico (C_{fi}).
3. Difusión a través de la membrana líquida a la interfase de la membrana receptora bajo la acción de un gradiente de presión.
4. Partición de los sustratos entre el líquido iónico inmovilizado en la membrana (C_{ri}) y la fase receptora (C_r).
5. Convección forzada a partir de la interfase membrana- recepción al volumen de la fase receptora.

Asumiendo la no acumulación de los gases en la membrana y en la película líquida, la ecuación general de la permeación es (Ecuación 1.4.)

$$J = \bar{P} (C_f - C_r) \quad (1.4)$$

Donde J es el flux másico de soluto y $\bar{P}$ es la permeabilidad de la membrana.

1.10 Membranas con líquido iónico soportado

Un campo de investigación relacionado con la aplicación de LI como un disolvente en tecnología de membranas con líquido soportado (SLM). Usualmente, SLM consisten de dos fases, un soporte poroso (o no poroso) membrana y una fase de disolvente líquida, la cual reside en los poros (o es unido entre dos láminas de membranas no porosas). Las moléculas de soluto difunde/se disuelven dentro de la membrana, facilitando la reacción o separación en la fase líquida y finalmente desorben del lado opuesto de la membrana

Una de las desventajas de las SLM convencionales es la pérdida del disolvente debido a la evaporación de la fase líquida. Ese problema puede evitarse utilizando una fase líquida que tenga propiedades como baja o nula volatilidad, alta estabilidad térmica y química, propiedades características de los LIs. Las membranas con líquido iónico soportado tienen potencial para separación de gases, el rendimiento de este tipo de membranas se evalúa por medio del gráfico de Robeson, que muestra la relación entre la permeabilidad y la selectividad para la separación de CO_2/N_2 por polímeros y existe un compromiso entre la permeabilidad y selectividad del tal modo que una membrana altamente selectiva tiende a tener una permeabilidad baja y viceversa, tal y como se muestra en la Figura 1.6 [66,67]. El *upper bound* o *límite máximo* definido por Robeson es el método para comparar el rendimiento en la separación gaseosa en membranas. El desarrollo de nuevos materiales que superen dicho límite es, por tanto, de vital importancia en los procesos de separación de CO_2 .

Figura 1.6: Gráfico de Robeson que muestra el rendimiento de membranas poliméricas y membranas con líquido iónicos soportado (SILM) para la separación de CO_2/N_2 [67]

En la Figura 1.6 se muestran algunos de las membranas con líquido iónico (SILM) que pasan por el límite superior de Robeson de acuerdo a la permeabilidad y selectividad.

El mecanismo de transporte de gases a través de membranas es importante. En el caso de las SILM se asume que el mecanismo de solución-difusión gobierna este transporte. Por lo tanto, la permeabilidad ideal (P_i) de un gas a través de una SILM se puede expresar por el producto del coeficiente de solubilidad (en moles por volumen por presión parcial) y el coeficiente de difusión (Ecuación 1.2).

Se han propuesto diversas correlaciones para predecir solubilidades y difusividades de gases en LIs. Scovazzo et al. [67] realizaron un resumen del progreso en el campo de las SILM y presentó límites superiores y puntos de referencia para investigaciones posteriores. Los autores muestran una correlación, dependiendo sólo del volumen molar del líquido iónico, para la selectividad del par de gases CO_2/N_2 y CO_2/CH_4 , quien predice un incremento en la selectividad con la disminución del volumen molar del LI para estos pares de gases.

Neves et al. [14] Cserjesi [68,69] et al., y Scovazzo [67] investigaron diversas SILM con diferentes LIs y reportan permeabilidad de CO_2 en el rango de 350 -1000 barrer y selectividades ideales de CO_2/N_2 de 15-61. La solubilidad más alta reportada para la mezcla de este par de gases fue de 21.2 utilizando LIs [emim] [Tf2N] y [emim] [BF_4].

1.11 Transporte de masa en la membrana con líquido iónico soportado

Es importante explicar que sucede con la difusión de los gases a través de la membrana. De acuerdo al proceso de solución-difusión, que es el fenómeno de transporte que gobierna a estas membranas líquidas, y de acuerdo con la difusión en estado estacionario en dirección radial en un cilindro, que es la forma geométrica del soporte de alúmina utilizado en este trabajo se trata de explicar el transporte de masa en la superficie de la membrana con ayuda de la Figura 1.7.

En vista de que, por una parte, dentro del cilindro está sucediendo una disolución, la concentración de ambos gases en R_1 será mayor que en R_2 , esto es $C_{A1} > C_{A2}$. Por ello, el gradiente de concentración será negativo y la difusión se dará en forma radial, desde la superficie de la membrana en R_1 hasta la distancia R_2 . De acuerdo con la geometría cilíndrica se seleccionó el elemento diferencial de volumen adecuado. Éste será ahora un cascarón anular de espesor Δr y de longitud L igual a la de la membrana, tal como se muestra en la Figura 1.7. El elemento diferencial de volumen cilíndrico será $2\pi r \Delta r L$.

Figura 1.7: Difusión, en estado estacionario, en la SILM

Balance de masa diferencial. Comenzamos realizando un balance de masa en el elemento diferencial de volumen, que puede plantearse en palabras como:

$$\left(\begin{array}{c} \text{moles/tiempo de} \\ \text{gas que entra por difusión en } r \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{moles/tiempo de} \\ \text{gas que sale por difusión en } r + \Delta r \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{acumulación de} \\ \text{gas en } 2\pi r \Delta r L \end{array} \right)$$

Donde Δr es el espesor del elemento diferencial de volumen y $2\pi r L$ es el área perpendicular a la dirección de la difusión. Debido a que el sistema se encuentra en estado estacionario, el término de acumulación de gas dentro del elemento diferencial de volumen es cero. La tasa de difusión del gas es igual al flux difusivo J [(moles)/(área)(tiempo)] multiplicado por el área transversal de la cual ocurre la difusión, esta última se detalla en el capítulo dos.

En términos matemáticos el balance de masa se expresa como:

$$(J \cdot 2\pi r L)_r - (J \cdot 2\pi r L)_{r+\Delta r} = 0 \quad (1.5)$$

Si dividimos por el elemento diferencial de volumen, eliminamos el término constante $2\pi rL$ y reorganizamos, llegamos a la Ecuación 1.6:

$$-\frac{1}{r} \left[\frac{(J \cdot r)_{r+\Delta r} - (J \cdot 2\pi rL)_r}{\Delta r} \right] = 0 \quad (1.6)$$

Es importante observar que el término $(J \cdot r)$ evaluado en $r+\Delta r$ es diferente del que está evaluado en r , ya que ahora el área a través de la cual ocurre la difusión es variable. En otras palabras, el área perpendicular a la dirección de la difusión aumenta al aumentar el radio.

Transporte de masa en la superficie de la membrana (rapidez de disolución). El flujo molar en la superficie, esto es, la rapidez con que el gas se disuelve en el líquido iónico, está dado por el producto del flux difusivo por el área de transferencia. Este producto, es constante, independientemente de la distancia a la que se evalúe. Si bien el flux difusivo y el área perpendicular a la difusión varía con r , su producto es constante debido a que no existe acumulación. Esto es importante debido a que si existiera un camino preferencial en los poros de las membranas, es decir, no estuviera lleno alguno de los poros en la capa activa, gama alúmina, no llegaría a un estado constante de permeancia, es decir a su régimen estacionario. Así, a partir de diversos resultados de solubilidad y selectividad en SILM se concluye que la solubilidad domina la selectividad en este tipo de membranas de transporte facilitado. Sin embargo, el comportamiento de transporte de gases en membranas con líquido iónico soportado es diferente para cada SILM con distintos LIs, como fase líquida, y el estudio de este comportamiento sigue siendo de interés científico, así surge el interés de la siguiente investigación, cuyo objetivo general es separar el CO_2 de una de gases CO_2/N_2 por medio de membranas con líquidos iónicos funcionalizados y capturarlo mediante el ciclo de carbono.

1.12 Aplicación del CO₂ en el enriquecimiento de un invernadero de cultivo hidropónico

El proceso de fotosíntesis (la producción de azúcar resultante de la luz, el CO₂ y el agua) es muy intensivo, energéticamente para la planta, por lo que se puede afirmar que la adición de CO₂ se considera una acción generativa fuerte para el cultivo. Durante la fotosíntesis, las plantas capturan CO₂ cuando hay luz presente y la convierten con azúcares (carbohidratos) que emplean para la producción de hojas, tallos, raíces y frutos.

Diversas investigaciones [32,70-75] han mostrado que en sistemas cerrados, como invernaderos, se ofrece una oportunidad para mejorar la producción de cultivos a través del incremento en los niveles de CO₂. El CO₂ comprende cerca de 300 ppm del aire ambiente, es esencial para el crecimiento de las plantas. Este nivel es suficiente como requerimiento fotosintético en cultivos a campo abierto [70]. En invernadero, el nivel de CO₂ incrementa cerca de 1000 ppm debido a que el CO₂ respirado permanece atrapado durante la noche. Conforme la luz solar es disponible, el proceso de fotosíntesis comienza y el CO₂ en la atmósfera del invernadero se agota. Debido a esto, el nivel de CO₂ permanece por debajo de las 300 ppm antes del mediodía [70]. Si en invernadero no recibe CO₂ adicional de otra fuente, la planta empieza a tener deficiencia de CO₂, lo que trae como resultado un pobre crecimiento de la misma. Así, el enriquecimiento de CO₂ es esencial cuando el invernadero no permite infiltraciones, particularmente, en periodo de invierno [70]. Critten (1991) [74] encontró que el rendimiento de los cultivos se incrementó entre 20-30% cuando el CO₂ se mantuvo de 1000-1500 ppm dentro del invernadero.

Investigaciones [73,75] han determinado que el ritmo de incremento del diámetro en un fruto de tomate es de 5.7 µm/hora (una millonésima parte de metro por hora) por J/cm² de radiación global diaria, aproximadamente. Por otra parte, el promedio de peso del fruto se incrementa en unos 6g/fruto por cada 100 ppm de CO₂ (100 partes de CO₂ por cada millón de partes de aire en volumen) agregados por arriba de 250 ppm. En consecuencia, si el

productor es capaz de mantener la concentración de CO₂ a un mínimo de 700 ppm, podría obtener un incremento en peso de frutos de 17g/fruto aproximadamente [76].

En cultivos como la lechuga, donde el mejoramiento de la fotosíntesis está directamente relacionado con el producto cosechado, las hojas, mejora el rendimiento y su crecimiento debido a que el enriquecimiento de CO₂ es notable [73]. La aplicación de CO₂ aparentemente no afecta el contenido de nutrientes de las lechugas, aunque después de la cosecha muestra un gran contenido de carbohidratos y un incremento en la velocidad de crecimiento cerca de la madurez [77]. Mortensen (1987) [78] reporta que hortalizas y plantas forestales muestran efectos positivos por el enriquecimiento de CO₂ reflejado en su incremento de peso en seco, altura de la planta, número de hojas y ramificación lateral. La calidad de la planta expresada por hábitat de crecimiento y número de flores que es, en algunas veces, mejorado por los altos niveles de CO₂.

Mortensen [78] encontró que la concentración de CO₂ óptima para el crecimiento y rendimiento está entre 700 y 900 ppm, y este nivel de CO₂ es generalmente recomendado en invernaderos. Además, menciona que las concentraciones de CO₂ más altas que 1000 ppm podrían causar reducciones en el crecimiento y lesiones foliares e incrementar la pérdida de CO₂ debido a fugas en el invernadero.

La contaminación del aire incrementada con la quema de hidrocarburos para el enriquecimiento de CO₂, podría causar lesiones visibles o invisibles a las plantas. Se deben asegurar fuentes de CO₂ puros para el uso general de cultivos en invernaderos. Las investigaciones sobre el factor CO₂ deben concentrarse, principalmente, sobre el enriquecimiento de CO₂ y cuánto afecta los niveles óptimos de temperatura y humedad de aire para el crecimiento y calidad de las plantas.

El enriquecimiento de dióxido de carbono en invernaderos puede ser utilizado como una forma de reducir el tiempo de propagación, mejorar la solidez en el crecimiento de cultivos en el campo después de la siembra durante los meses de primavera en las latitudes norte, debido a que es necesario un poco ventilación, excepto en los días calurosos y soleados

[79]. Los tejidos jóvenes de plántulas tienen su mayor producción en una atmósfera enriquecida de CO_2 [80]. Las dos fuerzas impulsoras principales de la fotosíntesis son el CO_2 y la luz; así, es posible manipular estos dos factores en ambientes controlados, como los invernaderos en beneficio del crecimiento de los cultivos en condiciones controladas durante periodos controlados. La enzima clave para la fijación del CO_2 es la rubisco (ribulosa-1,5-bisfosfato carboxilasa oxigenasa). Esta actividad depende de la relación de la concentración de O_2 y CO_2 en la atmósfera. El principal efecto del enriquecimiento de CO_2 es el cambio en el balance entre la actividad de carboxilación y oxigenación de la rubisco [80].

Hipótesis

Líquidos iónicos de tercera generación soportados en un material poroso podrán separar selectivamente el CO_2 a partir de una mezcla de gases CO_2/N_2 , obteniendo altos valores de factor de separación. El CO_2 separado e inyectado en un cultivo hidropónico de hortaliza incrementará el crecimiento la misma.

Objetivo general

Investigar las propiedades de transporte, permeabilidad y selectividad de los gases CO_2/N_2 por medio de membranas líquidas soportadas en alúmina, utilizando líquidos iónicos de tercera generación.

Objetivos específicos

- Sintetizar líquidos iónicos de tercera generación.
- Determinar las propiedades térmicas y físicas de los líquidos iónicos.
- Preparar membranas con líquidos iónicos soportados.
- Evaluar el desempeño de las SILM a partir de las propiedades de permeabilidad y selectividad de gases individuales CO_2 y N_2 .
- Determinar el factor de separación de una mezcla equimolar CO_2/N_2 , y comparar con los valores equivalentes cuando se usan gases puros.
- Estudiar la reacción entre el grupo amina presente en los líquidos iónicos y el CO_2 , por medio FTIR.
- Enriquecer un invernadero de cultivo hidropónico con CO_2 .

Capítulo 2

II. Materiales y métodos

2. Materiales

2.1 Gases

Dióxido de carbono (CO_2), Nitrógeno (N_2) y Helio (He) de alta-pureza (99,99%), los cuales se adquirieron en INFRA®.

2.2 Reactivos

Los reactivos para la síntesis de los líquidos iónicos se presentan en la Tabla 1.1, los cuales se adquirieron de Sigma-Aldrich con la pureza especificada.

Las entradas de los reactivos están referidas de acuerdo al orden en que se efectuaron las reacciones de síntesis.

