



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Síntesis de zeolitas para almacenamiento de hidrógeno y dióxido de carbono

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Sara Agrelo González

DIRECTORES: Rocío Maceiras Castro
Jorge Feijoo Conde

CURSO ACADÉMICO: 2025-2026

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Síntesis de zeolitas para almacenamiento de hidrógeno y dióxido de carbono

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

UniversidadeVigo

RESUMEN

El presente Trabajo Fin de Grado aborda la síntesis y modificación de zeolitas como materiales adsorbentes para el almacenamiento de hidrógeno y la captura de dióxido de carbono, dos retos clave en el contexto de la transición energética y la descarbonización. Se sintetizaron tres zeolitas de interés, 4A, 5A y 13X, que posteriormente fueron modificadas mediante impregnación con distintas sales metálicas (Co, Ni, Al, La y Zn). Su caracterización se realizó mediante análisis BET y SEM, y su comportamiento adsorbente se evaluó por análisis termogravimétrico. Los resultados mostraron que las propiedades de la zeolita determinan en gran medida la capacidad adsorbente final. La zeolita 13X presentó el mejor comportamiento global, lo que se relaciona con una estructura más accesible y favorable para la adsorción. La mayor capacidad de almacenamiento de H_2 se obtuvo en la zeolita 13X-Zn y la mayor capacidad de captura de CO_2 se alcanzó en la zeolita 13X sin modificar. Las impregnaciones metálicas no produjeron un efecto uniforme, en algunos casos mejoraron ligeramente la adsorción, pero en otros la redujeron, probablemente por bloqueo parcial de poros o alteración de los centros activos. En el caso de la zeolita 4A y 5A los mejores resultados para el almacenamiento de H_2 se obtuvieron en las muestras modificadas con Al y Ni, respectivamente, y para la captura de CO_2 las dos muestras modificadas con La fueron las que presentaron los mejores resultados.

PALABRAS CLAVE

Zeolitas, Adsorción, Hidrógeno, Dióxido de carbono, Impregnaciones metálicas

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, y en especial a mi hermana, por enseñarme que con trabajo y constancia cualquier objetivo puede alcanzarse, por transmitirme su espíritu de sacrificio y esfuerzo, y por haber sido un apoyo incondicional en todas las decisiones de mi vida.

A Javi, por acompañarme en este largo camino, ayudarme a ser la mejor versión de mí misma y por animarme a seguir esforzándome incluso cuando no hay ganas de continuar. Gracias por haber sido mi apoyo cada día durante todos estos años.

A mis tutores, por el tiempo dedicado a este trabajo, por su paciencia y por su constante disposición para ayudarme. Gracias por su dedicación, tanto en el laboratorio como en la interpretación de los resultados más complejos, y por haberme acompañado siempre con cercanía, amabilidad y una sonrisa.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas.....	6
1 Introducción y objetivos	7
1.1 Introducción	7
1.2 Objetivos	8
1.3 Estructura	8
2 Estado del arte	9
2.1 Impacto ambiental.....	9
2.2 Descarbonización de la industria y el transporte	11
2.2.1 Métodos de descarbonización.....	13
2.2.1.1 Absorción	14
2.2.1.2 Separación por membranas.....	15
2.2.1.3 Procesos criogénicos	15
2.2.1.4 Adsorción en sólidos porosos.....	16
2.3 Nuevos sistemas energéticos.....	18
2.3.1 La electricidad	19
2.3.2 Los biocombustibles	20
2.3.3 El hidrógeno.....	20
2.3.3.1 Tecnologías de almacenamiento de hidrógeno.....	22
2.3.3.1.1 Almacenamiento físico.....	22
2.3.3.1.2 Almacenamiento químico.....	23
2.3.3.1.3 Almacenamiento por adsorción.....	24
2.4 Las zeolitas.....	25
2.4.1 Zeolitas naturales	26
2.4.2 Zeolitas sintéticas.....	26
2.4.3 Modificación de zeolitas para mejorar su capacidad de adsorción.....	28
3 Desarrollo del TFG.....	30
3.1 Materiales empleados.....	30
3.1.1 Síntesis de zeolitas	30
3.1.1.1 Síntesis de la zeolita 4A	31
3.1.1.2 Síntesis de la zeolita 5A	32
3.1.1.3 Síntesis de la zeolita 13X	32
3.1.2 Modificación de zeolitas.....	33

3.2 Caracterización.....	35
3.2.1 Análisis BET.....	35
3.2.2 Análisis SEM: microscopía electrónica de barrido	37
3.3 Evaluación de la eficacia: almacenamiento H ₂ / captura CO ₂	39
3.4 Modelos cinéticos de adsorción	42
4 Resultados y discusión	43
4.1 Caracterización.....	43
4.1.1 Comparativa entre zeolitas.....	43
4.1.2 Influencia de la modificación en la zeolita 4A.	47
4.1.3 Influencia de la modificación en la zeolita 5A.	50
4.1.4 Influencia de la modificación en la zeolita 13X.	52
4.2 Eficacia.....	54
4.2.1 Almacenamiento de hidrógeno	54
4.2.1.1 Zeolita 4A.....	54
4.2.1.2 Zeolita 5A.....	55
4.2.1.3 Zeolita 13X.....	56
4.2.1.4 Comparación de materiales: zeolitas 4A, 5A y 13X para almacenamiento de H ₂ ...	56
4.2.2 Captura de dióxido de carbono	57
4.2.2.1 Zeolita 4A.....	57
4.2.2.2 Zeolita 5A.....	58
4.2.2.3 Zeolita 13X.....	59
4.2.2.4 Comparación de materiales: zeolitas 4A, 5A y 13X para captura de CO ₂	60
4.3 Estudio cinético.....	61
4.3.1 Almacenamiento de hidrógeno	61
4.3.2 Captura de dióxido de carbono	63
5 Conclusiones y líneas futuras	66
5.1 Conclusiones	66
5.2 Líneas futuras	67
6 Bibliografía.....	68
Anexo I: Implicaciones Sociales, Económicas, y Ambientales	75
Anexo II: Reflexiones Éticas y Sociales	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1: Comportamiento normal de la tierra con una concentración natural de gases de efecto invernadero (a la izquierda) y comportamiento actual de la tierra con una concentración elevada de gases de efecto invernadero (a la derecha) [generada con Gemini].	9
Figura 2-2: Dióxido de carbono atmosférico (CO ₂), expresado en partes por millón (ppm), durante los últimos 800.000 años, a partir de datos obtenidos de testigos de hielo (línea morada clara), en comparación con las concentraciones de 2024 (punto magenta intenso) [3].	10
Figura 2-3: Temperatura global relativa al periodo 1880-1920. Los límites del ritmo acelerado de calentamiento previsto después de 2010 son de 0,36 y 0,27 °C por década [8].	11
Figura 2-4: Tecnologías de captura de dióxido de carbono.	13
Figura 2-5: Representación conceptual de los mecanismos de captura de CO ₂ mediante absorción química (a la izquierda) y absorción física (a la derecha) [generada con Gemini].	14
Figura 2-6: Separación de CO ₂ por membrana [generada con ChatGPT].	15
Figura 2-7: Esquema de proceso criogénico para separar CO ₂ [generada con ChatGPT].	16
Figura 2-8: Representación conceptual de los mecanismos de captura de CO ₂ mediante absorción y adsorción [generada con ChatGPT].	16
Figura 2-9: Comparación estructural de distintos materiales adsorbentes [generada con ChatGPT].	17
Figura 2-10: Evolución del mix energético mundial y de las emisiones de CO ₂ asociadas al sector energético en el periodo 2020–2050, según el escenario Net Zero Emissions by 2050 (NZE) de la Agencia Internacional de la Energía (IEA) [generada con ChatGPT].	19
Figura 2-11: Clasificación de los principales tipos de hidrógeno según su método de producción y su impacto en emisiones de CO ₂ [generada con Gemini].	21
Figura 2-12: Tecnologías de almacenamiento de hidrógeno [47].	22
Figura 2-13: Métodos de almacenamiento físico de hidrógeno: hidrógeno comprimido e hidrógeno líquido [generada con ChatGPT].	23
Figura 2-14: Dos tetraedros SiO ₄ enlazados mediando un oxígeno compartido en el vértice [59].	25
Figura 3-1: Pretratamiento del caolín previo a la síntesis de zeolitas.	30
Figura 3-2: Proceso de calcinación del caolín para la obtención de metacaolín.	31
Figura 3-3: Relación entre los materiales de partida y las zeolitas sintetizadas.	31
Figura 3-4: Síntesis de zeolita 4A.	32
Figura 3-5: Síntesis de zeolita 5A.	32
Figura 3-6: Síntesis de zeolita 13X.	33
Figura 3-7: Procedimiento de modificación de zeolitas por impregnación con nitratos metálicos.	34
Figura 3-8: Muestras de zeolita 13X modificadas mediante impregnación con diferentes sales metálicas tras el proceso de síntesis y secado: a) Referencia b) Co c) Ni d) La e) Zn f) Al.	35
Figura 3-9: Tipos de isothermas de adsorción y ciclos de histéresis [81].	36
Figura 3-10: Equipo ASAP 2020 Micromeritics utilizado para el análisis BET [82].	37

Figura 3-11: Microscopio electrónico de barrido medioambiental FEI Quanta 200 utilizado para el análisis SEM.	38
Figura 3-12: Equipo TGA [84].	39
Figura 3-13: a) Rampa TGA utilizada durante el ensayo b) muestra de un ensayo de adsorción de una de las zeolitas empleadas en el estudio.	41
Figura 4-1: Curvas de adsorción-desorción del análisis BET para las zeolitas 4A, 5A y 13X.	44
Figura 4-2: Volumen de poro incremental (en rojo) y volumen de poro acumulativo (en negro) para las zeolitas 4A, 5A y 13X. Se muestra además una comparativa de la distribución de poros de las zeolitas en la figura inferior derecha.	44
Figura 4-3: Imágenes SEM, a distintas magnificaciones, de las zeolitas sintetizadas en este estudio: zeolita 4A (columna de la izquierda), zeolita 5A (columna central) y zeolita 13X (columna de la derecha).	45
Figura 4-4: Imágenes SEM que muestran el interior de una de las esferas de zeolita 13X.	46
Figura 4-5: Capacidades máximas de las zeolitas 4A, 5A y 13X. En el apartado a) capacidad de almacenamiento de H ₂ y en el b) captura de CO ₂	47
Figura 4-6: Las figuras superiores muestran las gráficas de adsorción-desorción para la zeolita 4A y sus modificaciones. Las figuras inferiores muestran las gráficas de volumen de poro incremental para la zeolita 4A y sus modificaciones.	48
Figura 4-7: Imágenes SEM de la zeolita 4A (a bajas magnificaciones fila superior y a altas magnificaciones fila inferior) con y sin intercambio catiónico.	49
Figura 4-8: Las figuras superiores muestran las gráficas de adsorción-desorción para la zeolita 5A y sus modificaciones. Las figuras inferiores muestran las gráficas de volumen de poro incremental para la zeolita 5A y sus modificaciones.	50
Figura 4-9: Imágenes SEM de la zeolita 5A (a bajas magnificaciones fila superior y a altas magnificaciones fila inferior) con y sin intercambio catiónico.	51
Figura 4-10: Las figuras superiores muestran las gráficas de adsorción-desorción para la zeolita 13X y sus modificaciones. Las figuras inferiores muestran las gráficas de volumen de poro incremental para la zeolita 13X y sus modificaciones.	52
Figura 4-11: Imágenes SEM de la zeolita 13X (a bajas magnificaciones fila superior y a altas magnificaciones fila inferior) con y sin intercambio catiónico.	53
Figura 4-12: Capacidad de almacenamiento de H ₂ de la zeolita 4A mediante TGA.	54
Figura 4-13: Capacidad de almacenamiento de H ₂ de la zeolita 5A e impregnaciones mediante TGA.	55
Figura 4-14: Capacidad de almacenamiento de H ₂ de la zeolita 13X e impregnaciones mediante TGA.	56
Figura 4-15: Capacidad de almacenamiento de CO ₂ de la zeolita 4A e impregnaciones mediante TGA.	58
Figura 4-16: Capacidad de almacenamiento de CO ₂ de la zeolita 5A e impregnaciones mediante TGA.	59
Figura 4-17: Capacidad de almacenamiento de CO ₂ de la zeolita 13X e impregnaciones mediante TGA.	59
Figura 4-18: Ajustes lineales a los modelos de pseudo-primer orden (izquierda) y pseudo segundo orden (derecha) para almacenamiento de H ₂ en las zeolitas 4A-Al, 5A-Ni y 13X-La.	61

Figura 4-19: Ajustes lineales a los modelos de pseudo-primer orden (izquierda) y pseudo segundo orden (derecha) para almacenamiento de CO ₂ en las zeolitas 4A-Zn, 5A y 13X-Ni.	63
---	----

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1: Tabla comparativa de resultados reportados (4A, 5A y 13X)	29
Tabla 3-1: Zeolitas y cationes metálicos empleados.	30
Tabla 3-2: Propiedades de los cationes metálicos seleccionados para la modificación de las zeolitas.	34
Tabla 3-3: Valores de pH medidos en las disoluciones acuosas de los cationes metálicos utilizados para la impregnación de las zeolitas.	35
Tabla 3-4: Programa térmico aplicado durante los ensayos termogravimétricos.....	40
Tabla 4-1: Resultados BET para las zeolitas 4A, 5A y 13X de referencia.	43
Tabla 4-2: Composición química de las muestras 4A, 5A y 13X.	47
Tabla 4-3: Resultados BET para la zeolita 4A y sus modificaciones.....	48
Tabla 4-4: Composición química de la zeolita 4A y sus modificaciones.....	49
Tabla 4-5: Resultados BET para la zeolita 5A y sus modificaciones.....	50
Tabla 4-6: Composición química de la zeolita 5A y sus modificaciones.....	51
Tabla 4-7: Resultados BET para la zeolita 13X y sus modificaciones.....	52
Tabla 4-8: Composición química de la zeolita 13X y sus modificaciones.....	53
Tabla 4-9: Capacidades máximas, eficiencias y temperaturas iniciales de almacenamiento de H ₂ para las zeolitas 4A, 5A y 13X.	57
Tabla 4-10: Capacidades máximas, eficiencias y temperaturas iniciales de almacenamiento de CO ₂ para las zeolitas 4A, 5A y 13X.	60
Tabla 4-11: Parámetros de ajuste de los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo- segundo orden para la adsorción de H ₂ en las zeolitas 4A, 5A y 13X y sus impregnaciones metálicas: k ₁ (modelo de pseudo-primer orden, s ⁻¹), k ₂ (modelo de pseudo-segundo orden, g·mg ⁻¹ ·s ⁻¹) y Q _e (mg/g).62	
Tabla 4-12: Parámetros de ajuste de los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo- segundo orden para la adsorción de CO ₂ en las zeolitas 4A, 5A y 13X y sus impregnaciones metálicas: k ₁ (modelo de pseudo-primer orden, s ⁻¹), k ₂ (modelo de pseudo-segundo orden, g·mg ⁻¹ ·s ⁻¹) y Q _e (mg/g).	64

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

En las últimas décadas ha adquirido una gran relevancia el desarrollo de tecnologías energéticas y medioambientales capaces de dar respuesta simultáneamente a dos desafíos principales: la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero y la implantación de nuevos sistemas de almacenamiento energético más eficientes y sostenibles. En este contexto, tanto el dióxido de carbono como el hidrógeno ocupan un papel central. El primero, por ser el principal gas de efecto invernadero asociado a la actividad humana y, por tanto, uno de los principales responsables del cambio climático; el segundo, por considerarse un vector energético de gran interés para avanzar hacia una economía descarbonizada.

La necesidad de limitar las emisiones de CO₂ ha impulsado la búsqueda de tecnologías de captura y almacenamiento que permitan reducir su liberación a la atmósfera, especialmente en sectores industriales y del transporte donde la descarbonización completa resulta más compleja. Paralelamente, el hidrógeno ha despertado un notable interés por su elevado contenido energético por unidad de masa y por su potencial para sustituir parcialmente a los combustibles fósiles en aplicaciones donde la electrificación directa presenta limitaciones. Sin embargo, a pesar de sus ventajas, el almacenamiento eficiente de ambos gases continúa siendo uno de los principales retos tecnológicos actuales.

Los métodos convencionales de almacenamiento presentan limitaciones importantes. En el caso del hidrógeno, su baja densidad energética volumétrica dificulta su almacenamiento y transporte en condiciones ambientales, haciendo necesarias alternativas como la compresión a alta presión o la licuefacción criogénica, que implican elevados costes energéticos y exigencias técnicas. Por otro lado, la captura y almacenamiento de dióxido de carbono requiere tecnologías capaces de separar este gas de otras corrientes gaseosas de manera eficiente, selectiva y con un consumo energético asumible. Ante estas limitaciones, la adsorción en materiales sólidos porosos se presenta como una alternativa prometedora para el almacenamiento y captura de ambos gases.

Esta transición energética también tiene repercusión en el ámbito naval y en defensa. En el caso del transporte marítimo, el Convenio MARPOL constituye el principal marco internacional para la prevención de la contaminación ocasionada por los buques, e incorpora medidas orientadas a reducir las emisiones atmosféricas y la intensidad de carbono del sector marítimo. En paralelo, la Armada Española cuenta con un ejemplo relevante del interés estratégico del hidrógeno en sistemas embarcados: los submarinos de la serie S-80 incorporan un sistema AIP (*Air Independent Propulsion*) basado en pila de combustible, en el que se obtiene hidrógeno para generar electricidad en inmersión sin necesidad de tomar aire del exterior. Este tipo de tecnología permite aumentar la autonomía y el sigilo del submarino, y pone de manifiesto la importancia del desarrollo de soluciones eficientes para el almacenamiento y gestión del hidrógeno, incluso en aplicaciones navales avanzadas.

Entre los distintos materiales adsorbentes estudiados, las zeolitas destacan por su estructura cristalina microporosa, su elevada estabilidad térmica y química, y su capacidad para actuar como tamices moleculares. Estas características les permiten adsorber moléculas gaseosas en su red de poros y cavidades internas, lo que las convierte en materiales de gran interés tanto para el almacenamiento de hidrógeno como para la captura de dióxido de carbono. Además, una de sus principales ventajas es la posibilidad de modificar sus propiedades texturales y superficiales mediante distintos tratamientos, con el fin de mejorar su capacidad de adsorción y adaptar su comportamiento a aplicaciones concretas.

1.2 Objetivos

El objetivo principal de este Trabajo Fin de Grado es sintetizar y modificar distintas zeolitas con el fin de evaluar su capacidad de almacenamiento de hidrógeno y captura de dióxido de carbono, analizando la influencia de la composición y de la impregnación con sales metálicas sobre su comportamiento adsorbente.

Para alcanzar este objetivo general, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Síntesis de las zeolitas 4A, 5A y 13X a partir de los materiales de partida seleccionados.
- Modificación y caracterización de las zeolitas sintetizadas mediante impregnación con diferentes sales metálicas.
- Análisis de la relación entre las propiedades estructurales y texturales de las zeolitas y su capacidad de adsorción de N_2 .
- Evaluación experimental de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno y captura de dióxido de carbono de las zeolitas sintetizadas y modificadas.

1.3 Estructura

La memoria se organiza en cinco capítulos principales. Tras este primer capítulo introductorio, el Capítulo 2 presenta el estado del arte, abordando el impacto ambiental asociado a las emisiones de dióxido de carbono, los procesos de descarbonización, el papel del hidrógeno como vector energético y las principales características de las zeolitas como materiales adsorbentes. A continuación, el Capítulo 3 describe el desarrollo experimental del trabajo, incluyendo el procedimiento de síntesis de las zeolitas 4A, 5A y 13X, los procesos de modificación aplicados y las técnicas de caracterización y ensayo empleadas. En el Capítulo 4 se recogen y analizan los resultados obtenidos, tanto de caracterización como de almacenamiento de hidrógeno y dióxido de carbono, comparando el comportamiento de las distintas muestras estudiadas. Finalmente, el Capítulo 5 expone las conclusiones principales del trabajo y plantea posibles líneas futuras de investigación. Para concluir, se incluyen dos anexos en los que se abordan, respectivamente, las implicaciones sociales, económicas y ambientales (Anexo I) y las reflexiones éticas y sociales asociadas al desarrollo de este proyecto (Anexo II).

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Impacto ambiental

El cambio climático se ha consolidado como uno de los principales desafíos ambientales, sociales y económicos de la actualidad, debido a su alcance global, a la magnitud de sus efectos y a su estrecha relación con las actividades humanas. Desde el punto de vista científico, este fenómeno se asocia al incremento de la concentración atmosférica de gases de efecto invernadero, compuestos capaces de absorber y reemitir radiación infrarroja, alterando así el balance energético del planeta. Aunque el efecto invernadero es un proceso natural imprescindible para mantener unas condiciones térmicas compatibles con la vida, su intensificación por causas antropogénicas ha provocado un calentamiento adicional del sistema climático (Figura 2-1). Entre los principales gases implicados se encuentran el dióxido de carbono (CO_2), el metano (CH_4), el óxido nítrico (N_2O) y diversos gases fluorados, todos ellos asociados en distinta medida a la producción de energía, al transporte, a los procesos industriales, a la agricultura y al cambio de uso del suelo [1]. En este contexto, diversos estudios coinciden en señalar que el aumento continuado de las emisiones de gases de efecto invernadero constituye la causa principal del calentamiento global observado desde la era preindustrial, lo que sitúa a la mitigación de dichas emisiones como una prioridad estratégica a escala internacional [2].

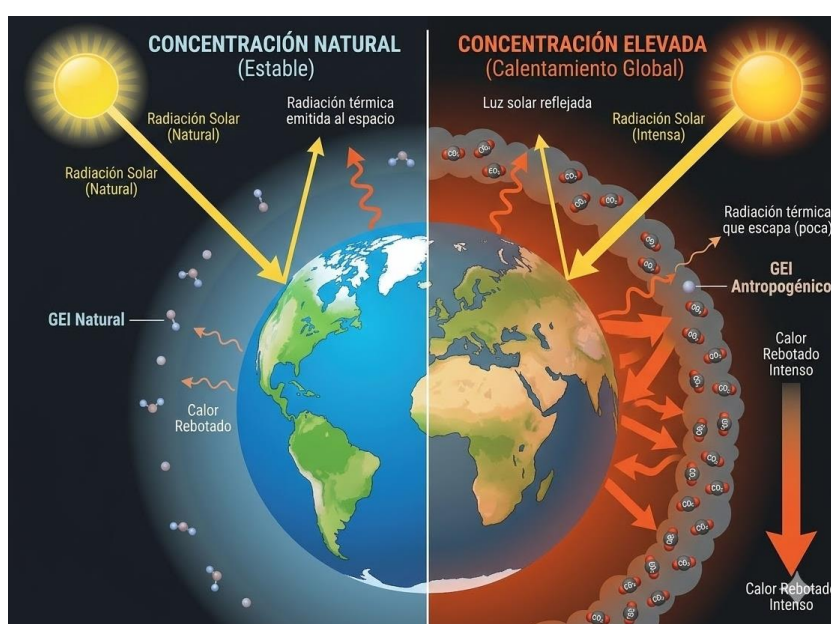


Figura 2-1: Comportamiento normal de la tierra con una concentración natural de gases de efecto invernadero (a la izquierda) y comportamiento actual de la tierra con una concentración elevada de gases de efecto invernadero (a la derecha) [generada con Gemini].

Dentro del conjunto de los gases de efecto invernadero, el CO₂ ocupa un papel central debido a su elevada contribución al calentamiento global y al gran volumen en que es emitido a la atmósfera. Los registros de organismos oficiales, como el NOAA (*Global Monitoring Laboratory*), muestran que su concentración atmosférica ha aumentado de forma muy significativa desde la era preindustrial, superando en más de un 40% los valores de referencia, que durante los últimos 800.000 años no sobrepasaron los 300 ppm (Figura 2-2) [3]. De acuerdo con estudios recientes, en 2026 la concentración atmosférica de CO₂ se sitúa en $429,4 \pm 0,6$ ppm [3].

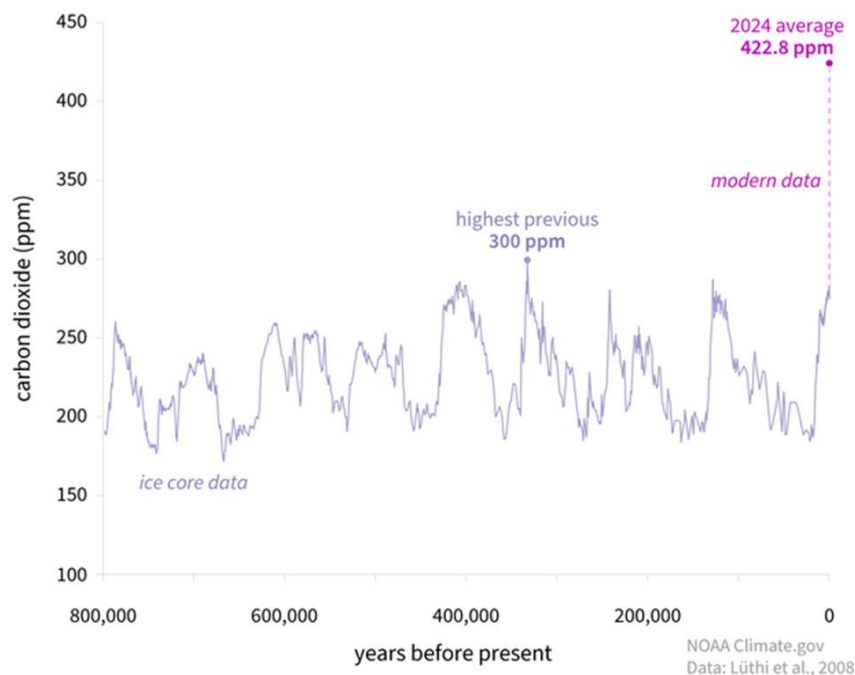


Figura 2-2: Dióxido de carbono atmosférico (CO₂), expresado en partes por millón (ppm), durante los últimos 800.000 años, a partir de datos obtenidos de testigos de hielo (línea morada clara), en comparación con las concentraciones de 2024 (punto magenta intenso) [3].

