

INVESTIGACIONES EN FACULTADES DE INGENIERÍA DEL NOA



INVESTIGACIONES EN FACULTADES DE
INGENIERIA DEL NOA
ISSN: 1853-6662

PROPIEDAD:

Esta publicación es propiedad del
Consejo de Decanos de Ingeniería del
NOA (CODINOA)

PUBLICACIÓN Y COMPAGINACIÓN:

Facultad de Ingeniería – Universidad
Nacional de Salta.
Avenida Bolivia N° 5150
Salta (4400) – SALTA –
REPÚBLICA ARGENTINA

DISEÑO Y DIAGRAMACIÓN:

Delicia Ester Acosta
Ricardo Daniel Quinteros
Walter Orlando Vaca

Autoridades

Facultad de Tecnología y Ciencias Aplicadas - Universidad Nacional de Catamarca
Ingeniero Agrimensor Carlos Humberto Savio

Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional de Jujuy
Ingeniero Informático Luis Alejandro Vargas

Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional de Salta
Ingeniero en Construcciones Héctor Raúl Casado

Facultad de Ciencias Exactas y Tecnologías - Universidad Nacional de Santiago del Estero
Ingeniero Vial Pedro Juvenal Basualdo

Facultad de Agronomía y Agroindustrias - Universidad Nacional de Santiago del Estero
Doctora Ingeniera en Industrias Agrícolas y Alimentarias Myriam Elizabeth Villarreal

Facultad de Ciencias Forestales - Universidad Nacional de Santiago del Estero
Doctor Ingeniero en Industrias Forestales Juan Carlos Medina

Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología - Universidad Nacional de Tucumán
Doctor Ingeniero Electricista Miguel Ángel Cabrera

3

Editor General

Quinteros, Ricardo Daniel

Comité Editorial

Dra María Soledad Vicente (UNSa)

Dr. Ricardo Daniel Quinteros (UNSa)

Dra. Delicia Ester Acosta (UNSa)

Sr. Walter Orlando Vaca (UNSa)

Síntesis de sílice KIT-6 a temperatura de calcinación baja: impacto en su modificación con APTES y en la captura de CO₂.

Arias, Analía N.¹; Bonini, Norberto A.² y Parentis, Mónica L.³

(1) Instituto de Investigaciones para la Industria Química- Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. nataliaris.lq@gmail.com

(2) INIQUI, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta. bonini@exa.unsa.edu.ar

(3) INIQUI, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta. mparentis@unsa.edu.ar

RESUMEN

Se presenta la síntesis de un adsorbente sólido llamado KIT-6 para su aplicación en la captura del CO₂, cuya emisión en incremento es una de las principales causas del calentamiento global. La sílice mesoporosa fue preparada a partir de la técnica sol-gel convencional, pero realizando la etapa de calcinación a 300 °C con el propósito de mantener una densidad de grupos silanoles superficiales alta. Luego, el sólido así obtenido fue modificado con APTES para incorporar grupos aminopropilo en su estructura. Los materiales basados en sílice fueron caracterizados mediante las técnicas MET, DRX a bajos ángulos, espectroscopia FTIR, ATG y adsorción-desorción de N₂. Los resultados confirmaron para el material soporte una estructura mesoporosa ordenada y un área superficial específica de 840 m² g⁻¹. Después de incorporar APTES, se observó una estructura similar al soporte original y una disminución en el área superficial específica, en el tamaño de poros y volumen de poros. El soporte KIT-6 mostró una excelente capacidad de adsorción de CO₂, obteniéndose un valor de 1,55 mmol de CO₂ g⁻¹ a presión atmosférica y 25 °C. Por otro lado, el material modificado KIT-6: APTES mostró un aumento en la capacidad de adsorción solo en la región de presiones bajas.