Tabla 2.1: Reactivos utilizados en la síntesis de líquidos iónicos

Entrada	Nombre	Estructura	Masa molar, g/mol	Pureza
1	1-metilimidazolio		82.10	≥99 %
2	Hidrobromuro de 2-bromoetilamina	$\text{BrH Br}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	204.89	99 %
4	Tetrafluoroborato de potasio	KBF_4	125.97	96%
6	Hidrocloreto de 2-cloroetilamina	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$	115.99	99%
8	Trifluorometanesulfonato de litio		156.01	99.9%
10	Trioctilamina		353.67	98%
10	Trietilamina		101.19	99%
11	Dimetil carbonato		90.08	≥99%
14	Ácido antranílico		137.14	≥98%
10	Ácido oleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	282	90%
-	Metanol anhidro		47.08	99.8%

Entrada	Nombre	Estructura	Masa molar, g/mol	Pureza
-	Etanol anhidro	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	76.14	99.8 %
-	Acetonitrilo	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{H} \end{array} $	41.05	$\geq 99.9\%$

2.3 Soporte para impregnar líquidos iónicos

Se adquirieron soportes tubulares de alúmina se adquirieron de Pall Corporation, los cuales tienen dos fases de alúmina con las siguientes características: γ -alúmina con diámetro de poro promedio de 0.01 μm y 4 μm de espesor y α -alúmina con 0.9 μm de diámetro de poro promedio y 1500 μm de espesor. El soporte tubular mide 15 cm de longitud, 0.7 cm de diámetro interno, 1 cm de diámetro externo; cuenta con una superficie de contacto de 21.9 cm^2 y un volumen total efectivo de 4.39 mm^3 . Los 2.5 cm de cada extremo del soporte están esmaltados (Figura 2.1), por lo tanto, 10 cm de longitud efectiva porosa se utilizaron para impregnación.

Figura 2.1: Diagrama del soporte cerámico tubular de alúmina

2.4 Metodología

La parte experimental del presenta trabajo consta de los siguientes puntos:

- Síntesis de los líquidos iónicos.
- Determinación de la densidad y fracción del volumen libre de los líquidos iónicos.
- Caracterización de los líquidos iónicos por medio de técnicas de Resonancia Magnética Nuclear de protón y de carbono (RMN ^1H y ^{13}C), Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA),
- Preparación de las membranas con líquidos iónicos soportados (SILM).
- Caracterización por medio de Microscopía Electrónica de Barrido acoplado con Energía Dispersiva de Rayos X (SEM/EDX) de las membranas con líquidos iónicos soportados
- Evaluación del rendimiento de las SILM a partir de estudios de permeación y selectividad de gases individuales CO_2 y N_2 , y factor de separación de mezcla equimolar CO_2 .
- Análisis de la capacidad de las SILM para separar CO_2 de la mezcla CO_2/N_2 aplicando el gráfico de Robeson.
- Estudio de la reacción entre el grupo amina de los líquidos iónicos y el CO_2 , por medio de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).
- Evaluación de la SILM como medio para enriquecer un invernadero de cultivo hidropónico para el enriquecimiento de CO_2 .

De manera general, las actividades que se realizaron se resumen en el siguiente diagrama de bloques (

Figura 2.2):

Figura 2.2: Etapas de experimentación

2.4.1 Síntesis de líquidos iónicos

2.4.1.1 Síntesis del tetrafluoroborato de 1-(2-aminoetil)-3-metilimidazolio ([AEMIm]BF₄)

La síntesis del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-(2-aminoetil)-3-metilimidazolio [AEMIm] BF₄ consta de dos etapas:

1) Síntesis de Bromuro de 1-(2-aminoetil)-3-metilimidazolio ([AEMIm]Br)

Se hicieron reaccionar 27.09 g (0.33 mol) de 1-metilimidazolio con 61.46 g (0.30 mol) de hidrobromuro de 2-bromoetilamina en 50 mL de etanol durante 24 horas a reflujo bajo atmósfera inerte (Figura 2.3). El sólido formado se lavó con etanol anhidro (3 veces con 50 mL) hasta que quedó como un sólido blanco, el cual fue disuelto en el agua y el pH de esta disolución se ajustó hasta 7 con 0.1 M KOH. Posteriormente, el agua se evaporó y el producto se extrajo con la mezcla de disolventes etanol/isopropanol. Después de la evaporación de los disolventes, el producto sólido de color blanco se secó a vacío y se obtuvo un rendimiento del 70 %.

Figura 2.3: Síntesis de bromuro de [AEMIm]Br

2). Síntesis de [AEMIm]BF₄

Para el intercambio iónico se adicionaron 20.63 g (0.1 mol) de [AEMIm]Br y 13.86 g (0.11 mol) de tetrafluoroborato de potasio en presencia de 80 mL de etanol/agua a un matraz de 200 mL. La mezcla de reacción se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente, posteriormente, se filtra la solución y el disolvente se evaporó a vacío. El producto tetrafluoroborato de 1-(2-aminoetil)-3-metilimidazolio [AEMIm]BF₄ (Figura 2.4), se obtiene como un líquido amarillo con un rendimiento de 87 %.

Figura 2.4: Síntesis de [AEMIm]BF₄

2.4.1.2 Síntesis trifluorometanosulfonato de 1-(2-aminoetil)-3-metilimidazolio ([AEMIm]Tf)

La síntesis consta de dos etapas:

1) Síntesis de cloruro de 1-(2-aminoetil)-3-metilimidazolio ([AEMIm]Cl):

Se hizo reaccionar 8 g (0.1 mol) de 1-metilimidazolio con 15 g (0.13 mol) de hidrócloruro de 2-cloroetilamina en 50 ml de acetonitrilo durante 24 horas a reflujo bajo atmósfera inerte (Figura 2.5). El sólido formado se lavó con etanol anhidro (3 veces con 50 ml) hasta que quedó como un sólido blanco, el cual fue disuelto en el agua y el pH de esta disolución se ajustó hasta 7 con 0.1 M KOH. Posteriormente, el agua se evaporó y el producto se extrajo con la mezcla de disolventes etanol/isopropanol. Después de la evaporación de los

disolventes, el producto sólido de color blanco se secó a vacío y se obtuvo un rendimiento del 70 %.

Figura 2.5: Síntesis de [AEMIm]Cl

2). *Síntesis de [AEMIm]Tf*: el intercambio iónico se logró en un matraz de 200 ml al cual se le adicionaron 20.63 g (0.1 mol) de [AEMIm]Cl y 16.50 g (0.11 mol) de trifluorometanosulfonato de litio en presencia de 100 ml de agua. La mezcla de reacción se agitó durante cinco horas a temperatura ambiente, posteriormente se decantó y el producto líquido que se obtuvo fue lavado con el agua (3 veces con 50 ml) el producto trifluorometanosulfonato de 1-(2-aminoetil)-3-metilimidazolio [AEMIm]Tf (Figura 2.6), como un líquido incoloro con un rendimiento de 89 %.

Figura 2.6: Síntesis de [AEMIm]Tf

2.4.1.2 Síntesis de antranilato de trioctilmetilamonio y oleato de trietilmetilamonio

La síntesis de estos líquidos iónicos se consta de dos etapas:

1). *Metilcarbonato de trialquilmetilamonio*: 0.10 mol de trietil- o trioctil-amina se colocó a reaccionar con 18.06 g (0.20 mol) de dimetilcarbonato en 30 mL de metanol en un Reactor 4848 Parr a 160 °C con agitación durante siete horas (Figura 2.6). Al término de este tiempo de reacción, la mezcla se filtró y se evaporó al vacío. El producto crudo fue lavado con acetato de etilo (3 veces 50 mL). Los disolventes fueron evaporados a vacío y los compuestos sintetizados fueron secados. Se obtuvieron dos líquidos viscosos de color amarillo con rendimiento del 83% para el metilcarbonato de trietilmetilamonio y del 86% para el metilcarbonato de trioctilmetilamonio (Figura 2.7).

Figura 2.7: Síntesis de metilcarbonato de trialquilmetilamonio

2). *Antranilato de trioctilmetilamonio ([TOMA]An)*: en un reactor de vidrio con agitación magnética se disolvieron 44.37 g (0.10 mol) de metilcarbonato de trioctilmetilamonio en 50 mL de metanol, a la mezcla se le adicionaron 13.71 g (0.10 mol) de ácido antranílico en 30 mL de metanol. La reacción se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente, por 1 hora. Cuando la liberación de CO₂ terminó, el disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo fue lavado con la mezcla de acetato de etilo/éter etílico de 1/1 en volumen (3 veces con 50 mL). Los disolventes se evaporaron y el producto se secó al vacío,

obteniéndose un líquido viscoso de color café claro con el rendimiento de 98 % (Figura 2.8).

Figura 2.8: Síntesis de [TOMA]An

2). *Oleato de trietilmetilamonio, [TEMA]Ol.*: en un reactor de vidrio con agitación magnética se disolvieron 19.11 g (0.10 mol) de metilcarbonato de trietilmetilamonio en 50 mL de metanol, a la mezcla se le adicionaron 28.20 g (0.10 mol) de ácido oleico previamente disueltos en 30 mL de metanol. La reacción se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente durante una hora. Cuando la liberación de CO₂ terminó, el disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo fue lavado con la mezcla de acetato de etilo/éter etílico de 1/1 en volumen (3 veces con 50 mL). Los disolventes se evaporaron y el producto se secó al vacío. El producto es un líquido viscoso de color café claro con el rendimiento de 97 % (Figura 2.9).

Figura 2.9: Síntesis de [TEMA]Ol

A continuación, la Tabla 2.2 presenta la abreviación, estructura y nombre de los líquidos iónicos sintetizados en este trabajo.

Tabla 2.2: Abreviación, estructura química y nombre de los líquidos iónicos sintetizados

Entrada	Abreviación	Estructura	Nombre	Masa molar, g/mol
3	[AEMIIm]Br		Bromuro de 1-(2-aminoetil)-3-metilimidazolio	206.10
7	[AEMIIm]Cl		Cloruro de 1-(2-aminoetil)-3-metilimidazolio	162.38
5	[AEMIIm]BF ₄		Tetrafluoroborato de 1-(2-aminoetil)-3-metilimidazolio	213.10
9	[AEMIIm]Tf		Trifluorometanosulfonato de 1-(2-aminoetil)-3-metilimidazolio	275.06
13	[TOMA]Mc		Metil carbonato de trioctilmetilamonio	443.76
15	[TOMA]An		Antranilato de trioctilmetilamonio	504.83
16	[TEMA]Mc		Metil carbonato de trietilmetilamonio	191.2
18	[TEMA]Ol		Oleato de trietilmetilamonio	397.68

2.4.2 Caracterización de los LIs

2.4.2.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protón ^1H y carbono ^{13}C .

Los espectros se registraron en un espectrómetro Bruker (Xwin NMR) 500 MHz, utilizando el tetrametilsilano (TMS) como referencia y los disolventes: cloroformo deuterado (CDCl_3) a 25 °C para los LIs[AEMI]Tf, [TOMA]An y [TEMA]Ol, acetona deuterada (CD_3COCD_3) para el LI [AEMI]BF₄. Los espectros se procesaron en el software MestReNova.

2.4.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

Se realizó un análisis de FTIR en una celda de AgBr, en un espectrofotómetro ThermoScientific. Antes de realizar el análisis FTIR de las muestras, se utilizó una celda de bromuro de plata (AgBr) con una longitud de la trayectoria o paso de luz de 0.095 mm.

Se determinaron los grupos funcionales presentes en los líquidos iónicos a partir de la absorbancia en el espectro medio de IR. Los espectros obtenidos para los líquidos iónicos [AEMI]BF₄, [AEMI]Tf, [TOMA]An y [TEMA]Ol se procesaron en el software OMNIC.

2.4.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA).

La estabilidad térmica de los LIs se evaluó en un equipo Q600, en un flujo de nitrógeno de 5 mL/min y flujo de aire para enfriamiento. Las muestras, aproximadamente 10 mg, se introdujeron dentro de una celda de alúmina. Se calentaron en una rampa de calentamiento de 10 °C/min en un intervalo de temperatura de 25 a 600 °C.

2.4.2.4 Determinación de densidad y fracción de volumen libre

La densidad de los LIs a 25°C se midió utilizando un picnómetro de 5 mL. El volumen libre y la fracción de volumen libre FFV ($FFV = V_f/V_m$) de líquidos iónicos, muestran una tendencia con la selectividad de CO₂.

El volumen molar se calculó a partir del peso molecular y la densidad ($V_m = M/\rho$). El volumen libre (V_f) de los LIs estudiados en este trabajo, se estimó utilizando la ecuación 2.2, siguiendo el estudio de Ramdin, et al. [2].

$$V_f = V_m - 1.3 V_w \quad (2.2)$$

Para determinar el V_f es necesario estimar el volumen de Van der Waals (V_w), éste último se refiere al volumen ocupado por una molécula impenetrable por otras moléculas y su valor es de utilidad en el conocimiento de las distancias y ángulos de enlace en configuraciones moleculares (Bondi, et al., 1964). Zhao, et al. [46] proveen una correlación basada en los principios de Bondi al estimar V_w (Å³/molécula) utilizando contribuciones de grupos, ecuación 2.3:

$$V_w = \sum AAC - 5.92N_b - 14.7R_A - 3.8N_{NR} \quad (2.3)$$

Donde AAC es la contribución de todos los átomos, V_w está dado por Bondi, N_b es el número total de enlaces, R_A es el número de anillos aromáticos y N_{NR} es el número de anillos no aromáticos.

Posteriormente, la fracción de volumen libre (FVF) se calculó a partir de la Ecuación (2.4):

$$FVF = \frac{V_m - 1.3 V_w}{V_m} \quad (2.4)$$

2.4.3 Impregnación del LI en los soportes de alúmina.

Los soportes de alúmina se limpiaron en ultrasonido y en una solución de etanol/agua 50% v/v durante 1 hora. Posteriormente, se secaron en una estufa a vacío a 100 °C por 8 horas.

Las SILM se prepararon siguiendo el método de impregnación descrito por Fernández et al. [81], Iarikov et al. [82] y Kreiter et al. [13]. El método anterior consiste en:

1. Diluir los LI en etanol a 4% v/v, debido a que los LIs se disuelven fácilmente en este disolvente y facilita la manipulación de ellos debido a que se disminuye su viscosidad.
2. Cubrir con teflón la superficie exterior del cilindro de alúmina y uno de los extremos. Se agrega por la cara descubierta del cilindro 10 ml de la solución de LI en un tiempo de residencia de 10 minutos y en rotación constante.
3. Eliminar el exceso y la membrana líquida soportada se secó en una estufa a 100 °C y al vacío hasta llevarla a peso constante.
4. Determinar, gravimétricamente, la impregnación del líquido iónico en los poros del soporte.

La Figura 2.10 esquematiza las etapas de impregnación de los LIs.

Figura 2.10: Etapas de preparación de las SILM

2.4.4 Caracterización de SILM SEM/EDX.

La morfología de la superficie del soporte y las membranas se analizaron con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), en un equipo Philips XL30, acoplado con un espectrómetro de dispersión de rayos X característicos (EDX) para analizar la composición y distribución química de los diferentes elementos químicos de interés en las SILM. La energía característica de los rayos X fue la $K\alpha$.

2.4.5 Evaluación de las propiedades de transporte de gases.

La permeancia se calculó por el método estandarizado ASTM D 1434 [83], utilizando la metodología correspondiente a las medidas de diferencial de volumen. En este método, la presión en el lado del permeado se mantiene a presión atmosférica y la transmisión del CO_2 y N_2 a través de la membrana se refleja por un cambio en el volumen del gas que está pasando a través de la membrana. Las SILM se colocaron en un módulo de membrana como aparece en la Figura 2.11, el cual consiste de un tubo de acero inoxidable de 20 cm de largo por 2.5 cm de diámetro interno cm. Los extremos del cilindro corresponden a una entrada de gases y a una salida del retenido. Por el lado de la carcasa del cilindro existe una salida para el gas o gases del permeado y otra conexión que puede ser usada por los gases de arrastre. La membrana soportada se fijó en el interior de la carcasa del cilindro con sellos (o-rings) de teflón. Los datos de permeancia se registraron una vez que se alcanzó el régimen estacionario. Este corresponde a partir de que los datos de flujo de gas permeado no cambian con respecto al tiempo.