El origen de este incremento está estrechamente ligado a la actividad humana, especialmente al uso intensivo de combustibles fósiles como base del modelo energético e industrial implantado desde la Revolución Industrial [4]. La combustión de estos recursos para la generación de electricidad y calor, el transporte, la producción de cemento y numerosas actividades manufactureras ha convertido al CO₂ en el principal gas responsable del forzamiento radiativo de origen antropogénico. A pesar de los avances tecnológicos y regulatorios alcanzados en las últimas décadas, la fuerte dependencia global de estos recursos ha dificultado una reducción suficientemente rápida de las emisiones [5, 6]. Por esta razón, buena parte del debate actual en torno a la transición energética gira en torno a la necesidad de sustituir progresivamente los sistemas basados en carbono fósil por alternativas más sostenibles, así como de desarrollar tecnologías capaces de limitar o compensar las emisiones asociadas a aquellos sectores en los que la descarbonización resulta más compleja [1].

Este cambio climático ocasiona consecuencias de gran alcance sobre los sistemas naturales y humanos. Entre las más destacadas se encuentran el aumento de la temperatura media global (Figura 2-3), la alteración de los patrones de precipitación, la mayor frecuencia e intensidad de fenómenos meteorológicos extremos, el deshielo de glaciares y casquetes polares y la consiguiente subida del nivel del mar [4, 7]. Estos efectos no solo repercuten sobre el equilibrio de los ecosistemas y la biodiversidad, sino también sobre la disponibilidad de recursos hídricos, la producción agrícola, la salud pública, la seguridad alimentaria y la estabilidad de numerosas actividades económicas. Además, el carácter interconectado del sistema climático implica que las alteraciones en una región pueden amplificar impactos en otras, incrementando la vulnerabilidad de las sociedades y generando riesgos crecientes para el desarrollo sostenible. En consecuencia, el cambio climático ha dejado de considerarse

exclusivamente un problema ambiental para pasar a entenderse como un fenómeno multidimensional que condiciona la planificación energética, industrial y territorial a medio y largo plazo [2].

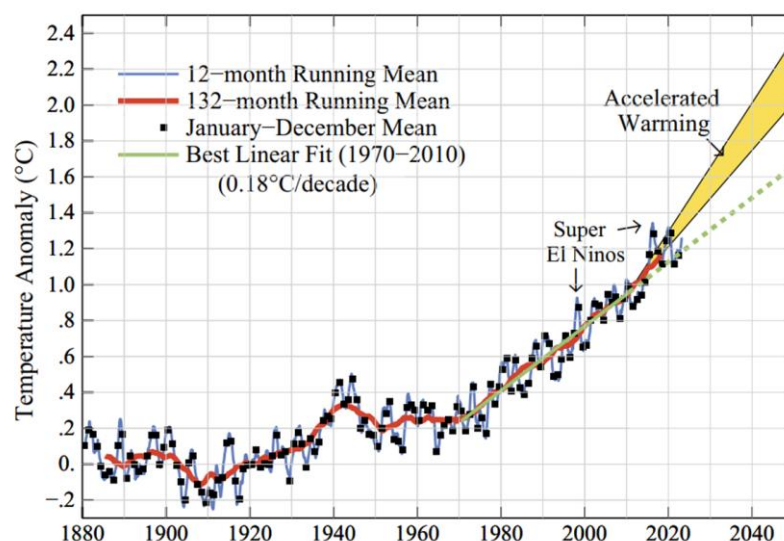


Figura 2-3: Temperatura global relativa al periodo 1880-1920. Los límites del ritmo acelerado de calentamiento previsto después de 2010 son de 0,36 y 0,27 °C por década [8].

Ante este escenario, la comunidad internacional plantea dos grandes líneas de actuación para promover una transición energética sostenible. La primera se centra en la reducción de emisiones mediante la mejora de la eficiencia energética, la electrificación de procesos, la incorporación de fuentes renovables y la transformación de los sistemas productivos hacia modelos de menor intensidad de carbono. La segunda se basa en la captura, utilización y almacenamiento de CO₂, estrategias especialmente relevantes en sectores industriales difíciles de descarbonizar, donde las emisiones no pueden eliminarse de forma inmediata únicamente mediante sustitución energética. En este sentido, las tecnologías de captura de carbono han adquirido un papel cada vez más importante al permitir separar el CO₂ de corrientes gaseosas antes de su emisión a la atmósfera, posibilitando su posterior almacenamiento o valorización [9, 10].

De manera paralela, el desarrollo de nuevos vectores energéticos constituye otra de las vías clave para avanzar hacia la descarbonización. Entre ellos, el hidrógeno destaca por su capacidad para actuar como portador de energía, facilitando el almacenamiento, transporte y aprovechamiento de energía procedente de fuentes renovables. Su interés radica en que puede contribuir a reducir las emisiones en aplicaciones donde la electrificación directa presenta limitaciones, como ciertos procesos industriales, el transporte pesado o el almacenamiento energético de larga duración. No obstante, para que su uso represente una ventaja ambiental real, resulta esencial que su producción se lleve a cabo mediante rutas de baja huella de carbono. En este contexto, el hidrógeno se perfila como un vector energético en la transición hacia sistemas energéticos más sostenibles, al tiempo que plantea la necesidad de desarrollar materiales avanzados para su almacenamiento y manejo seguro. Precisamente en este marco adquiere relevancia el estudio de materiales adsorbentes, como las zeolitas, capaces de participar tanto en procesos de captura de CO₂ como en aplicaciones relacionadas con el almacenamiento de hidrógeno, lo que justifica el creciente interés científico por su síntesis, modificación y caracterización [5, 11, 12].

2.2 Descarbonización de la industria y el transporte

La descarbonización se define como el proceso mediante el cual se reduce significativamente o se eliminan totalmente las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) y otros gases de efecto invernadero (GEI) a la atmósfera [13]. Estas emisiones están asociadas a las actividades humanas, especialmente aquellas relacionadas con la producción y el consumo de energía. Su necesidad surge como respuesta directa al cambio climático, ya que el uso de los combustibles fósiles ha provocado un aumento gradual

de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera, siendo el CO₂ el principal responsable del calentamiento global. La comunidad científica y los organismos internacionales coinciden en que la reducción de estas emisiones es imprescindible para limitar el incremento de la temperatura media global y mitigar los impactos ambientales asociados [14].

El sector industrial es responsable de una parte significativa de las emisiones de CO₂ a nivel mundial, tanto por el consumo energético necesario para el funcionamiento de los procesos productivos como por las emisiones directas asociadas a determinadas reacciones químicas, como ocurre en la producción de cemento, acero o productos químicos. La elevada dependencia del carbón, el petróleo y el gas natural ha dificultado la reducción rápida de emisiones en este sector [13].

La industria es especialmente compleja de descarbonizar por tres razones principales. En primer lugar, muchos procesos industriales requieren grandes cantidades de energía en forma de calor, en numerosos casos a altas temperaturas, lo que limita la sustitución directa de los combustibles fósiles por electricidad u otras alternativas bajas en carbono. Además, existen emisiones inherentes al propio proceso productivo, como las que se generan en la fabricación de cemento o cal, que no pueden eliminarse únicamente mediante el cambio de la fuente energética. A ello se suma la larga vida útil de las instalaciones y equipos industriales, lo que ralentiza la adopción de nuevas tecnologías y hace necesaria una transición progresiva. Por estos motivos, la industria se considera un sector difícil de descarbonizar y requiere la combinación de diferentes estrategias adaptadas a cada tipo de proceso [15].

Las principales estrategias de descarbonización industrial incluyen la mejora de la eficiencia energética, la electrificación de procesos, la integración de energías renovables y la captura de CO₂ en fuentes puntuales de emisión. En aquellos procesos donde la sustitución directa de los combustibles fósiles resulta compleja, las tecnologías de captura y almacenamiento de carbono adquieren especial relevancia, ya que permiten reducir las emisiones sin modificar de forma significativa la infraestructura existente. Por otro lado, el transporte es otro de los grandes emisores del CO₂, representando la mayor fuente de emisiones de gases de efecto invernadero en la economía española, llegando a alcanzar más del 28% del total en 2023 [16]. Esto se debe principalmente al uso masivo de derivados del petróleo en vehículos terrestres, marítimos y aéreos.

A diferencia del sector industrial, las emisiones en el transporte están más dispersas, lo que dificulta su control y captura directa. No obstante, reducir su impacto ambiental mediante la descarbonización es vital para alcanzar los objetivos climáticos nacionales e internacionales de disminución de emisiones. La descarbonización del transporte busca reducir las emisiones de CO₂ asociadas a la movilidad de personas y mercancías, sin comprometer el desarrollo económico ni la funcionalidad del sistema de transporte.

Entre las principales medidas de descarbonización del transporte se encuentran la mejora de la eficiencia energética, desarrollando motores más eficientes, la electrificación del transporte o el uso de combustibles alternativos y renovables, como el biometano, los combustibles sintéticos y el hidrógeno. En este contexto, el hidrógeno se considera una solución especialmente prometedora para aplicaciones en las que la electrificación directa no resulta viable, como el transporte pesado o de larga distancia, siempre que su producción esté asociada a fuentes de energía limpias [17].

Con respecto al transporte marítimo, en 2018 la Organización Marítima Internacional (IMO) estableció como objetivo reducir, al menos, un 50% las emisiones totales de gases de efecto invernadero del sector para el año 2050, tomando como referencia los niveles registrados en ese mismo periodo. Este compromiso ha impulsado el desarrollo y la implementación de diversas estrategias de descarbonización, entre las que destacan la mejora de la eficiencia energética de los buques y la incorporación de combustibles alternativos con menor intensidad de carbono. Entre estos nuevos vectores energéticos se encuentran el gas natural licuado, el hidrógeno y el amoníaco, considerados opciones prometedoras para reducir el impacto ambiental del transporte marítimo a largo plazo [18].

En particular, el hidrógeno destaca por su capacidad para producir energía sin emisiones directas de dióxido de carbono durante su uso, lo que lo convierte en un candidato estratégico para la transición hacia sistemas de transporte marítimo más sostenibles. Diversos estudios señalan que, en promedio, estos combustibles podrían representar aproximadamente el 14% de la combinación total de combustibles para 2030 y alcanzar valores cercanos al 66% en 2050 [19]. No obstante, la implementación de estas tecnologías ha avanzado de manera desigual, debido principalmente a los elevados costes iniciales, la limitada disponibilidad de infraestructuras a escala global y la existencia de incertidumbres de carácter regulatorio [20].

2.2.1 Métodos de descarbonización

La captura y almacenamiento de dióxido de carbono es una de las principales tecnologías consideradas a nivel internacional para reducir las emisiones responsables del calentamiento global. Organismos y acuerdos como la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, el IPCC, el Protocolo de Kioto y el Acuerdo de París reconocen su papel en las estrategias de mitigación del cambio climático. Frente a otras opciones, como la conversión y utilización del CO₂ o los sistemas que combinan captura, uso y almacenamiento; la captura y almacenamiento de dióxido de carbono presenta una mayor capacidad para lograr reducciones efectivas de emisiones [21].

Dependiendo del momento en que se intercepte el gas, el proceso se clasifica en los siguientes métodos:

- Post-combustión: es el método más establecido y consiste en eliminar el CO₂ de los gases de escape después de quemar el combustible. Su gran ventaja es que puede instalarse en infraestructuras ya existentes [22].
- Pre-combustión: en este procedimiento el combustible fósil se convierte en un gas de síntesis (H₂ y CO) antes de quemarlo. Tras una reacción adicional, el CO se convierte en CO₂, el cual se separa a presiones elevadas, facilitando su captura [22].
- Oxicombustión: con este método, el combustible se quema en un ambiente de oxígeno puro en lugar de aire. Esto produce un gas de salida compuesto casi exclusivamente por CO₂ y vapor de agua, lo que permite separar el CO₂ fácilmente mediante condensación [22].

Actualmente, la captura de CO₂ puede realizarse mediante cuatro tecnologías principales: la absorción, la separación por membranas, los procesos criogénicos y la adsorción en sólidos porosos (Figura 2-4). Entre ellas, la adsorción destaca por su elevada eficiencia de captura, que puede alcanzar valores cercanos al 90%, y por su flexibilidad de aplicación en procesos de captura tanto antes como después de la combustión [21].

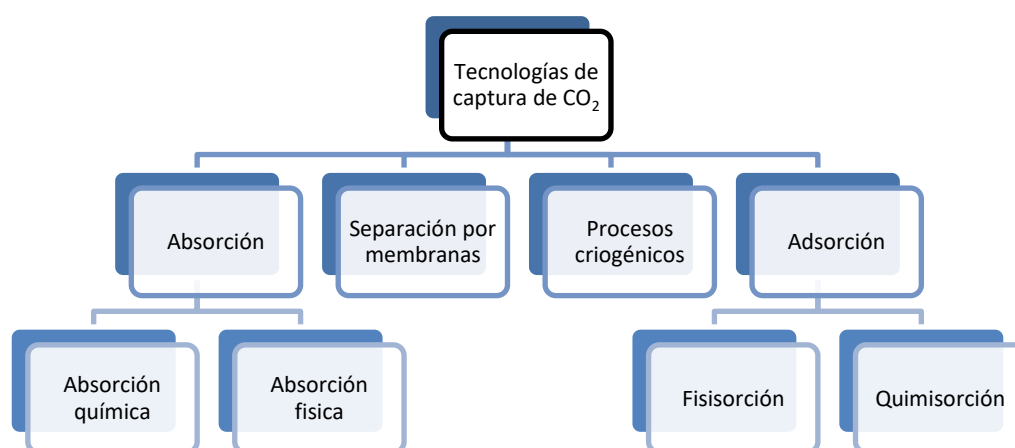


Figura 2-4: Tecnologías de captura de dióxido de carbono.

2.2.1.1 Absorción

La absorción es un proceso mediante el cual las moléculas de un gas (como el CO_2 o el H_2) se disuelven o reaccionan químicamente dentro de un solvente líquido. A diferencia de la adsorción, que es un fenómeno de superficie, la absorción es un fenómeno de volumen, lo que significa que la sustancia capturada se distribuye uniformemente en todo el sistema absorbente [23]. El proceso se divide en dos categorías fundamentales basadas en la naturaleza de la interacción entre el gas y el líquido: absorción física y absorción química (Figura 2-5).

La absorción física se basa en interacciones débiles de van der Waals y se rige por la ley de Henry, lo que significa que la cantidad de gas disuelto es directamente proporcional a su presión parcial. Este método es más eficiente cuando se opera a altas presiones y bajas temperaturas [24].

Por otro lado, la absorción química involucra una reacción química entre el gas, como el CO_2 , y el disolvente para formar compuestos estables como carbamatos o bicarbonatos. Es la tecnología más madura a escala industrial, destacando el uso de aminas por su alta selectividad y capacidad de captura incluso en corrientes con bajas concentraciones de gas [25].

Para superar las limitaciones de los métodos tradicionales, las investigaciones actuales se centran en el desarrollo de nuevos tipos de absorbentes, entre los que destacan los líquidos iónicos, los nanofluidos y los solventes de cambio de fase [26].

A pesar de su eficacia, la absorción presenta desafíos críticos. El proceso de calentar el líquido para liberar el CO_2 y reutilizar el disolvente requiere una gran cantidad de energía, representando en sistemas de aminas convencionales hasta el 65% del consumo energético total de la planta. Además, el uso de disolventes químicos suele conllevar problemas de corrosión en los equipos, degradación del material absorbente y pérdidas por evaporación [22].

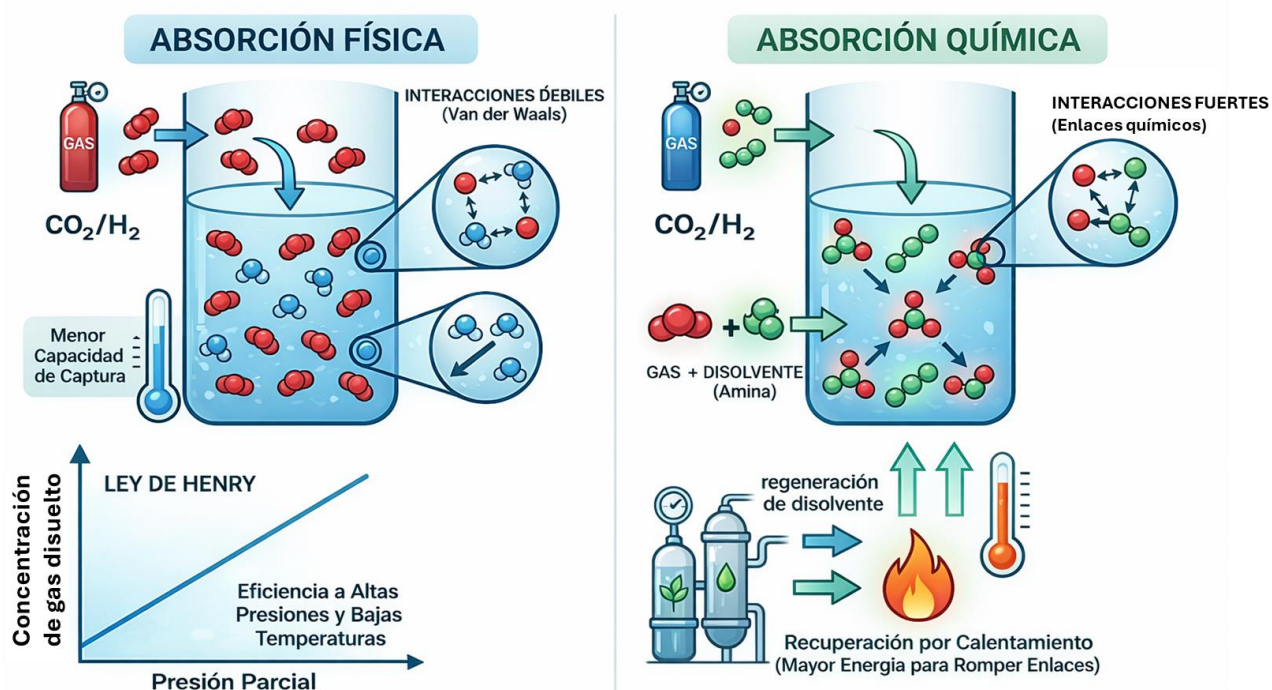


Figura 2-5: Representación conceptual de los mecanismos de captura de CO_2 mediante absorción química (a la izquierda) y absorción física (a la derecha) [generada con Gemini].

2.2.1.2 Separación por membranas

La separación por membranas se basa en el uso de una barrera selectiva capaz de permitir el paso de determinados componentes del gas a distinta velocidad. En este proceso, el CO_2 se separa del resto de los gases debido a diferencias en propiedades como el tamaño molecular, la solubilidad o la difusión a través de la membrana (Figura 2-6). Entre sus principales ventajas se encuentran el diseño sencillo del proceso, la facilidad de escalado, el bajo consumo energético, ya que no requiere etapas intensivas de regeneración, y la ausencia de corrientes residuales líquidas.

El rendimiento de una membrana se evalúa principalmente mediante dos parámetros: la permeabilidad, que indica la velocidad de paso del gas, y la selectividad, que refleja la capacidad de separar CO_2 frente a otros componentes. No obstante, para alcanzar altos grados de pureza suele ser necesario emplear varias etapas de membranas, lo que incrementa la complejidad del sistema. Además, esta tecnología presenta limitaciones como su sensibilidad a contaminantes (por ejemplo, compuestos de azufre), la degradación del material con el tiempo y los costes asociados a los módulos, lo que hace que, pese a su potencial, aún se requiera investigación adicional antes de su implantación generalizada en plantas industriales a gran escala [27].

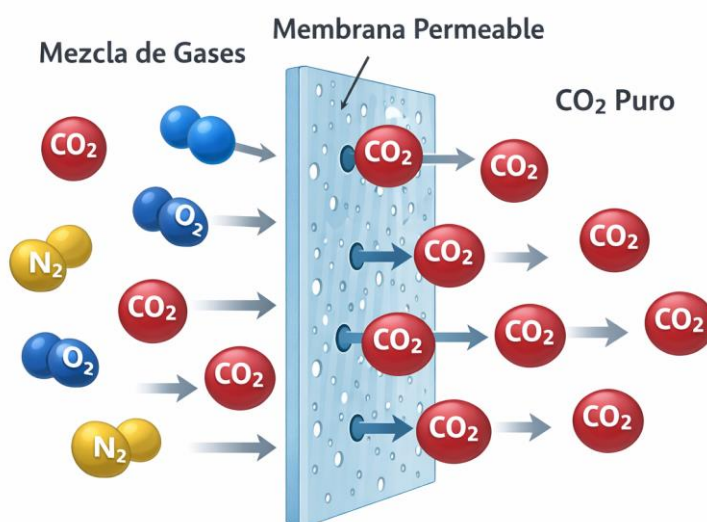


Figura 2-6: Separación de CO_2 por membrana [generada con ChatGPT].

2.2.1.3 Procesos criogénicos

Los procesos criogénicos de captura de CO_2 se basan en la separación física del gas mediante bajas temperaturas, aprovechando las diferencias en los puntos de cambio de fase de los componentes de la corriente gaseosa, tal y como muestra la Figura 2-7. Al enfriar el gas, el CO_2 puede condensarse en forma líquida o solidificarse, lo que permite separarlo del resto de gases sin necesidad de reactivos químicos [28].

Esta tecnología puede alcanzar altos niveles de pureza y recuperación de CO_2 , y evita el uso de disolventes potencialmente corrosivos o tóxicos [29]. Sin embargo, su aplicación ha sido tradicionalmente limitada debido al elevado consumo energético asociado a la refrigeración, especialmente cuando se trata de corrientes con baja concentración de CO_2 [29]. A pesar de ello, los avances recientes en integración energética y en el aprovechamiento de fuentes de frío residual han renovado el interés por estos procesos, especialmente en aplicaciones como la producción de hidrógeno azul, la captura directa de aire y el tratamiento de corrientes ricas en CO_2 [28].



Figura 2-7: Esquema de proceso criogénico para separar CO₂ [generada con ChatGPT].

2.2.1.4 Adsorción en sólidos porosos

La adsorción es un proceso de captura de dióxido de carbono que consiste en la adherencia de moléculas de gas sobre la superficie de un sustrato sólido, conocido como adsorbente. Es un fenómeno de superficie, lo que significa que la concentración del gas capturado se localiza únicamente en la capa exterior y en los poros del material sólido [22, 30]. A diferencia de la absorción líquida, donde el gas se disuelve en todo el volumen de un disolvente, la adsorción se basa en la adherencia del CO₂ sobre el sólido para formar una capa delgada o película sobre este (Figura 2-8).



Figura 2-8: Representación conceptual de los mecanismos de captura de CO₂ mediante absorción y adsorción [generada con ChatGPT].

La adsorción ha ganado gran interés en la captura de carbono debido a su bajo costo inicial, su sencillez operativa y el hecho de que consume mucha menos energía térmica para regenerarse en comparación con los métodos químicos tradicionales [30]. El proceso se clasifica en dos tipos principales dependiendo de la naturaleza de la interacción entre el gas y el sólido:

- **Fisisorción:** en el caso de la fisisorción, el CO₂ se une a la superficie mediante fuerzas débiles de van der Waals e interacciones electrostáticas. Es un proceso reversible que requiere poca energía para liberar el gas (entre 25 y 40 kJ/mol), lo que lo hace altamente eficiente desde el punto de vista energético [30].

- **Quimisorción:** involucra la formación de enlaces químicos fuertes entre el gas y el adsorbente. En muchos casos, se consigue modificando la superficie de un material sólido adsorbente añadiendo grupos químicos que contienen nitrógeno, denominados aminas. Esta modificación permite aumentar la selectividad del material y mejorar su capacidad de captura, especialmente en condiciones de baja presión o concentración de CO₂. No obstante, la presencia de estos enlaces químicos hace que el proceso de regeneración del adsorbente requiera un mayor aporte energético [30, 31].

Asimismo, se han desarrollado diversos materiales adsorbentes sólidos con el objetivo de maximizar el área superficial y la porosidad efectiva. Entre los materiales más estudiados y utilizados se encuentran los carbones activados, las zeolitas, las estructuras metal-orgánicas (MOFs) y otros materiales alternativos de carácter sostenible (Figura 2-9) [31, 32]. Los carbones activados son los adsorbentes más empleados a escala industrial debido a su bajo coste, amplia disponibilidad y elevada estabilidad térmica y química. Presentan una estructura altamente porosa, con una buena capacidad de adsorción. No obstante, su selectividad hacia determinados gases puede ser limitada [32]. Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos con una red de poros de tamaño uniforme que les permite actuar como tamices moleculares [33]. Gracias a esta estructura ordenada, muestran una alta afinidad por moléculas como el CO₂ y una buena selectividad. Sin embargo, su rendimiento puede verse reducido en presencia de humedad, ya que las moléculas de agua compiten por los sitios de adsorción y bloquean parcialmente los poros [33]. Las estructuras metal-orgánicas, conocidas como “MOF (Metal Organic Framework)”, constituyen una familia de materiales altamente porosos formados por la combinación de nodos metálicos y ligandos orgánicos [33]. Una de sus principales ventajas es la posibilidad de diseñar su estructura, ajustando el tamaño del poro para favorecer la captura selectiva de determinadas moléculas gaseosas [33]. Por último, materiales como el biochar y los polímeros porosos se están investigando como alternativas más sostenibles [34]. Estos adsorbentes suelen obtenerse a partir de biomasa o residuos industriales, lo que contribuye a la economía circular y a la reducción del impacto ambiental [30].



Figura 2-9: Comparación estructural de distintos materiales adsorbentes [generada con ChatGPT].