ABSTRACT

The synthesis of a solid adsorbent named KIT-6 for its application in the capture of CO₂, whose increasing emission is one of the main causes for global warming, is presented. The mesoporous silica was prepared by conventional sol-gel technique, but carrying out the calcination process at 300 °C in order to maintain a high silanol group density. Then, the as-obtained solid was modified with APTES to incorporate aminopropyl groups onto its structure. The silica-based materials were characterized by TEM, low-angle XRD, FTIR spectroscopy, TGA and N₂ adsorption-desorption techniques. The results confirmed for support material an ordered mesoporous structure and a specific surface area of 840 m² g⁻¹. After incorporating APTES, a similar structure to original support was observed but with a decrease in specific surface area, pore size and pore volume. The KIT-6 support showed an excellent CO₂ adsorption capacity, obtaining a value of 1.55 mmol of CO₂ g⁻¹ at atmospheric pressure and 25 °C. On the other hand, the modified KIT-6: APTES material showed an increase in adsorption capacity only in the low pressure region.

Palabras claves: sílice mesoporosa KIT-6 – funcionalización – adsorción.

Keywords: KIT-6 mesoporous silica – functionalization – adsorption.

1. INTRODUCCIÓN

El aumento en la emisión de gases de efecto invernadero se convirtió en un tema de gran interés debido a su impacto en el cambio

climático a nivel mundial. En particular, el CO₂ aumentó su concentración atmosférica desde un valor de 280 ppm a 400 ppm después de la revolución industrial, Zhang (2018).

Entre las tecnologías desarrolladas, la más antigua para la captura de CO₂ a gran escala es la tecnología por absorción con líquidos tales como etanolamina, dietanolamina y metildietanolamina, Wang (2015). A pesar de su aplicación comercial, las desventajas que se presentan son: el consumo de energía alto para el proceso de regeneración, la corrosión de equipos por la alta volatilidad de las aminas, a lo que se suma su degradación y olor peculiar, Yan (2022). En busca de otras alternativas, varios adsorbentes sólidos tales como zeolitas, carbón activado, estructuras organo-metálicas, óxidos metálicos, materiales de sílice mesoporosos, etc., fueron desarrollados para su aplicación en la captura de CO₂, Zhang (2018). Dentro de la familia de sílices mesoestructuradas, se encuentra un material conocido como KIT-6 caracterizado por presentar una estructura 3D de mesoporos en forma de canales e interconectados por microporos presentes en las paredes de sus estructuras. Los primeros proporcionan una superficie de contacto para la incorporación de grupos funcionales y facilitan el transporte de los gases, mientras que la presencia de los microporos contribuye a la fisisorción, Kishor (2015).

La funcionalización de este adsorbente sólido recibió una gran atención por su mejora en la capacidad de adsorción y su alta selectividad. Evitando, además, los problemas de corrosión de equipos cuando se utilizan soluciones basadas en amina, Yan (2022). En bibliografía se encuentran reportadas sílices KIT-6 modificadas por el método de impregnación o bien el método de anclaje. Esto depende del agente funcionalizante propuesto. Los resultados obtenidos muestran algunas diferencias entre uno y otro. En el caso de los materiales modificados por impregnación, las cargas del agente son superiores, las capacidades de adsorción son más altas y alcanzan su valor óptimo a temperaturas superiores. Así, Son (2008) reportaron un material de sílice KIT-6 cargado con PEI (al 50 % p/p) obtenido por impregnación. Se obtuvo una capacidad de adsorción de CO₂ de 3,07 mmol g⁻¹ a 75 °C. Además, observaron que el diámetro de poro es una variable importante para el control de la cinética de adsorción la cual es facilitada por la disposición 3D de los canales mesoporosos. Más adelante, Liu (2010)