Figura 2.11: Diagrama del módulo de membrana

2.4.5.1 Experimentos de permeación de gases puros

La permeación de los gases CO_2 y N_2 se determinó utilizando el montaje experimental mostrado en la Figura 2.12, el cual consiste de un módulo de acero inoxidable (Figura 2.11) descrito anteriormente. Los gases puros pasan por una tubería, de acero inoxidable de 1/2", que conecta el lado de la alimentación, dentro de la parte interna de la membrana. En el lado de permeado se mide el flujo de los gases, que pasan a través del líquido iónico impregnado en la membrana, por medio de un flujómetro de burbuja de 100 mL. Todas las mediciones se realizaron a 1, 2 y 3 bar, a temperatura constante de 30°C.

Figura 2.12: Diagrama del sistema de permeación y factor de separación

El flujo de los gases individuales en la alimentación se regularon con una válvula de baja presión de aguja y regulación marca Swagelok de acero inoxidable 316 con presión de servicio hasta de 68.9 bar; la presión se midió por medio de un transductor de presión (PT) de acero inoxidable 316 de 7.6 x 2.5 cm, con precisión de $\pm 0.25\%$, conectado a un indicador de presión (PI), ambos de marca Cole Parmer. La temperatura se mantuvo envolviendo el módulo de membrana con un aislante térmico de cinta fibra de vidrio de 2" ancho x 1/8 espesor y encima se colocó un forro protector para cables de fibra de vidrio-acrílico 130°C ¼ diámetro, la cual se conectó a un control de temperatura marca Atto con control de temperatura análogo rango 0-200°C 220V, la temperatura se midió por medio de un termopar (TW) aeropack tipo K de 1/16 x 12 pulgadas de longitud pieza de transición y resorte con 60 pulgadas de extensión en fibra de vidrio con malla metálica puntas zapatas marca WEST y $\pm 0.1^\circ\text{C}$ de precisión, el cual fue conectado a un indicador de temperatura (TI) marca Cole Parmer, display digital, termopar tipo K, rango de medición de 0-1100°C, 90-264 V. Todas las mediciones se hicieron por triplicado para cada membrana. En cada cambio de presión para cada membrana, se aseguró que la cantidad de líquido iónico permaneciera constante durante todo el experimento.

El montaje, en el laboratorio, de los instrumentos y equipos utilizados en las pruebas de permeación sistema de permeación se presenta en la Figura 2.13.

2.4.5.2 Expresión de los resultados de permeación de gases individuales

La velocidad de transmisión del gas (GTR) a través de la SILM, se calculó a partir de la ecuación 2.5:

$$GTR = \frac{(10^{-6}) (p_o) (V_r)}{ART} \quad (2.5)$$

Donde, V_r es el volumen del gas que pasa a través de la SILM, A es la superficie de contacto de la membrana con el gas o gases de alimentación y corresponde al área de transmisión de la membrana, p_o es la presión ambiente, R es la constante universal de los gases, y T es la temperatura ambiente ($30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$).

La permeancia, P , se define como la relación entre la GTR, y la diferencia de presión a través de la membrana. En este trabajo, las unidades de permeancia se reportan en el sistema internacional, SI: $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ y se obtuvo a partir de la siguiente ecuación 2.6:

$$P = \frac{GTR}{p - p_0} \quad (2.6)$$

La permeabilidad de los gases se obtuvo multiplicando la permeancia por el espesor de la película de líquido iónico impregnado sobre gama alúmina que corresponde a $1.6\text{ }\mu\text{m}$, obteniéndose las unidades en el SI: $\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$.

Figura 2.13: Montaje del sistema de permeación y factor de separación

2.4.5.3 Factor de separación de mezcla de gases

Los experimentos de separación de la mezcla de gases CO_2/N_2 se determinaron siguiendo el diagrama experimental que se muestra en la Figura 2.12. En el lado de la alimentación del módulo de membrana se hizo pasar una mezcla equimolar de CO_2/N_2 , presurizando el sistema hasta llegar a presión a 1 bar, manteniendo constante esta presión a lo largo del experimento. El control de flujo equimolar de mezcla de gases en la alimentación se realizó por medio de una válvula de baja presión de aguja y regulación. Antes de pasar la mezcla a través de la SILM, el flujo se midió por medio de un flujómetro, hasta asegurar el flujo de mezcla equimolar. Después de 30 minutos, tiempo en el que se alcanzó el régimen estacionario, se abrió el lado del permeado a presión atmosférica, mientras que el lado de retenido permanecía cerrado. Posteriormente se abrió el lado del retenido de la mezcla y el flujo del lado del permeado permanecía cerrado. La composición de la mezcla en el lado del permeado y del retenido se analizó por medio de un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica (GC-TCD) marca Agilent 6890, utilizando He como gas portador

y auxiliar con un flujo de 2.7 mL/min. Se utilizó una columna HP-PLOT Q, la cual permite la separación de mezclas que contienen CO₂ y N₂.

El permeado y el retenido están conectados al GC por medio de una tubería de 1/8" a un cromatógrafo de gases, el cual tiene una válvula del módulo de control electrónico de la neumática (EPC) para medir la mezcla de gases. El flujo de inyección en el GC fue de 2 mL/min, Se realizaron tres lecturas para cada SILM, cada corrida duró 15 minutos, con un tiempo de carga y de inyección de 0.5 min en cada uno.

2.4.5.4 Expresión de los resultados de mezcla de gases

Se determinó el área de los picos cromatográficos de CO₂ y N₂, por integración electrónica, los cuales son proporcionales a la cantidad de cada componente, obteniéndose la fracción molar de la mezcla de gases. Así, Koros et al. [84] define el factor de separación (S_F), para mezclas binarias de gases, como la relación entre la fracción molar de los gases en el permeado con relación a la fracción molar de los gases en el retenido, de acuerdo con la ecuación 2.7:

$$S_F (CO_2/N_2) = \frac{[X_{CO_2}/X_{N_2}]_{\text{permeado}}}{[X_{CO_2}/X_{N_2}]_{\text{retenido}}} \quad (2.7)$$

2.4.5 Seguimiento de reacción entre el CO₂ y los LIs

2.4.6.1 Formación del grupo carbamato en las SILM

La reacción de formación de grupo carbamato entre la amina primaria y el CO₂ se realizó por medio del modo de Reflectancia Difusa por Transformada de Fourier (DRIFT). El experimento se desarrolló en un espectrofotómetro Thermo Scientific, modelo Nicolet 8700

con un accesorio Praying Mantis con una cámara de Harrick, equipado con un domo de CaF_2 .

Para realizar el monitoreo de la reacción se colocó un trozo de SILM, que fue utilizada en el proceso de medición de las propiedades de transporte de los gases, en una cámara ambiental con controlador de temperatura acoplada a un accesorio de reflectancia difusa (Figura 2.14). Primero se hizo pasar un flujo de nitrógeno a 10 mL/min a 100°C con el fin de eliminar la humedad. Después de 15 minutos disminuyó considerablemente la absorción en 3000 cm^{-1} , la cual es característica del agua.

2.4.5.2 Cinética de formación de los carbamatos

Se hizo pasar un flujo de CO_2 a 10 mL/min en contacto con líquido iónico puro, el cual, después de 30 minutos de burbujeo con CO_2 , se tomó un espectro de IR para ver la formación de la banda de carbamato. Para monitorear la formación del grupo químico carbamato, se utilizó LI puro sobre una ventana de bromuro de potasio y se le hizo incidir una corriente de CO_2 con un flujo de 10 mL por minuto. Los espectros de FTIR se adquirieron cada 20 minutos hasta 320 minutos a temperatura ambiente.

2.4.5.3 Estabilidad térmica de los carbamatos

El monitoreo de la estabilidad térmica de los carbamatos formados en el trozo de membrana, después de los estudios de permeación, se siguió a través de un estudio por DRIFT (Figura 2.14). El estudio se realizó en la cámara de CaF_2 , en la cual se ajustaron tres temperaturas de 30, 140 y 200°C, cada temperatura se mantuvo fijo durante 15 minutos y se adquirieron tres espectros en cada intervalo.

Se realizó una curva de cinética de formación de carbamato a 25 °C de 0 a 320 minutos para experimento que se describió anteriormente para la SILM [TOMA]An. Se tomó como

referencia el área bajo de curva de las bandas del LI sin cambios en todo el intervalo de tiempo de experimento (1687 cm^{-1} y 2857 cm^{-1}).

Figura 2.14: a) Espectrofotómetro Thermo Scientific con accesorio de Reflectancia Difusa, b) Cámara de CaF_2

2.4.6 Estudio de la capacidad de absorción de CO_2

La capacidad de absorción de CO_2 se realizó en un reactor de acero inoxidable (Figura 2.15), el cual tiene dos entradas, una de ellas con una válvula de regulación, por medio de

la cual se alimentó el CO_2 dentro de la celda y se reguló el flujo hasta llegar a una presión de 1 bar, la otra entrada se conectó a un controlador e indicador de presión. La celda se colocó en un baño a 30°C . A partir de que la presión dentro de la celda se mantuvo a 14.7 psi (1 atm), se empezó a contar el tiempo hasta 30 minutos que fue el tiempo donde no se observó una disminución en la presión. La cantidad de CO_2 absorbido se determinó utilizando la ley de los gases ideales, a partir de la diferencia de presión al inicio y al final del experimento. Es decir, a mayor disminución de presión dentro de la celda resulta en una mayor absorción de CO_2 .

Figura 2.15: Sistema utilizado en la determinación de capacidad de absorción de CO_2

1.4.8 Aplicación del CO₂ en el enriquecimiento de un invernadero de cultivo hidropónico

1.4.8.1 Construcción de un invernadero y monitoreo de la concentración de CO₂

El efecto del enriquecimiento de CO₂ en un cultivo hidropónico se realizó en atmósfera controlada; es decir, en un invernadero, el cual se diseñó con ayuda de un arquitecto de la UAM-A (Figura 2.16). El invernadero está separado por dos compartimentos, uno para enriquecer la atmósfera con CO₂, y otro con CO₂ atmosférico, el cual se muestra en la Figura 2.17.

En la primera etapa de construcción se colocó una plancha de concreto con dimensiones de 6.30 m de largo por 2.30 m de ancho, donde se construyó el invernadero con dimensiones de 6 m de largo por 2 m de ancho y 2.70 m de altura considerando el techo semicircular, la elección del tipo de techo se realizó con base en que la incidencia de la radiación solar fuera homogénea dentro del invernadero.

Como segunda etapa de construcción del invernadero, fue colocada una estructura de aluminio, la cual se muestra en la Figura 2.17, la cual se forró de polietileno de baja densidad (LDPE) (Figura 2.17 b).

La Figura 2.17 c muestra el invernadero terminado, el cual se dividió a la mitad, por medio de una placa de policarbonato de 1 cm de espesor, para formar dos compartimentos; en el compartimento uno no se enriqueció la concentración de CO₂, es decir, se mantuvo a niveles de concentración normales, 300 ppm [70]. En el segundo compartimento, se realizó el enriquecimiento de CO₂ hasta lograr una concentración de 700 ppm.

El monitoreo de la concentración de CO₂ en los dos compartimentos se realizó por medio de dos sensores de CO₂ portátiles, uno en cada compartimento, basado en tecnología infrarroja no dispersiva (NDIR) que mide los niveles de CO₂ en ppm en el rango de 0-4000 ppm, con precisión $\pm 5\%$ de la lectura, el cual fue previamente calibrado por PROTOLAB S.A. DE C.V. El sensor se conectó a un sensor de temperatura y sensor de humedad relativa (Datalogger WatchDog 1450 Marca Spectrum). Los datos fueron adquiridos mediante el

software Spec 9 basic, instalado en equipo de cómputo Este equipo estuvo trabajando de manera continua.

Figura 2.16: Diagrama del invernadero con dimensiones

Figura 2.17: Etapas de construcción del invernadero para el cultivo hidropónico; a) puesta de la plancha de concreto y estructura del invernadero, b) colocación de polietileno de baja densidad, c) invernadero terminado con división de policarbonato

1.4.8.2 Construcción y puesta en marcha del sistema para cultivo hidropónico

El cultivo de lechugas de hoja suave buttercrunch, se realizó en un sistema hidropónico, el cual se muestra en la Figura 2.18, el cual es un tipo de sistema NFT (Nutrient Flow Technique) de solución recirculatoria horizontal. Para la construcción de este sistema se utilizaron tubos hidráulicos de 19 mm de diámetro, los cuales sirvieron como uniones de tubos sanitarios de 75 mm, ambos de policloruro de vinilo (PVC). Los tubos sanitarios sirvieron para cultivar las lechugas, para ello, se hicieron 36 orificios de 4 cm de diámetro cada 20 cm empezando a 10 cm de un extremo. Para unir los tubos de cultivo se utilizó una

cinta vinílica de aislar. Se utilizó un sistema hidropónico en cada compartimento para obtener un total de 72 lechugas.

Las sales de la solución nutritiva, para las lechugas, se adquirieron en la Facultad de Ciencias de la UNAM. La fórmula en partes por millón de la solución disuelta es: Nitrógeno 203; Fósforo 50; Potasio 236; Calcio 200; Magnesio 48 y contiene todos los microelementos necesarios. La solución se preparó a razón de 2.3 g/L en una cubeta de 20 L. La recirculación de la solución por todo el sistema por medio de una bomba de agua sumergible para fuente cascada. La solución nutritiva se cambiaba cada 15 días por solución nueva.

La siembra de lechugas se hizo a partir del siguiente procedimiento:

- Germinación de la semilla: La cual se realizó en cajas Petri, para evaluar el porcentaje de germinación, se colocaron 10 semillas en una caja Petri de vidrio con algodón previamente humedecido, el cual sirvió como sustrato y fuente de carbono en la germinación de las semillas. El 100% de las semillas germinaron y a partir de la segunda hoja en cada semilla.
- Trasplante de las primeras plántulas: estas se trasplantaron a un vaso de plástico transparente de 5 cm de altura y 4 cm de diámetro (Figura 2.18 b), donde se colocó un sustrato agrolita y fibra de coco para mantener la humedad de la raíz, y se colocó una tela magitel de 2 cm de ancho y 10 cm de longitud para transmitir la solución nutritiva, y humedecer la raíz la humedad se colocaron en el sistema hidropónico (Figura 2.18 a).

Figura 2.18: a) Sistema de cultivo hidropónico; b) Sustrato y crecimiento de las plántulas de lechugas

1.4.8.3 Enriquecimiento del CO_2 en invernadero hidropónico

El enriquecimiento de CO_2 se realizó en el compartimento dos. Se enriqueció CO_2 en un flujo de 10 mL/min, debido a que éste fue el flujo de permeado en la SILM con mayor rendimiento y se enriqueció la atmósfera con CO_2 hasta alcanzar una concentración de 700 ppm del gas. Después de 45 días de crecimiento de las plantas se secaron las lechugas y se secaron en una estufa a 100 °C para eliminar el agua ganada por cada planta.

El análisis estadístico de los datos obtenidos a partir de la determinación del peso de las lechugas base seca consistió en la determinación de los errores estándar y en la medida de la prueba de hipótesis t de student, con el programa estadístico, software Prisma 5.

Capítulo 3

II. Análisis de resultados

3.1 Síntesis de los líquidos iónicos

Los criterios para la selección de los LIs que se utilizaron como fase móvil de las SILM están basados en:

- 1) Resistencia térmica igual o superior a 200 °C.
- 2) Estabilidad química.
- 3) No ser higroscópico.
- 4) Ser líquidos a temperatura ambiente.
- 5) Presentar afinidad con soporte de alúmina.
- 6) Poseer propiedades que le confieran selectividad de CO₂ como funcionalización con grupo amina.