La regeneración de estos adsorbentes sólidos es una etapa crítica en los procesos de captura de CO₂, ya que permite liberar el gas previamente adsorbido, recuperar el material adsorbente y obtener una corriente de CO₂ de alta pureza. Esta regeneración se lleva a cabo mediante los denominados ciclos de

oscilación, que modifican las condiciones de operación para favorecer la desorción del gas capturado [35]. A continuación, se describen de forma detallada los principales ciclos de regeneración empleados en estos sistemas:

- Ciclo de oscilación de presión (PSA, *Pressure Swing Adsorption*): se basa en la captura del gas a presiones relativamente altas y su posterior liberación mediante la reducción de la presión del sistema. Este método es ampliamente utilizado debido a su rapidez y a que no requiere un aporte térmico significativo, por lo que resulta adecuado para sistemas modulares de funcionamiento continuo [35].
- Ciclo de oscilación térmica (TSA, *Temperature Swing Adsorption*): emplea un aumento controlado de la temperatura para debilitar la interacción entre el CO₂ y el material adsorbente, facilitando su desorción. El calor necesario puede proceder de fuentes externas, como la energía solar térmica o calor residual de procesos industriales, lo que puede mejorar la eficiencia global del sistema [35].
- Ciclo de oscilación eléctrica (ESA, *Electric Swing Adsorption*): es una técnica más reciente que utiliza corriente eléctrica para calentar directamente el material adsorbente mediante el efecto Joule. Este enfoque permite una regeneración más rápida y un mayor control del proceso, además de favorecer diseños más compactos, aunque su aplicación a gran escala aún se encuentra en desarrollo [35].

La adsorción destaca por ser menos tóxica, generar menos residuos y ser capaz de operar a temperaturas más altas que los solventes líquidos. Sin embargo, su principal limitación es la sensibilidad a la humedad. El vapor de agua presente en los gases industriales compite por los sitios de captura, lo que puede reducir la capacidad del material y degradarlo con el tiempo. Por ello, el desarrollo actual se enfoca en crear superficies más selectivas y resistentes para asegurar la estabilidad a largo plazo en condiciones industriales reales [35].

En conjunto, la descarbonización industrial exige combinar eficiencia, electrificación, energías renovables, combustibles alternativos y, cuando sea necesario, captura de CO₂. Dentro de la captura, la adsorción física destaca por su potencial de regeneración más eficiente y por su dependencia directa del desarrollo de materiales porosos avanzados. Esto justifica el interés en la síntesis y optimización de zeolitas, cuyos poros y composición pueden ajustarse para maximizar la capacidad de almacenamiento, la selectividad y la estabilidad frente a condiciones de operación reales, tanto para CO₂ como para H₂.

2.3 Nuevos sistemas energéticos

España, en línea con los compromisos asumidos por los Estados Miembros de la Unión Europea, se ha comprometido a un proceso de descarbonización total de su economía con el objetivo de alcanzar un sistema neutro en emisiones de gases de efecto invernadero en el año 2050 [36, 37]. Este propósito implica una transformación profunda y estructural en la manera en que se genera, transporta y consume la energía en todo el país, afectando tanto al sistema energético como a los distintos sectores productivos y patrones de consumo [38].

Este proceso de transición se articula en torno a varios pilares fundamentales. En primer lugar, se sitúa la sustitución progresiva de los combustibles fósiles, que constituye la columna vertebral de la transición energética. Esto implica el abandono gradual del carbón, el petróleo y el gas natural, reemplazándolos por fuentes de energía renovable como la solar, la eólica y la hidráulica [36].

En segundo lugar, se prioriza la descarbonización del sector eléctrico, considerado la “punta de lanza” del proceso, ya que la mayor parte de las tecnologías renovables generan electricidad de manera directa y cada vez más competitiva. El despliegue masivo de estas fuentes resulta clave para transformar el sistema energético [36].

Un tercer pilar es la electrificación masiva de la demanda energética, con la previsión de que en 2050 aproximadamente el 50% de la energía final consumida sea eléctrica. Esto implica sustituir

tecnologías basadas en la combustión por alternativas eléctricas, como vehículos eléctricos, bombas de calor en edificios y la electrificación de procesos industriales siempre que sea técnicamente viable [36].

Para aquellos sectores en los que la electrificación directa no resulta posible, como el transporte pesado, la aviación o ciertos procesos industriales de alta temperatura, el hidrógeno verde se configura como un vector energético estratégico para completar la descarbonización. Su utilización permitirá reducir las emisiones en los sectores donde otras alternativas presentan limitaciones significativas.

España ha desarrollado instrumentos regulatorios y de planificación clave, entre los que destaca la Hoja de Ruta del Hidrógeno (octubre 2020), que reconoce al hidrógeno renovable como una solución fundamental para alcanzar un sistema neutro en emisiones [39]. Asimismo, se han impulsado programas de inversión como el PERTE ERHA (Energías Renovables, Hidrógeno Renovable y Almacenamiento), destinados a fortalecer la capacidad tecnológica e industrial necesaria para consolidar esta transición energética [37].

En este marco nacional y europeo se inscribe la configuración de los nuevos sistemas energéticos, que se estructuran principalmente en torno a la electricidad y el hidrógeno, con el apoyo complementario de la biomasa.

2.3.1 La electricidad

La electricidad se define como un vector energético que permite transformar recursos primarios y transportarlos de manera eficiente para su uso final en iluminación, calor o movimiento. En el nuevo modelo energético, la electricidad se sitúa como el elemento central del sistema, y se estima que para el año 2050 representará alrededor del 50% del consumo energético total a nivel mundial [38]. En coherencia con el escenario *Net Zero Emissions by 2050* de la Agencia Internacional de la Energía [40], la Figura 2-10 muestra la transformación progresiva del mix energético mundial hasta 2050, caracterizada por la disminución estructural del carbón, el petróleo y el gas, acompañada de un incremento sostenido de las energías renovables y la electrificación.

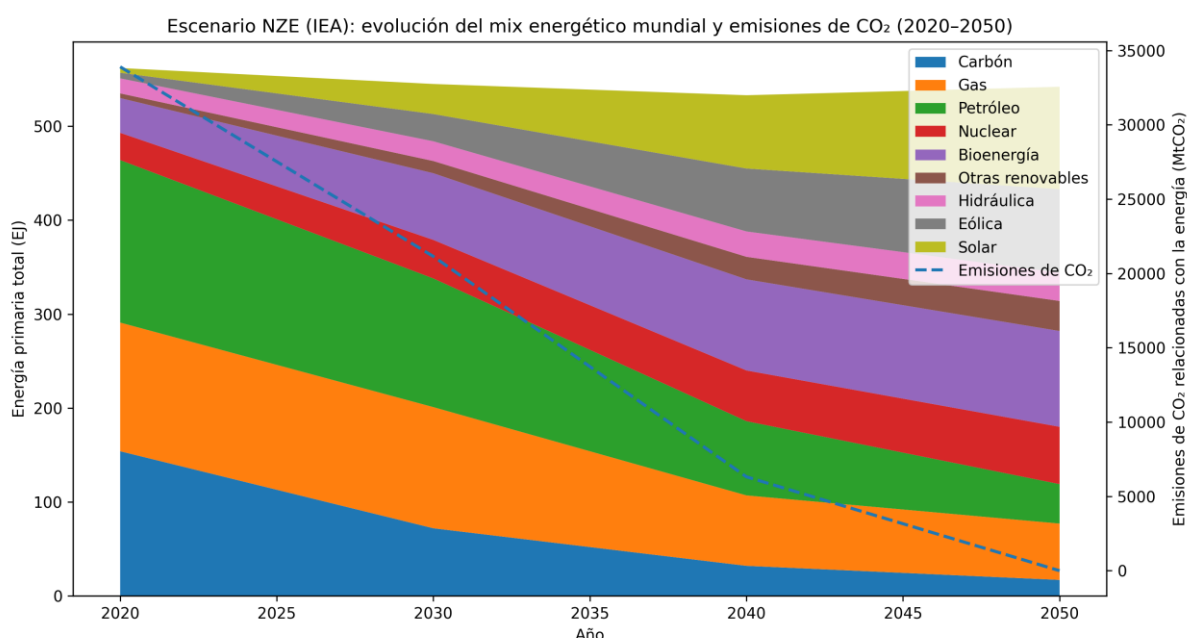


Figura 2-10: Evolución del mix energético mundial y de las emisiones de CO₂ asociadas al sector energético en el periodo 2020–2050, según el escenario Net Zero Emissions by 2050 (NZE) de la Agencia Internacional de la Energía (IEA) [generada con ChatGPT].

La estrategia principal para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero consiste en la electrificación masiva de la demanda energética, lo que implica sustituir motores de combustión interna por vehículos eléctricos y calderas de gas por bombas de calor de alta eficiencia [37, 38]. Una de las

principales ventajas de este sistema es su rendimiento energético superior; un vehículo eléctrico presenta una eficiencia que normalmente supera el 80%, lo que resulta aproximadamente cuatro veces mayor que la de los motores térmicos convencionales [41].

Sin embargo, para que este vector contribuya efectivamente a los objetivos climáticos, es imprescindible que la electricidad provenga de fuentes bajas en carbono, tales como la energía solar, eólica, hidráulica o nuclear. A pesar de sus ventajas, la electricidad presenta limitaciones importantes: requiere un equilibrio constante en tiempo real entre la energía generada y la consumida para garantizar el correcto funcionamiento del sistema eléctrico. Además, las baterías actuales, aunque eficaces para ciclos diarios de almacenamiento, presentan una densidad energética limitada y no resultan técnica ni económicamente viables para el almacenamiento masivo o estacional a largo plazo [37, 41].

2.3.2 Los biocombustibles

La biomasa, entendida como materia orgánica de origen biológico reciente, constituye un recurso renovable y complementario dentro del sistema energético. Mediante procesos químicos, bioquímicos y termoquímicos, es posible obtener diversos productos energéticos como el biogás, el biometano, el biodiésel y combustibles sintéticos de alta calidad [42, 43].

Su utilización es estratégica en sectores de difícil electrificación, como la aviación de larga distancia y determinados procesos industriales que requieren combustibles líquidos de alta densidad energética [37]. Asimismo, la biomasa presenta un elevado potencial como materia prima para la producción de hidrógeno renovable mediante procesos de gasificación, fermentación o reformado [41].

No obstante, este recurso enfrenta limitaciones significativas. La disponibilidad de biomasa es finita y su explotación a gran escala puede generar conflictos con el uso del suelo y la producción de alimento (el denominado dilema *food-versus-fuel*) [44]. Además, los costes de producción mediante gasificación siguen siendo elevados en comparación con los métodos convencionales basados en combustibles fósiles, y su expansión debe gestionarse cuidadosamente para evitar impactos negativos sobre la biodiversidad y los ciclos biogeoquímicos del nitrógeno [41].

2.3.3 El hidrógeno

El hidrógeno se presenta como un vector energético clave para avanzar hacia una descarbonización profunda en aquellos sectores donde la electrificación directa no es posible. A diferencia de los combustibles fósiles, el hidrógeno no se encuentra disponible de forma libre en la naturaleza como fuente de energía primaria, sino que debe producirse a partir de otras fuentes energéticas [36, 37].

Su importancia es especialmente notable en determinados sectores, como el transporte pesado por carretera, marítimo y aéreo, así como en procesos industriales de alta temperatura (por ejemplo, la producción de acero) que requieren grandes cantidades de calor o agentes químicos reductores. Además, el hidrógeno puede contribuir a resolver el problema del almacenamiento a largo plazo de la energía, ya que permite aprovechar los excedentes de generación renovable (principalmente eólica y fotovoltaica) para utilizarlos en periodos en los que la producción eléctrica es menor.

El impacto medioambiental del hidrógeno depende de su método de producción, que suele clasificarse por colores (Figura 2-11) [45]:

- 1) Hidrógeno verde: obtenido mediante electrólisis del agua utilizando electricidad procedente exclusivamente de fuentes renovables, sin generar emisiones de CO₂.
- 2) Hidrógeno azul: producido a partir de gas natural, pero incorporando tecnologías de captura y almacenamiento de carbono (CCS) para reducir sus emisiones.
- 3) Hidrógeno gris: generado a partir de combustibles fósiles sin sistemas de control de emisiones, por lo que no es compatible con los objetivos de descarbonización a largo plazo.
- 4) Hidrógeno negro: producido a partir de carbón bituminoso, generalmente mediante procesos de gasificación. Se trata de una de las rutas con mayor impacto ambiental, ya que implica emisiones muy elevadas de CO₂ y una fuerte dependencia de combustibles fósiles.

- 5) Hidrógeno marrón: obtenido de manera similar al hidrógeno negro, pero empleando lignito como materia prima. Debido a la menor calidad de este combustible y a su mayor intensidad en emisiones, constituye también una de las alternativas menos sostenibles desde el punto de vista ambiental.
- 6) Hidrógeno turquesa: producido mediante pirólisis del metano, proceso en el que el gas natural se descompone térmicamente para generar hidrógeno y carbono sólido. Esta ruta puede presentar una menor huella de carbono que otras basadas en combustibles fósiles, especialmente si la energía utilizada en el proceso es de origen renovable y el carbono sólido generado puede gestionarse o aprovecharse adecuadamente.
- 7) Hidrógeno rosa: obtenido por electrólisis del agua empleando electricidad procedente de energía nuclear. Aunque no se basa en fuentes renovables, se considera una alternativa de bajas emisiones debido a la reducida huella de CO₂ asociada a la generación eléctrica nuclear.
- 8) Hidrógeno amarillo: producido también por electrólisis, pero utilizando electricidad procedente de energía solar. Por tanto, su impacto ambiental es reducido y se caracteriza por generar bajas emisiones.
- 9) Hidrógeno blanco: corresponde al hidrógeno presente de forma natural en yacimientos geológicos, por lo que no requiere un proceso químico de producción como tal, sino su extracción y aprovechamiento. Aunque actualmente su desarrollo es todavía limitado y se encuentra en una fase incipiente de exploración, despierta un interés creciente por su posible potencial como recurso energético de bajas emisiones.

En conjunto, esta clasificación pone de manifiesto que el hidrógeno no puede considerarse de manera general una tecnología limpia, sino que su contribución real a la descarbonización depende directamente de la fuente de energía empleada y del proceso utilizado para su obtención. Por este motivo, las estrategias actuales se centran especialmente en el impulso del hidrógeno verde y, en menor medida, de otras rutas de baja emisión, al ser las opciones más alineadas con los objetivos de transición energética y neutralidad climática [45].

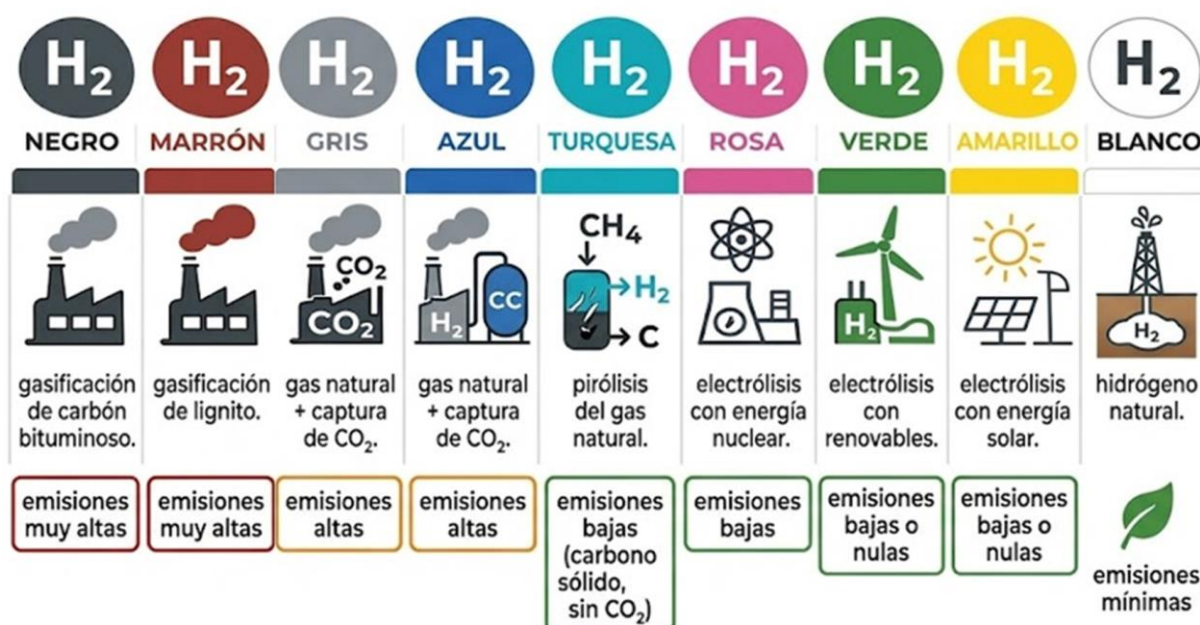


Figura 2-11: Clasificación de los principales tipos de hidrógeno según su método de producción y su impacto en emisiones de CO₂ [generada con Gemini].

A pesar de su gran potencial, el hidrógeno presenta retos tecnológicos importantes, principalmente relacionados con su almacenamiento seguro y eficiente, debido a su baja densidad energética por unidad de volumen y su facilidad para difundirse. Los métodos actuales de almacenamiento por compresión a

alta presión o licuefacción criogénica presentan limitaciones técnicas y económicas. Por este motivo, una parte importante de la investigación actual se centra en el desarrollo de materiales adsorbentes porosos capaces de almacenar hidrógeno mediante procesos de fisisorción en condiciones de presión y temperatura más moderadas. Entre estos materiales, las zeolitas destacan por su elevada área superficial, su estructura microporosa bien definida y su estabilidad térmica y química, lo que las convierte en candidatos prometedores para aplicaciones de almacenamiento de gases [41].

En este contexto, el desarrollo de materiales zeolíticos optimizados para la adsorción de hidrógeno y dióxido de carbono resulta esencial para avanzar hacia sistemas energéticos más sostenibles, lo que justifica el enfoque de este trabajo en la síntesis y modificación de zeolitas con potencial aplicación en el almacenamiento de estos gases [41].

2.3.3.1 Tecnologías de almacenamiento de hidrógeno

El desarrollo de sistemas de almacenamiento de hidrógeno eficientes y seguros constituye uno de los mayores desafíos técnicos para su despliegue a gran escala y para el desarrollo de una economía basada en este vector energético [41, 46]. El principal obstáculo radica en que el hidrógeno es la molécula más ligera de la naturaleza, lo que resulta en una densidad energética volumétrica extremadamente reducida en condiciones ambientales: 1 kg de gas ocupa más de 11 m³ a temperatura ambiente y presión atmosférica [47]. Por esta razón, para que su uso sea económicamente viable, es necesario recurrir a soluciones de almacenamiento que permitan incrementar su densidad energética, garantizando al mismo tiempo condiciones de seguridad, eficiencia y viabilidad económica [41, 47].

En respuesta a este desafío, se han desarrollado diversas rutas tecnológicas de almacenamiento de hidrógeno, cada una con diferentes niveles de madurez tecnológica, costes y campos de aplicación. En términos generales, las estrategias pueden agruparse en tres grandes categorías: almacenamiento físico, almacenamiento por adsorción y almacenamiento químico (Figura 2-12).

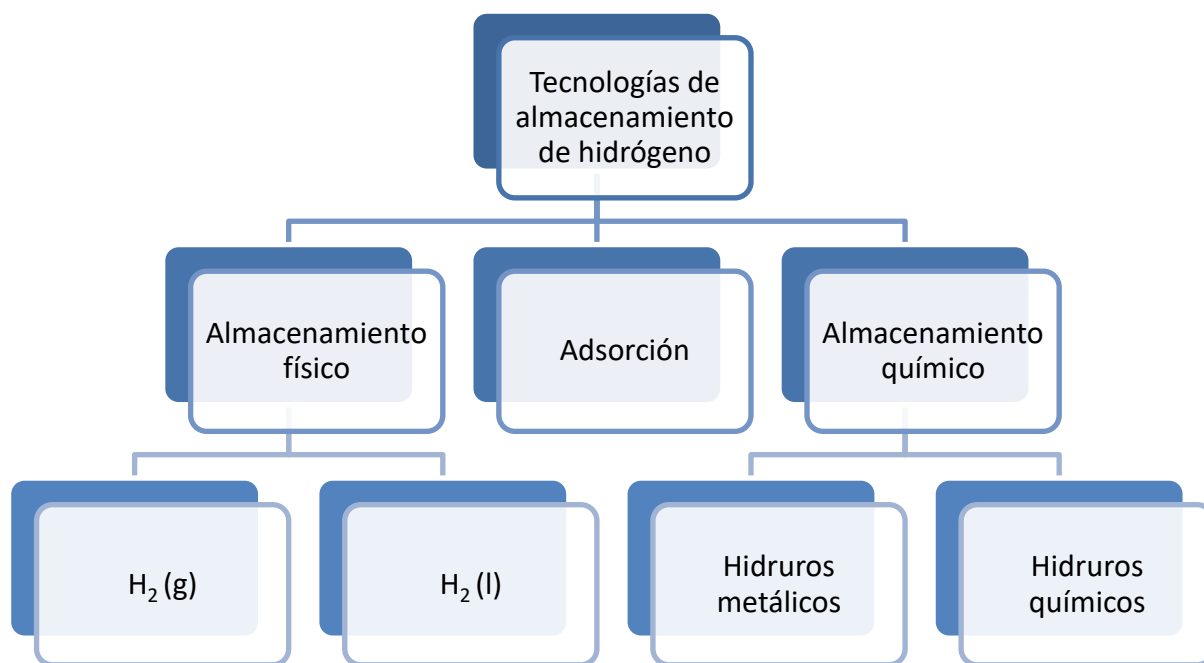


Figura 2-12: Tecnologías de almacenamiento de hidrógeno [47].

2.3.3.1.1 Almacenamiento físico

El almacenamiento físico consiste en almacenar el hidrógeno sin alterar su naturaleza molecular, modificando únicamente sus condiciones de presión y/o temperatura. Puede presentarse de las siguientes formas (Figura 2-13):

- *Hidrógeno comprimido*: en este método, el hidrógeno se almacena en estado gaseoso a altas presiones, normalmente entre 350 y 700 bar en tanques específicos, fabricados con materiales compuestos reforzados con fibra [46]. Esta tecnología, ampliamente empleada en la actualidad, es madura y sencilla; sin embargo, presenta limitaciones en cuanto a seguridad, peso y volumen de los recipientes. Por ejemplo, un tanque de acero para 4,2 kg de hidrógeno puede llegar a pesar 600 kg [41].
- *Hidrógeno líquido*: en este caso, el hidrógeno se enfría hasta aproximadamente $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ para licuarlo y almacenarlo en tanques criogénicos con aislamiento térmico [46]. Este método permite alcanzar una mayor densidad volumétrica que el hidrógeno comprimido. No obstante, el proceso de licuefacción conlleva un altísimo consumo energético y se producen pérdidas por evaporación del hidrógeno (fenómeno conocido como boil-off), lo que reduce su eficiencia global [41].



Figura 2-13: Métodos de almacenamiento físico de hidrógeno: hidrógeno comprimido e hidrógeno líquido [generada con ChatGPT].

2.3.3.1.2 Almacenamiento químico

Este método se basa en la formación de enlaces químicos para retener el hidrógeno dentro de compuestos como hidruros metálicos, hidruros complejos o portadores orgánicos de hidrógeno líquido (LOHC) [47]:

- *Hidruros metálicos*: en este caso, el hidrógeno se almacena mediante reacciones químicas reversibles con metales o aleaciones. El hidrógeno se disocia en la superficie del metal, difunde hacia su interior y forma un hidruro sólido. Estos materiales pueden alcanzar buenas densidades volumétricas y ofrecen mayor seguridad que el almacenamiento gaseoso. Sin embargo, suelen presentar una baja densidad gravimétrica y requieren un aporte de calor para liberar el hidrógeno, lo que complica su integración en aplicaciones móviles [46].
- *Hidruros complejos*: incluyen compuestos como borohidruros y alanatos. Tienen potencial para alcanzar altas capacidades gravimétricas de almacenamiento, pero su cinética de carga y descarga es lenta y requieren temperaturas relativamente elevadas para liberar el hidrógeno [47, 48]. Actualmente se encuentran en fase de investigación, con esfuerzos centrados en mejorar su reversibilidad, estabilidad y viabilidad económica [48].

- *Portadores líquidos orgánicos*: los portadores orgánicos de hidrógeno líquido (“LOHC liquid organic hydrogen carrier”) almacenan hidrógeno mediante reacciones químicas de hidrogenación y deshidrogenación de moléculas orgánicas líquidas. Su principal ventaja es que pueden manejarse combustibles líquidos convencionales, facilitando su transporte y almacenamiento con infraestructuras existentes. No obstante, requieren calor de alta temperatura para liberar el hidrógeno, lo que introduce pérdidas energéticas adicionales y complejidad operativa [46].

2.3.3.1.3 Almacenamiento por adsorción

Como se menciona anteriormente, la adsorción es un fenómeno de superficie en el cual los átomos, iones o moléculas de una sustancia (el adsorbato, en este caso, el hidrógeno) son retenidos en la superficie de otra sustancia (el adsorbente). Dependiendo de la naturaleza de las fuerzas involucradas, este proceso se clasifica en dos tipos principales: adsorción física (o fisisorción) y adsorción química (o quimisorción) [49].

La quimisorción se produce cuando las moléculas de hidrógeno interactúan con la superficie del sólido mediante la formación de enlaces químicos fuertes (normalmente covalentes). En este proceso, la molécula de hidrógeno suele disociarse en átomos de hidrógeno individuales que se unen a los sitios activos del adsorbente [49].