propusieron la modificación de sílice KIT-6 por impregnación con TEPA (al 50 % p/p). El material alcanzó una capacidad de adsorción dinámica de 2,9 mmol de CO₂ g⁻¹ a 60 °C. Por otra parte, Kishor (2015) prepararon sílice KIT-6 modificada con APTES a partir del método de anclaje anhidro y acuoso. Para el material obtenido en presencia de H₂O (y APTES al 8,7 % p/p), se obtuvo la capacidad más alta con un valor de 1,56 mmol de CO₂ g⁻¹ a 30 °C. Ellos encontraron una cantidad óptima de H₂O que evita la oligomerización de APTES y obstrucción de poros. Muchan (2020) reportaron la síntesis de diferentes tipos de sílices modificadas con APTES mediante el método de anclaje. Para el material KIT-6 con APTES al 9,5 % p/p se encontró una capacidad de adsorción dinámica de 1,30 mmol de CO₂ g⁻¹ a temperatura ambiente. Ellos consideraron el área superficial específica y el diámetro de poros como factores importantes para la capacidad de adsorción. Y concluyeron, además, que los canales mesoporosos y su interconexión favorecen a la velocidad de adsorción del soporte.

En el presente trabajo se propone la síntesis del soporte de sílice KIT-6, a partir de la técnica sol-gel. Una modificación al método de síntesis convencional consistió en realizar el proceso de calcinación a una temperatura y tiempo de procesamiento menores a los que se reportan. El objetivo de estos cambios fue mantener en el soporte una densidad de grupos silanoles superficiales alta. El material así obtenido se modificó químicamente incorporando a la estructura grupos amino propilo a partir de APTES. Se realizó la caracterización estructural, morfológica y de las propiedades texturales del material puro y modificado. Finalmente, se evaluó la capacidad de adsorción de CO₂ a 25 °C en ambos materiales, a partir de un método gravimétrico.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Los químicos utilizados para la síntesis de las muestras basadas en sílice fueron: copolímero tribloque Pluronic P123 (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), Mn = 5800, Aldrich), tetraetoxisilano (referido como TEOS, Merck, pureza > 98 %), ácido clorhídrico (Tetrahedron, al 37 % p/p), n-

butanol (Merck, pureza > 99,4 %), 3-aminopropiltrietoxisilano (referido como APTES, Aldrich, pureza > 99%), tolueno (Biopack, pureza > 99,5 %) y etanol absoluto (Biopack, pureza > 99,5 %). Para las medidas de adsorción se utilizó el gas CO₂ (OXITESA, pureza > 99 %).

2.2 Síntesis del soporte basado en sílice

La preparación del soporte silíceo se realizó aplicando la técnica sol-gel. Se disolvió Pluronic P123 en una mezcla de H₂O y HCl manteniendo el sistema en agitación a 37 °C hasta conseguir una disolución completa. A continuación, se agregó n-butanol y después de una hora el precursor TEOS manteniendo la agitación durante 24 horas. La relación molar de los precursores TEOS: Pluronic P123: HCl: H₂O: n-butanol fue de 1: 0,017: 1,83: 195: 1,31. Luego se trasvasó la mezcla anterior a un frasco tipo Schott y se colocó en una estufa a 90 °C por 24 horas y en condiciones estáticas. El sólido formado es separado por filtración al vacío, lavado con H₂O destilada y secado en estufa a 60 °C durante 12 horas. Finalmente, la muestra sólida es calcinada en una mufla con atmósfera de aire a 300 °C durante 1 hora. El material así obtenido se denominó KIT-6.

2.3 Modificación del soporte KIT-6 con APTES

La síntesis del soporte KIT-6 modificado con APTES se llevó a cabo por el método de anclaje. Se dispersó 1 g de la sílice en 25 mL de tolueno. A continuación se agregó 1 mL de APTES y se mantuvo el sistema en agitación, bajo reflujo a 90 °C durante 6 horas. El sólido es separado por filtración al vacío y lavado exhaustivamente con una mezcla de etanol: agua (1:10). Finalmente, el material se secó en estufa a 60 °C durante 12 horas. La sílice modificada obtenida se denominó KIT-6: APTES.