Debido a lo anterior, se escogieron LIs derivados de 1-(2-aminoetil)-3-metilimidazolio, con el grupo de amina primaria en la parte catiónica de la molécula, los cuales ya están reportados en literatura [8,35] y poseen buen desempeño en la solubilidad de gases, especialmente para el CO₂: LI [AEMIm]Tf y el LI [AEMIm]BF₄ y dos líquidos iónicos que no se encuentran reportados en la literatura para la aplicación en la separación de gases: el LI [TEMA]Ol que no tiene grupo amina, pero que posee doble enlace en la parte aniónica

lo que le podría conferir mayor estabilidad en el soporte y el LI [TOMA]An que posee un grupo amino en la parte aniónica. Los datos de la caracterización por FTIR y NMR de ^1H y ^{13}C , tanto los LIs precursores como los líquidos iónicos finales, confirmaron las estructuras químicas. A continuación se presentan los datos de números de onda de los grupos funcionales presentes en los LIs por FTIR y las señales de NMR, de protón y carbono, desplazamientos químicos, δ , y las constantes de acoplamiento de los líquidos iónicos. En particular, se presentarán los espectros de FTIR y NMR del líquido iónico [TOMA]An.

El líquido iónico [AEMIm]Tf presentó un rendimiento de 89%. La caracterización por espectroscopia de FTIR presentaron las siguientes bandas de absorción en: 3456, 3150 cm^{-1} , las cuales corresponden a las vibraciones simétricas del grupo N-H, el anillo imidazolio presenta una vibración a 3081 cm^{-1} , el grupo CF_3 muestra vibración simétrica a 1363 y 1310 cm^{-1} , a 760 cm^{-1} existe una vibración de estiramiento del enlace CH, el ion sulfonato presenta vibración a 650 cm^{-1} . En resonancia ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6), el grupo metileno en la cadena alquilo proporcionan tres señales en δ 3.07 (t, $J=5.7$ Hz, 2H) y una señal 3.82 (s, 3H) en el grupo amina tres señales en 4.29 (t, $J=5.7$ Hz, 2H). En el anillo imidazolio se presentan tres señales a 7.65 (t, $J=1.8$, 1H), 7.72 (t, $J=1.8$, 1H) y una señal en 9.11 (s, 1H) ppm. La resonancia de ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) presentó las siguientes señales para los carbonos del catión del LI: δ 36.2, 40.5, 49.6, 114.5, 118.8, 122.8, 122.9, 124.0, 127.3, 137.4 ppm. En particular, la señal a δ 114.5 ppm corresponde al grupo CF_3 del anión.

El LI [AEMIm]BF₄ obtuvo un rendimiento de 87%. En FTIR las señales a 3435 y 3145 cm^{-1} corresponden a la amina primaria NH_2 , la señal a 3078 cm^{-1} se asigna al anillo aromático, 2974 cm^{-1} a una banda de vibración del enlace O-H, las vibraciones de tensión de C-H se encontraron a 2880 cm^{-1} , mientras que las bandas 1640, 1572 y 1469 cm^{-1} corresponden a la vibración de tensión del anillo imidazolio. Las señales 1174, 1055 y 1010 cm^{-1} corresponden al anión BF₄. Los metilenos se encontraron en las bandas de absorción a 835, 768 cm^{-1} . En resonancia ^1H NMR (300 MHz, D₂O), las señales a: δ 3.26 (m, 2H), 3.90 (s, 3H) y 4.59 (t, $J=5.9$ Hz, 2H) ppm corresponden a los dos protones del grupo metileno de la cadena alquilo en el anillo imidazolio. Los protones en el anillo

imidazolio presentan señales en 7.51 (s, J=1.9, 1H), 7.59 (s, J=1.9, 1H) y 8.88 (s, 1H) ppm. En la resonancia de ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) se encontraron las siguientes señales: δ 36.3, 39.1, 49.2, las cuales pertenecen a los carbonos de la cadena alquilo CH_2 , CH_3 y $\text{CH}_2\text{-NH}_2$, respectivamente y las señales a 122.4, 124.6, 136.9 ppm corresponden a los carbonos del anillo imidazolio.

Los resultados de caracterización por espectroscopia de los LIs [AEMIm]Tf y [AEMIm]BF $_4$ están en concordancia con los resultados mostrados en la bibliografía [35].

El Li [TEMA]OI presentó un rendimiento de 97%. Se obtuvieron las siguientes bandas de absorción en FTIR: 3356, 3250, 2981, 1610, 1530, 1363, 1310, 761, 658 cm^{-1} , las cuales confirman los grupos funcionales que forman su estructura. Las señales en ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) son: δ 0.88 ppm (t, J=6.6 Hz, 3H) la cual corresponde al metilo de la parte catiónica, 1.27-1.29 (m, 20 H), 1.36 (t, J=7.2 Hz, 9H) 1.59 (quin, J=7.2 Hz, 2H), 2.00 (br.s, 4H), 2.15 (t, J=7.8, 2H), 3.16 (s, 3H), 3.51 (q, J=7.2 Hz, 6H) y 5.32-5.35 (m, 2H) ppm las cuales corresponden a los metilenos del anión y catión. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): En el catión y anión: δ 7.9, 14.1, 22.7, 27.3, 29.3, 29.4, 29.5, 29.7, 29.8, 29.9, 30.1, 31.9 ppm asignadas a los carbonos del grupo metilo, 39.2, 49.6 y 55.6 ppm al carbono unido al nitrógeno. En el anión 129.8 y 129.9 ppm para los carbonos en unidos doble enlace $\text{CH}=\text{CH}$ y para el grupo COOH la asignación es a 179.7 ppm.

El LI [TOMA]An obtuvo un rendimiento de 98%. La Figura 3.1 muestra el espectro FTIR de este LI, la asignación de las absorciones correspondientes a los grupos funciones del LI, clasificación, grupo, enlace y tipo de vibración presentes. Como se muestra, los señales 3356 y 3250 cm^{-1} corresponden a la clasificación del grupo amina, la banda a 2981 cm^{-1} corresponde a una vibración de estiramiento del enlace C-H e indica la presencia de los metilos en la parte catiónica. Las bandas a 1610 y 1530 cm^{-1} se asignan al anillo aromático, a 1363 cm^{-1} se muestra la señal del ácido carboxílico presente en la parte aniónica. La vibración de estiramiento del enlace C-N aparece a 1310 cm^{-1} y finalmente las bandas 761, 658 cm^{-1} se refiere al grupo funcional CH.

Las Figura 3.2 y Figura 3.3 presentan los espectros ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) y ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), respectivamente del LI [TOMA]An, donde se pueden observar las

señales asignadas a los tipos de protones del LI, desplazamiento químico y multiplicidad de señales. A continuación se presenta un resumen: δ 0.88 (t, $J=6.8$ Hz, 9H), 1.22 (s, 30H), 1.49 (br.s 6H), 3.05 (s 3H), 3.12 (t, $J=8.0$ Hz, 6H), 6.02 (br.s, 2H), 6.54-6.58 (m, 2H), 7.06 (td, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=1.6$ Hz, 1H), 7.94 (dd, $J_1=7.8$ Hz, $J_2=1.5$ Hz, 1H) ppm. En ^{13}C NMR: δ 14.1, 22.2, 22.6, 26.2 29.0, 29.1, 31.7, 48.6, 61.3, 115.7, 116.0, 130.9, 132.2, 149.6, 172.9 ppm.

Figura 3.1: Espectro FTIR de [TOMA]An

Asignación	Tipo de protón	Desplazamiento químico, ppm	Multiplicidad de señales
1	—CH ₃	0.88	Triplete
2	—CH ₂ —	1.22	Singulete
3	—CH—	1.49	Singulete
4	—C—NH ₂	3.05	Singulete
5	—C—NH ₂	3.12	Triplete
6	NH ₂	6.02	Singulete
7	Ar —H _{2,4}	6.54-6.58	Multiplete
8	Ar —H ₃	7.06	Doblete

Figura 3.2 Espectro NMR ¹H de [TOMA]An

Asignación	Estructura	Desplazamiento químico, ppm
1-7	$R-CH_3$	14.1-31.7
8	$N-\overset{\text{C}}{\overset{ }{\overset{ }{\text{C}}}}$	48.6
9	$\overset{\text{C}}{\text{CH}_2}-N$	61.3
10-14		115.7-149.6
15	$\overset{\text{C}}{\text{COOH}}$	172.9

Figura 3.3: Espectro NMR ¹³C de [TOMA]An

3.2 Densidad, volumen molar y fracción de volumen libre

La Tabla 3.1 presenta algunas propiedades físicas, tales como densidad, volumen molar y fracción de volumen libre de los líquidos iónicos. Las densidades de los LIs se encuentran en el siguiente orden: [AEMIm]Tf > [AEMIm]BF₄ > [TOMA]An > [TEMA]Ol. Esta tendencia muestra que los aniones que contienen un grupo flúor presentan la mayor densidad (1.51 y 1.3 g/mL) en comparación con los líquidos iónicos que poseen ácido aromático o alifático en la parte aniónica (1.1 y 1.01 g/mL). Este resultado es razonable, debido a que la cantidad de moléculas por unidad de volumen incrementa conforme el tamaño de la molécula disminuye [21].

Entonces, como se puede observar en la Tabla 3.1, el mayor volumen molar lo tiene el LI [TEMA]Ol (643 cm³/mol) y también posee la menor densidad. Esta tendencia se cumple para todos los líquidos iónicos en este estudio. La densidad disminuye con incremento en la cadena alquílica en el catión o anión tal y como lo menciona Jacquemin et al. [85].

Tabla 3.1: Propiedades físicas de los líquidos iónicos sintetizados

Abreviación	Estructura química	Densidad, g/ cm ³	Volumen molar, cm ³ /mol	Fracción de volumen libre (FVL)
[AEMIm]Tf		1.51	182	0.269
[AEMIm]BF ₄		1.3	164.61	0.321
[TOMA]An		1.1	305	0.176
[TEMA]Ol		1.01	643	0.229

De acuerdo con la literatura [86], el orden de incremento del volumen molar de los líquidos iónicos con el mismo catión es el siguiente: $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^- \sim [\text{BF}_4]^- < [\text{CH}_3\text{SO}_3]^- [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- < [\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2]^- < [(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, y esta tendencia es consistente con los resultados obtenidos en este trabajo para $[\text{AEMIm}]\text{BF}_4$ y $[\text{AEMIm}]\text{Tf}$, que contienen como aniones $[\text{BF}_4]^-$ y $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, respectivamente.

La densidad es un parámetro necesario para determinar la fracción de volumen libre, el cual es importante estimarlo, como lo reporta Bara et al. 2014 [87], quienes mostraron una correlación entre el volumen libre y el volumen molar de los líquidos iónicos, como relación importante para entender la selectividad de CO_2/N_2 .

Asimismo, se presentan valores de fracción de volumen libre, donde el orden de incremento es el siguiente $[\text{AEMIm}]\text{BF}_4 > [\text{AEMIm}]\text{Tf} > [\text{TEMA}]\text{Ol} > [\text{TOMA}]\text{An}$. Se observa que la FVL es más alta para moléculas fluoradas siendo más alta para el LI $[\text{AEMIm}]\text{BF}_4$ (0.321) que para $[\text{AEMIm}]\text{Tf}$ (0.269), lo cual se puede explicar por los pesos moleculares altos y el gran volumen de los grupos BF_4 y $-\text{CF}_3$ [88].

3.3 Análisis térmico

La estabilidad térmica de los LIs se estudió por análisis termogravimétrico. La Figura 3.4 muestra el comportamiento térmico de los líquidos iónicos, es decir, el porcentaje de pérdida de peso en función de la temperatura. Se observa aproximadamente que 195 °C corresponde a la temperatura de descomposición inicial del líquido iónico $[\text{TOMA}]\text{An}$, la mayor estabilidad térmica la presenta el LI $[\text{AEMIm}]\text{BF}_4$ debido a que presenta una pérdida inicial de peso a 300 °C.

Figura 3.4: Comportamiento térmicos de los líquidos iónicos

La estructura química de los LIs determina sus propiedades térmicas, por ejemplo, es conocido que los LI que contienen imidazolio en su molécula presentan las propiedades térmicas más sobresaliente [89]. Los LIs [AEMIm]BF₄ y [AEMIm]Tf contienen un catión imidazolio y como se puede observar en la Figura 3.4 presentan la mayor resistencia térmica, 255 y 300 °C de inicio de descomposición. Generalmente, la sustitución de los protones del anillo imidazolio, por un grupo metilo conlleva a un pequeño incremento en la estabilidad térmica [28].

En particular, el LI [AEMIm]Tf posee un grupo triflato [CF₃SO₃]⁻, el cual ofrece una gran estabilidad térmica [90]. En este sentido, Mu et al. [91] reportó que la estabilidad térmica de los LIs incrementa con el incremento del tamaño del anión, mientras que la naturaleza del catión no registra un efecto considerable sobre la temperatura de descomposición. Sin embargo, MwEwen et al. [89] encontraron que los LIs que contienen imidazolio son más

estables que los LI basados en tetra-alquilamonio y que las sales base imidazolio protonado, y éste se encuentra más sustituido por grupos alquilo de cadena lineal tendrán una mayor estabilidad térmica tanto mayor sea la longitud de los grupos alquilos utilizados en la sustitución. La sustitución del protón en el anillo imidazolio por grupos alquilos conlleva a la disminución de la fuerza ácida relativa del anillo imidazolio.

Los LIs [TOMA]An y [TEMA]OI, derivados de tetra-alquilamonio empiezan a descomponerse, aproximadamente a 150 °C (Figura 3.4). La Tabla 3.2 muestra la temperatura a la cual se presenta el 5% de pérdida de peso de los LIs. Esta temperatura es mayor a los 200°C para los LIs [AEMIIm]BF₄ y [AEMIIm]Tf, a diferencia de [TOMA]An y [TEMA]OI, los cuales presentan ese porcentaje de pérdida de peso a las temperaturas de 188 °C y 198 °C, respectivamente, lo cual se justifica por la estructura química orgánica que poseen en la parte aniónica y catiónica.

Tabla 3.2: Datos termogravimétricos de los LIs

Líquido iónico	Temperatura de descomposición inicial, °C	Peso residual a 500°C, %	5% Pérdida de peso, °C
[AEMIIm]Tf	255	29.3	268
[AEMIIm]BF ₄	300	10	288
[TOMA]An	195	3.6	188
[TEMA]OI	200	1.7	198

3.4 Impregnación de los LIs en la matriz de alúmina

El nivel de impregnación de los LIs y la morfología en el soporte de alúmina se determinaron por microscopía electrónica de barrido y energía dispersiva de rayos X, respectivamente. En la Figura 3.5a, se muestra un corte transversal del soporte donde se pueden observar claramente los poros correspondientes a la gama y alfa alúmina. El promedio del diámetro de los poros pequeños, que corresponden a gama alúmina, es de $0.01\ \mu\text{m}$, y son los poros que se impregnarán con el LI. De igual manera, esta Figura muestra el espectro de intensidad de energía característica de los elementos químicos presentes en el soporte, los cuales están asociados principalmente a la composición de la alúmina, estos elementos son: oxígeno (O), aluminio (Al) y magnesio (Mg), este último elemento también estuvo presente en todas las SILM, como parte de una impureza de manufactura del soporte.