Por otro lado, la adsorción física o fisisorción se define como la retención de las moléculas de hidrógeno en la superficie interna de un sólido microporoso mediante interacciones débiles, principalmente fuerzas de Van der Waals o atracciones electrostáticas de largo alcance. Se diferencia fundamentalmente de la quimisorción en que no se produce la formación de enlaces químicos fuertes ni se modifica la naturaleza de las sustancias involucradas. La fisisorción resulta sumamente atractiva para el almacenamiento de hidrógeno por tres razones principales: es un proceso altamente reversible con cinéticas de carga y descarga muy rápidas, requiere una menor energía para liberar el gas (facilitando la regeneración del sistema) y tiene el potencial de operar presiones y temperaturas menos extremas que la compresión o la licuefacción puras [41, 47].

La capacidad de un material para almacenar hidrógeno mediante adsorción física depende de una serie de parámetros interrelacionados que determinan la intensidad de las interacciones entre las moléculas de H_2 y la superficie del sólido. Entre estos factores, el área superficial específica es uno de los más determinantes, especialmente a presiones moderadas. De acuerdo con la denominada “regla de Chahine”, la cantidad de hidrógeno adsorbido es aproximadamente proporcional a la superficie accesible del material, de modo que sólidos con mayor área superficial suelen presentar mayores capacidades de almacenamiento [50].

Asimismo, el tamaño y la distribución de poros juegan un papel fundamental. La presencia de microporos es especialmente relevante debido al denominado efecto de confinamiento, según el cual la proximidad de las paredes del poro incrementa las fuerzas de atracción sobre las moléculas de hidrógeno, favoreciendo su retención en el material [51]. Las condiciones de operación, en particular la temperatura y la presión, también influyen de manera significativa en el proceso de adsorción. Dado que se trata de un proceso exotérmico, la capacidad de almacenamiento aumenta al disminuir la temperatura del sistema (condiciones criogénicas) o al incrementar la presión de hidrógeno [50].

Por otro lado, la química de la superficie del material resulta determinante en la afinidad por el hidrógeno. La incorporación de centros activos, como cationes metálicos introducidos en zeolitas mediante intercambio iónico, puede inducir polaridad en la molécula de H_2 , mejorando su interacción con la superficie y aumentando la energía de adsorción [41].

En este contexto, el estudio de las zeolitas, aluminosilicatos cristalinos con estructura microporosa bien definida, resulta especialmente relevante. Su red de canales y cavidades de dimensiones muy reducidas favorece el efecto de confinamiento, lo que les permite alcanzar capacidades de adsorción de hidrógeno relativamente elevadas incluso a temperaturas cercanas a las condiciones ambientales.

2.4 Las zeolitas

El término “zeolita” fue introducido en 1756 por el mineralogista Axel Fredrik Cronstedt y procede de las palabras griegas zeo (hervir) y lithos (piedra), haciendo referencia a la liberación de vapor de agua que se observa cuando estos materiales se calientan [52]. Las zeolitas representan una de las familias más versátiles de materiales inorgánicos nanoporosos en la ciencia de materiales actual [53].

Se definen de forma general como aluminosilicatos cristalinos que poseen una estructura microporosa altamente organizada [54, 55]. Gracias a su porosidad interna y estabilidad, estos materiales han encontrado aplicaciones fundamentales en la industria química, destacando su uso en procesos de catálisis, intercambio iónico, adsorción y separación de gases [53].

Desde el punto de vista de su composición química, las zeolitas están formadas por una estructura tridimensional constituida por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 interconectados mediante puentes de oxígeno comunes, como se puede observar en la Figura 2-14 [56, 57]. Esta disposición genera una red ordenada de canales y cavidades regulares y uniformes de tamaño molecular, en cuyo interior se alojan cationes compensadores y moléculas de agua débilmente retenidas. Un aspecto importante de su química es que la sustitución parcial de átomos de silicio (con estado de oxidación +4) por átomos de aluminio (+3) genera un exceso de carga negativa en el esqueleto de la estructura [54, 58]. Esta carga negativa se compensa de forma natural mediante la presencia de cationes extra-reticulares (tales como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+}), que se sitúan en las cavidades y canales del material [54]. Debido a que estos cationes se encuentran fuera de la estructura rígida de los tetraedros, presentan una gran movilidad, lo que confiere a las zeolitas su característica capacidad de intercambio iónico [56].

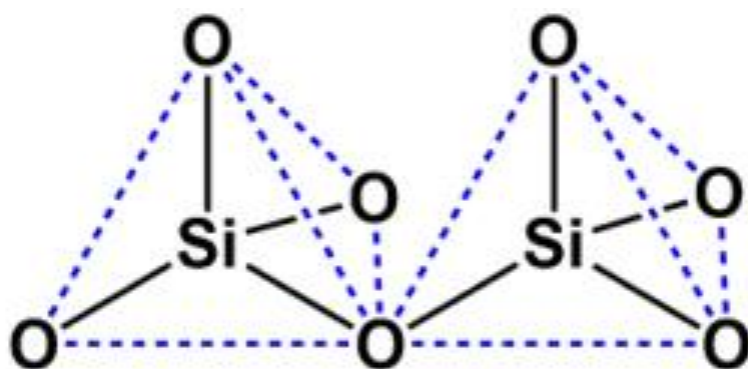


Figura 2-14: Dos tetraedros SiO_4 enlazados mediando un oxígeno compartido en el vértice [59].

La estructura cristalina de las zeolitas destaca por su configuración altamente ordenada, conformando una red de canales y cavidades con dimensiones definidas a escala molecular [54,56]. Se consideran materiales microporosos, ya que el diámetro de sus poros es inferior a 2 nm, lo que resulta ideal para la interacción con moléculas de pequeño tamaño [58], aunque también disponen de mesoporos (2-50 nm) y de macroporos (>50 nm). Esta configuración geométrica permite que el material funcione como un tamiz molecular, lo que significa que el tamaño y la geometría de los poros actúan como un filtro, permitiendo la entrada únicamente a aquellas moléculas cuyo diámetro es inferior a la apertura del poro [52].

Las propiedades más relevantes de las zeolitas derivan directamente de esta arquitectura microporosa. Presentan una alta área superficial interna, que es significativamente mayor que su superficie externa, lo que multiplica los sitios disponibles para la adsorción [55]. Además, poseen una elevada capacidad de adsorción de gases y vapores, con una selectividad molecular que puede sintonizarse ajustando factores como el tipo de catión o la relación silicio/aluminio (Si/Al) [54, 58]. A diferencia de otros materiales porosos, las zeolitas son valoradas por su elevada estabilidad térmica y química, permitiéndoles operar bajo condiciones de presión y temperatura variables sin degradar su estructura [54].

Desde el punto de vista geológico, las zeolitas se forman principalmente por la alteración hidrotermal de materiales volcánicos ricos en sílice en ambientes acuosos alcalinos, aunque también pueden encontrarse en rocas sedimentarias y depósitos marinos. En la actualidad se conocen más de 40 especies de zeolitas naturales y un número considerablemente mayor de zeolitas sintéticas diseñadas en laboratorio para aplicaciones específicas.

2.4.1 Zeolitas naturales

Las zeolitas naturales constituyen uno de los grupos minerales más abundantes y diversos presentes en la superficie terrestre. Se originan a partir de la interacción entre cenizas volcánicas depositadas y cuerpos de agua de carácter alcalino, como lagos, ríos o ambientes marinos. La cristalización de estos materiales tiene lugar bajo condiciones ambientales específicas, en las que influyen factores como la presión, la temperatura y la composición química tanto del agua como de las cenizas volcánicas. Como resultado de estos procesos, y a lo largo de periodos prolongados de tiempo, se desarrolla una estructura cristalina caracterizada por la presencia de canales microporosos bien definidos. Tras un proceso de activación adecuado, estos minerales adquieren capacidad de adsorción y absorción, así como la posibilidad de intercambiar de forma selectiva iones y cationes.

Las zeolitas naturales se encuentran distribuidas en depósitos asociados a regiones volcánicas en diversos países del mundo. Su presencia está íntimamente ligada a formaciones sedimentarias de origen volcánico que han experimentado procesos de alteración hidrotermal a lo largo de la historia de la Tierra. Entre los ejemplos más representativos y abundantes de estas especies minerales destacan la clinoptilolita, la mordenita y la chabazita, las cuales presentan distintas configuraciones de canales y cavidades en su estructura microporosa [58].

La principal ventaja de las zeolitas naturales radica en su gran abundancia en la naturaleza, lo que las convierte en el grupo mineralógico más variado de la Tierra y en un recurso relativamente fácil de obtener mediante minería convencional [52]. Debido a esta alta disponibilidad, presentan un bajo coste de obtención, factor que las hace sumamente atractivas para aplicaciones industriales de gran envergadura [53,57]. Por ello, su uso es muy común en sectores como el tratamiento de aguas residuales, la agricultura, la ganadería y diversos procesos industriales donde el volumen de material requerido es elevado [57]. Además, presentan ventajas adicionales como su baja toxicidad, el hecho de que no requieren la extracción de elementos críticos escasos y una mayor seguridad en el manejo de gases al permitir operar a presiones más bajas que los sistemas de compresión convencionales [52].

No obstante, el uso de zeolitas naturales conlleva ciertas limitaciones técnicas, principalmente una menor pureza en comparación con las variantes obtenidas en laboratorio, ya que suelen presentarse mezcladas con otras fases minerales como cuarzo, feldespato o materia orgánica. Además, presentan una elevada variabilidad estructural y composicional, incluso dentro de un mismo yacimiento, lo que puede afectar negativamente a su rendimiento y a la reproducibilidad de los procesos en aplicaciones tecnológicas avanzadas, tales como la catálisis industrial o la adsorción selectiva de gases de alta precisión [52].

En definitiva, estas limitaciones en cuanto al control de las propiedades fisicoquímicas han impulsado la investigación y el desarrollo de zeolitas sintéticas, que permiten obtener materiales con características mucho más controladas y sintonizadas para aplicaciones específicas de almacenamiento energético [52].

2.4.2 Zeolitas sintéticas

A diferencia de las zeolitas naturales, que se forman de manera espontánea en ambientes geológicos y presentan variabilidad composicional y estructural, las zeolitas sintéticas se obtienen mediante procesos controlados en laboratorio o a escala industrial [60]. Si bien las variantes naturales han sido utilizadas históricamente por su bajo coste y abundancia, sus limitaciones en cuanto a pureza, variabilidad estructural y reproducibilidad han impulsado el desarrollo de zeolitas sintéticas [61]. Mientras que las naturales suelen presentarse mezcladas con otras fases minerales, las sintéticas permiten

obtener estructuras con una alta pureza cristalina y una porosidad uniforme, lo que resulta determinante para aplicaciones tecnológicas avanzadas como el almacenamiento de gases o la adsorción [57, 60].

Las zeolitas sintéticas se producen a partir de precursores aluminosilicatados como metacaolín, sílice y aluminatos en medio fuertemente alcalino. El procedimiento de obtención más extendido es la síntesis hidrotermal, que generalmente emplea precursores aluminosilicatados mezclados con agentes alcalinos, comúnmente el hidróxido de sodio (NaOH) [54, 62]. Un ejemplo representativo en la industria es el uso del caolín como materia prima; este mineral se somete a un proceso de metacaolinización mediante calcinación para transformarlo en metacaolín, una fase principalmente amorfa y mucho más reactiva que facilita su posterior cristalización en estructuras zeolíticas específicas [54]. El control exacto de la temperatura (típicamente entre 60 °C y 150 °C), el tiempo de reacción y la presión dentro de los reactores es lo que permite obtener fases cristalinas puras como la zeolita 13X [54].

Como consecuencia de su mayor control estructural y composicional, las zeolitas sintéticas suelen mostrar un comportamiento adsorbente más reproducible y ajustable a aplicaciones específicas. En particular, la posibilidad de diseñar tamaños de poro y distribuciones de cavidades adecuadas permite optimizar su respuesta en procesos de separación y almacenamiento de gases. De hecho, se ha descrito que la zeolita 13X puede presentar mayores capacidades de almacenamiento de hidrógeno y una cinética de adsorción más rápida que algunas zeolitas naturales [52].

Dentro del grupo de las zeolitas sintéticas, existen diversas familias cuyas propiedades estructurales resultan determinantes para su aplicación en la retención de gases. A continuación, se presentan los ejemplos más relevantes para este estudio y sus principales diferencias:

- *Zeolita 4A (tipo A con Na^+)*: Se caracteriza por poseer una apertura de poro efectiva de aproximadamente 4 Å [62]. Debido a este tamaño reducido de poro, es adecuada para interactuar con moléculas muy pequeñas, aunque su capacidad de almacenamiento de H_2 suele ser relativamente limitada sin la aplicación previa de modificaciones químicas [62].
- *Zeolita 5A (tipo A con Ca^{2+})*: Se obtiene mediante el intercambio iónico de la zeolita 4A, sustituyendo los cationes de sodio por calcio [56]. Este proceso incrementa el tamaño efectivo del poro hasta los 5 Å, lo que reduce el bloqueo de las ventanas de acceso y mejora notablemente el rendimiento en procesos de separación y adsorción de gases [58].
- *Zeolita 13X (tipo X)*: Presenta una estructura de supercavidades de gran tamaño (aproximadamente 7,4 Å). Esta arquitectura le confiere un mayor volumen de poros y un área superficial accesible significativamente superior a las de tipo A, lo que la hace, en términos generales, más favorable para la adsorción de moléculas como el H_2 y el CO_2 [58].

El comportamiento de estas zeolitas en el almacenamiento de gases depende fundamentalmente de su estructura microporosa y mesoporosa, su área superficial y la naturaleza de los cationes presentes en su red cristalina [58, 63, 64]. Diversos estudios y trabajos experimentales han demostrado que su capacidad puede mejorarse mediante modificaciones como el intercambio iónico con cationes como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+} , tratamientos ácidos o impregnación con sales [58, 65]. Estas estrategias buscan aumentar la afinidad por el hidrógeno y optimizar la fisisorción dentro de los microporos, modificando la superficie específica, el volumen de poros y la densidad de carga del material [58, 62, 64].

En este contexto, el estudio comparativo de las zeolitas sintéticas 4A, 5A y 13X, así como su posterior modificación, resulta de gran interés para evaluar y mejorar su capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Esto justifica el enfoque experimental de este Trabajo de Fin de Grado, orientado a analizar cómo distintas estrategias de modificación estructural influyen en su rendimiento como materiales adsorbentes.

2.4.3 Modificación de zeolitas para mejorar su capacidad de adsorción

Las estrategias de modificación de las zeolitas permiten ajustar sus propiedades físicas y químicas para optimizar su rendimiento en aplicaciones de almacenamiento de gases (H_2 y CO_2) [62, 66]. En general, estas estrategias buscan: aumentar la accesibilidad a los poros (mejor difusión), ajustar la relación Si/Al y la densidad de carga del material, introducir sitios activos (cationes metálicos o grupos funcionales) que incrementen la afinidad por el gas objetivo, y mejorar el comportamiento en condiciones reales (por ejemplo, presencia de humedad) [66]. A continuación, se explican en profundidad los métodos de modificación más relevantes:

- a) Intercambio iónico: Es el método más extendido y consiste en sustituir los cationes extra-reticulares originales (generalmente Na^+) por otros como Li^+ , K^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+} . El tipo de catión compensador determina el diámetro efectivo del poro; por ejemplo, en zeolitas de tipo A, el K^+ genera poros de 3 Å (zeolita 3A), el Na^+ de 4 Å (4A) y el Ca^{2+} de 5 Å (5A) [64]. Además, altera el campo eléctrico interno, lo que mejora las interacciones electrostáticas con moléculas polarizables [58]. Por ello, el intercambio iónico se utiliza tanto para mejorar selectividad de separación como para aumentar la capacidad de adsorción en ciertos rangos de presión/temperatura [66].
- b) Ataque ácido (dealuminación): Otra estrategia muy extendida es modificar la red y la porosidad mediante tratamientos controlados con ácidos [67]. Consiste en tratar el material con un ácido fuerte (como HCl) para provocar una decatonización (sustitución de cationes por H^+) y una dealuminación (eliminación de átomos de aluminio de la red). Este proceso aumenta la relación Si/Al, lo que incrementa la estabilidad térmica, genera microporosidad adicional al disolver materiales amorfos que bloquean los canales e incrementa la hidrofobicidad de la zeolita, lo que mejora la interacción con moléculas no polares (H_2 (g)) [68-70]. No obstante, un exceso de acidez puede degradar la estructura cristalina [66, 67].
- c) Ataque básico (desilicación): Consiste en el tratamiento de la zeolita con soluciones alcalinas (típicamente NaOH) para inducir la lixiviación selectiva de átomos de silicio de la red cristalina. Este proceso de desilicación controlada permite la generación de mesoporosidad secundaria, creando una estructura jerárquica que reduce las limitaciones difusionales sin comprometer significativamente la cristalinidad del material [67, 71]. Además, se produce una reducción de la relación Si/Al, lo que conlleva una mayor densidad de cargas negativas en la red, incrementando la capacidad de intercambio catiónico, y una mayor hidrofiliidad, es decir una mayor atracción por moléculas polares, como el H_2O (g) [68, 69, 70].
- d) Impregnación con sales o metales: La impregnación con sales metálicas (frecuentemente a partir de nitratos como precursores) permite crear nuevos centros de adsorción preferente sin modificar necesariamente la estructura cristalina interna. Para el H_2 , esta estrategia puede ser beneficiosa si los cationes introducidos generan campos electrostáticos que aumentan la polarización inducida de la molécula de hidrógeno, fortaleciendo la fisisorción. Por otro lado, para el CO_2 , la incorporación de especies metálicas puede aumentar la selectividad y la energía de interacción, aunque también existe el riesgo de bloqueo de poros si la carga es excesiva [66].
- e) Estructuras core-shell (núcleo-corteza): Es una técnica innovadora donde se recubre un núcleo de zeolita con una corteza de otro material, como un MOF (Metal-Organic Framework), polímeros o sílice [54]. Los materiales híbridos combinan la estabilidad y estructura ordenada de las zeolitas con las propiedades altamente porosas de MOFs u otros materiales. Por ejemplo, recubrir una zeolita con una capa hidrofóbica puede mejorar su comportamiento en presencia de humedad, un problema típico en 13X para captura de CO_2 . Para el H_2 , estos sistemas buscan maximizar el volumen microporoso accesible y minimizar pérdidas por difusión o bloqueo de poros [67].
- f) Funcionalización superficial: Implica el injerto de grupos funcionales específicos, como aminas (ej. diethanolamina o DEA), sobre la superficie o dentro de los poros. Estos grupos incrementan

la afinidad química por gases ácidos como el CO₂ mediante la formación de puentes de hidrógeno o interacciones dipolo-cuadrupolo [54].

- g) Generación de porosidad jerárquica: Busca crear una red interconectada de microporos, mesoporos y macroporos. Esto mejora significativamente la cinética de difusión, permitiendo que las moléculas de gas alcancen los sitios activos internos de manera más rápida y eficiente, superando las limitaciones del régimen de difusión configuracional [58].
- h) Calcinación (Tratamiento térmico): Se utiliza para estabilizar la estructura y eliminar compuestos volátiles, materia orgánica o agua estructural [64].
- i) Activación por vacío: El calentamiento bajo vacío permite la rotación y reubicación de los cationes dentro de las cavidades tras eliminar las moléculas de agua que los hidratan. Esto deja los poros libres y optimiza la accesibilidad para la adsorción de gases [62].
- j) Método combinado (ataque ácido+intercambio iónico): Se aplica primero un tratamiento ácido para limpiar y abrir la estructura (aumentando la superficie específica) y, posteriormente, se realizan ciclos de intercambio iónico para introducir cationes que maximicen la interacción con el gas. Es el método que ha mostrado mejores resultados para optimizar la zeolita natural [66].
- k) Shaping (conformado macroscópico): Para aplicaciones industriales, las zeolitas en polvo deben transformarse en pellets, esferas o monolitos mediante extrusión o impresión 3D. Este proceso utiliza aglutinantes (binders) y busca minimizar la caída de presión en las columnas de almacenamiento sin sacrificar la capacidad de adsorción [58].

En la Tabla 2-1 se puede observar la capacidad de almacenamiento de los diferentes métodos de modificación para las zeolitas 4A, 5A y 13X:

Método de modificación	Reactivo	Zeolita	Gas	Capacidad	Condiciones		Fuentes
					T (K)	P (bar)	
Sin modificar	Base	13X (NaX)	H ₂	~1,8–2,0 % p/p	77	15	[72]
Intercambio iónico	Na→Ca	13X (CaX)	H ₂	~2,1–2,3 % p/p	77	15	[73]
Sin modificar	-	4A (NaA)	H ₂	~1,0–1,2 % p/p	77	15	[72]
Intercambio iónico	Na→Ca	5A (CaA)	H ₂	~1,4–1,6 % p/p	77	15	[73]
Impregnación con amina	DETA 40 %p/p	13X	CO ₂	1,69 mmol/g	348	1	[74]
Impregnación con amina	DEA	4A	CO ₂	≈ 13 mmol/g	298	9-8	[75]
Impregnación con amina	DETA 40 %p/p	5A	CO ₂	0,14–0,24 mmol/g	348	1	[74]

Tabla 2-1: Tabla comparativa de resultados reportados (4A, 5A y 13X)

3 DESARROLLO DEL TFG

3.1 Materiales empleados

Para la realización de este estudio se han utilizado tres zeolitas sintéticas (4A, 5A y 13X) a las cuales se les ha modificado su estructura mediante un proceso de intercambio iónico con diferentes tipos de cationes metálicos, tal y como se muestra en la Tabla 3-1: Zeolitas y cationes metálicos empleados. Tabla 3-1.

Zeolitas sintéticas	Precursores metálicos
	Zinc
4A	Níquel
5A	Cobalto
13X	Lantano
	Aluminio

Tabla 3-1: Zeolitas y cationes metálicos empleados.

3.1.1 Síntesis de zeolitas

Para la realización de este estudio se han sintetizado tres tipos distintos de zeolitas, concretamente las zeolitas 13X, 5A y 4A.

Como paso previo a la síntesis de las zeolitas, se mezcló caolín con agua ultrapura durante 1 hora en un agitador orbital a 25 °C y una velocidad de 150 rpm con el fin de eliminar las impurezas que pudiera contener. Una vez lavado, se filtró y se secó en una estufa durante 12 horas a una temperatura de 110 °C. Posteriormente, el mineral resultante se molió manualmente en un mortero para conseguir un polvo fino. A continuación, el polvo se tamizó utilizando un tamiz de 0,5 µm, con el objetivo de eliminar las partículas de mayor tamaño y obtener una fracción homogénea de partículas finas (Figura 3-1).

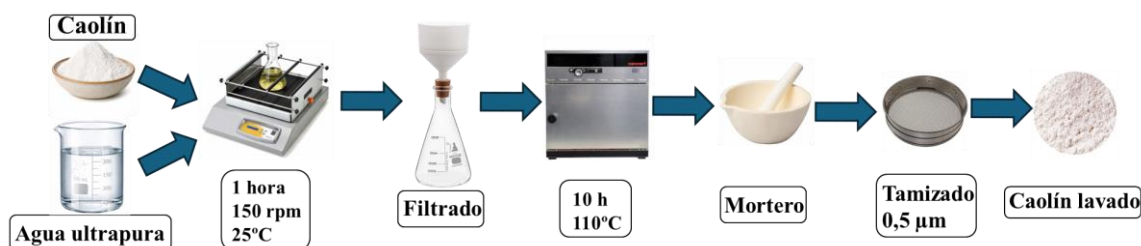


Figura 3-1: Pretratamiento del caolín previo a la síntesis de zeolitas.

Una fracción de caolín se sometió a un proceso de calcinación con el objetivo de obtener metacaolín, material más reactivo necesario para la formación de la estructura zeolítica. Para ello, el caolín se calcinó en una mufla a 925 °C durante 2 horas (Figura 3-2), siguiendo el procedimiento marcado por [56]. Tras la calcinación, el material se dejó enfriar en un desecador. El metacaolín obtenido se empleó posteriormente como precursor en la síntesis de las zeolitas 4A y 5A, mientras que el caolín sin calcinar se utilizó como materia prima para la preparación de la zeolita 13X (Figura 3-3). Este tratamiento térmico permite la deshidroxilación del caolín y la ruptura parcial de su estructura cristalina, favoreciendo su reactividad frente a los agentes alcalinos utilizados en la síntesis de las zeolitas [56].



Figura 3-2: Proceso de calcinación del caolín para la obtención de metacaolín.

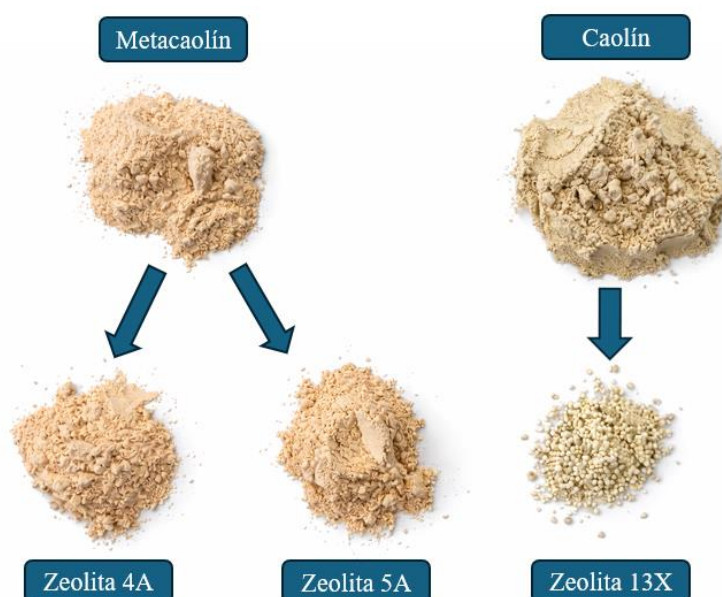


Figura 3-3: Relación entre los materiales de partida y las zeolitas sintetizadas.

3.1.1.1 Síntesis de la zeolita 4A

La zeolita 4A se sintetizó a partir de un tratamiento alcalino. En primer lugar, el metacaolín se introdujo en inmersión en una disolución de NaOH 3,86M, manteniendo una relación metacaolín/NaOH del 1,85% en masa y metacaolín/H₂O de 286 (peso/volumen). De forma representativa, para 100 gramos de metacaolín se añadieron 54,02 gramos de NaOH y 350 mL de agua.