2.4 Caracterización de los adsorbentes basados en sílice

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión fueron exploradas en el microscopio PHILIPS CM-10. Los difractogramas de rayos X a bajos ángulos fueron obtenidos en el difractómetro Bruker D8 Discover con una fuente de radiación monocromática Cu K_α. Los espectros infrarrojos fueron realizados en el

rango entre los 400 y 4000 cm⁻¹ utilizando un espectrómetro FTIR Vertex 70 equipado con una unidad de reflectancia atenuada BioATRCeII y un detector MCT (mercurio-cadmio-telurio). Los termogramas fueron efectuados en un analizador térmico SHIMADZU TA-60WS con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 900 °C y en atmósfera de O₂ (40 mL min⁻¹). Las medidas de adsorción-desorción de N₂ fueron registradas en el sortómetro Micromeritics ASAP-2020 a -196 °C. El área superficial específica fue calculada a partir del método Brunauer, Emmett y Teller (BET). Mientras que el volumen de poro específico, el diámetro de poro y la distribución de tamaños de poros fueron determinados con el método de Barret- Joyner- Halenda (BJH).

2.5 Medidas de adsorción de dióxido de carbono

La capacidad de adsorción de CO₂ de los materiales se evaluó a partir de un método gravimétrico utilizando una electrobalanza Cahn D·200. El equipo tiene una sensibilidad de ±1 µg y se encuentra conectado a un sistema de alto vacío. La muestra analizada (aproximadamente 20 mg) fue previamente desgasada bajo condiciones de vacío, a 180 °C durante 1 hora. Las medidas se realizaron a 25 °C y dentro del rango de presiones comprendido entre 0,01 y 0,84 atm. El equipo registra la variación de masa con el tiempo para cada cambio de presión generado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la síntesis del soporte KIT-6, los precursores Pluronic P123, TEOS y n-butanol funcionaron como surfactante, fuente de sílice y co-surfactante respectivamente. Los dos procesos hidrotermales involucrados aseguraron la formación del gel y posterior consolidación de la estructura. En la etapa de calcinación, la temperatura final y su tiempo de procesamiento fueron suficientes para lograr la eliminación completa del surfactante Pluronic P123. Esto puede confirmarse al comparar los espectros infrarrojos de las muestras sólidas antes y después del proceso de calcinación (ver Fig. 1). A partir de los mismos se observa que las bandas de intensidad fuerte localizadas entre 2800-3000 cm⁻¹ y 1150-1400 cm⁻¹ desaparecen por completo en el material calcinado. Estas

bandas son asignadas a las vibraciones de estiramiento C-H y C-O-C del pluronic P123 respectivamente, Suwanchawalit (2010). Finalmente, el material de sílice KIT-6 fue obtenido como un sólido blanco inodoro. Respecto a la modificación del soporte con el agente funcionalizante, el lavado exhaustivo al final del proceso de anclaje fue realizado para eliminar las moléculas de APTES residuales. El material sólido resultante adquirió un ligero color amarillo crema.

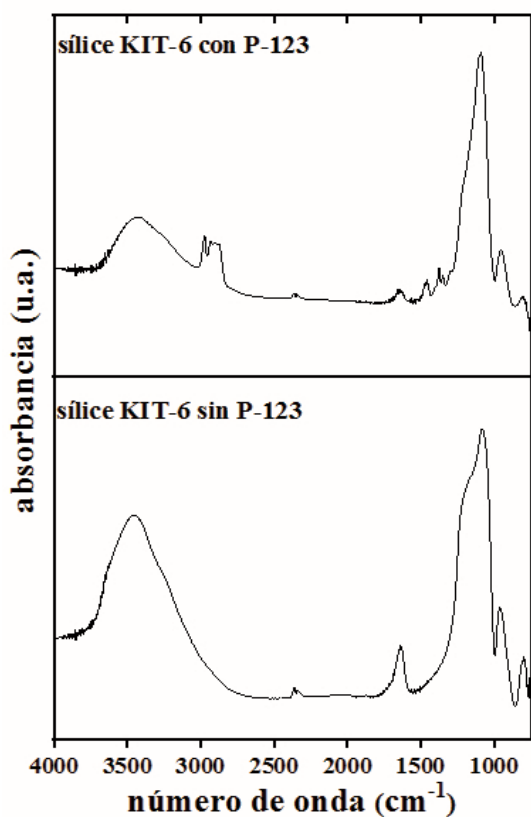


Figura 1. Espectros infrarrojos para las muestras de sílice antes y después del proceso de calcinación a 300 °C durante 1 hora.