La Tabla 3.3 presenta los resultados del análisis químico elemental, donde se observa los porcentajes atómicos asignados a cada uno de los elementos presentes en el soporte y en las membranas. En el caso del soporte de alúmina, los mayores porcentajes atómicos se asignan al oxígeno y aluminio, el cual forma parte de la estructura del óxido de aluminio, Al_2O_3 .

Una vez impregnados los LIs sobre los soportes de alúmina, se caracterizaron las membranas por SEM/EDX para determinar la correcta impregnación y distribución del líquido iónico.

Las micrografías y espectro de energía dispersiva de rayos X de las membranas soportadas con LIs: [AEMIm]Tf y [TOMA]An se muestran en las Figura 3.5 b y c. Todas las micrografías por SEM se obtuvieron a la misma magnificación, aunque cada una fue obtenida de diferentes zonas transversales de la membrana. En ellas se observa que el LI se encuentra ocupando los poros de la película de gamma alúmina.

Figura 3.5: SEM-EDX de a) soporte de Al_2O_3 b) SILM [AEMIm]Tf, y c) SILM [TOMA]An

La Figura 3.5b, presenta el espectro EDX de la SILM [AEMIM]Tf, donde se puede observar la intensidad de energía de los átomos de carbono, nitrógeno, oxígeno, flúor, magnesio aluminio, y azufre. Además de los átomos presentes en el soporte, esta membrana contiene átomos como flúor y azufre que pertenecen a la composición química de la del anión de triflato, CF_3SO_3 , y la presencia de nitrógeno del catión imidazolio. La Tabla 3.3 presenta el porcentaje atómico asignado a cada uno de los átomos y se observa los elementos asignados a la estructura del líquido iónico [AEMIm]Tf comparado con el del soporte de alúmina, se corrobora la efectividad en la impregnación porque se observa una distribución uniforme y sin espacios libres de LI, lo que garantiza que el transporte de gases se alcance por solución difusión

Tabla 3.3: Resultados de análisis químico elemental

	%C	%N	%O	%Al	%S	%F	%Mg
Soporte de alúmina	-	-	57.84	41.46	-		0.70
[AEMIm]Tf	15.99	6.99	44.9	28.2	3.44	0.42	0.06
[TOMA]An	24.92	4.19	38.09	32.1	-	-	0.70

La Figura 3.5c muestra el espectro EDX de la SILM [TOMA]An, en donde se observa las diferentes intensidades de energía característica de los átomos de carbono, nitrógeno, oxígeno, aluminio y magnesio. La Tabla 3.3 presenta el porcentaje atómico de los elementos presentes en la SILM [TOMA]An, que a diferencia de la SILM [AEMIm]Tf, la membrana [TOMA]An presenta un mayor porcentaje atómico de carbono y nitrógeno, debido a que son los elementos que conforman el catión trioctilmetilamonio y anión antranilato.

Por lo tanto, el estudio morfológico muestra que, en general, después de la impregnación, los poros más pequeños de la membrana fueron ocluidos por líquido iónico. Los poros más grandes, correspondientes a la película de alfa alúmina permanecieron parcialmente llenos. Es decir, las membranas están listas para utilizarse en estudios de permeación.

Además se realizó un mapeo multielementos con EDX en el soporte y las SILM con la finalidad de observar la distribución de los líquidos iónicos en los poros de la membrana. La

Figura 3.6 muestra el mapeo de los elementos presentes en el soporte, donde se observa la distribución de aluminio y oxígeno, los cuales están presentes en todo el soporte, principalmente en cubren toda la superficie de los poros de la película gama alúmina, en la película de alfa alúmina se observan más espacios sin presencia de los elementos, debido a que se tratan de macroporos y hay espacios huecos.

Figura 3.6: Mapeo multielementos EDX del soporte

Figura 3.7: Mapeo multielementos EDX de la SILM [AEMIm]Tf

Figura 3.8: Mapeo multielementos EDX de la SILM [TOMA]An

En las Figura 3.7 y Figura 3.8 se muestran los mapeos de las SILM [AEMIm]Tf y [TOMA]An, respectivamente donde se observa que los LIs permanecen en los poros, como se había mencionado se observa la distribución de los elementos de los líquidos iónicos. En el caso de la SILM [AEMIm]Tf se observa la distribución de carbono, nitrógeno, flúor y azufre en toda la membrana, en el caso de azufre, este se encuentra sobretodo en la película interna de gama alúmina y en el caso de la SILM [TOMA]An están presentes los elementos carbono y nitrógeno.

3.5 Régimen estacionario de las membranas con líquido iónico soportado

La evaluación del desempeño de las membranas [TOMA]An y [AEMIm]Tf por medio de la medición de las permeancias del CO₂ y el N₂ a través del tiempo a 30°C y 1 atm se muestra en la

Figura 3.9. En el caso de la permeancia del CO₂, para la SILM [TOMA]An se observa un incremento en la permeancia desde el tiempo cero a los 170 minutos y para la SILM [AEMIm]Tf el incremento se presenta hasta los 300 minutos. En estos intervalos, en los sistemas CO₂-SILM no se ha alcanzado el estado estacionario y por lo tanto, tomar medidas del flujo de los gases en este intervalo de tiempo, no serían representativas para el cálculo de la permeancia. Este incremento paulatino está asociado a la difusión del gas dentro del LI, el cual no alcanza aun su equilibrio de absorción-desorción. Otros autores [14] han encontrado que esta repuesta puede estar asociada con la pérdida del líquido iónico de la superficie de las membranas y posteriormente hay una estabilización en la cantidad de líquido iónico dentro de los poros de las membranas.

El régimen de estado estacionario se alcanzó a tiempos particulares para cada membrana y para cada gas. Para la SILM [TOMA]An alcanzó el estado estacionario a los 170 min para el CO₂ y para el N₂ se alcanza a los 220 min y para la SILM [AEMIM]Tf alcanzó el estado estacionario a los 300 min para el CO₂ y 170 min para el N₂. Es decir, para la SILM [TOMA]An tarda más tiempo en alcanzar el régimen estacionario para el N₂ que para el CO₂ caso contrario sucede con la SILM [AEMIM]Tf, lo cual se puede atribuir a que existe una interacción mayor o diferente con el LI [TOMA]An y el CO₂, recordando que la funcionalización en este LI la tiene en la parte aniónica, y se ha reportado que el anión tiene mayor influencia en la solubilidad de CO₂ [35].

A partir los tiempos en que se alcanza el régimen estacionario, las permeancias que se obtuvieron para la SILM [TOMA]An para CO₂ y N₂ fueron 6×10^{-7} y 1×10^{-8} molm⁻² s⁻¹ Pa¹, respectivamente, y para la SILM [AEMIM]Tf fueron 7×10^{-7} y 5×10^{-8} mol·m⁻² s⁻¹ Pa¹ para CO₂ y N₂, respectivamente. Con estos valores se observa que el CO₂ atraviesa las

membranas con mayor rapidez que el N_2 , lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura, debido a que el CO_2 es una molécula más pequeña y presenta mayor solubilidad en los líquidos iónicos impregnados en las membranas. Otra observación importante es que una vez que se alcanzó el régimen estacionario, las medidas de los flujos de los gases no cambiaron durante los experimentos de permeación; lo que significa que el líquido iónico es efectivamente soportado dentro de la matriz inorgánica. Para las SILM $[AEMIm]BF_4$ y $[TEMA]OI$ se obtuvieron los valores de flujo para el cálculo de la permeancia una vez superaron el régimen no permanente y alcanzaron el régimen estacionario. Esto ocurrió para la SILM $[AEMIm]BF_4$ a los 150 minutos para el CO_2 y a los 180 minutos para el N_2 y, para la SILM $[TEMA]OI$ se alcanzó a los 100 minutos para el CO_2 y a los 110 min para el N_2 .

Figura 3.9: Permeancia de CO_2 y N_2 en las SILM $[TOMA]An$ y $[AEMIM]Tf$ at 30 °C y 1 bar

Podemos ver la permeancia como al flux difusivo, cabe señalar que aunque está en función de la presión, en este caso no tiene efecto, debido a que se trabajó a una presión constante. Entonces se explica que en el momento en el que la permeancia es constante, lo cual se alcanza, aproximadamente, a los 200 minutos, para las dos SILM, tiempo en que se puede tomar la primera lectura de permeancia.

3.6 Permeación de CO₂ y N₂ en las SILM

La Figura 3.10 presenta el comportamiento de la permeancia de CO₂ y N₂ a diferentes presiones, de 1 a 3 bar, a través de la SILM [AEMIm]Tf. La permeancia de CO₂ disminuye 1.5 veces al incrementar la presión hasta 1.5 bar. Se observa que la permeancia de CO₂ se ve controlada por la velocidad a la cual pasa el gas a través de la membrana, lo cual indica que la resistencia a la transferencia de masa de la fase gas en la presión en el lado de la alimentación tiene un efecto, presentando los mayores valores de permeancia de CO₂ efecto a la presión de 1 bar.

En el caso de la permeancia de N₂ se tiene un efecto contrario al que observamos con la del CO₂, a pesar de que la alimentación del N₂ incrementa con el aumento en la presión entre valores de 5.3×10^{-8} a $9.8 \times 10^{-8} \text{ molm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para 1 y 3 bar, respectivamente, la permanencia del líquido iónico dentro de los poros de la capa activa no se vio afectada, lo cual se verificó por mediciones de permeancia que no cambiaron cuando se realizaron por triplicado estos experimentos.

Figura 3.10: Influencia de la presión sobre la permeancia de CO₂ y N₂ en la SILM [AEMIm]Tf

Por otro lado, la SILM [TOMA]An (Figura 3.11) presenta un comportamiento similar a la SILM [AEMIm]Tf con relación a la disminución de la permeancia de CO₂ por el incremento en la presión. La permeancia del CO₂ disminuye de 6.7×10^{-7} a 2.7×10^{-8} mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹, casi 25 veces, además la permeancia del N₂ disminuye de 4.9×10^{-8} a 2×10^{-8} mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ aproximadamente 2.5 veces, para 1 y 3 bar, respectivamente. Es importante notar que la permeancia de CO₂ en la SILM [TOMA]An, a 1 bar, es relativamente alta, y empieza a disminuir drásticamente con un incremento en la presión. Debido a que no existen caminos preferenciales para el transporte del CO₂, lo cual se confirmó por SEM-EDX, entonces el fenómeno es controlado por la velocidad del flux en la transferencia de masa, lo cual se puede deber a que cuando la SILM [TOMA]An alcanza la saturación, el proceso difusivo es dominante que la solubilidad por el transporte facilitado y este proceso se domina por el incremento en la presión. Se observa el mismo comportamiento en la permeancia de N₂, sin embargo, la disminución de la permeancia es gradual, lo cual se refleja en los bajos valores de permeancia.

[TOMA]An

[TEMA]O1

La SILM [TEMA]Ol presenta un aumento en las permeancias de CO₂ y N₂ con el aumento en la presión (Figura 3.12) , por lo tanto la permeabilidad no se afecta por la presión, y por lo tanto no podría decirse que es dominada por la difusión debido que este LI no posee grupo amina en el anión tampoco puede deberse a un proceso de solubilidad.

La SILM [TEMA]Ol presenta permeancias del orden de CO₂ de $2 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ y $6.4 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ y para N₂ de $1.7 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ y $2.4 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, , para 1 y 3 bar, respectivamente, lo cual, comparado con la literatura son relativamente bajas [9,14] y por tanto, su baja selectividad, no la hacen efectiva para la separación de CO₂.

Sin embargo, el LI [TEMA]Ol presenta un mayor volumen libre que el LI [AEMIm]Tf y por lo tanto que haya cavidades o espacios intersticiales que le permitan mayor movilidad al CO₂, sin haber alguna interacción.

La Tabla 3.4 presenta la permeancia de CO₂ y N₂ a 1 atm y 30°C, la selectividad del CO₂ y el factor de separación de la mezcla CO₂/N₂ en las membranas [AEMIm]BF₄, [AEMIm]Tf, [TOMA]An y [TEMA]Ol y los mismos parámetros comparados con datos reportados en la literatura que utilizan soportes cerámicos de Al₂O₃, y sólo un polimérico de PTFE.

Como se explicó anteriormente, la permeancia es una medida de los moles de cada gas que pasan en un área de sección transversal efectiva de la membrana a través del tiempo, como tal, estos valores indican el flux de gas a través de la diferencia de presión en la membrana, y como se discutió, en algunos casos es una función de una interacción entre el CO₂ y el líquido iónico, y en otros casos depende exclusivamente del espesor de la película del líquido iónico. Sin embargo, nos da una idea de qué tan útil puede ser utilizado este tipo de membranas líquidas por la afinidad que puedan tener al CO₂. Entonces, al recopilar diferentes datos reportados en la literatura de permeancia es posible determinar qué tan cercanos estamos a valores de permeancia de membranas que son efectivas en la separación de CO₂ a partir de una mezcla CO₂/N₂.

Tabla 3.4: Comparación del rendimiento de las SILM en la separación de CO₂ y N₂ en este estudio con la literatura

Soporte (Tamaño de poro en nm)	Líquido iónico	Espesor efectivo en μm	Permeancia, CO ₂ mol/m ² sPa	Permeancia, N ₂ mol/m ² sPa	Selectividad $\alpha = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{N}_2}}$	Factor de separación	Referencia
Al ₂ O ₃ (10 nm)	[AEMIm]Tf	4	6.9×10^{-7}	5.27×10^{-8}	13	5	Este trabajo ¹
Al ₂ O ₃ (10 nm)	[AEMIm]BF ₄	4	9.9×10^{-7}	2.7×10^{-7}	4	1	Este trabajo ¹
Al ₂ O ₃ (10 nm)	[TOMA]An	4	6×10^{-7}	8.64×10^{-9}	70	55	Este trabajo ¹
Al ₂ O ₃ (10 nm)	[TEMA]OI	4	2×10^{-9}	1.7×10^{-9}	1	0.7	Este trabajo ¹
Al ₂ O ₃ /TiO ₂ (20 nm)	[EMIM]Ac	12.25	0.13×10^{-8}	3.74×10^{-11}	34.7	--	[9] ²
Al ₂ O ₃ /Anodisc® (20 nm)	[BMIM]Tf ₂ N	60	0.04×10^{-8}	3.14×10^{-12}	127	--	[16] ²
Al ₂ O ₃ /Anodisc® (20 nm)	[C ₈ F ₁₃ MIM]Tf ₂ N	60	0.15×10^{-8}	2.1×10^{-11}	72	--	[16] ²
Al ₂ O ₃ /Anodisc® (20 nm)	[EMIM] Tf ₂ N	60	2.65×10^{-8}	1.26×10^{-9}	21	--	[17] ³
Al ₂ O ₃ /Anodisc® (20 nm)	[C6MIM] Tf ₂ N	60	2.65×10^{-5}	2.2×10^{-6}	12	--	[17] ³
Tubular Al ₂ O ₃ (20 nm)	[APmim] Tf ₂ N	1.5	0.82×10^{-8}	5×10^{-9}	2	--	[13] ⁴
Polytetrafluoroethylene, (PTFE)	[Bz4MPy] Tf ₂ N	135	1.23×10^{-9}	5.44×10^{-11}	23	--	[57] ⁵

¹ 30 °C, 1bar, ^{2,3} 30 °C, 2 bar, ⁴ 30 °C, 55bar y ⁵ 25 °C, 0.35bar

Como podemos observar en la Tabla 3.4, los valores de permeancia de CO₂ se encuentran en el orden de 10^{-9} a 10^{-5} molm⁻² s⁻¹ Pa⁻¹, el valor menor de permeancia corresponde a la SILM con líquido iónico [Bz4MPy] Tf₂N con soporte de PTFE, es difícil comparar este valor con los valores obtenidos en este trabajo por el soporte de naturaleza química diferente y por la baja diferencia de presión, entre el lado de la alimentación y permeado, que se utilizaron, sin embargo sirve como punto para sostener el hecho del uso de soportes cerámicos en este trabajo. Además el uso del grupo bencilo para funcionalizar al anión, lo hace tener más permselectividad al CO₂ y esto se refleja con la baja permeación al N₂ y con un valor de selectividad de 23 hace a la SILM [Bz4MPy] Tf₂N apropiada para la separación de CO₂ [17].