La mezcla obtenida se introdujo en un incubador con agitación a 200 rpm, manteniéndose a una temperatura de 60 °C durante 3 horas. Finalizado este tratamiento, el sólido se separó por filtración y se lavó repetidamente con agua destilada hasta alcanzar un pH comprendido entre 9 y 10. Finalmente, el material se secó en estufa a 60 °C durante 12 horas (Figura 3-4) [56].

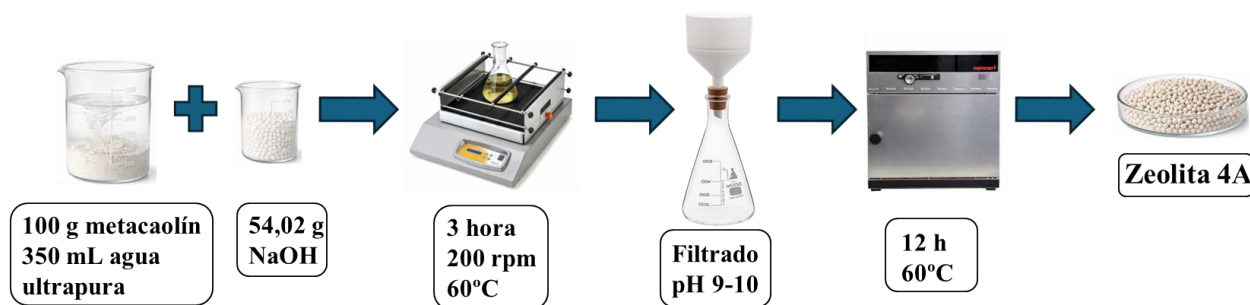


Figura 3-4: Síntesis de zeolita 4A.

3.1.1.2 Síntesis de la zeolita 5A

La zeolita 5A se obtuvo a partir de la zeolita 4A mediante un proceso de intercambio iónico, en el que los cationes de sodio fueron sustituidos por los cationes de calcio. Para ello, se mezclaron 6 gramos de zeolita 4A con 40 mL de una disolución de CaCl_2 1,35M, preparada a partir de 45 gramos de CaCl_2 en 300 mL de agua destilada.

La mezcla se mantuvo en un incubador con agitación a 200 rpm durante 24 horas a 25 °C. Tras el intercambio iónico, el sólido se separó por filtración y se lavó con agua destilada hasta eliminar completamente los iones cloruro, lo cual se comprobó mediante el ensayo con nitrato de plata. Finalmente, la zeolita obtenida se secó en estufa a 110 °C durante 24 horas (Figura 3-5) [55].

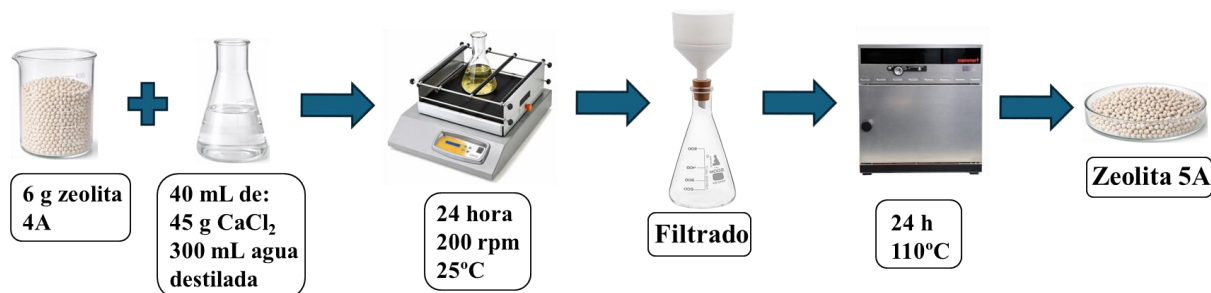


Figura 3-5: Síntesis de zeolita 5A.

3.1.1.3 Síntesis de la zeolita 13X

La zeolita 13X se sintetizó a partir del caolín mediante un procedimiento que combina activación mecánica y tratamiento hidrotermal (Figura 3-6). En primer lugar, se mezclaron 2,5 gramos de caolín con 5 gramos de NaOH en forma de lentejas, manteniendo una relación 1:2 en peso. Esta mezcla se introdujo en un molino de bolas, utilizando 15 gramos de bolas de alúmina, y se sometió a un ciclo de molienda de 400 rpm durante 5 minutos, seguido de una pausa de 5 minutos, repitiendo el ciclo un total de cuatro veces, con inversión en el sentido de giro.

El material obtenido se tamizó utilizando una malla de 2 μm y posteriormente se sometió a un tratamiento térmico a 200 °C durante 4 horas, seguido de un enfriamiento rápido. A continuación, se llevó a cabo una reacción hidrotermal, en la que 10 gramos de material tratado se mezclaron con 75 mL de agua, manteniéndose primero a 60 °C durante 2 horas y posteriormente a 90 °C durante otras 2 horas. Tras un nuevo enfriamiento rápido, el sólido se filtró y lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH cercano a 8. Finalmente, el producto se secó a 100 °C durante 10 horas [54].

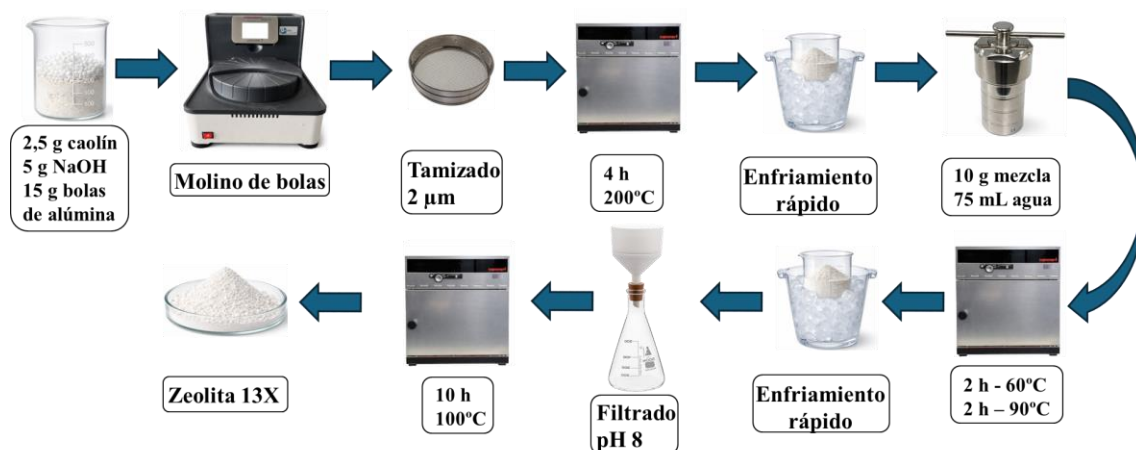


Figura 3-6: Síntesis de zeolita 13X.

3.1.2 Modificación de zeolitas

La modificación de las zeolitas se llevó a cabo mediante impregnación con sales metálicas de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), lantano ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), empleando como precursores sus correspondientes nitratos. El objetivo de esta modificación es introducir cationes metálicos en la estructura o en la superficie del material, con el fin de alterar sus propiedades fisicoquímicas y potencialmente mejorar su capacidad de adsorción de gases.

La selección de estos cationes metálicos se ha realizado en función de su diferente radio iónico y electronegatividad (Tabla 3-2), ambos aspectos que influyen en los procesos de adsorción. Además, las propiedades de adsorción de las zeolitas están determinadas por diversos factores, entre los que destacan su estructura, el número de cationes presentes y la relación Si/Al [76-78]. En este contexto, el intercambio iónico constituye una técnica ampliamente utilizada para sustituir los cationes originales de la zeolita por otros cationes metálicos, permitiendo modificar el entorno electrónico del sólido y el comportamiento de adsorción a través del dimensionamiento de los canales zeolíticos [76].

En particular, la relación Si/Al, tal y como se ha comentado anteriormente, condiciona la densidad de carga de la estructura y, con ello, la capacidad de intercambio catiónico y la afinidad del material por distintas moléculas [68]. Una menor relación Si/Al da lugar a una mayor densidad de sitios con carga negativa, lo que incrementa la capacidad de intercambio catiónico y favorece la interacción con moléculas polares (como H_2O) debido al carácter más hidrofílico de la zeolita [68-70]. Por el contrario, una relación Si/Al más elevada reduce el número de cationes intercambiables, pero aumenta la hidrofobicidad del material, lo que puede influir en la selectividad de adsorción según la polaridad de los gases y favorecer la interacción con moléculas no polares, como el H_2 [68-70].

Desde el punto de vista de la interacción con el hidrógeno, la elección de estos cationes también se justifica por su distinta electronegatividad, ya que este parámetro puede influir en la intensidad de la adsorción [79]. En general, un catión más electronegativo tiende a atraer con mayor intensidad la densidad electrónica del entorno, favoreciendo una mayor polarización del hidrógeno y, por tanto, una interacción más fuerte entre el metal y la molécula adsorbida. Esto puede traducirse en una adsorción de H_2 más intensa y en una posible mejora de la afinidad del material por este gas [79]. Sin embargo, si la interacción es excesivamente fuerte, la desorción posterior del hidrógeno puede verse dificultada, lo que no siempre resulta favorable desde el punto de vista funcional. Por el contrario, los cationes menos electronegativos generan interacciones más débiles, de modo que el hidrógeno se adsorbe con menor intensidad y puede desorberse más fácilmente, aunque existe el riesgo de que la retención no sea suficiente [79].

Además de la electronegatividad, el tipo de catión presente en la estructura zeolítica afecta de manera significativa a la adsorción de hidrógeno, ya que los distintos cationes presentan variaciones en tamaño

iónico y densidad de carga, modificando el potencial electrostático en el interior de los poros [79]. En general, cationes con mayor densidad de carga pueden generar campos electrostáticos más intensos y, en consecuencia, aumentar la interacción con el H_2 .

Considerando la tendencia aproximada de electronegatividad $Ni > Co > Zn \approx Al > La$, cabe esperar que los cationes Ni^{2+} y Co^{2+} promuevan una interacción relativamente más fuerte con el H_2 , mientras que Zn^{2+} y Al^{3+} presenten un comportamiento intermedio, y La^{3+} una interacción más débil. Por ello, la selección de Ni, Co, Zn, La y Al permite estudiar de forma comparativa cómo la naturaleza electrónica del catión incorporado modifica la afinidad de las zeolitas por el H_2 y, en consecuencia, su capacidad de almacenamiento.

Catión	Estado de oxidación común	Radio iónico (pm)	Electronegatividad (Pauling)
Ni^{2+}	+2	≈ 69	1,91
Co^{2+}	+2	≈ 74	1,88
Zn^{2+}	+2	≈ 74	1,65
La^{3+}	+3	≈ 103	1,10
Al^{3+}	+3	≈ 54	1,61

Tabla 3-2: Propiedades de los cationes metálicos seleccionados para la modificación de las zeolitas.

Para la modificación de las tres zeolitas (Figura 3-7), se pesaron 8 g de material y se dispersaron en 60 mL de metanol. De forma independiente, se preparó una segunda disolución disolviendo 6 g de nitrato metálico correspondiente en 60 mL de metanol. Una vez preparadas ambas disoluciones por separado, se mezclaron entre sí y la suspensión final se introdujo en incubadora, donde se mantuvo durante 24 horas a 25 °C y 200 rpm para favorecer el contacto y la incorporación del precursor metálico en la zeolita.

Transcurrido el tiempo de impregnación, la mezcla se filtró y el sólido recuperado se lavó con metanol con el fin de eliminar el exceso de sal no incorporada. El lavado se realizó en tres etapas consecutivas, empleando 50 mL de metanol en cada una de ellas. El empleo de metanol en esta etapa se justifica por ser el mismo disolvente utilizado durante la impregnación, lo que facilita el arrastre de restos de nitrato metálico presentes en la fase líquida y minimiza la presencia de especies residuales en la superficie del material.

Finalmente, el sólido se secó en estufa a 60 °C durante 12 horas hasta la completa eliminación del disolvente, pudiendo apreciarse la modificación de las zeolitas a nivel visual tal y como se muestra en la Figura 3-8. Se observa que algunas impregnaciones mantuvieron los colores de los nitratos usados como precursores, como el cobalto (morado) y el níquel (verde).

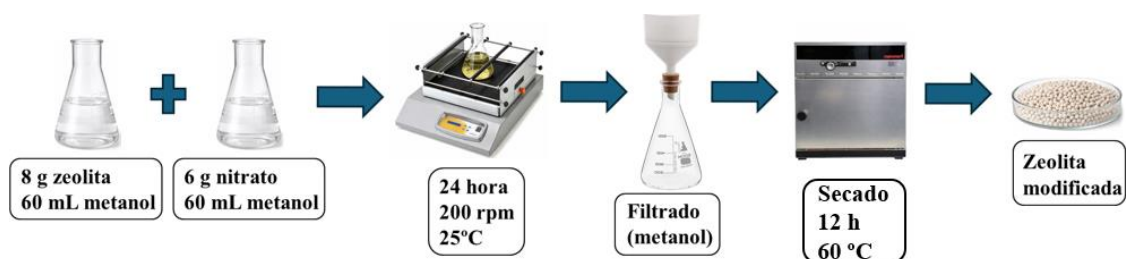


Figura 3-7: Procedimiento de modificación de zeolitas por impregnación con nitratos metálicos.

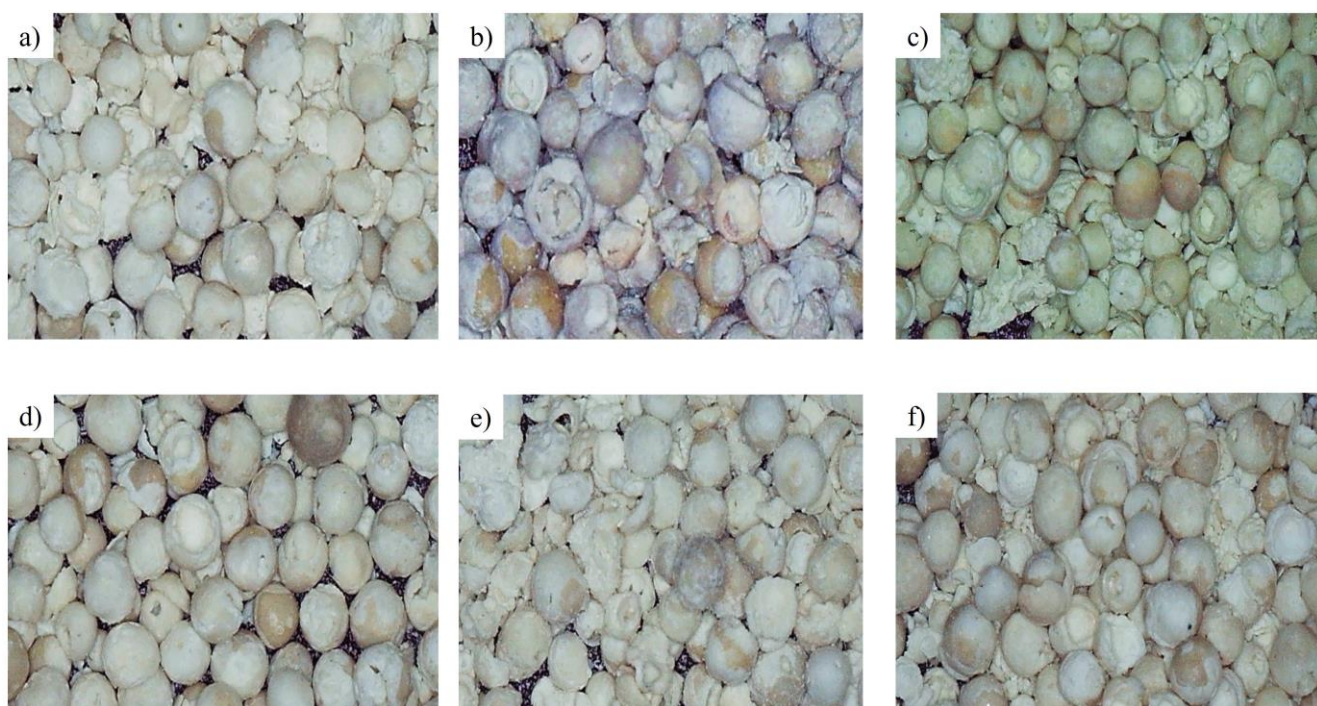


Figura 3-8: Muestras de zeolita 13X modificadas mediante impregnación con diferentes sales metálicas tras el proceso de síntesis y secado: a) Referencia b) Co c) Ni d) La e) Zn f) Al.

Como el pH es un parámetro que tiene cierta influencia en la fijación de cationes y en la modificación estructural de las zeolitas se procedió a la medida del pH de las disoluciones, en este caso en solución acuosa ya que en metanol no es posible medirlo, empleando para ello el pH-metro HANNA INSTRUMENTS. Las disoluciones se prepararon añadiendo 1 g de nitrato metálico en 10 mL de agua ultrapura. Los valores registrados se presentan en la Tabla 3-3.

Catión	pH
Co^{2+}	2,54
Ni^{2+}	4,37
La^{3+}	3,95
Zn^{2+}	4,31
Al^{3+}	2,51

Tabla 3-3: Valores de pH medidos en las disoluciones acuosas de los cationes metálicos utilizados para la impregnación de las zeolitas.

3.2 Caracterización

3.2.1 Análisis BET

La determinación de la superficie específica y porosidad de los materiales adsorbentes se llevó a cabo mediante la técnica BET, ampliamente utilizada para el estudio de sólidos porosos como las zeolitas. Este método permite obtener parámetros fundamentales como la superficie específica, el volumen de poro y la distribución del tamaño de poro, propiedades directamente relacionadas con el comportamiento adsorbente de los materiales.

El método BET fue desarrollado en el año 1968 por “Brunauer, Emmett y Teller”. Esta técnica se basa en la adsorción física de un gas sobre la superficie de un sólido y en la medición de la cantidad de gas adsorbido en función de la presión relativa [52]. En este tipo de análisis se emplea el nitrógeno como

gas adsorbato debido a su disponibilidad, estabilidad y adecuada interacción con la mayoría de los materiales sólidos. Las medidas se realizan a la temperatura de 77 K lo que favorece el proceso de adsorción ya que el nitrógeno es estable a estas temperaturas. Durante el ensayo, el incremento progresivo de la presión permite que las moléculas de gas se depositen sobre la superficie del sólido hasta alcanzar la saturación. A partir de ese momento, el sistema se somete a un incremento de temperatura con el fin de liberar el gas adsorbido previamente por el material y poder determinar su cantidad. Posteriormente, mediante la ecuación BET se calcula la superficie específica del sólido, mientras que el análisis de las isothermas de adsorción (que describen la cantidad de gas adsorbido en función de la presión) permite identificar las características de la porosidad y los tipos de poros que intervienen en el proceso de adsorción [80]. Las isothermas de adsorción y los ciclos de histéresis empleados en el análisis de materiales por adsorción de gases, según la clasificación de la IUPAC, se muestran en la Figura 3-9.

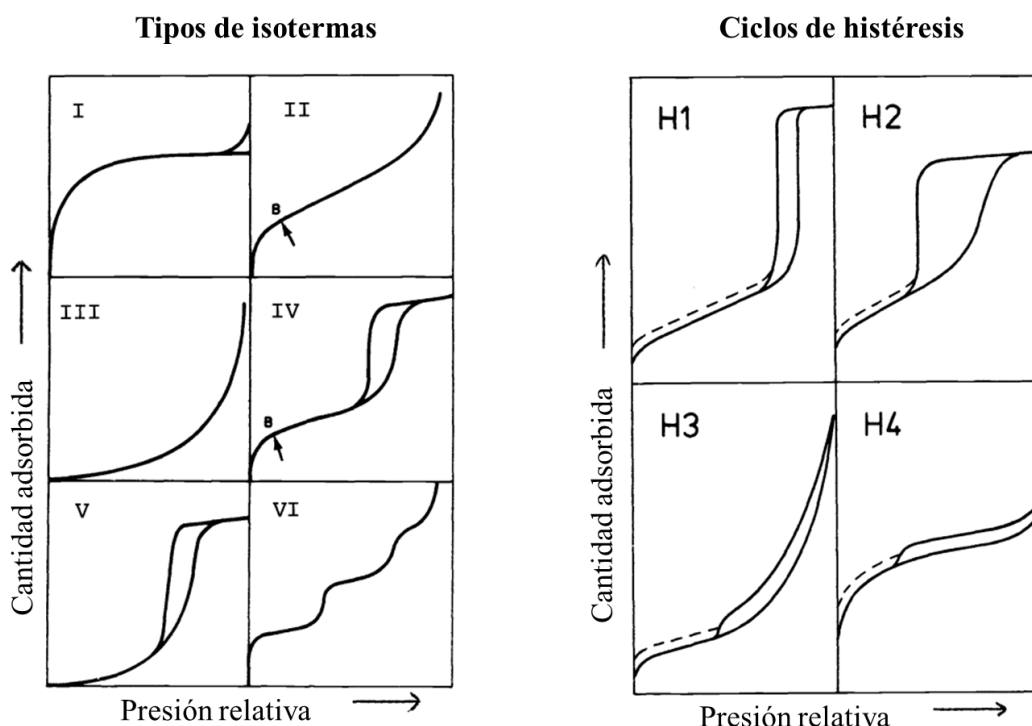


Figura 3-9: Tipos de isothermas de adsorción y ciclos de histéresis [81].

Las isothermas obtenidas proporcionan información relevante sobre la estructura porosa del material, ya que describen la variación de gas adsorbido en función de la presión relativa. En función de la forma de la curva es posible identificar el tipo de porosidad predominante, diferenciando entre materiales microporosos, mesoporosos y macroporosos [80].

Asimismo, la presencia de bucles de histéresis en las curvas de adsorción-desorción suele asociarse a fenómenos de condensación capilar en los poros del material, lo que aporta información adicional sobre la morfología de la estructura porosa [80].

El análisis BET de las muestras se realizó en el Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de A Coruña utilizando un equipo ASAP 2020 de Micromeritics (Figura 3-10). Antes de la medición, las muestras fueron sometidas a un proceso de activación con el objetivo de eliminar la humedad y los gases previamente adsorbidos en la superficie del material. Esta etapa se llevó a cabo durante 3 horas en el puerto de medida del equipo volumétrico, alcanzando una presión residual del orden de 2 $\mu\text{m Hg}$. Tras la activación, las muestras se mantuvieron a vacío. Las medidas de adsorción y desorción de nitrógeno se realizaron a 77 K, empleando un tiempo de equilibrio de 5 s en cada punto y una dosis de 10 cm^3/g en el rango de bajas presiones.

La superficie específica se determinó aplicando el método BET dentro del intervalo de presiones apropiado, de acuerdo con el criterio de Rouquerol para materiales de carácter microporoso. Adicionalmente, se utilizó el método de Langmuir, obteniéndose la superficie mediante el ajuste lineal correspondiente con un elevado coeficiente de correlación. El volumen total de poro se calculó a una presión relativa cercana a la unidad ($P/P_0 = 0,99$). La distribución del tamaño de poro se estimó mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) a partir de la rama de adsorción, considerando un modelo de nitrógeno con geometría tipo slit. Asimismo, la distribución del volumen de poro en función del tamaño se obtuvo a partir de la rama de desorción empleando el método BJH con la corrección de Faas. Finalmente, el volumen de microporos se determinó mediante el método t-plot.



Figura 3-10: Equipo ASAP 2020 Micromeritics utilizado para el análisis BET [82].

3.2.2 Análisis SEM: microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM “*Scanning electron microscope*”) se empleó para analizar la morfología, la porosidad y la composición química de las zeolitas sintéticas obtenidas en el laboratorio (4A, 5A, y 13X). Esta técnica permite observar con gran detalle la superficie de los materiales, así como la forma y el tamaño de las partículas que lo componen [83]. El estudio de estas características resulta especialmente relevante, ya que la morfología y la estructura superficial influyen directamente en el comportamiento de los materiales durante los procesos de adsorción de gases.

El análisis SEM permite obtener información tanto estructural como composicional. Para ello, la muestra se introduce en la cámara del microscopio, donde se genera un vacío que permite la correcta propagación del haz de electrones. Posteriormente, un haz electrónico es dirigido hacia la superficie de la muestra mediante un sistema de lentes electromagnéticas. La interacción entre los electrones incidentes y el material genera diferentes señales como electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos. Estas señales son recogidas por detectores específicos para formar imágenes de alta resolución y obtener información sobre la topografía, morfología y composición química del material.

Las muestras fueron analizadas utilizando un microscopio electrónico de barrido medioambiental FEI Quanta 200 (Figura 3-11), empleando distintos voltajes de aceleración en función de las características de cada material. Este equipo permite obtener imágenes de alta resolución y analizar la

superficie de los materiales con gran precisión. Además, el sistema está equipado con detectores que permiten la obtención de imágenes mediante electrones secundarios y electrones retrodispersados, así como la identificación de los elementos químicos presentes en la muestra.



Figura 3-11: Microscopio electrónico de barrido medioambiental FEI Quanta 200 utilizado para el análisis SEM.

Además del análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido, se llevó a cabo el estudio de la composición química de las muestras utilizando espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS “*Energy Dispersive Spectrometer*”), técnica que se encuentra acoplada al propio microscopio electrónico.

El fundamento del EDS se basa en la interacción del haz de electrones incidente con los átomos presentes en la muestra. Cuando los electrones impactan sobre el material, pueden expulsar electrones de las capas internas de los átomos, generando vacantes electrónicas que son posteriormente ocupadas por electrones de niveles energéticos superiores. Este proceso produce la emisión de rayos X característicos cuya energía es específica de cada elemento químico, lo que permite identificar cualitativa y cuantitativamente la composición elemental de la muestra analizada [83]. Mediante esta técnica se obtuvieron espectros composicionales de las zeolitas sintéticas, permitiendo confirmar la presencia de los elementos mayoritariamente esperados, principalmente silicio, aluminio, sodio y calcio, así como evaluar posibles variaciones composicionales entre las diferentes muestras. El análisis se realizó en distintos puntos de cada material con el objetivo de obtener resultados representativos de la composición global.