En la Fig. 2 se presentan los difractogramas correspondientes al soporte KIT-6 y su derivado, KIT-6: APTES. En ambos casos se observa un pico de intensidad fuerte y un hombro de intensidad débil, indexados a los planos de difracción (211) y (220) y centrados alrededor de $2\theta = 1^\circ$ y $2\theta = 1,15^\circ$ respectivamente, Kishor (2015). La presencia de estos picos indica que las muestras poseen una estructura de poros ordenada (cúbica Ia3d), la cual es característica del material de sílice tipo

KIT-6. A partir del difractograma correspondiente al KIT-6: APTES, se observa una disminución en la intensidad del pico correspondiente al plano de difracción (2 1 1), esto indicaría la incorporación de APTES dentro de los poros del soporte. Las imágenes TEM de los materiales se muestran en los recuadros insertados en la figura del difractograma. En ambos casos, se distingue un aglomerado con poros en forma de canales dispuestos al azar.

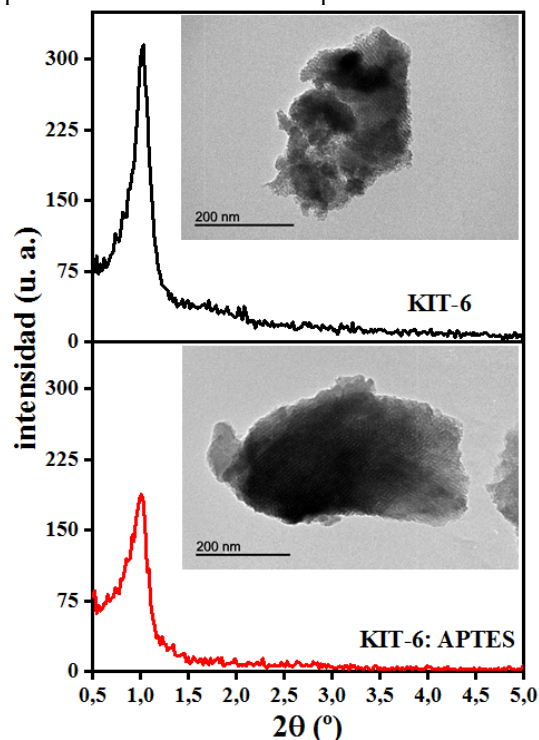


Figura 2. Difractogramas obtenidos a bajos ángulos e imágenes TEM (en recuadros) de las muestras KIT-6 y KIT-6: APTES.

En la Fig. 3 se representan los espectros infrarrojos para las muestras bajo estudio. En el espectro correspondiente al soporte KIT-6 (ver Fig. 3a) la banda de intensidad fuerte y centrada en 438 cm^{-1} es asignada a la flexión (torsión) Si-O-Si. La banda de intensidad fuerte a 1058 cm^{-1} y la banda de intensidad intermedia ubicada a 796 cm^{-1} son atribuidas a los estiramientos asimétrico y simétrico de Si-O-Si respectivamente. La banda centrada en 957 cm^{-1} corresponde al estiramiento Si-OH. Finalmente, la banda ancha y de intensidad débil comprendida entre los 2800 y 3700 cm^{-1} está relacionada al estiramiento O-H de los silanoles superficiales que se encuentran interactuando