Es importante recordar que a partir de los valores de las permeancias de CO₂ y N₂ se obtiene el valor de selectividad de CO₂, entonces nos enfocaremos en observar estos valores y comparar los valores reportados en la literatura con los obtenidos en este trabajo. En el caso de los artículos que reportan valores de selectividad, utilizando soporte de alúmina, el valor más alto de selectividad, $\alpha=127$, lo obtiene la SILM [BMIM]Tf₂N y le sigue la SILM [C₈F₁₃MIM]Tf₂N con $\alpha=72$, es importante señalar que estos dos líquidos iónicos, a pesar de que tienen diferente catión base imidazolio tienen como anión un grupo Tf₂N el cual, por su distribución de carga, posee mayor afinidad e interacción al CO₂ [35], en comparación con otros aniones como BF₄ [87].

También existe una influencia en la separación debida al catión, la cual se refleja en los valores obtenidos en el líquido iónico [EMIM] Tf₂N, ya que a pesar que tiene un grupo Tf₂N selectividad 6 veces menor que la SILM [BMIM]Tf₂N, lo cual demuestra que cuando se reduce la longitud de la cadena alquilo, disminuye la selectividad.

Al comparar la selectividad de la SILM, [AEMIm]Tf, en este trabajo, con la de la SILM [EMIM] Tf₂N, observamos que esta última es ligeramente mayor, ya que a pesar de que el líquido iónico [AEMIm]Tf está funcionalizado con una grupo amina en el catión, la mayor influencia sobre la capacidad de absorción de CO₂ la tiene el anión en la siguiente tendencia: BF₄⁻ < Tf⁻ < Tf₂N⁻ [35]. Lo anterior justifica que a pesar de que el líquido iónico [AEMIm]BF₄ tiene el mismo catión que [AEMIm]Tf, este último posee mayor selectividad por la influencia antes explicada sobre el catión.

Aunado con lo que reportan Maginn et al. [18] en estudios experimentales y de simulación, ambos resultados indican que el anión tiene un mayor impacto sobre la solubilidad de CO₂. Es importante conocer qué pasa cuando el anión es funcionalizado, como lo que sucede con la SILM [TOMA]An y posee la mayor selectividad $\alpha=70$, de las SILM que se sintetizaron en este trabajo.

La Tabla 3.4 presenta valores de factor de separación de la mezcla equimolar CO₂/N₂ sólo para las SILM estudiadas aquí, y en todos los casos, estos valores son menores que los

valores de selectividad debido a que en el caso de la mezcla de gases la presión parcial del CO_2 cambia con respecto al tiempo, es decir es un proceso dinámico y esto se debe a la paso del N_2 que a pesar de que no tiene una interacción con los líquidos iónicos tiene un flux por la diferencia de presión a través de las membranas.

Además, el factor de separación depende de los parámetros de operación del proceso, por ejemplo si se controla la presión en el lado del permeado, con vacío como lo realiza Zhao et al. [92], aunado al cambio en el porcentaje en la alimentación de CO_2 en la mezcla, lo cual permite que no se acumule nitrógeno y no afecte la rendimiento de separación de la mezcla, sin embargo en este trabajo, esa condición de operación no fue controlada, además se trabajó con una mezcla de igual concentración molar de CO_2 y N_2 entonces, la única fuerza impulsora en el proceso de membrana en este trabajo fue la presión parcial entre el lado del permeado y el lado de la alimentación.

A pesar de esto, existe un factor de separación considerable en la SILM [TOMA]An. Debido a que esta membrana posee los mejores valores de selectividad y factor de separación en comparación con las otras membranas de este estudio, la siguiente sección se enfoca en el estudio de la posible interacción química que existe entre el líquido iónico [TOMA]An y el CO_2 .

3.7 Relación entre la fracción de volumen libre y la permeabilidad de los líquidos iónicos.

La Figura 3.13 presenta la relación que existe entre la fracción de volumen libre y la permeabilidad de los líquidos iónicos. Se ha estudiado que existe una relación log-normal entre la permeabilidad de los líquidos iónicos y el inverso de la fracción de volumen libre [93].

Al revisar la Tabla 3.1, notamos que el líquido iónico [TOMA]An tiene la menor fracción de volumen libre, el mayor valor de fracción de volumen libre corresponde al líquido iónico

[AEMIm]Tf, y un valor de volumen libre intermedio lo presentan el líquido iónico [AEMIm]BF₄. Estos dos últimos líquidos iónicos poseen la mayor fracción de volumen libre o espacio disponible por el grupo flúor, como se explicó anteriormente, y por poseer más espacio libre, existe mayor facilidad para que las moléculas de CO₂ y N₂ al poseer un diámetro cinético muy pequeño y parecido; 3.30 y 3.64 Å, respectivamente, atraviesen con facilidad la SILM, a diferencia de líquido iónico [TOMA]An que posee menor permeabilidad de estos gases, sin embargo presenta la mayor selectividad por la interacción que tiene con el CO₂.

Figura 3.13: Relación entre la fracción de volumen libre y la permeabilidad de los líquido iónicos

3.8 Límite del gráfico de Robeson

Una característica importante que hay que resaltar en este estudio, es la efectividad que tienen las membranas analizadas en la separación de CO₂ en comparación con otras membranas utilizadas en condiciones similares de presión y temperatura. En este sentido, cuando los resultados de permeabilidad y selectividad se muestran en el gráfico de Robeson, se observa un alto rendimiento de la SILM [TOMA]An superando el límite de Robeson. Este comportamiento sugiere que la presencia de la amina en el anión tiene un efecto favorable en la SILM. Además, se conoce que las membranas base soportes cerámicos, que contienen líquidos iónicos funcionalizados, como fase móvil, pueden superar el límite de Robeson [9], y por lo tanto poseen un rendimiento mayor comparado con las membranas poliméricas tradicionales [2,66].

Es importante remarcar que [TOMA]An es una molécula libre de flúor y los otros LIs que poseen altas permeabilidad y selectividades representados cerca del límite de Robeson, por ejemplo el LI que contiene un anión bis triflato (Tf₂N) posee un alto contenido de flúor.

Las membranas [AEMIm]Tf, [AEMIm]BF₄ y [TEMA]Ol se encuentran dentro de lo reportado por otros autores, y no rebasan la frontera de Robeson que establece que existe una regla que poseen las membranas, la cual establece que pueden tener una alta permeabilidad y baja selectividad, lo cual siguen estas dos membranas.

Como se puede observar en la Figura 3.14, los más bajos valores de selectividad los presentan las SILM [AEMIm]BF₄ y [TEMA]Ol con valores de 4 y 1, respectivamente, lo cual puede explicarse por la relación de la selectividad con la fracción de volumen libre, como lo reportan Horne et al. 2014 [87], quienes observan una tendencia de disminución de la selectividad de CO₂ con el incremento en la fracción de volumen libre, y estos dos líquidos iónicos presentan el mayor volumen libre con respecto a la SILM [AEMIm]Tf y [TOMA]An.

Figura 3.14: Gráfico de Robeson para la separación de CO_2 a partir de la mezcla CO_2/N_2

La SILM [TOMA]An sobrepasa ligeramente los valores de selectividad y permeabilidad de CO_2 sobrepasan lo estudiado en membranas poliméricas y cerámicas, lo cual, aunado a que es un líquido iónico no reportado en la literatura cumple el compromiso de mejorar el estado del arte al presentar buen rendimiento en la separación de CO_2 .

3.9 Estudio por Espectroscopia de Infrarrojo en el seguimiento de la formación de carbamato

Con la finalidad de entender la interacción del grupo amina del líquido iónico [TOMA]An, con el CO₂, se realizó un estudio FTIR. La Figura 3.15 muestra la comparación de tres espectros en la formación del grupo carbamato. Las Figura 3.15 a y b corresponden a los espectros de absorbancia del LI [TOMA]An fresco y el mismo LI una vez con burbujeo de CO₂ a 10 mL/min, respectivamente; la principal diferencia es la presencia de una nueva banda de absorción a 1687 cm⁻¹, la cual es atribuida al carbonilo (C=O) de la banda de estiramiento del carbamato [30]. Además, cuando se toma una muestra de SILM, después de los estudios de separación y se adquirió un espectro FTIR por reflectancia difusa se observa que aparecen dos señales (Figura 3.15 c) alrededor de 1687 y 1724 cm⁻¹, las cuales pertenecen al grupo carbamato y ácido carboxílico, respectivamente [94].

Presumiblemente, la banda de estiramiento del grupo carboxílico se atribuye a la formación de dímeros de ácido entre el grupo carboxílico del ácido antranílico y el carbamato [94], donde el protón puede ser tomado del grupo amina. La señal del grupo carboxílico no ionizado no se observa en el espectro 3.8a, lo cual se confirma por las dos bandas de vibración que aparecen a 1670 y 1371 cm⁻¹ [95]; sin embargo, durante la exposición del LI al flujo de CO₂, las señales de los grupos carboxilo se modifican a nuevas señales que aparecen a 1687 y 1519 cm⁻¹, lo cual corresponde al enlace C-N del carbamato, y en el caso de la SILM a 1724 cm⁻¹. Es importante mencionar que cuando el LI no está soportado, y no está más en contacto con CO₂, sólo se forma un producto intermediario (3.8b).

Las bandas intensas a 1616 y 1581 cm⁻¹ se atribuyen a la vibración del anillo bencilo, éstas bandas cambian de intensidad cuando el LI es soportado, lo cual es de esperarse debido a las propiedades ácidas de la alúmina [96]. Las señales a 1467 y 1458 cm⁻¹ corresponden a la parte alifática y aromática de la molécula, las cuales no cambian en todos los espectros.

Figura 3.15: Espectro IR de la SILM [TOMA]An, formación de carbamato a 30°C

La Figura 3.16 presenta una curva cinética de la formación de carbamato a 30°C, la cual se construyó a partir del monitoreo de los espectros obtenidos por el burbujeo de CO₂ con el LI en el intervalo de 0-360 min. A partir de una relación de áreas bajo la curva de las bandas a 1687 cm⁻¹ y 2857 cm⁻¹, ésta última en relación a una banda de absorción que no presentó cambios durante el proceso de reacción de formación de carbamatos.

Después de los 300 minutos de mantener en contacto el CO₂ con el líquido iónico, se presenta un casi nulo incremento con relación a la formación de la nueva estructura química. Se plantea que una pequeña cantidad de CO₂ es absorbido químicamente por la fase móvil en la SILM. Después de la formación del nuevo compuesto, la capacidad de separación permanece constante, lo cual coincide con el tiempo en el que se alcanza el régimen estacionario.

Figura 3.16: Cinética de formación de carbamato en la SILM [TOMA]An

Diversos autores han reportado la reversibilidad de la reacción entre LIs amino-funcionalizados y el CO_2 para producir carbamatos entre 80-100°C a vacío durante varias horas [2,30,97]. En este estudio se encontró que la reacción de carbamato no es necesariamente una reacción reversible, lo cual se observa en la Figura 3.17a, donde una muestra de la SILM [TOMA]An se tomó después de los estudios de permeación, se llevó a una cámara de reacción de DRIFT y se calentó a tres diferentes temperaturas 25, 140 y 200 °C. Los espectros muestran que el carbamato se formó después del calentamiento por 15 min a 140 (Figura 3.17b) y 200 °C (Figura 3.17c), lo cual demuestra que el nuevo grupo químico formado es térmicamente estable bajo las condiciones descritas. Alrededor de 200 °C inicia el proceso de descomposición, como se presenta Tabla 3.2, donde la pérdida de peso ocurre aproximadamente a 188 °C.

Aunque hubo un incremento de temperatura hasta 200°C, la banda característica a 1691 cm^{-1} del carbonilo y a 1519 cm^{-1} del enlace C-N carbamato se distinguen claramente en todo el espectro; de igual manera, las vibraciones de los carbonos del anillo aromático se mantienen en todas las temperaturas, confirmando que el anillo bencilo y el grupo carbamato son estables hasta la temperatura de descomposición del LI. Sin embargo, es claro que a 200 °C , las señales a 2856, 2796 y 1465 cm^{-1} que pertenecen a la parte catiónica del LI empiezan a disminuir su intensidad. Además, se puede observar que la descarboxilación de la molécula ocurre, pero no la del grupo carbamato, además el grupo del ácido carboxílico se confirma debido a la desaparición de las señales que pertenecen al grupo carboxílico de dímeros ácidos a 1725 y 1379 cm^{-1} .

Normalmente, la descarboxilación se da más fácilmente en la presencia de grupos electrofílicos en el anillo aromático [98]. En nuestro caso, el grupo amina al donar sus electrones al grupo carbamato causa que ocurra la descarboxilación de la molécula a través del grupo carboxílico del ácido antranílico, formando probablemente una estructura con un dímero, el cual se muestra en la Figura 3.17a.

Figura 3.17: Espectro IR de la SILM [TOMA]An, estabilidad del carbamato a 1 bar y diferentes temperaturas

3.10 Capacidad de absorción de CO₂

La Tabla 3.5 presenta los valores de capacidad de absorción de CO₂ en los líquidos iónicos [AEMIIm]Tf, [AEMIIm]BF₄ y [TOMA]An sin ser soportados, lo cual se realizó a presión y temperatura constante. Se observa que la mayor capacidad la tiene el líquido iónico [AEMIIm]Tf seguido de [AEMIIm]BF₄ y por último y más baja la posee el líquido iónico [TOMA]An. Los líquidos iónicos que contienen grupos flúor en el anión con el mismo catión muestran un incremento en la solubilidad de CO₂. Sharma et al. [35] propuso dos mecanismos para explicar los efectos del anión sobre la solubilidad de CO₂ en los LIs. El

primero es que el anión juega el principal papel en la solubilidad de CO₂ y los aniones que contienen grupos flúor poseen la más alta solubilidad de CO₂ [99]. El segundo es que la solubilidad del CO₂ en los LIs es determinado por las interacciones del catión-anión, mientras que las interacciones del CO₂-anión es secundario, entonces, las interacciones débiles de catión-anión son factores dominantes para obtener alta solubilidad de CO₂ [100].

Estas propuestas parecen razonables debido a que la débil interacción catión-anión facilita la expansión de la red y permite el acomodamiento dentro de espacios intersticiales al CO₂. En el caso del líquido iónico [AEMIm]Tf, su capacidad de absorción fue ligeramente más alta que la del LI [AEMIm]BF₄ lo cual se debe a que el Tf⁻ posee una buena distribución de carga, lo cual da como resultado una interacción débil anión-catión. El anión BF₄⁻ muestra una más fuerte interacción anión-catión debido a la incompleta distribución de carga y la estructura simétrica.