Cabe destacar que el contraste observado en las imágenes SEM depende del número atómico de los elementos presentes en el material. En general, las regiones que contienen elementos con mayor número atómico aparecen más brillantes que aquellas formadas por elementos más ligeros. Esta diferencia de intensidad permite distinguir distintas fases o componentes dentro de las muestras, facilitando la interpretación de su composición y distribución [83].

La combinación de SEM y EDS constituye una herramienta muy útil para la caracterización de materiales porosos, ya que permite relacionar directamente la morfología observada con la composición química del material, proporcionando información relevante para interpretar su comportamiento en procesos de adsorción.

3.3 Evaluación de la eficacia: almacenamiento H_2 / captura CO_2

El análisis de los datos de almacenamiento de hidrógeno y captura de dióxido de carbono se realizó mediante un análisis termogravimétrico (TGA). Esta técnica de caracterización permite medir de forma continua la variación de masa de una muestra en función del tiempo o de la temperatura bajo una atmósfera gaseosa controlada. El principio de funcionamiento se basa en una balanza de alta precisión integrada en un horno programable, lo que permite someter el material a ciclos térmicos definidos mientras se registran los cambios de masa asociados a procesos de desorción, adsorción, descomposición o reacción química. En estudios de almacenamiento de gases, esta técnica resulta especialmente útil, ya que permite cuantificar directamente la cantidad de gas adsorbido a partir del incremento de masa durante la exposición a una atmósfera reactiva, así como evaluar la reversibilidad del proceso mediante la posterior desorción inducida por calentamiento. En este estudio, el análisis termogravimétrico se ha utilizado para determinar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno y dióxido de carbono en zeolitas sintéticas 4A, 5A y 13X, tanto en su forma original como tras procesos de impregnación con cobalto, zinc, níquel, aluminio y lantano.

Los ensayos se realizaron utilizando el equipo Labsys Evo 1180 (Figura 3-12), que integra una balanza termogravimétrica de alta sensibilidad junto con un horno capaz de operar hasta 1180 °C. El control experimental se llevó a cabo mediante el software “*Data Acquisition*”, que permite programar el ciclo temperatura–tiempo, seleccionar los gases y definir los parámetros operativos del ensayo.

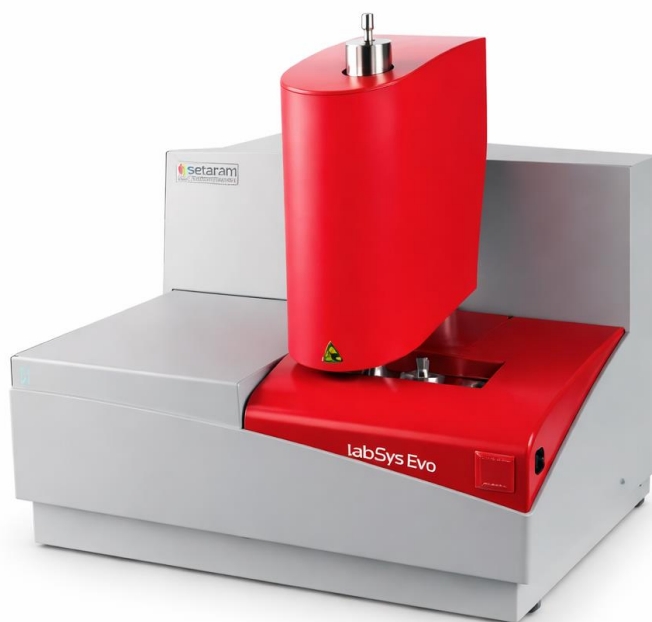


Figura 3-12: Equipo TGA [84].

Durante los experimentos se emplearon argón como gas inerte para la activación y purga del sistema, e hidrógeno o dióxido de carbono como gas adsorbato, según el ensayo a realizar, inyectando ambos a una presión de operación de 2 bar. La utilización de una atmósfera inerte para la activación térmica seguida de exposición al gas de estudio es una práctica común en la evaluación gravimétrica del almacenamiento de hidrógeno en materiales microporosos.

Cada material fue analizado tanto en su forma original como tras impregnación metálica, con el fin de evaluar la influencia de la modificación estructural en la capacidad de adsorción. Previamente a la

realización de los ensayos, se lleva a cabo un blanco utilizando el mismo crisol empleado para las muestras, con el fin de registrar su variación de masa y poder corregir posteriormente los resultados obtenidos en los ensayos con zeolita. De este modo, se garantiza que los cambios de masa registrados correspondan exclusivamente al comportamiento del material adsorbente.

Una vez realizado el blanco, se programan dos ciclos consecutivos de temperatura-tiempo (ver Figura 3-13), siendo el primero un ciclo de acondicionamiento destinado a estabilizar la muestra bajo las nuevas condiciones experimentales. El segundo ciclo es el considerado válido para el análisis cuantitativo de la capacidad de almacenamiento.

Etap	Proceso	Temperatura (°C)	Velocidad (°C/min)	Tiempo (s)
	Calentamiento	20→200	10	1080
2	Isoterma	200	0	300
3	Enfriamiento	200→25	10	1050
4	Isoterma	25	0	1800
5	Calentamiento	25→200	10	1050
6	Isoterma	200	0	300
7	Enfriamiento	200→25	10	1050
8	Isoterma	25	0	11400

Tabla 3-4: Programa térmico aplicado durante los ensayos termogravimétricos.

La duración total del ciclo experimental es de aproximadamente cinco horas (Tabla 3-4). Comienza con una etapa de activación térmica en la que se inyecta argón a 2 bar. La muestra se calienta desde 20 °C hasta 200 °C aplicando una rampa de 10 °C/min y se mantiene posteriormente en una isoterma a 200 °C durante 300 segundos, tal y como se recoge en la Tabla 3-4. Esta etapa tiene como objetivo eliminar moléculas de agua y otras especies previamente adsorbidas en los microporos, garantizando la liberación completa de los sitios activos antes de la etapa de adsorción. A continuación, se inicia la fase de enfriamiento desde 200 °C hasta 25 °C manteniendo la misma velocidad de 10 °C/min. Es durante esta etapa de enfriamiento cuando se sustituye el argón por hidrógeno o dióxido de carbono, inyectándolo a una presión de 2 bar. De este modo, la adsorción del gas se produce progresivamente a medida que la temperatura disminuye, favoreciendo la interacción del hidrógeno o dióxido de carbono con la superficie microporosa del material. Una vez alcanzados los 25 °C, la muestra se mantiene en condiciones isotérmicas durante 30 min, permitiendo completar el proceso de adsorción y registrar el correspondiente incremento de masa en la señal termogravimétrica. Finalizado el primer ciclo, se restablece el flujo de argón y se aplica nuevamente un calentamiento hasta 200 °C con una rampa de 10 °C/min, seguido de una etapa isotérmica a dicha temperatura. Durante esta fase se produce la desorción del adsorbato previamente almacenado, observándose una disminución de la masa registrada por la balanza. Posteriormente, se repite el proceso de enfriamiento bajo inyección de hidrógeno o dióxido de carbono a 2 bar hasta 25 °C, seguido de una nueva etapa isotérmica que se mantiene hasta las 5 h, reproduciendo así el ciclo de adsorción en las mismas condiciones experimentales.

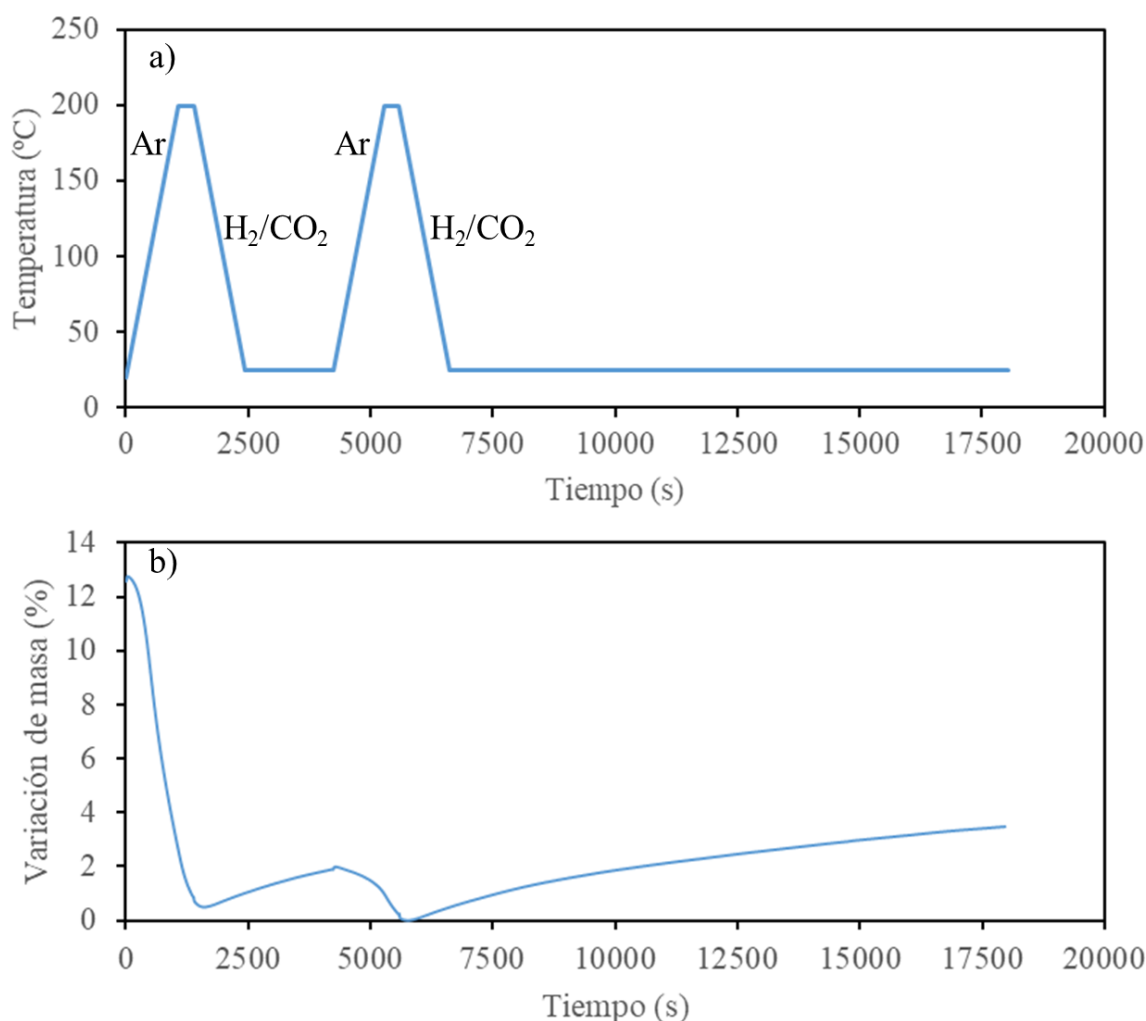


Figura 3-13: a) Rampa TGA utilizada durante el ensayo b) muestra de un ensayo de adsorción de una de las zeolitas empleadas en el estudio.

A partir de los datos de variación de masa se calculó la cantidad adsorbida (Q) siguiendo la ecuación (4.1).

$$Q = \frac{m_t - m_{min}}{M} \quad (4.1)$$

donde $m_t - m_{min}$ representa la ganancia de peso en mg en cada instante de tiempo y M los gramos de adsorbente utilizados en el proceso

A partir de los datos obtenidos de este análisis termogravimétrico se procede a calcular la eficiencia del proceso siguiendo la ecuación (4.2).

$$Eficiencia(\%) = \frac{Q_{fi} - Q_{ref}}{Q_{ref}} \times 100 \quad (4.2)$$

donde Q_{fi} representa la cantidad máxima adsorbida por cada zeolita modificada con su respectivo catión metálico y Q_{ref} la cantidad máxima adsorbida por la zeolita sin modificar.

3.4 Modelos cinéticos de adsorción

El estudio cinético de la adsorción permite evaluar la velocidad a la que tiene lugar el proceso y aportar información sobre los mecanismos que lo controlan. La aplicación de modelos cinéticos resulta especialmente útil para interpretar el comportamiento del sistema adsorbente y describir la evolución de la cantidad adsorbida con el tiempo [85].

Entre los modelos más empleados se encuentran el de pseudo-primer orden (PFO) y el de pseudo-segundo orden (PSO). El modelo de pseudo-primer orden asume que la velocidad de adsorción depende de la cantidad de sitios libres disponibles en la superficie del adsorbente, por lo que suele asociarse a procesos en los que predominan interacciones físicas. En cambio, el modelo de pseudo-segundo orden considera que la velocidad está más vinculada a la ocupación de los sitios activos y a interacciones de mayor intensidad entre adsorbato y adsorbente, por lo que se emplea con frecuencia para describir procesos con una contribución importante de quimisorción [85]. Las ecuaciones no lineales de ambos modelos se expresan de la siguiente manera [86]:

$$PFO: Q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4.3)$$

$$PSO: Q = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (4.4)$$

Para el tratamiento de los resultados experimentales, estos modelos pueden expresarse en su forma linealizada, lo que facilita la obtención de sus parámetros característicos a partir del ajuste de los datos tal y como se muestra en las ecuaciones (4.5) – (4.6):

$$PFO: \ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (4.5)$$

$$PSO: \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.6)$$

donde q_e y q_t son la cantidad de adsorbato adsorbida en el equilibrio y en el tiempo t , respectivamente (mg/g); k_1 es la constante de velocidad de adsorción de primer orden (s^{-1}) y k_2 es la constante de velocidad de adsorción de segundo orden ($g/mg \cdot s$).

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el siguiente apartado se presentan los resultados obtenidos tras la síntesis de las zeolitas. En primer lugar, se expondrá la caracterización de las muestras a partir de los ensayos BET y SEM. A continuación, se evaluará la mejora en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno y dióxido de carbono determinada mediante los análisis termogravimétricos (TGA).

La interpretación conjunta de estos resultados permitirá comparar el rendimiento de las distintas zeolitas y determinar la influencia de la composición y del tratamiento con sales metálicas en sus propiedades, identificando tendencias y posibles relaciones entre la textura, la morfología y la capacidad de adsorción.

4.1 Caracterización

4.1.1 Comparativa entre zeolitas

A continuación, se comparan los resultados del análisis BET obtenidos para las zeolitas de referencia 4A, 5A y 13X, destacando en una tabla (Tabla 4-1) los parámetros principales que se obtienen mediante este procedimiento, como son la superficie específica, el volumen y el diámetro de poros y la cantidad máxima adsorbida por estos. Estos parámetros se justificarán mediante las gráficas de adsorción y desorción y la distribución de volumen de poro.

	4A	5A	13X
Superficie BET (m²/g)	4,97	5,30	84,32
Volumen de poro total (cm³/g)	0,033	0,035	0,206
Tamaño de poro medio (nm)	26,40	26,14	9,80
Cantidad total adsorbida (cm³/g STP)	21,20	22,37	133,40

Tabla 4-1: Resultados BET para las zeolitas 4A, 5A y 13X de referencia.

En lo que respecta a parámetros físicos relacionados con la forma y tamaño de poros, la zeolita 13X es la que presenta una mayor superficie específica BET de 84,32 m²/g, un mayor volumen de poro total de 0,206 cm³/g y una cantidad total adsorbida de 133,4 cm³/g STP. Estos valores son muy superiores a los obtenidos para 5A y 4A, que muestran superficies específicas de 5,30 y 4,97 m²/g, volúmenes de poro de 0,035 y 0,033 cm³/g, y cantidades adsorbidas de N₂ de 22,37 y 21,2 cm³/g STP, respectivamente.

Las curvas de adsorción/desorción obtenidas del análisis BET (Figura 4-1), muestran claramente que la zeolita 13X es la que presenta una mayor capacidad de adsorción de N₂, en todo el intervalo de

presión relativa. Además, se aprecia una mayor separación entre las ramas de adsorción y desorción, indicativo de una presencia más marcada de mesoporos en su red porosa (Figura 4-2).

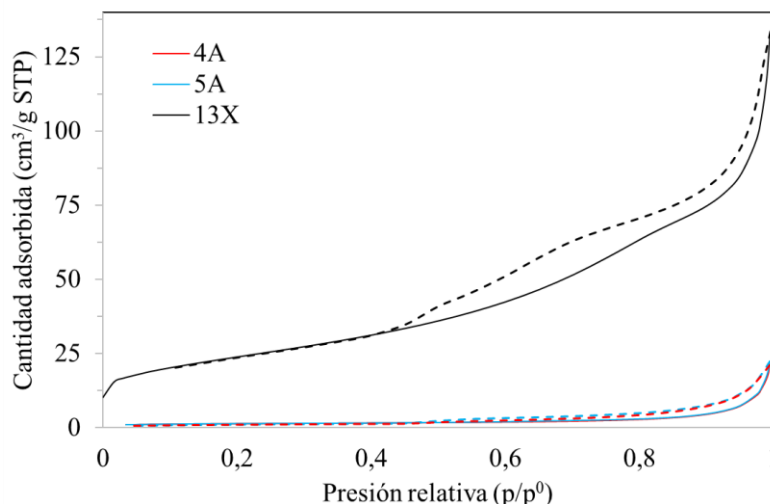


Figura 4-1: Curvas de adsorción-desorción del análisis BET para las zeolitas 4A, 5A y 13X.

El comportamiento de la zeolita 13X se corresponde con un material tipo IV, ya que combina una captación apreciable a bajas presiones relativas, característico de la presencia de microporosidad, con un incremento progresivo de la adsorción a presiones intermedias y altas. La histeresis que se observa es de tipo H4, característica de materiales microporosos con contribución de poros estrechos, y frecuente en cristales agregados de zeolitas y en algunas zeolitas mesoporosas [80]. Además, en este caso, las curvas de adsorción y desorción son horizontales en un rango de presiones altas, confirmando que es H4.

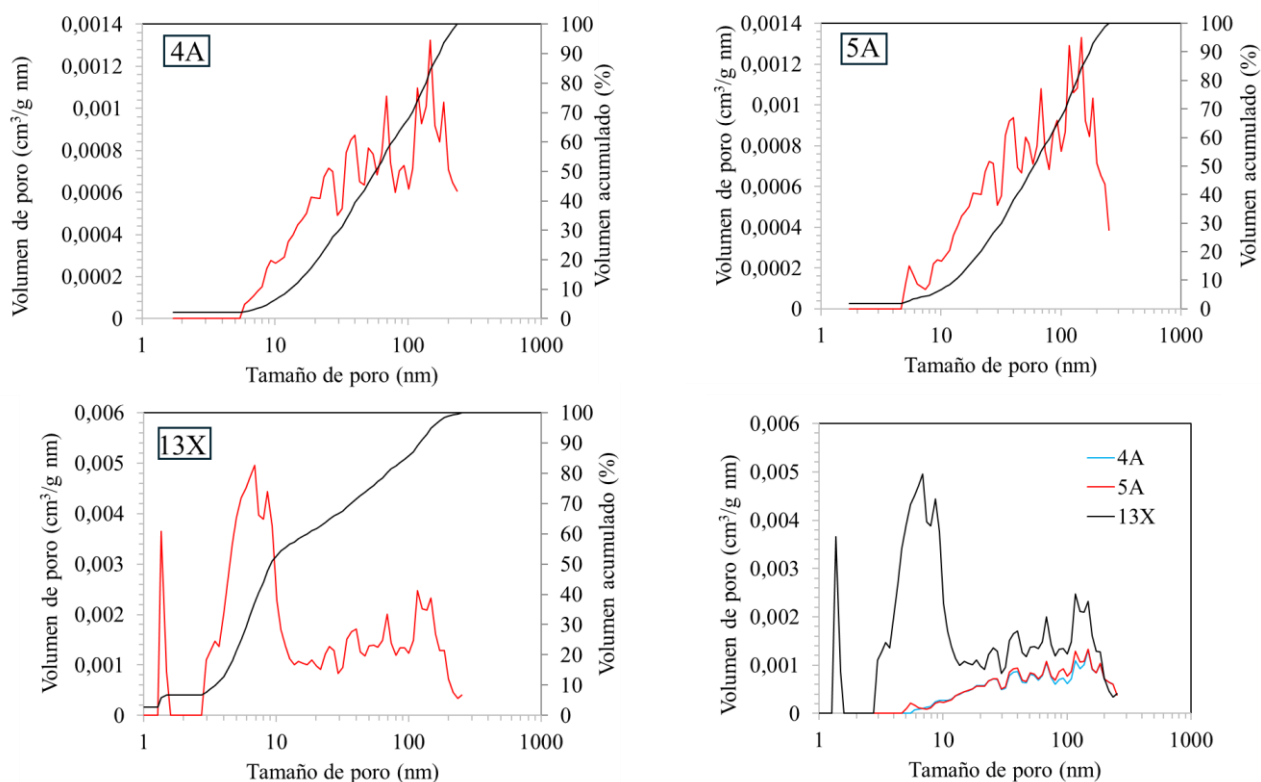


Figura 4-2: Volumen de poro incremental (en rojo) y volumen de poro acumulativo (en negro) para las zeolitas 4A, 5A y 13X. Se muestra además una comparativa de la distribución de poros de las zeolitas en la figura inferior derecha.

En el caso de las zeolitas 4A y 5A, las isotermas se corresponden con un material tipo V, característico de materiales donde las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles, y una histéresis de tipo H3, característica de materiales mesoporosos. Este tipo de histéresis es típico de materiales que tienen poros de tipo rendija, así como materiales de agregados de partículas planas y materiales laminares como las arcillas [80]. Esta interpretación es coherente con los valores de tamaño medio de poro obtenidos, de 26,4 nm para 4A, 26,14 nm para 5A y 9,8 nm para 13X y la distribución porosimétrica recogida en la Figura 4-2. La zeolita 4A presenta poros con tamaño de acceso superior a los 5nm, mostrando un rango de mesoporosidad correspondiente al 50% de la porosidad total detectada. El resto de la porosidad se corresponde con macroporos, no existiendo poros con tamaño de acceso micrométrico.

La zeolita 5A tiene una estructura similar a la zeolita 4A no presentando microprosidad, con un rango de mesoporos entre 4-50 nm, correspondiente al 40% de la porosidad total detectada y un 60% de macroporos.

En el caso de la zeolita 13X, la distribución de volumen de poro acumulado mostrada en la Figura 4-2 confirma que presenta la estructura porosa más desarrollada y accesible, con aproximadamente un 6,6% del volumen de poro accesible en el intervalo microporoso (1,2-1,7 nm), un 68% en el intervalo mesoporoso (2-50 nm) y un 25 % en el intervalo macroporoso (en el rango de la porosidad detectable).

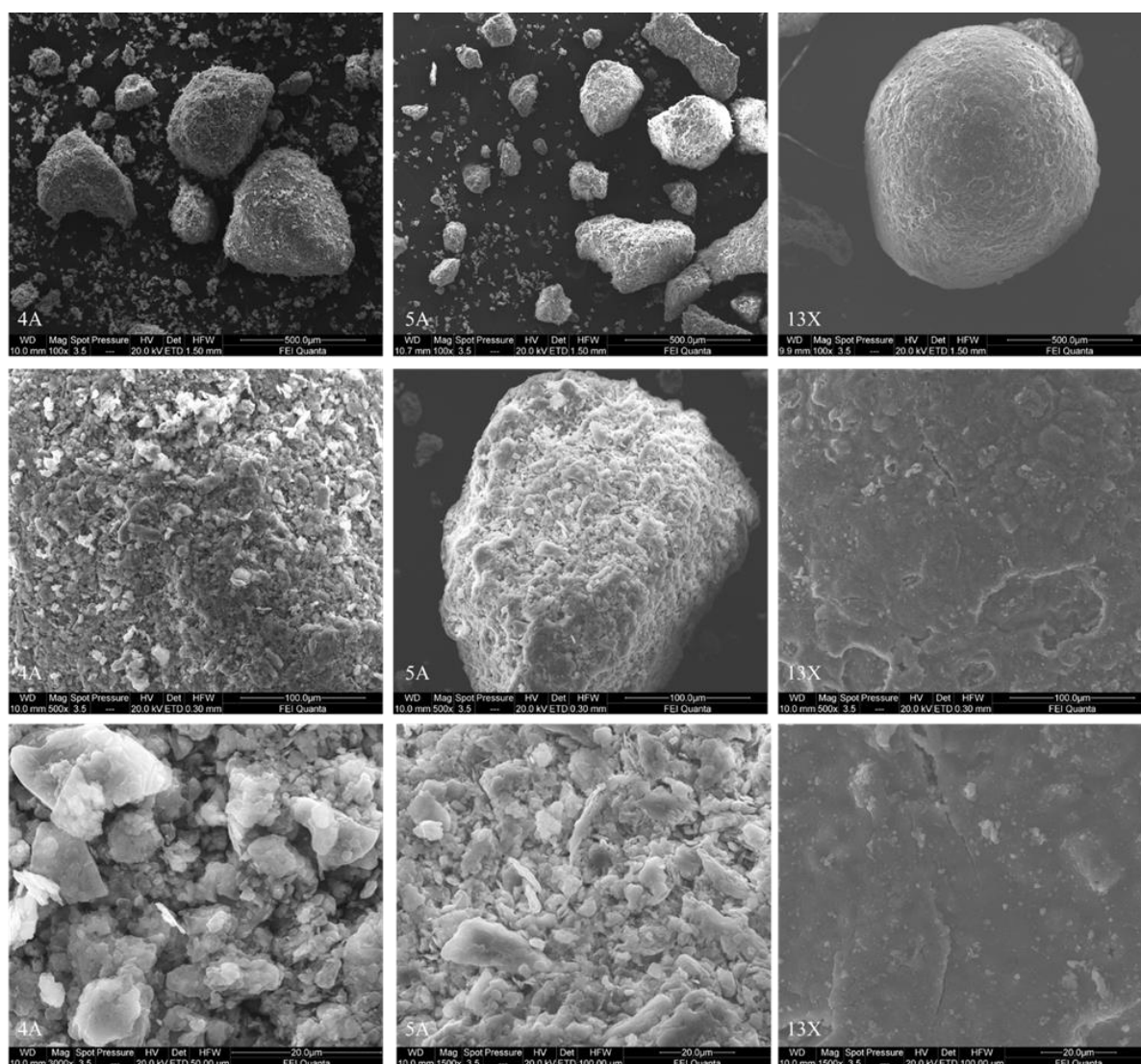


Figura 4-3: Imágenes SEM, a distintas magnificaciones, de las zeolitas sintetizadas en este estudio: zeolita 4A (columna de la izquierda), zeolita 5A (columna central) y zeolita 13X (columna de la derecha).