con moléculas de H₂O fisisorbidas. Éstas últimas son responsables de las bandas observadas en el rango entre 1600 y 1750 cm⁻¹ (ver espectro amplificado en el recuadro). En el espectro correspondiente al material modificado con APTES (Fig. 3b), la banda localizada a 689 cm⁻¹ es atribuida a la flexión de los enlaces N-H en los grupos -NH₂. Las bandas de baja intensidad observadas entre los 2800 cm⁻¹ y 3300 cm⁻¹ son asignadas al estiramiento C-H (2936 cm⁻¹) y al estiramiento N-H, cercana a los 3300 cm⁻¹ (ver espectro amplificado en el recuadro). Finalmente, la banda correspondiente al estiramiento del enlace Si-OH, centrada en 957 cm⁻¹, disminuye su intensidad quedando superpuesta a la banda intensa adyacente, Vilarrasa-Garcia (2015). Todas estas asignaciones sugieren una interacción efectiva entre los grupos silanoles y las moléculas de APTES, indicando la incorporación del grupo amino propilo a la estructura del soporte KIT-6.

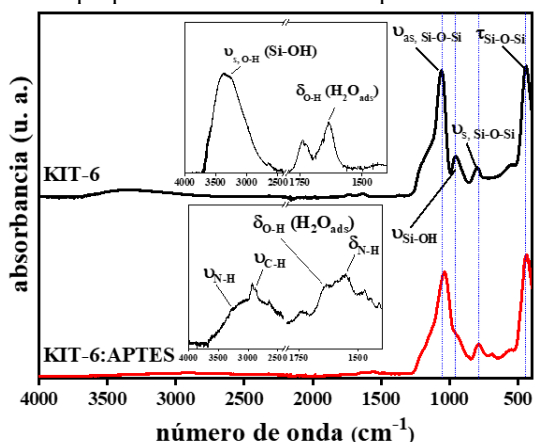


Figura 3. Espectros de infrarrojo para los materiales KIT-6 y KIT-6: APTES. En recuadros: magnificación de la región comprendida entre los 4000 y 1400 cm⁻¹.

El análisis termogravimétrico (Fig. 4) permite conocer la estabilidad térmica de los materiales y estimar la cantidad del grupo orgánico incorporado en el material KIT-6: APTES. La pequeña pérdida de masa registrada a temperaturas menores a 200 °C, 4,2 % para la sílice KIT-6 y 5,7 % para el sólido KIT-6: APTES, es atribuida a la eliminación de las moléculas de H₂O adsorbidas en la estructura. Para el caso del soporte KIT-6, la pérdida de masa (4,2 %) que se registra entre los 200 y 650 °C se debe a la deshidroxilación por

condensación de los grupos silanoles superficiales. Mientras que para el material KIT-6: APTES, la pérdida de masa observada entre los 200 y 600 °C e igual a 14,9 %, es atribuida a la eliminación del grupo amino propilo, Kishor (2015). Este valor es superior al alcanzado por otros autores y podría estar asociado a la densidad de grupos silanoles mayor que se consigue para el soporte puro como consecuencia de la calcinación a menor temperatura.

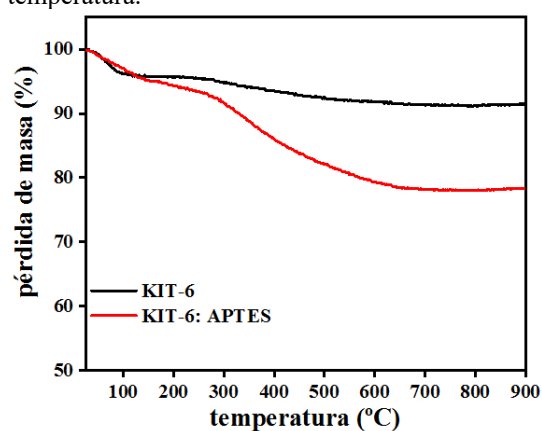


Figura 4. Termogramas de las muestras KIT-6 y KIT-6: APTES.

En la Fig. 5 se representan las curvas de adsorción de los materiales KIT-6 y KIT-6: APTES, que de acuerdo a la clasificación propuesta por la IUPAC se corresponde con la forma de la isoterma tipo IV que presenta un ciclo de histéresis H1. Este tipo de isoterma se presenta en los materiales adsorbentes mesoporosos, Sing (1985).