Tabla 3.5: Capacidad de absorción de CO₂ en los líquidos iónicos a 1 bar y 30 °C

Líquido iónico	Capacidad de absorción (mol CO₂/mol LI)
[AEMIm]Tf	0.470 ^a
[AEMIm]BF ₄	0.410 ^a
[TOMA]An	0.24 ^b

^a Obtenida de [35]

^b Obtenida en este trabajo

El LI [TOMA]An posee la más baja capacidad de absorción comparada con los otros dos líquidos iónicos, esto puede deberse uno, a que a diferencia de los otros líquidos iónicos, el LI [TOMA]An posee un anillo aromático en el anión lo que le confiere una estabilidad mayor. Segundo, es que este LI posee la mayor selectividad al CO₂ cuando es utilizado en

membranas líquidas soportadas y más que tener espacios intersticiales libres para el CO₂, reacciona químicamente con él. Además, como se puede observar en la Figura 3.12, tiene menor permeabilidad al CO₂ que los LIs [AEMIm]Tf y el [AEMIm]BF₄.

3.11 Enriquecimiento de CO₂ en invernadero de cultivo hidropónico

La Figura 3.18 presenta el comportamiento de la concentración de CO₂ en ppm, dentro del invernadero, en febrero, cabe mencionar que durante los seis meses (enero-junio) en los que se registró este monitoreo dentro del invernadero la concentración de CO₂ dentro del compartimento uno, sin enriquecimiento, se mantuvo a una concentración no mayor a 400 ppm; el compartimento dos, con enriquecimiento, logró una concentración no mayor a 1000 ppm, concentración ideal para asegurar un óptimo crecimiento debido a la deficiencia que puede haber de CO₂ en ambientes controlados [70].

La mínima temperatura alcanzada en los dos compartimentos fue de 14.6 °C y la máxima de 36.7 °C, la humedad relativa fue de 30% y la solución nutritiva suministrada a cada planta fue la misma por lo que la temperatura, la humedad relativa y la cantidad de nutrientes no fueron variables que modificaran la respuesta en el incremento del CO₂.

El CO₂ se suministró de manera continua durante todos los meses, y en cada mes, cuando las lechugas alcanzaban la madurez [74,77], las hojas se secaban y pesaban para calcular el peso en base seca.

La Tabla 3.6 presenta el promedio de cambio del porcentaje de peso en base seca de las 36 lechugas sin enriquecimiento de CO₂, es decir, el CO₂ atmosférico y de las 36 lechugas con enriquecimiento de CO₂. A partir de la prueba de hipótesis de t de student se determinó que existía una diferencia significativa del peso de las lechugas base seca entre el compartimento sin enriquecimiento y con enriquecimiento de CO₂, encontrando un valor de $p=0.0035$, entonces; $p<0.05$, es decir, si hay una diferencia de pesos de $14 \text{ g} \pm 4.416$.

Figura 3.18: Comportamiento de la concentración de CO₂, dentro del invernadero

Tabla 3.6: Promedio de peso de lechugas base seca con error estándar

Compartimento	Promedio de peso, gramos
Sin enriquecimiento	30.31 ± 1.214
Con enriquecimiento	44.31 ± 4.246

Figura 3.14: Comparación del porcentaje de cambio de peso base seca de las lechugas en los dos compartimentos

La Figura 3.14 muestra la comparación del porcentaje de cambio de peso base seca de las lechugas en los dos compartimentos, el porcentaje de cambio de peso se realizó tomando como base de referencia el 100%, del promedio en peso del primer compartimento, grupo control, sin enriquecimiento, y a partir de ese valor se muestra la diferencia en el incremento en peso del segundo compartimento, el asterisco muestra la diferencia que existe entre los dos grupos por el incremento de peso de lechugas con CO₂ enriquecido.

Por lo tanto, con base a lo reportado con otros autores [73,74,77] se comprueba que el principal efecto por el enriquecimiento de CO₂ en lechugas resulta en el incremento de las hojas por incremento en peso para CO₂ puro, por lo que se da un valor agregado al CO₂ que puede ser separado de otros gases.

Tabla 3.7: Comparación del porcentaje de crecimiento (masa seca) comparado con la literatura

Tipo de planta	Concentración de CO₂, ppm	Porcentaje de crecimiento (masa seca)	Tipo de cultivo	Referencia
Lechuga buttercrunch	1000	20%	Hidropónico	Este trabajo
Pino tadea	1000	14-44%	Tierra	[71]
Tomate	750	7%	Tierra	[80]
Bromelias ornamentales	750	69%	Tierra	[101]

La Tabla 3.7 presenta la comparación de datos obtenidos en este trabajo con los reportados en la literatura del porcentaje de crecimiento de masa base seca que presentan diferentes plantas sometidas al enriquecimiento con valores de concentración de CO₂ de 750 y 1000 ppm durante 60 días de prueba. Se observa que el efecto del aumento en la concentración de CO₂ con base a condiciones normales tiene un efecto diferente en el incremento en el crecimiento en diferentes cultivos, el mayor efecto lo presentan las bromelias con un 69% en aumento. A pesar de que se trata de diferentes plantas las que se sometieron, en todas ellas, el efecto de aumento en la concentración de CO₂ es positivo. Cabe hacer notar que en este trabajo el cultivo es por hidroponia mientras que en los otros cultivos es por tierra. Entonces, existe una contribución al estado del arte en el enriquecimiento de CO₂ en invernaderos de cultivo hidropónico en el incremento de biomasa.

III. Conclusiones

- Se logró la síntesis de cuatro líquidos iónicos de tercera generación: [AEMIm]Tf, [AEMIm]BF₄, [TOMA]An y [TEMA]Ol; éstos dos últimos no reportados en la literatura y sin halogenuros en su estructura.
- La estructura de los líquidos iónicos sintetizados fue obtenida exitosamente a partir de Resonancia Magnética Nuclear de protón y de carbono (RMN ¹H y ¹³C), y Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).
- Se determinó densidad y fracción de volumen libre para los líquidos iónicos [AEMIm]Tf, [AEMIm]BF₄[TOMA]An y [TEMA]Ol, encontrando una correlación entre la permeabilidad de CO₂ y N₂ y fracción de volumen libre.
- Se determinó la estabilidad de los líquidos iónicos sintetizados a partir de análisis termogravimétrico (TGA), obteniendo una estabilidad mayor a 200°C.
- Por medio de Microscopía Electrónica de Barrido acoplado con Espectroscopia de rayos X (SEM/EDX) pudo verificarse la correcta impregnación y distribución de los líquidos iónicos en la película de γ -alúmina, asegurando que el transporte de gases se lleva a cabo por mecanismo de solución-difusión.
- Las SILM [AEMIm]Tf y [TOMA]An obtuvieron mejores rendimientos de separación de CO₂ con valores de selectividad de 13 y 70, respectivamente a presión de 1 bar y 30°C.
- Las SILM [AEMIm]Tf y [TOMA]An presentaron los mejores valores de factores de separación de mezcla CO₂/N₂ con valores de 5 y 55, respectivamente a presión de 1 bar y 30°C, condiciones
- La amina primaria presente en la estructura del LI [TOMA]An reaccionó químicamente con el CO₂ formando un carbamato. La cinética de formación de carbamato se siguió por FTIR, encontrando que a partir de los 200 minutos ya no hay más formación de carbamatos, lo cual coincide con el tiempo en el que se alcanza el régimen estacionario de CO₂ en la SILM [TOMA]An.

- La estabilidad térmica de la reacción de formación de carbamato se siguió por FTIR, encontrando que a 200°C el carbamato sigue presente en la estructura.
- La SILM [TOMA]An, por sus buenas propiedades de selectividad y permeabilidad de CO₂, superó la frontera del gráfico de Robeson, lo que significa que es una membrana atractiva para uso industrial.
- Las SILM [AEMIm]Tf, [AEMIm]BF₄ y [TEMA]Ol se encuentran no rebasan la frontera de Robeson y logran el compromiso de poseer una alta permeabilidad pero baja selectividad.
- A partir de las condiciones de separación de CO₂, se evaluó el gas para enriquecer un invernadero de cultivo hidropónico de lechuga de hoja suave buttercrunch, encontrando que existe un efecto favorable en el aumento de 20% de peso de lechugas por el enriquecimiento de 50% de CO₂.

La hipótesis planteada en este trabajo se cumple debido a que dos líquidos iónicos, [AEMIm]Tf y [TOMA]An, de tercera generación soportados en alúmina, separaron selectivamente el CO₂ a partir de una mezcla de gases CO₂/N₂, obteniendo altos valores de factor de separación. El CO₂ separado e inyectado en un cultivo hidropónico de lechuga incrementó el crecimiento la misma.

Expectativas

- Sintetizar líquidos iónicos libres de halogenuros y funcionalizados, con amina primaria en el anión, utilizando de uno hasta cuatro carbonos en la cadena alquílica tanto en el anión como en el catión con el fin de disminuir su viscosidad y facilitar su manejo.
- Preparar membranas con líquidos iónicos funcionalizados, con las características que se mencionan en el punto anterior, en soportes cerámicos como alúmina o zirconia estudiando, mediante FTIR, la interacción entre el líquido iónico y el soporte.
- Calcular la solubilidad y difusividad del CO₂ en los líquidos iónicos funcionalizados y por consiguiente la permeabilidad por solubilidad-difusividad, con la finalidad de comparar esta última con la permeabilidad obtenida como se obtuvo en este trabajo, donde el espesor del líquido iónico impregnado es una variable importante.
- Inyectar el CO₂ separado de la mezcla CO₂/N₂ directamente en un invernadero para enriquecerlo.
- Medir otras variables asociadas en el efecto del CO₂ como área foliar, micromorfología de la hoja mediante análisis de imágenes.

Referencias

1. Zhao Z, Dong H, Zhang X: **The Research Progress of CO₂ Capture with Ionic Liquids.** *Chinese Journal of Chemical Engineering* 2012, **20**:120-129.
2. Ramdin M, de Loos TW, Vlugt TJH: **State-of-the-Art of CO₂ Capture with Ionic Liquids.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2012, **51**:8149-8177.
3. Scovazzo P, Kieft J, Finan DA, Koval C, DuBois D, Noble R: **Gas separations using non-hexafluorophosphate PF₆ (-) anion supported ionic liquid membranes.** *Journal of Membrane Science* 2004, **238**:57-63.
4. Scovazzo P, Havard D, McShea M, Mixon S, Morgan D: **Long-term, continuous mixed-gas dry fed CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes.** *Journal of Membrane Science* 2009, **327**:41-48.
5. San Roman MF, Bringas E, Ibanez R, Ortiz I: **Liquid membrane technology: fundamentals and review of its applications.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2010, **85**:2-10.
6. Kocherginsky NM, Yang Q, Seelam L: **Recent advances in supported liquid membrane technology.** *Separation and Purification Technology* 2007, **53**:171-177.
7. Keskin S, Kayrak-Talay D, Akman U, Hortacsu O: **A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications.** *Journal of Supercritical Fluids* 2007, **43**:150-180.
8. Hanioka S, Maruyama T, Sotani T, Teramoto M, Matsuyama H, Nakashima K, Hanaki M, Kubota F, Goto M: **CO₂ separation facilitated by task-specific ionic liquids using a supported liquid membrane.** *Journal of Membrane Science* 2008, **314**:1-4.
9. Albo J, Yoshioka T, Tsuru T: **Porous Al₂O₃/TiO₂ tubes in combination with 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquid for CO₂/N₂ separation.** *Separation and Purification Technology* 2014, **122**:440-448.
10. Barghi SH, Adibi M, Rashtchian D: **An experimental study on permeability, diffusivity, and selectivity of CO₂ and CH₄ through bmim PF₆ ionic liquid supported on an alumina membrane: Investigation of temperature fluctuations effects.** *Journal of Membrane Science* 2010, **362**:346-352.
11. Noble RD, Gin DL: **Perspective on ionic liquids and ionic liquid membranes.** *Journal of Membrane Science* 2011, **369**:1-4.
12. Huertas RM, Maya EM, de Abajo J, de la Campa JG: **Effect of 3,5-Diaminobenzoic Acid Content, Casting Solvent, and Physical Aging on Gas Permeation Properties of Copolyimides Containing Pendant Acid Groups.** *Macromolecular Research* 2011, **19**:797-808.
13. Kreiter R, Overbeek JP, Correia LA, Vente JF: **Pressure resistance of thin ionic liquid membranes using tailored ceramic supports.** *Journal of Membrane Science* 2011, **370**:175-178.
14. Neves LA, Crespo JG, Coelho IM: **Gas permeation studies in supported ionic liquid membranes.** *Journal of Membrane Science* 2010, **357**:160-170.
15. Krull FF, Hechinger M, Kloeckner W, Verhuelsdonk M, Buchbender F, Giese H, Melin T: **Ionic liquid imbibition of ceramic nanofiltration membranes.** *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 2009, **345**:182-190.

16. Baltus RE, Counce RM, Culbertson BH, Luo HM, DePaoli DW, Dai S, Duckworth DC: **Examination of the potential of ionic liquids for gas separations.** *Separation Science and Technology* 2005, **40**:525-541.
17. Close JJ, Farmer K, Moganty SS, Baltus RE: **CO₂/N₂ separations using nanoporous alumina-supported ionic liquid membranes: Effect of the support on separation performance.** *Journal of Membrane Science* 2012, **390**:201-210.
18. Cadena C, Anthony JL, Shah JK, Morrow TI, Brennecke JF, Maginn EJ: **Why is CO₂ so soluble in imidazolium-based ionic liquids?** *Journal of the American Chemical Society* 2004, **126**:5300-5308.
19. Kasahara S, Kamio E, Ishigami T, Matsuyama H: **Amino acid ionic liquid-based facilitated transport membranes for CO₂ separation.** *Chemical Communications* 2012, **48**:6903-6905.
20. Fortunato R, Afonso CAM, Reis MAM, Crespo JG: **Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanisms.** *Journal of Membrane Science* 2004, **242**:197-209.
21. Kasahara S, Kamio E, Matsuyama H: **Improvements in the CO₂ permeation selectivities of amino acid ionic liquid-based facilitated transport membranes by controlling their gas absorption properties.** *Journal of Membrane Science* 2014, **454**:155-162.
22. Kazarian SG, Briscoe BJ, Welton T: **Combining ionic liquids and supercritical fluids: in situ ATR-IR study of CO₂ dissolved in two ionic liquids at high pressures.** *Chemical Communications* 2000:2047-2048.
23. Zhao W, He G, Zhang L, Ju J, Dou H, Nie F, Li C, Liu H: **Effect of water in ionic liquid on the separation performance of supported ionic liquid membrane for CO₂/N₂.** *Journal of Membrane Science* 2010, **350**:279-285.
24. Blanchard LA, Gu ZY, Brennecke JF: **High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO₂ systems.** *Journal of Physical Chemistry B* 2001, **105**:2437-2444.
25. Privalova EI, Maki-Arvela P, Murzin DY, Mikkola JP: **Capturing CO₂: conventional versus ionic-liquid based technologies.** *Russian Chemical Reviews* 2012, **81**:435-457.
26. Hasib-ur-Rahman M, Larachi F: **CO₂ Capture in Alkanolamine-RTIL Blends via Carbamate Crystallization: Route to Efficient Regeneration.** *Environmental Science & Technology* 2012, **46**:11443-11450.
27. Pinto AM, Rodriguez H, Colon YJ, Arce A, Jr., Arce A, Soto A: **Absorption of Carbon Dioxide in Two Binary Mixtures of Ionic Liquids.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013, **52**:5975-5984.
28. Maton C, De Vos N, Stevens CV: **Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools.** *Chemical Society Reviews* 2013, **42**:5963-5977.
29. Zhang Y, Wu Z, Chen S, Yu P, Luo Y: **CO₂ Capture by imidazolate-Based Ionic Liquids: Effect of Functionalized Cation and Dication.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013, **52**:6069-6075.
30. Bates ED, Mayton RD, Ntai I, Davis JH: **CO₂ capture by a task-specific ionic liquid.** *Journal of the American Chemical Society* 2002, **124**:926-927.
31. Zhou Z, Jing G, Zhou L: **Characterization and absorption of carbon dioxide into aqueous solution of amino acid ionic liquid N-1111 Gly and 2-amino-2-methyl-1-propanol.** *Chemical Engineering Journal* 2012, **204**:235-243.