Con respecto a la morfología de la partícula (Figura 4-3), se aprecia que tanto la zeolita 4A como la 5A presentan una morfología irregular, no apreciándose una geometría uniforme. Las partículas de ambas zeolitas son esencialmente aglomerados de microcristales, en su mayoría laminares, que le otorgan a la partícula una superficie rugosa y fragmentada. A alta magnificación se aprecian claramente los poros existentes entre partículas. Esta porosidad interparticular es la que facilitará el acceso de los gases al interior de la partícula.

La morfología de la zeolita 13X es claramente una esfera, la cual es la morfología característica de este tipo de zeolita, con una superficie mucho más compacta y lisa. En superficie se aprecian grietas y solapamiento entre capas que hacen que el material sea poroso. En su interior (Figura 4-4) se aprecia que la esfera por dentro está hueca presentando una red de macroporos longitudinales, a modo de grietas, que conectan el exterior con la parte interna de la partícula. Parte de estas grietas están parcialmente rellenas lo que reduce su tamaño de acceso en algunos puntos. Además, se aprecia la presencia de mesoporos entre los microcristales que conforman la partícula.

Con respecto al tamaño de partícula, se aprecia a alta magnificación (fila superior) como la zeolita 4A y la 5A presentan una distribución de tamaños muy heterogéneo, variando entre 100 μm y 300 μm aproximadamente. Por el contrario, las esferas de zeolita 13X tienen un tamaño de partícula mucho más homogéneo y más grande entre 600-700 μm aproximadamente.

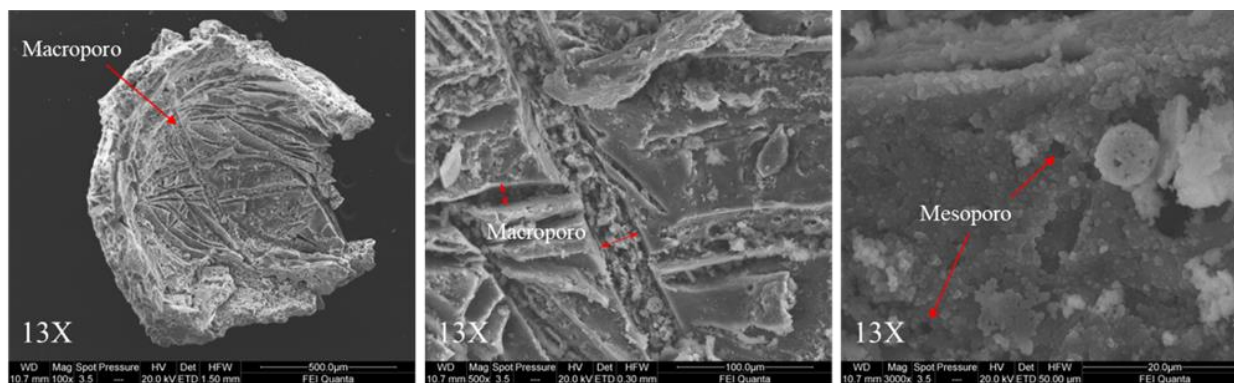


Figura 4-4: Imágenes SEM que muestran el interior de una de las esferas de zeolita 13X.

La composición química de las zeolitas 4A, 5A y 13X obtenida mediante análisis EDS, confirma la correcta síntesis de los materiales. Tal y como se recoge en la Tabla 4-2, la zeolita 4A presenta como principal catión intercambiable el sodio (5,31%) y una presencia prácticamente despreciable del resto de cationes, lo que confirma que se encuentra en su forma sódica característica (NaA) [87].

En el caso de la zeolita 5A, se observa una disminución significativa del contenido en sodio (2,29%) y un aumento notable del calcio (5,51%), lo que indica que el proceso de intercambio iónico $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ se ha llevado a cabo con un porcentaje de intercambio de Na del 56,9%. Estos resultados son similares a los obtenidos por otros autores [55]. Según otros estudios [79], la entrada de Ca^{2+} por dos Na^+ debería ocasionar una mayor apertura de la estructura de la zeolita 4A de partida.

Por su parte, la zeolita 13X presenta un alto contenido en sodio (13,15%) y ausencia del resto de cationes, lo que confirma su naturaleza como zeolita tipo NaX. Además, la relación Si/Al obtenida para las tres muestras se sitúa en torno a la unidad, con valores de 1,06 para 4A, 0,94 para 5A y 1,07 para 13X [87], por lo que esta variable no es determinante en este caso.

	4A	5A	13X
O	49,51±0,33	47,58±0,34	49,77±0,25
C	12,03±0,50	14,58±0,49	11,20±0,35
Na	5,31±0,10	2,29±0,09	13,15±0,10
Fe	0,39±0,04	0,50±0,06	0,38±0,00
K	0,73±0,00	0,59±0,01	0,10±0,00
Ti	0,23±0,00	3,26±0,02	0,10±0,00
Ca	0,10±0,00	5,51±0,06	-
Si	16,36±0,13	12,36±0,11	13,12±0,10
Al	15,40±0,11	13,18±0,13	12,25±0,10
Si/Al	1,06	0,94	1,07

Tabla 4-2: Composición química de las muestras 4A, 5A y 13X.

En la Figura 4-5 se muestran las capacidades de almacenamiento de H₂ y captura de CO₂ para cada una de las zeolitas. En general, se observa que: 1) las tres zeolitas adsorben más H₂ que CO₂, esto tiene relación con el diámetro cinético efectivo del H₂ (2,91 Å) y del CO₂ (3,82 Å), por lo que el menor tamaño de la partícula favorece la adsorción [79]; 2) la zeolita 13X es la que más cantidad de gas adsorbe en ambos casos debido a su estructura porosa (mayor superficie específica, presencia de microporos y mesoporos y mayor volumen poroso); 3) la zeolita 5A es la que menos adsorbe de las tres en ambos casos, esto se puede deber, entre otros aspectos, a su menor relación Si/Al (Tabla 4-2).

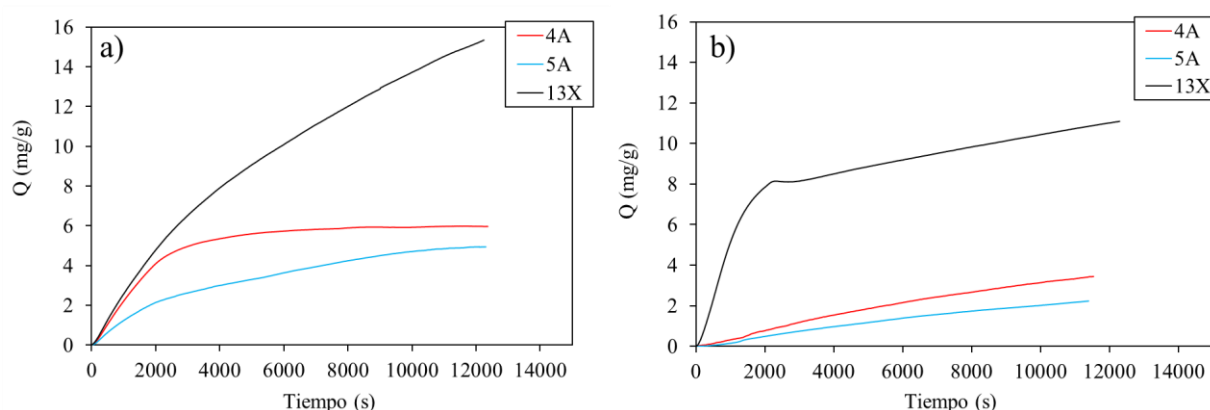


Figura 4-5: Capacidades máximas de las zeolitas 4A, 5A y 13X. En el apartado a) capacidad de almacenamiento de H₂ y en el b) captura de CO₂.

4.1.2 Influencia de la modificación en la zeolita 4A.

La Tabla 4-3 muestra las propiedades microestructurales de la zeolita 4A y sus modificaciones correspondientes a la parte de su porosidad, debido al intercambio catiónico, comprendida entre 1nm y 240 nm, es decir desde el microporo al comienzo de los macroporos.

Se puede apreciar que la incorporación de cationes metálicos ha ocasionado un incremento de la superficie específica BET, debido a una reducción en el tamaño de poro medio, con la excepción del La donde se incrementa ligeramente, y un aumento en el volumen de poro total (al menos dentro del rango de medida de la técnica). Esto ha favorecido que las muestras tratadas hayan conseguido adsorber una mayor cantidad de N₂.

	4A	4A-Ni	4A-Al	4A-La	4A-Zn	4A-Co
Superficie BET (m²/g)	4,98	10,89	9,49	5,81	9,48	7,69
Volumen de poro total (cm³/g)	0,03	0,05	0,04	0,04	0,04	0,05
Tamaño de poro medio (nm)	26,39	17,51	15,04	26,99	17,63	24,08
Cantidad total adsorbida (cm³/g STP)	21,23	30,82	23,07	25,37	27,00	29,93

Tabla 4-3: Resultados BET para la zeolita 4A y sus modificaciones.

Las gráficas de adsorción-desorción (Figura 4-6) corroboran lo recogido en la tabla anterior al apreciarse una mayor adsorción por parte de todos los compuestos, especialmente por el Ni y el Co. Se observa además que: 1) la adsorción del Zn es mayor que la del Co a bajas presiones, siendo menor a presiones relativas próximas a 1; y 2) la histéresis es mayor en la muestra con Ni, indicativo de un mayor volumen mesoporoso.

Con respecto a la distribución de poros se aprecia que la incorporación de Ni incrementa los poros en el rango entre 3-20 nm (correspondiente al mesoporo) y en por encima de 70 nm.

Tanto el Co como el La ocasionan un incremento en el volumen de poro en todo el rango medido. Sin embargo, este incremento es menor que el ocasionado por el Ni en el rango pequeño del mesoporo, lo que justifica que el Ni presente una mayor superficie específica.

El Zn genera mesoporosidad de bajo diámetro de poro que no tenía inicialmente la zeolita 4A. Sin embargo, por encima de 4 nm su porosidad disminuye con respecto a la referencia.

Finalmente, el Al es la muestra que ocasiona una mayor reducción en el volumen poroso.

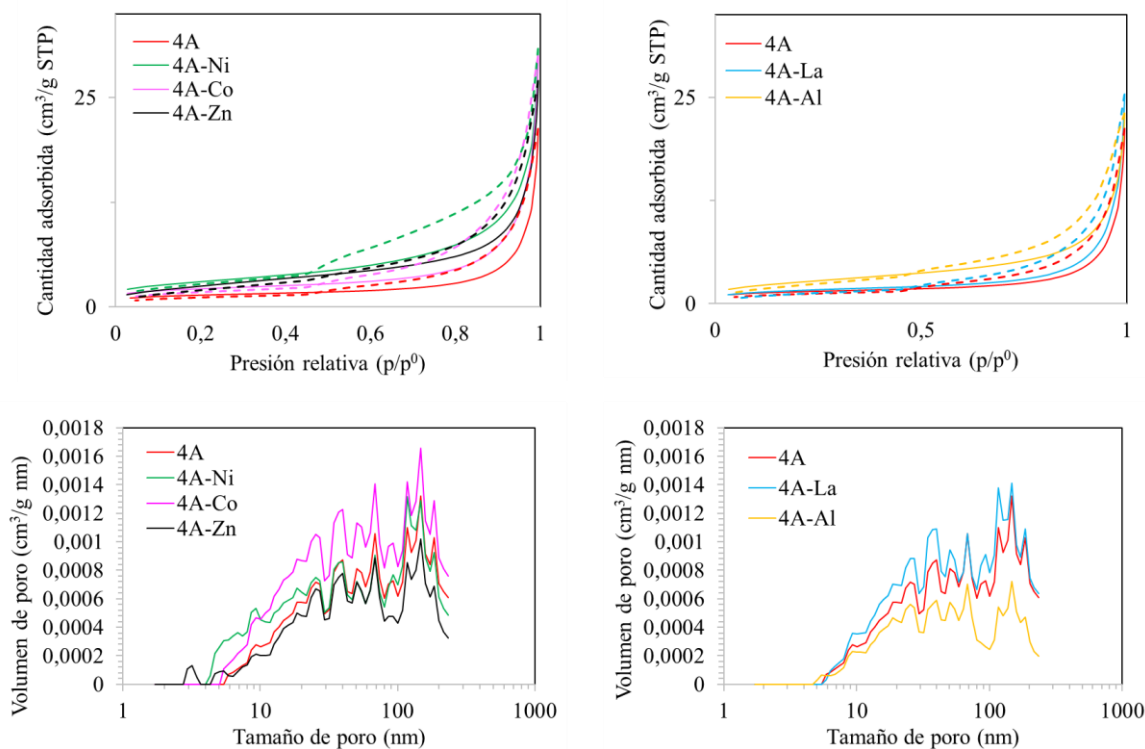


Figura 4-6: Las figuras superiores muestran las gráficas de adsorción-desorción para la zeolita 4A y sus modificaciones. Las figuras inferiores muestran las gráficas de volumen de poro incremental para la zeolita 4A y sus modificaciones.

Las imágenes SEM (Figura 4-7) muestran que a nivel macroscópico las zeolitas 4A, 4A-Ni y 4A-Al presentan una morfología similar con una aglomeración de partículas, en su mayoría laminares, que le

otorgan a la zeolita una superficie rugosa y fragmentada. Sin embargo, la zeolita 4A-Ni presenta una cierta fragmentación en superficie, lo que le otorgaría una mayor porosidad superficial en el rango del mesoporo. A mayor magnificación (fila inferior de la figura) no se aprecian diferencias salientables en lo que al contorno de las partículas se refiere. Las otras tres zeolitas (4A-La, 4A-Zn y 4A-Co) muestran una mayor aglomeración de las partículas a nivel superficial, hasta el punto de no apreciarse tanta porosidad interparticular. A mayores aumentos se puede apreciar la presencia de un recubrimiento sobre las partículas que tiende a suavizar tanto la superficie como los ángulos de las partículas. En este caso podría existir un cierto riesgo en que se bloquearan ciertos poros superficiales debido a la deposición de los cationes metálicos.

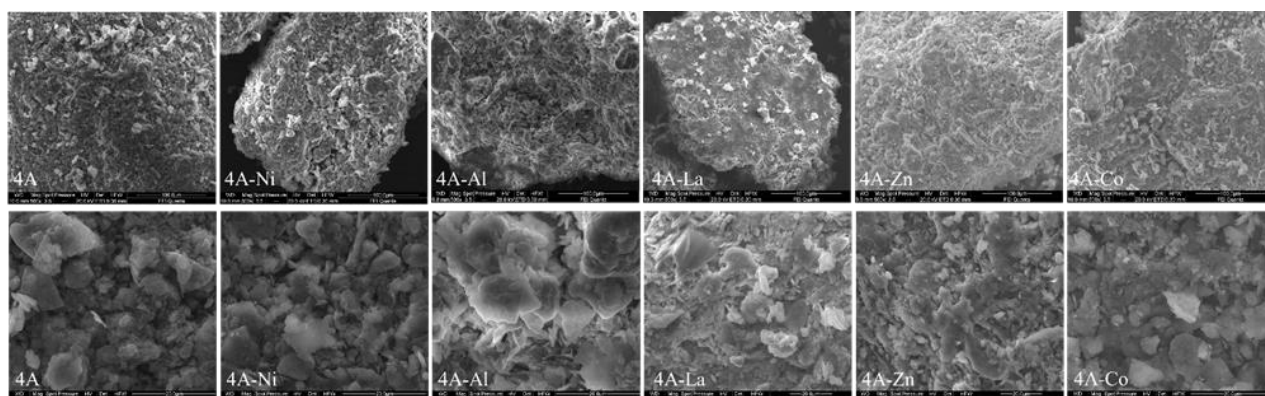


Figura 4-7: Imágenes SEM de la zeolita 4A (a bajas magnificaciones fila superior y a altas magnificaciones fila inferior) con y sin intercambio catiónico.

Con respecto al análisis composicional obtenido por EDS (Tabla 4-4) se aprecia que el intercambio catiónico ha sido efectivo en todos los casos. La entrada de nuevos cationes metálicos ha desplazado al catión Na, el cual ha experimentado una reducción. En relación al ratio Si/Al, aspecto que tiene relación con la hidrofobicidad y la estructura de la zeolita, se aprecia una reducción más marcada en el caso del Zn, lo que debería relacionarse con la generación de poros más pequeños que los originales (hecho que concuerda con lo comentado antes) y un incremento en el caso del Ni y del La.

	4A	4A-Ni	4A-Al	4A-La	4A-Zn	4A-Co
O	49,51±0,33	47,20±0,40	50,58±0,43	51,21±0,32	44,84±0,41	45,70±0,35
C	12,03±0,50	12,21±0,60	11,97±0,63	13,54±0,46	12,89±0,56	14,04±0,56
Na	5,31±0,10	3,90±0,10	1,54±0,10	2,71±0,08	3,83±0,11	5,62±0,10
Fe	0,39±0,04	1,33±0,09	0,64±0,07	0,41±0,02	1,42±0,09	0,64±0,08
K	0,73±0,00	0,38±0,01	0,69±0,01	0,34±0,00	0,46±0,01	0,63±0,02
Ti	0,23±0,00	0,30±0,03	0,17±0,03	3,70±0,03	8,01±0,08	0,27±0,00
Ca	0,10±0,00	0,10±0,00	0,15±0,00	0,10±0,00	-	-
Ni	-	2,26±0,12	-	-	-	-
La	-	-	-	1,30±0,10	-	-
Zn	-	-	-	-	2,74±0,13	-
Co	-	-	-	-	-	1,87±0,12
Si	16,36±0,13	20,45±0,19	17,57±0,19	16,30±0,14	13,07±0,15	17,58±0,16
Al	15,40±0,11	11,89±0,14	16,81±0,14	13,09±0,11	13,51±0,17	16,15±0,15
Si/Al	1,06	1,72	1,05	1,25	0,97	1,09

Tabla 4-4: Composición química de la zeolita 4A y sus modificaciones.

4.1.3 Influencia de la modificación en la zeolita 5A.

Estructuralmente, la incorporación de cationes metálicos en la zeolita 5A ha provocado diversos cambios (Tabla 4-5). En el caso del Ni y el Zn, se observa un notable incremento de la superficie específica, acompañado de una reducción del tamaño medio de poro. Por el contrario, la introducción de Co apenas genera un aumento significativo en dicha superficie. En general, la incorporación de los cationes metálicos conlleva un aumento en la cantidad total de N₂ adsorbido, excepto en el caso del La, en el que se observa una ligera disminución con respecto a la muestra de referencia.

	5A	5A-Ni	5A-Al	5A-La	5A-Zn	5A-Co
Superficie BET (m²/g)	5,30	15,75	7,38	7,15	12,71	6,51
Volumen de poro total (cm³/g)	0,035	0,042	0,038	0,033	0,040	0,036
Tamaño de poro medio (nm)	26,14	10,67	20,49	18,23	12,59	21,85
Cantidad total adsorbida (cm³/g STP)	22,37	27,14	24,44	21,05	25,88	23,00

Tabla 4-5: Resultados BET para la zeolita 5A y sus modificaciones.

El análisis de las curvas de adsorción-desorción (Figura 4-8) revela que el Ni y el Zn presentan una mayor capacidad de adsorción en todo el rango de presiones. En cambio, el resto de los cationes muestran un comportamiento similar al de la zeolita 5A original. Este comportamiento puede explicarse a partir de la distribución porosimétrica: en los casos del Ni y el Zn aparece una nueva familia de poros en el rango de 2 a 10,5 nm, ausente en la zeolita 5A original. Asimismo, en todos los casos se observa una disminución del volumen de poros con tamaños superiores a 100 nm.

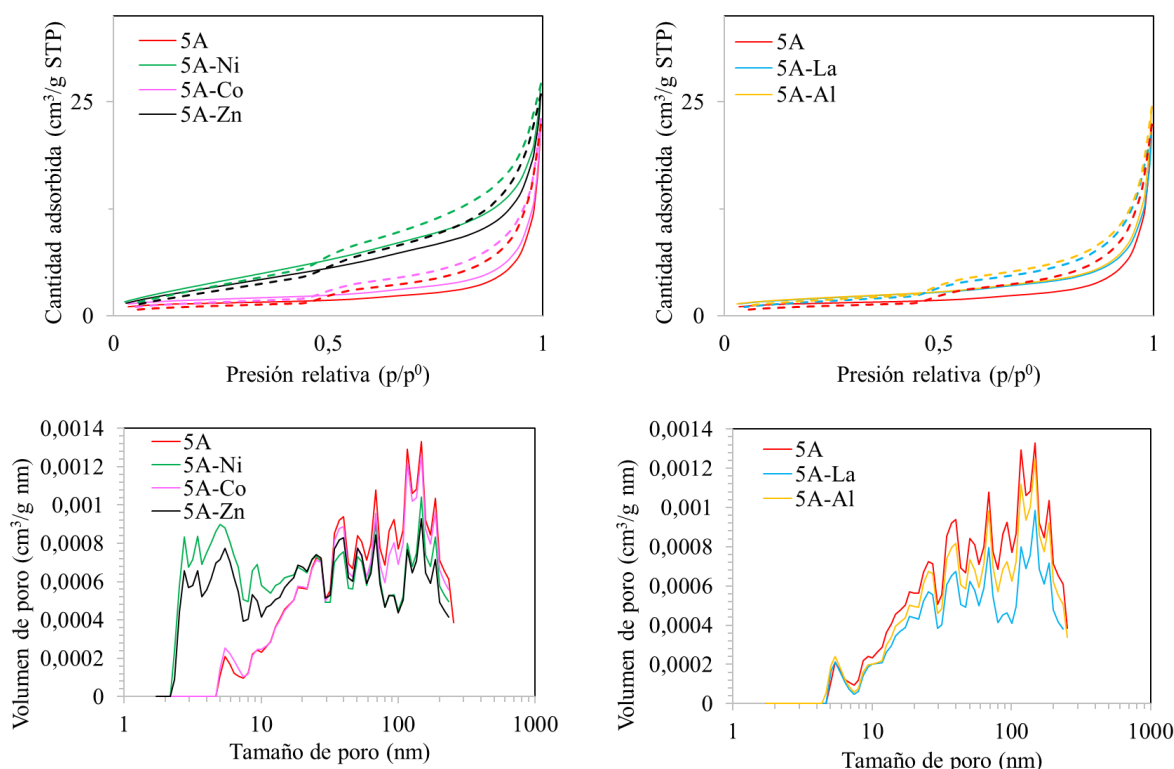


Figura 4-8: Las figuras superiores muestran las gráficas de adsorción-desorción para la zeolita 5A y sus modificaciones. Las figuras inferiores muestran las gráficas de volumen de poro incremental para la zeolita 5A y sus modificaciones.

Tras la aplicación de los diferentes tratamientos de intercambio catiónico, se aprecia la presencia de una película que tiende a suavizar la superficie de las partículas que se aglomeran para formar la zeolita 5A (Figura 4-9). Este hecho es más notorio en las muestras de 5A-Al y 5A-La, lo que podría indicar un

mayor bloqueo de los poros superficiales. Las zeolitas 5A-Ni y 5A-Zn suavizan las partículas, aunque no de manera tan notoria como las anteriores, pudiéndose apreciar la superficie granular característica de la zeolita de partida.

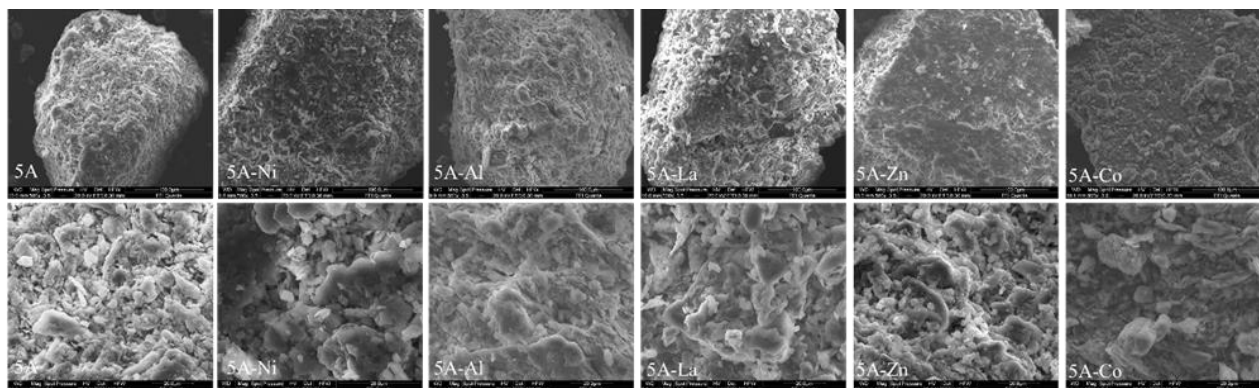


Figura 4-9: Imágenes SEM de la zeolita 5A (a bajas magnificaciones fila superior y a altas magnificaciones fila inferior) con y sin intercambio catiónico.