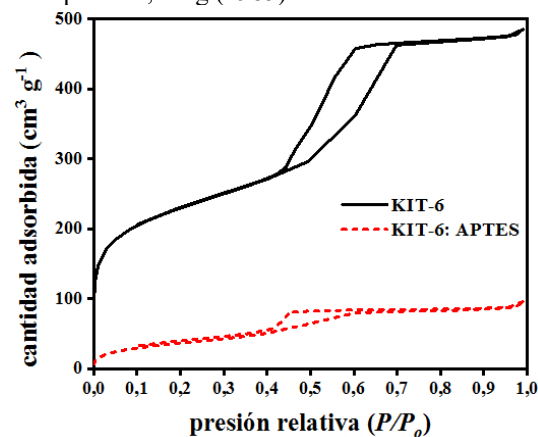


Figura 5. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para la sílice KIT-6 y su derivado KIT-6: APTES.

En la Tabla 1 se resumen los valores de los principales parámetros texturales. La sílice KIT-6 presenta un área superficial específica de $840 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, disminuyendo a un 17 % de su valor original luego de modificar el soporte con APTES. El volumen y diámetro de poro también disminuyen sus valores indicando la incorporación del grupo orgánico amino propilo dentro de los canales mesoporosos.

Tabla 1. Parámetros texturales principales de los materiales KIT-6 y KIT-6: APTES determinados a partir de las isotermas experimentales.

muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_t ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	D_p (nm)
KIT-6	840	0,74	4,7
KIT-6: APTES	140	0,14	3,8

En la Fig. 6 se representan las isotermas de adsorción de CO_2 de la muestra sólida previo a su calcinación (es decir, con el surfactante), la sílice obtenida después del proceso de calcinación y el material modificado con APTES. Comparando las curvas correspondientes al soporte KIT-6, podemos inferir la importante contribución a la capacidad de adsorción que poseen los poros desarrollados en la estructura tras la eliminación del Pluronic-P123.

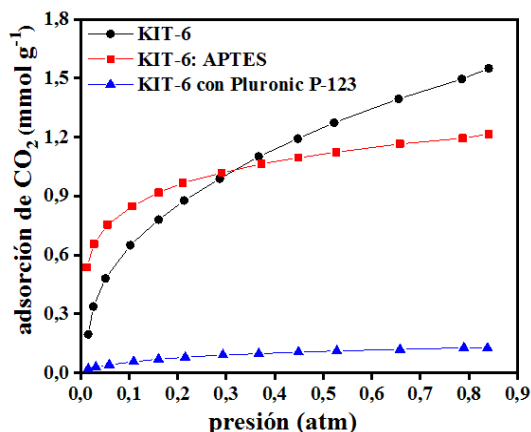


Figura 6. Isotermas de adsorción de CO_2 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la isoterma del soporte KIT-6 calcinado, se observa un aumento continuo de la cantidad adsorbida a medida que aumenta la presión,

alcanzando un valor de $1,55 \text{ mmol CO}_2 \text{ g}^{-1}$ para una presión de $0,84 \text{ atm}$. Para el material KIT-6: APTES se encuentra un comportamiento diferente. En la región de presiones menores a $0,13 \text{ atm}$ se observa un aumento elevado de la capacidad de adsorción llegando a superar los valores registrados por el soporte puro. Sin embargo, para presiones mayores a $0,13 \text{ atm}$ el incremento en la capacidad de adsorción es atenuado. Las curvas de capacidad de adsorción de CO_2 del soporte puro y modificado se cortan a una presión de aproximadamente $0,40 \text{ atm}$. Para presiones menores a $0,40 \text{ atm}$ el incremento de la capacidad de adsorción es atribuida a la contribución de los sitios químicos activos, representados por los grupos amino propilos enlazados al soporte. Para presiones superiores a $0,40 \text{ atm}$, el área superficial específica disponible para la fisisorción es menor en el material modificado; lo cual podría explicar el comportamiento mostrado en esta región, Vilarrasa-García (2014).