32. Rao AB, Rubin ES: **A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control.** *Environmental Science & Technology* 2002, **36**:4467-4475.
33. Lepaumier H, Picq D, Carrette P-L: **New Amines for CO₂ Capture. I. Mechanisms of Amine Degradation in the Presence of CO₂.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009, **48**:9061-9067.
34. Kheshgi H, de Coninck H, Kessels J: **Carbon dioxide capture and storage: Seven years after the IPCC special report.** *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* 2012, **17**:563-567.
35. Sharma P, Park SD, Park KT, Nam SC, Jeong SK, Yoon YI, Baek IH: **Solubility of carbon dioxide in amine-functionalized ionic liquids: Role of the anions.** *Chemical Engineering Journal* 2012, **193**:267-275.
36. Gurkan BE, de la Fuente JC, Mindrup EM, Ficke LE, Goodrich BF, Price EA, Schneider WF, Brennecke JF: **Equimolar CO₂ Absorption by Anion-Functionalized Ionic Liquids.** *Journal of the American Chemical Society* 2010, **132**:2116-+.
37. Goodrich BF, de la Fuente JC, Gurkan BE, Zadigian DJ, Price EA, Huang Y, Brennecke JF: **Experimental Measurements of Amine-Functionalized Anion-Tethered Ionic Liquids with Carbon Dioxide.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2011, **50**:111-118.
38. Jain N, Kumar A, Chauhan S, Chauhan SMS: **Chemical and biochemical transformations in ionic liquids.** *Tetrahedron* 2005, **61**:1015-1060.
39. Welton T: **Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis.** *Chemical Reviews* 1999, **99**:2071-2083.
40. Hallett JP, Welton T: **Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2.** *Chemical Reviews* 2011, **111**:3508-3576.
41. Albo J, Santos E, Neves LA, Simeonov SP, Afonso CAM, Crespo JG, Irabien A: **Separation performance of CO₂ through Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes (SMILMs).** *Separation and Purification Technology* 2012, **97**:26-33.
42. Okabe K, Matsumiya N, Mano H, Teramoto M: **Development of CO₂ separation membranes (2) - Facilitated transport membrane.** *Greenhouse Gas Control Technologies, Vols I and II, Proceedings* 2003:1555-1558.
43. Liao J, Wang Z, Gao C, Li S, Qiao Z, Wang M, Zhao S, Xie X, Wang J, Wang S: **Fabrication of high-performance facilitated transport membranes for CO₂ separation.** *Chemical Science* 2014, **5**:2843-2849.
44. Crosthwaite JM, Ropel LJ, Anthony JL, Aki S, Maginn EJ, Brennecke JF: **Phase equilibria with gases and liquids of 1-n-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.** *Ionic Liquids Iia: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities, Properties and Structure* 2005, **901**:292-300.
45. Cammarata L, Kazarian SG, Salter PA, Welton T: **Molecular states of water in room temperature ionic liquids.** *Physical Chemistry Chemical Physics* 2001, **3**:5192-5200.
46. Zhao YH, Abraham MH, Zissimos AM: **Determination of McGowan volumes for ions and correlation with van der Waals volumes.** *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* 2003, **43**:1848-1854.
47. Bondi A: **Van der Waals Volumes and Radii.** *The Journal of Physical Chemistry* 1964, **68**:441-451.

48. Kanakubo M, Aizawa T, Nanjo H, Kameda Y, Amo Y, Usuki T: **Liquid structures of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and carbon dioxide mixtures by X-ray diffraction measurements.** *Fluid Phase Equilibria* 2010, **297**:183-186.
49. Lemus J, Palomar J, Gilarranz MA, Rodriguez JJ: **Characterization of Supported Ionic Liquid Phase (SILP) materials prepared from different supports.** *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* 2011, **17**:561-571.
50. Carvalho PJ, Neves CMSS, Coutinho JAP: **Surface Tensions of Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Anion-Based Ionic Liquids.** *Journal of Chemical and Engineering Data* 2010, **55**:3807-3812.
51. Shannon MS, Tedstone JM, Danielsen SPO, Hindman MS, Irvin AC, Bara JE: **Free Volume as the Basis of Gas Solubility and Selectivity in Imidazolium-Based Ionic Liquids.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2012, **51**:5565-5576.
52. Anderson JL, Dixon JK, Brennecke JF: **Solubility of CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, O₂, and N₂ in 1-hexyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to other ionic liquids.** *Accounts of Chemical Research* 2007, **40**:1208-1216.
53. Kumelan J, Kamps APS, Tuma D, Maurer G: **Solubility of CO in the ionic liquid bmim PF₆.** *Fluid Phase Equilibria* 2005, **228**:207-211.
54. Kumelan J, Kamps APS, Urukova I, Tuma D, Maurer G: **Solubility of oxygen in the ionic liquid bmim PF₆ : Experimental and molecular simulation results.** *Journal of Chemical Thermodynamics* 2005, **37**:595-602.
55. Kumelan J, Kamps AP-S, Tuma D, Maurer G: **Solubility of the single gases methane and xenon in the ionic liquid bmim CH₃SO₄.** *Journal of Chemical and Engineering Data* 2007, **52**:2319-2324.
56. Camper D, Scovazzo P, Koval C, Noble R: **Gas solubilities in room-temperature ionic liquids.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2004, **43**:3049-3054.
57. Mahurin SM, Dai T, Yeary JS, Luo H, Dai S: **Benzyl-Functionalized Room Temperature Ionic Liquids for CO₂/N₂ Separation.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2011, **50**:14061-14069.
58. Nguyen DQ, Oh JH, Kim CS, Kim SW, Kim H, Lee H, Kim HS: **Synthesis and characterization of quaternary ammonium-based ionic liquids containing an alkyl carbonate group.** *Bulletin of the Korean Chemical Society* 2007, **28**:2299-2302.
59. Galan MC, Tran AT, Whitaker S: **bmim OTf as co-solvent/promoter in room temperature reactivity-based one-pot glycosylation reactions.** *Chemical Communications* 2010, **46**:2106-2108.
60. Galan MC, Jouvin K, Alvarez-Dorta D: **Scope and limitations of imidazolium-based ionic liquids as room temperature glycosylation promoters.** *Carbohydrate Research* 2010, **345**:45-49.
61. Gutowski KE, Maginn EJ: **Amine-Functionalized Task-Specific Ionic Liquids: A Mechanistic Explanation for the Dramatic Increase in Viscosity upon Complexation with CO₂ from Molecular Simulation.** *Journal of the American Chemical Society* 2008, **130**:14690-14704.
62. Gurkan B, Goodrich BF, Mindrup EM, Ficke LE, Massel M, Seo S, Senftle TP, Wu H, Glaser MF, Shah JK, et al.: **Molecular Design of High Capacity, Low Viscosity, Chemically Tunable Ionic Liquids for CO₂ Capture.** *Journal of Physical Chemistry Letters* 2010, **1**:3494-3499.

63. Marano JJ, Ciferino JP: **Integration of Gas Separation Membranes with IGCC Identifying the right membrane for the right job.** *Greenhouse Gas Control Technologies* 9 2009, **1**:361-368.
64. Jiang Y, Wu Y, Wang W, Li L, Zhou Z, Zhang Z: **Permeability and Selectivity of Sulfur Dioxide and Carbon Dioxide in Supported Ionic Liquid Membranes.** *Chinese Journal of Chemical Engineering* 2009, **17**:594-601.
65. Perez-De los Rios A, Jose Hernandez-Fernandez F, Ginesta-Anzola A, Sanchez-Segado S, Javier Lozano-Blanco L, Godinez-Seoane C: **Novel separation processes based on supported ionic liquid membranes.** *Dyna* 2011, **86**:686-692.
66. Ferguson L, Scovazzo P: **Solubility, diffusivity, and permeability of gases in phosphonium-based room temperature ionic liquids: Data and correlations.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2007, **46**:1369-1374.
67. Scovazzo P: **Determination of the upper limits, benchmarks, and critical properties for gas separations using stabilized room temperature ionic liquid membranes (SILMs) for the purpose of guiding future research.** *Journal of Membrane Science* 2009, **343**:199-211.
68. Cserjesi P, Nemestothy N, Belafi-Bako K: **Gas separation properties of supported liquid membranes prepared with unconventional ionic liquids.** *Journal of Membrane Science* 2010, **349**:6-11.
69. Cserjesi P, Nemestothy N, Vass A, Csanadi Z, Belafi-Bako K: **Study on gas separation by supported liquid membranes applying novel ionic liquids.** *Desalination* 2009, **245**:743-747.
70. Tiwari GN: *Greenhouse Technology for Controlled Environment.* Harrow, U.K.; 2003.
71. Tissue DT, Thomas RB, Strain BR: **Atmospheric CO₂ enrichment increases growth and photosynthesis of Pinus taeda: a 4 year experiment in the field.** *Plant Cell and Environment* 1997, **20**:1123-1134.
72. Grombone-Guaratini MT, Gaspar M, Oliveira VF, Torres MAMG, do Nascimento A, Aidar MPM: **Atmospheric CO₂ enrichment markedly increases photosynthesis and growth in a woody tropical bamboo from the Brazilian Atlantic Forest.** *New Zealand Journal of Botany* 2013, **51**:275-285.
73. Hanan JJ: *Greenhouses Advanced Technology for Protected Horticulture.* United States of America; 1998.
74. Critten DL: **Optimization of CO₂ concentration in greenhouses - a modeling analysis for the lettuce crop.** *Journal of Agricultural Engineering Research* 1991, **48**:261-271.
75. Qian T, Dieleman JA, Elings A, Marcelis LFM: **Leaf photosynthetic and morphological responses to elevated CO₂ concentration and altered fruit number in the semi-closed greenhouse.** *Scientia Horticulturae* 2012, **145**:1-9.
76. Svejcar T, Boyd C, Davies K, Madsen M, Bates J, Sheley R, Marlow C, Bohnert D, Borman M, Mata-Gonzalez R, et al.: **Western Land Managers will Need all Available Tools for Adapting to Climate Change, Including Grazing: A Critique of Beschta et al.** *Environmental Management* 2014, **53**:1035-1038.
77. Knecht GN, Oleary JW: **The influence of carbon-dioxide on the growth, pigment, protein, carbohydrate, and mineral status of lettuce.** *Journal of Plant Nutrition* 1983, **6**:301-312.
78. Mortensen LM: **CO₂ enrichment in greenhouses - crop responses.** *Scientia Horticulturae* 1987, **33**:1-25.

79. Tremblay J, Beauchamp CJ: **Split applications of supplementary N fertilizer following incorporation of chipped ramial wood - Changes in selected biological and chemical properties of a soil cropped to potatoes.** *Canadian Journal of Soil Science* 1998, **78**:275-282.
80. Lindhout P, Pet G: **Effects of CO₂ enrichment on young plant-growth of 96 genotypes of tomato (lycopersicon-esculentum).** *Euphytica* 1990, **51**:191-196.
81. Hernandez-Fernandez FJ, de los Rios AP, Tomas-Alonso F, Palacios JM, Villora G: **Preparation of supported ionic liquid membranes: Influence of the ionic liquid immobilization method on their operational stability.** *Journal of Membrane Science* 2009, **341**:172-177.
82. Iarikov DD, Hacarlioglu P, Oyama ST: **Supported room temperature ionic liquid membranes for CO₂/CH₄ separation.** *Chemical Engineering Journal* 2011, **166**:401-406.
83. Materials ASfTa: **Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting.** Edited by. United States; 2003.
84. Koros WJ, Ma YH, Shimidzu T: **Terminology for membranes and membrane processes.** *Pure and Applied Chemistry* 1996, **68**:1479-1489.
85. Jacquemin J, Husson P, Padua AAH, Majer V: **Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids.** *Green Chemistry* 2006, **8**:172-180.
86. Wasserscheid PaW, Thomas: **Ionic Liquids in Synthesis.** In *Ionic Liquids in Synthesis.* Edited by Peter Wasserscheid TW; 2002:41-118.
87. Horne WJ, Shannon MS, Bara JE: **Correlating fractional free volume to CO₂ selectivity in Rmim Tf₂N ionic liquids.** *Journal of Chemical Thermodynamics* 2014, **77**:190-196.
88. Sharma P, Park SD, Baek IH, Park KT, Yoon YI, Jeong SK: **Effects of anions on absorption capacity of carbon dioxide in acid functionalized ionic liquids.** *Fuel Processing Technology* 2012, **100**:55-62.
89. Ngo HL, LeCompte K, Hargens L, McEwen AB: **Thermal properties of imidazolium ionic liquids.** *Thermochimica Acta* 2000, **357**:97-102.
90. Sanghi S, Willett E, Versek C, Tuominen M, Coughlin EB: **Physicochemical properties of 1,2,3-triazolium ionic liquids.** *Rsc Advances* 2012, **2**:848-853.
91. Xue Z, Zhang Y, Zhou X-q, Cao Y, Mu T: **Thermal stabilities and decomposition mechanism of amino- and hydroxyl-functionalized ionic liquids.** *Thermochimica Acta* 2014, **578**:59-67.
92. Zhao L, Riensche E, Menzer R, Blum L, Stolten D: **A parametric study of CO₂/N₂ gas separation membrane processes for post-combustion capture.** *Journal of Membrane Science* 2008, **325**:284-294.
93. Guzman-Lucero D, Palomeque-Santiago JF, Camacho-Zuniga C, Ruiz-Trevino FA, Guzman J, Galicia-Aguilar A, Aguilar-Lugo C: **Gas Permeation Properties of Soluble Aromatic Polyimides Based on 4-Fluoro-4,4'-Diaminotriphenylmethane.** *Materials* 2015, **8**:1951-1965.
94. Smith AL: *Analytical Infrared Spectroscopy*, vol 54 edn Wiley; 1979.
95. V. Susindran SA, S. Asath Bahadur.: **Spectroscopic and Thermal studies of Anthralinic acid (Vitamin I)-with Br and Cl.** *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 2012, **4**:4628-4636.

96. Kasprzyk-Hordern B: **Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment.** *Advances in Colloid and Interface Science* 2004, **110**:19-48.
97. Giernoth R: **Task-Specific Ionic Liquids.** *Angewandte Chemie-International Edition* 2010, **49**:2834-2839.
98. Sykes P: *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry.* Edited by Education P. United States; 1986.
99. Kanakubo M, Umecky T, Hiejima Y, Aizawa T, Nanjo H, Kameda Y: **Solution structures of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid saturated with CO₂: Experimental evidence of specific anion-CO₂ interaction.** *Journal of Physical Chemistry B* 2005, **109**:13847-13850.
100. Babarao R, Dai S, Jiang D-e: **Understanding the High Solubility of CO₂ in an Ionic Liquid with the Tetracyanoborate Anion.** *Journal of Physical Chemistry B* 2011, **115**:9789-9794.
101. Croonenborghs S, Ceusters J, Londers E, De Proft MP: **Effects of elevated CO₂ on growth and morphological characteristics of ornamental bromeliads.** *Scientia Horticulturae* 2009, **121**:192-198.