4. CONCLUSIONES

Un material de sílice mesoporoso, de tipo KIT-6, con estructura tridimensional cúbica fue obtenido exitosamente luego de ser sometido a un proceso de calcinación a baja temperatura, $300 \text{ }^\circ\text{C}$. El material soporte mostró una excelente capacidad de adsorción de dióxido de carbono en comparación a otros materiales similares reportados en bibliografía. El soporte funcionalizado con APTES presenta una mejora de la capacidad de adsorción debido a la presencia de sitios de adsorción químicos, a bajas presiones. La disposición de las moléculas de APTES en la estructura original disminuyen el área superficial específica accesible para las moléculas de CO_2 .

5. AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación y Desarrollo en Materiales Avanzados y Almacenamiento de Energía de Jujuy por los análisis de ATG realizados en el analizador térmico SHIMADZU TA-60WS. A la Universidad de Córdoba- Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química- España por los análisis DRX y TEM en el difractor Bruker D8 Discover y el microscopio PHILIPS CM-10,

respectivamente. Arias, Analía N. agradece al CONICET por la beca posdoctoral.

6. REFERENCIAS

- Kishor, R., A. K. Ghoshal, APTES grafted ordered mesoporous silica KIT-6 for CO₂ adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 262, 882-890, 2015.
- Liu, Y., J. Shi, J. Chen, Q. Ye, H. Pan, Z. Shao, Y. Shi, Dynamic performance of CO₂ adsorption with tetraethylenepentamine-loaded KIT-6, *Microporous and Mesoporous Materials*, 134, 16-21, 2010.
- Muchan, P., C. Saiwan, M. Nithitanakul, Investigation of adsorption/desorption performance by aminopropyltriethoxysilane grafted onto different mesoporous silica for post-combustion CO₂ capture, *Clean Energy*, 4, 120-131, 2020.
- Sing, K. S. W., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603-619, 1985.
- Son, W.-J., J.-S. Choi, W.-S. Ahn, Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 113, 31-40, 2008.
- Suwanchawalit, C., S. Wongnawa, Triblock copolymer-templated synthesis of porous TiO₂ and its photocatalytic activity, *Journal of Nanoparticle Research*, 12, 2895-2906, 2010.
- Vilarrasa-García, E., J. A. Cecilia, S. M. L. Santos, C. L. Cavalcante, J. Jiménez-Jiménez, D. C. S. Azevedo, E. Rodríguez-Castellón, CO₂ adsorption on APTES functionalized mesocellular foams obtained from mesoporous silicas, *Microporous and Mesoporous Materials*, 187, 125-134, 2014.
- Vilarrasa-Garcia, E., E. M. O. Moya, J. A. Cecilia, C. L. Cavalcante, J. Jiménez-Jiménez, D. C. S. Azevedo, E. Rodríguez-Castellón, CO₂ adsorption on amine modified mesoporous silicas: Effect of the progressive disorder of the honeycomb arrangement, *Microporous and Mesoporous Materials*, 209, 172-183, 2015.
- Wang, L., M. Yao, X. Hu, G. Hu, J. Lu, M. Luo, M. Fan, Amine-modified ordered mesoporous silica: The effect of pore size on CO₂ capture performance, *Applied Surface Science*, 324, 286-292, 2015.
- Yan, H., G. Zhang, Y. Xu, Q. Zhang, J. Liu, G. Li, Y. Zhao, Y. Wang, Y. Zhang, High CO₂ adsorption on amine-functionalized improved macro-/mesoporous multimodal pore silica, *Fuel*, 315, 123195, 2022.
- Zhang, G., P. Zhao, L. Hao, Y. Xu, Amine-modified SBA-15(P): A promising adsorbent for CO₂ capture, *Journal of CO₂ Utilization*, 24, 22-33, 2018.