Con respecto al análisis composicional obtenido por EDS (Tabla 4-6) se aprecia que, en esta zeolita, el intercambio catiónico también ha sido efectivo en todos los casos, a excepción del Al, el cual se ve reducido. Sin embargo, la entrada de los cationes metálicos ha resultado ser más compleja que en la zeolita 4A, pudiéndose observar que el incremento de estos no llega al 1 % mientras que en la 4A está en torno al 2%. La entrada de nuevos cationes ha desplazado principalmente al catión Ca, el cual ha sufrido una reducción. Mientras que el catión Na únicamente ha sido desplazado por los cationes metálicos en la modificaciones con Al. Cabe destacar que en el Co la cantidad de Na detectada está muy por encima a la referencia. En relación al ratio Si/Al, se aprecia un aumento en todos los casos, especialmente con el catión Al. Esto se relaciona con un aumento de la hidrofobicidad del material, lo cual puede favorecer la interacción con moléculas no polares (como el H₂) y en algunos casos, como en el Zn y el Ni, con la aparición de poros con diámetro de acceso más pequeño que los que tenía la referencia.

	5A	5A-Ni	5A-Al	5A-La	5A-Zn	5A-Co
O	47,58±0,34	47,80±0,35	51,63±0,32	49,71±0,37	51,96±0,31	48,85±0,31
C	14,58±0,49	12,50±0,55	12,44±0,45	12,66±0,52	12,72±0,48	18,91±0,45
Na	2,29±0,09	2,39±0,09	1,01±0,01	2,50±0,10	2,46±0,10	4,45±0,09
Fe	0,50±0,06	0,98±0,06	0,46±0,05	0,43±0,09	0,40±0,02	2,63±0,04
K	0,59±0,01	0,49±0,01	0,38±0,00	0,47±0,00	0,40±0,00	0,30±0,00
Ti	3,26±0,02	0,15±0,00	2,98±0,03	9,10±0,10	0,67±0,00	0,13±0,00
Ca	5,51±0,06	2,49±0,05	2,38±0,04	2,41±0,06	2,52±0,04	0,10±0,00
Ni	-	0,28±0,08	-	-	-	-
La	-	-	-	0,80±0,10	-	-
Zn	-	-	-	-	0,73±0,10	-
Co	-	-	-	-	-	0,90±0,05
Si	12,36±0,11	18,31±0,15	18,27±0,12	17,31±0,16	15,23±0,11	12,10±0,11
Al	13,18±0,13	14,08±0,13	12,52±0,09	13,09±0,13	13,23±0,10	11,86±0,10
Si/Al	0,94	1,30	1,46	1,32	1,15	1,02

Tabla 4-6: Composición química de la zeolita 5A y sus modificaciones.

4.1.4 Influencia de la modificación en la zeolita 13X.

A diferencia de lo observado en las otras zeolitas sintéticas (4A y 5A), en la zeolita 13X la incorporación de cationes metálicos provoca, en general, una disminución tanto de la superficie específica como de la cantidad total de N₂ adsorbido, con la excepción del Ni, que muestra un comportamiento opuesto (Tabla 4-7).

	13X	13X-Ni	13X-Al	13X-La	13X-Zn	13X-Co
Superficie BET (m²/g)	84,32	89,48	62,02	79,91	79,21	83,24
Volumen de poro total (cm³/g)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Tamaño de poro medio (nm)	9,78	8,33	10,77	8,87	9,00	8,66
Cantidad total adsorbida (cm³/g STP)	133,39	120,50	107,98	107,35	115,21	116,51

Tabla 4-7: Resultados BET para la zeolita 13X y sus modificaciones.

El análisis de las cinéticas de adsorción-desorción (Figura 4-10) indica que únicamente el Ni mejora el rendimiento de la zeolita en la adsorción a bajas presiones relativas. Por el contrario, el resto de los cationes deterioran la capacidad de la zeolita 13X para la captura de este gas.

La distribución porosimétrica revela varios efectos diferenciados: 1) todos los cationes reducen el volumen de microporos, salvo el Ni, que lo incrementa, lo que explica el aumento de la superficie específica; 2) el Co y el Al presentan comportamientos similares, con un aumento del volumen poroso limitado al rango de diámetros de acceso comprendido aproximadamente entre 6 y 10 nm; 3) el Zn incrementa el volumen de poros de tamaño superior a 6 nm; y 4) el La reduce el volumen de poros en todo el intervalo en el que la zeolita 13X presenta porosidad.

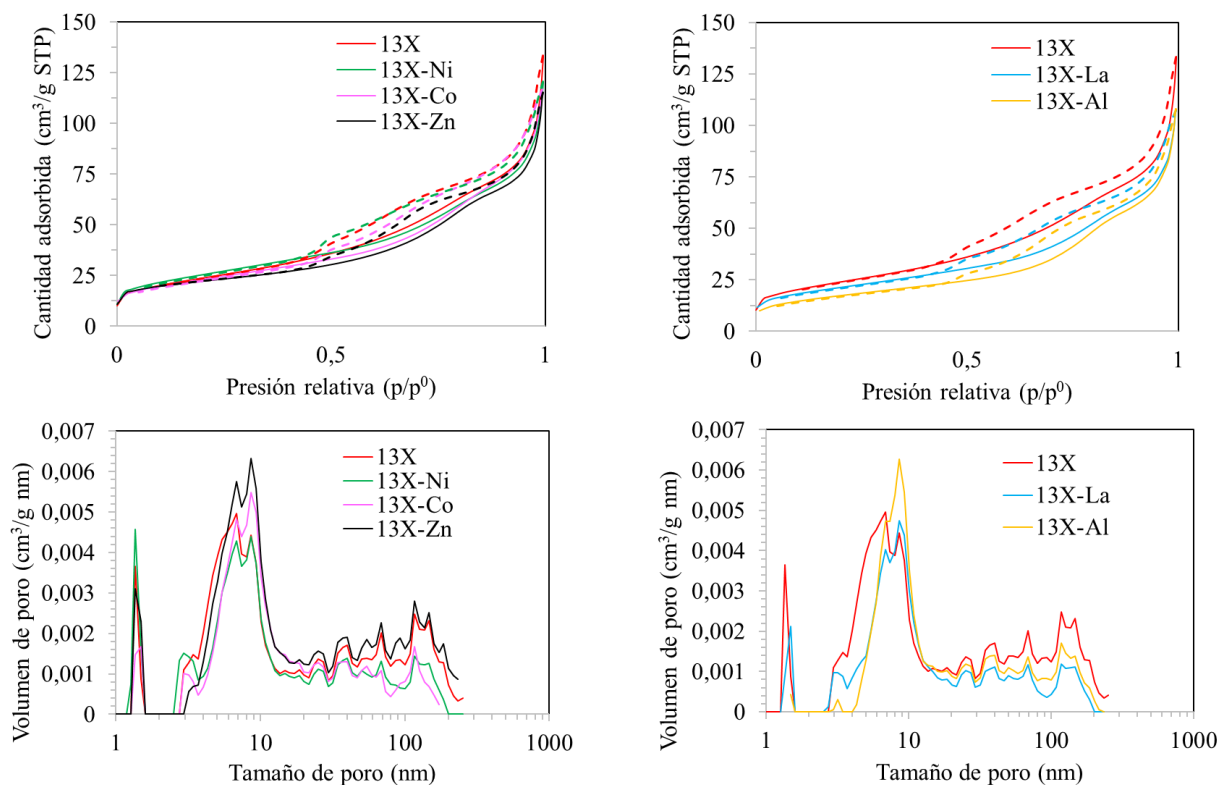


Figura 4-10: Las figuras superiores muestran las gráficas de adsorción-desorción para la zeolita 13X y sus modificaciones. Las figuras inferiores muestran las gráficas de volumen de poro incremental para la zeolita 13X y sus modificaciones.

La Figura 4-11 muestra en general que a bajos aumentos, todas las partículas mantienen una morfología esférica y compacta de la zeolita 13X; sin embargo, al aumentar la magnificación se aprecian diferencias en función del catión intercambiado. En las muestras 13X-Ni, 13X-Zn y 13X-Co se aprecia un cierto suavizado de la superficie, aunque persiste una rugosidad residual que facilita el acceso del gas al interior de la partícula. Por su parte, las zeolitas 13X-Al y 13X-La muestran superficies más homogéneas y suavizadas, junto con una aparente reducción del volumen de poros pequeños presente en la zeolita 13X original. Esto sugiere una disminución de las vías de acceso del gas lo que podría ralentizar el proceso de adsorción, al dificultar la penetración del gas hacia el interior de las partículas. No obstante, en algunas zonas aún se identifican cavidades de gran tamaño y la presencia de grietas con aspecto de craquelado superficial, fenómeno más acusado en la muestra de Al. Este comportamiento podría estar relacionado con una contracción más rápida de la esfera durante la etapa de secado.

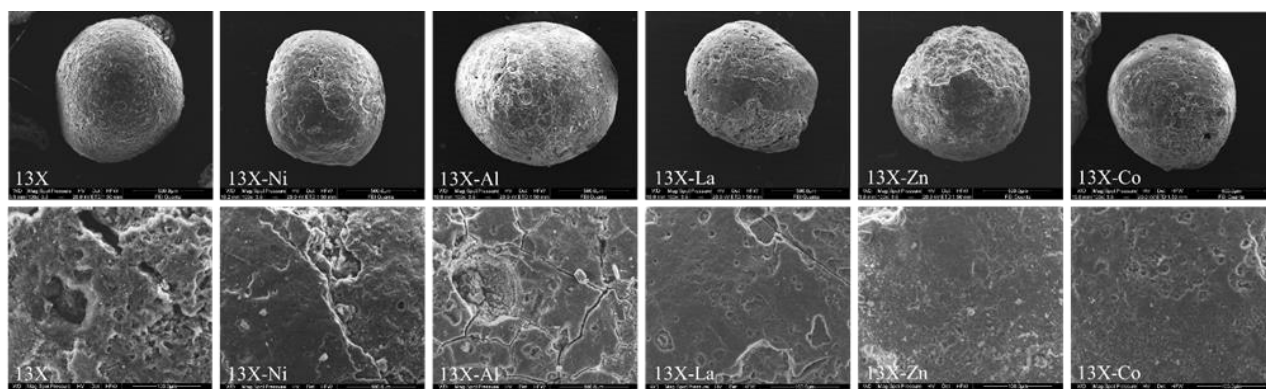


Figura 4-11: Imágenes SEM de la zeolita 13X (a bajas magnificaciones fila superior y a altas magnificaciones fila inferior) con y sin intercambio catiónico.

Con respecto al análisis composicional obtenido por EDS (Tabla 4-8) se aprecia que el intercambio iónico ha sido efectivo en todos los casos. La entrada de nuevos cationes ha desplazado al catión Na, el cual ha experimentado una reducción. En relación al ratio Si/Al, se aprecia una reducción en todos los casos, lo que se relaciona con un carácter más hidrofílico de la zeolita, favoreciendo la interacción con moléculas polares (como H₂O).

	13X	13X-Ni	13X-Al	13X-La	13X-Zn	13X-Co
O	49,77±0,25	47,96±0,26	46,61±0,30	45,83±0,26	42,70±0,30	46,39±0,25
C	11,20±0,35	12,42±0,38	12,36±0,47	10,94±0,37	10,56±0,48	9,96±0,40
Na	13,15±0,10	11,38±0,10	6,78±0,10	10,52±0,10	9,61±0,10	11,54±0,10
Fe	0,38±0,00	0,38±0,00	4,04±0,06	0,28±0,04	6,96±0,07	0,34±0,03
K	0,10±0,00	0,13±0,00	1,05±0,01	0,16±0,00	0,30±0,00	0,15±0,00
Ti	0,10±0,00	0,10±0,00	2,22±0,02	0,40±0,10	0,17±0,00	0,10±0,00
Ca	-	0,10±0,00	-	-	0,10±0,00	-
Ni	-	1,18±0,10	-	-	-	-
La	-	-	-	6,21±0,11	-	-
Zn	-	-	-	-	2,11±0,10	-
Co	-	-	-	-	-	1,47±0,10
Si	13,12±0,10	13,26±0,10	14,02±0,10	12,53±0,10	13,17±0,11	14,97±0,11
Al	12,25±0,10	13,00±0,10	13,29±0,10	14,10±0,11	13,31±0,10	15,07±0,11
Si/Al	1,07	1,02	1,05	0,89	0,98	0,99

Tabla 4-8: Composición química de la zeolita 13X y sus modificaciones.

4.2 Eficacia

En el siguiente apartado se analizan los resultados obtenidos mediante análisis termogravimétrico (TGA) con el fin de estimar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno y dióxido de carbono de las zeolitas 4A, 5A y 13X, tanto en su forma original como tras la impregnación con sales metálicas. A partir de las variaciones de masa registradas durante los ciclos de adsorción/desorción se cuantifica la captación de gas y se discute la influencia del tipo de zeolita y del tratamiento de impregnación sobre el rendimiento.

4.2.1 Almacenamiento de hidrógeno

4.2.1.1 Zeolita 4A

La Figura 4-12 muestra la cantidad adsorbida al almacenamiento de hidrógeno para la zeolita 4A. Se observa que el aluminio es la que tiene una mayor capacidad de adsorción de hidrógeno, así como una eficiencia de almacenamiento de 9,35%. Sin embargo, el resto de impregnaciones muestran valores inferiores a la referencia, empeorando la adsorción.

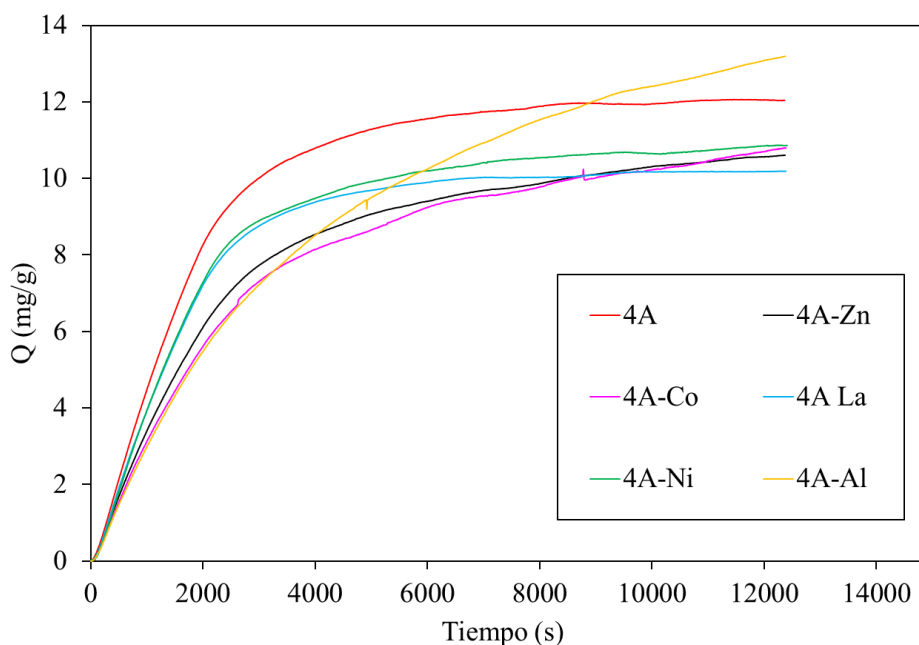


Figura 4-12: Capacidad de almacenamiento de H₂ de la zeolita 4A mediante TGA.

Estos resultados indican que, en la mayoría de los casos, la impregnación con sales metálicas disminuye el almacenamiento de H₂ en comparación con la zeolita 4A sin modificar. Este comportamiento puede asociarse a una limitación de la accesibilidad microporosa, ya que las sales añadidas pueden depositarse en el interior de los poros o en sus accesos, reduciendo la porosidad disponible y el volumen accesible para la adsorción.

En adsorbentes microporosos, la capacidad de almacenamiento de H₂ a condiciones moderadas depende en gran medida de la porosidad accesible y de la distribución de microporos; por ello, incluso una obstrucción parcial del sistema poroso puede traducirse en una reducción apreciable de la cantidad adsorbida, aunque la modificación incremente el carácter electrostático o la capacidad de polarización del entorno intraporoso [62, 88].

A diferencia del resto, la muestra 4A-Al presenta una capacidad superior a la zeolita de referencia. No obstante, este comportamiento solo se manifiesta en la fase final del ensayo: durante la mayor parte del tiempo del análisis, la 4A sin modificar mantiene una captación mayor y es únicamente cuando la señal se aproxima al equilibrio cuando la 4A-Al termina superándola.

Este patrón sugiere que, aunque la impregnación con Al puede introducir sitios con mayor afinidad por el H_2 (por intensificación del entorno electrostático intraporoso y mayor polarización de la molécula de hidrógeno) [89], dichos sitios se ocupan de forma más progresiva, dando lugar a una cinética algo más lenta o a un equilibrio que se alcanza más tardíamente. Al mismo tiempo, el hecho de que finalmente supere a la referencia indica que, en este caso, la modificación no compromete de forma significativa la accesibilidad de la microporosidad, permitiendo que el incremento de interacción adsorbato-adsorbente se traduzca en una capacidad final mayor [90]. En este sentido, diversos estudios sobre adsorción de H_2 en zeolitas indican que el tipo de catión y el entorno electrostático dentro del poro influyen de manera relevante en la captación cuando la estructura microporosa se mantiene [88].

A diferencia de lo observado en la capacidad de adsorción del H_2 en la zeolita 4A, donde solo el Al mejora el comportamiento de la zeolita de referencia (Figura 4-12), en este caso sí que se observan mejoras en la capacidad de almacenamiento de H_2 , especialmente en los casos con Ni, Al y La (con eficiencias de 12,6%, 11,54% y 10,2% respectivamente).

4.2.1.2 Zeolita 5A

Se observa en la Figura 4-13 que, bajo las mismas condiciones de operación, la zeolita 5A de referencia presenta una capacidad de 9,97 mg/g. Tras la impregnación, se observa un aumento de la capacidad de adsorción en prácticamente todos los casos, excepto en la muestra impregnada con el nitrato de zinc, cuyo valor se mantiene muy próximo al de la referencia (10,04≈9,97), con una eficiencia de 0,57%. Entre las muestras impregnadas, la mayor captación corresponde a 5A-Ni, que alcanza 11,25 mg/g, seguida de 5A-Al (11,14 mg/g) y 5A-La (11 mg/g). La impregnación con Co también mejora el almacenamiento respecto a la referencia, con 10,65 mg/g. En conjunto, estos resultados indican que, para la zeolita 5A, la incorporación de determinadas sales metálicas puede favorecer la interacción H_2 -adsorbente sin reducir de forma apreciable la accesibilidad de la red microporosa [63].

En este tipo de materiales, la adsorción de H_2 es principalmente física, pero puede aumentar cuando el entorno intraporoso es más polarizable o cuando se introducen especies/cationes que intensifican el campo electrostático local [63]. No obstante, el efecto final depende del equilibrio entre esta mejora de afinidad y la posible pérdida de microporosidad accesible si parte de la fase incorporada obstruye poros o entradas [91]. Por ello, cuando se generan sitios más interactivos sin un bloqueo significativo, la captación puede aumentar de forma apreciable, mientras que si predomina la limitación estructural el incremento puede ser muy reducido, como se observa en el caso de Zn [92].

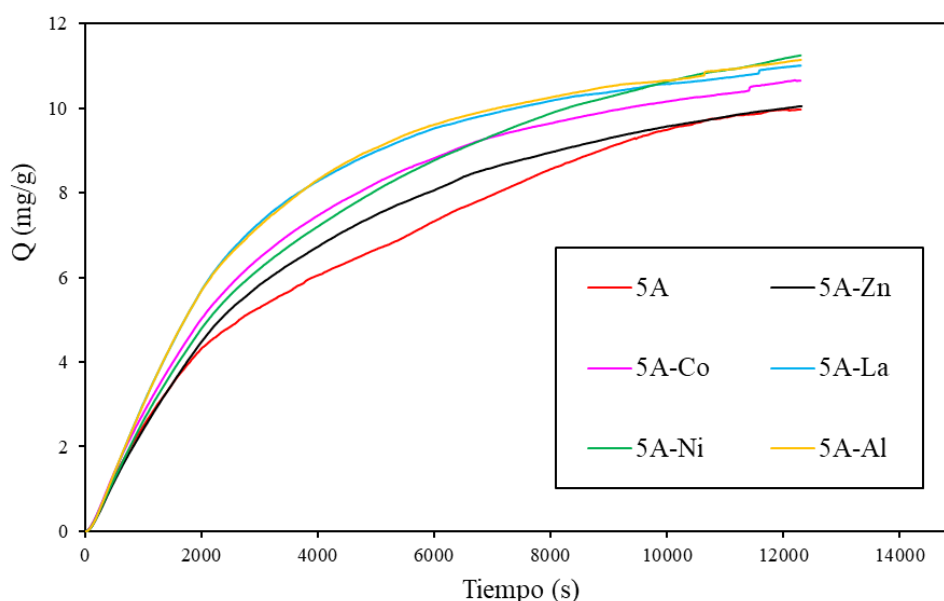


Figura 4-13: Capacidad de almacenamiento de H_2 de la zeolita 5A e impregnaciones mediante TGA.

4.2.1.3 Zeolita 13X

En la Figura 4-14 la zeolita 13X de referencia muestra una capacidad de adsorción elevada, lo que es coherente con su estructura característica, caracterizada por cavidades amplias (supercavidades) conectadas por ventanas que facilitan el acceso al volumen microporoso y favorecen la adsorción física de H_2 cuando la red porosa se mantiene accesible [62].

Se observa que la impregnación con Zn es la única que mejora el almacenamiento respecto a la referencia, mientras que el resto de impregnaciones reducen el almacenamiento de hidrógeno. En concreto, la 13X-Zn alcanza la mayor capacidad (34,61 mg/g) con una eficiencia de 11,92%, superando la 13X (30,93 mg/g). En cambio, las muestras impregnadas con Co, La, Ni y Al presentan valores claramente inferiores, eficiencias de -22%, -17,6%, -15,05% y -23,8% respectivamente. Esto indica que, en estos casos, el efecto dominante de la impregnación es una pérdida de microporosidad accesible que limita el volumen disponible para la adsorción de H_2 [91]. En zeolitas altamente microporosas como la 13X, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno es especialmente sensible a la porosidad efectiva y a la accesibilidad, por lo que pequeñas pérdidas de volumen accesible pueden traducirse en descensos apreciables de captación [93].

En conjunto, los resultados indican que la impregnación con Zn es la modificación más favorable para el almacenamiento de hidrógeno en la zeolita 13X, mientras que Co, La, Ni y Al penalizan el rendimiento, previsiblemente por una reducción de la accesibilidad del sistema microporoso, de modo que cualquier mejora potencial de afinidad no compensa la reducción de volumen microporoso disponible. Este tipo de respuesta “dependiente del metal” es habitual en zeolitas modificadas, y se atribuye a diferencias en cómo cada especie altera el equilibrio entre afinidad y accesibilidad [92].

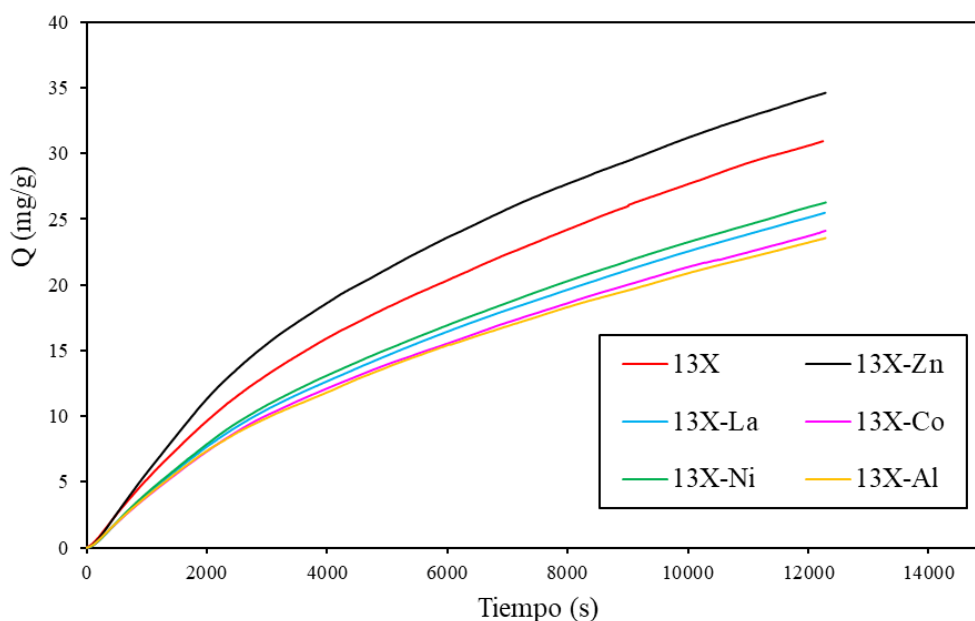


Figura 4-14: Capacidad de almacenamiento de H_2 de la zeolita 13X e impregnaciones mediante TGA.

4.2.1.4 Comparación de materiales: zeolitas 4A, 5A y 13X para almacenamiento de H_2

A partir de los resultados resumidos en la Tabla 4-9, se observa una diferencia muy marcada entre los tres materiales de almacenamiento de hidrógeno. La zeolita 13X muestra un desempeño claramente superior: incluso sin modificar alcanza 15,34 mg/g, valor que superan ampliamente a los de la 4A y 5A. En términos relativos, la 13X de referencia almacena aproximadamente 2,56 veces más hidrógeno que la 4A y 3,10 veces más que la 5A bajo las condiciones de ensayo.

Esta tendencia se mantiene al considerar la mejor modificación de cada material: la muestra con mayor capacidad es 13X-Zn, que sigue estando muy por encima de las mejores opciones en las zeolitas

4A y 5A, es decir, 4A-Al y 5A-Ni. De hecho, 13X-Zn presenta una capacidad aproximadamente 2,62 veces mayor que 4A-Al y 3,08 veces mayor que 5A-Ni. En conjunto, estos resultados confirman que la estructura característica de la zeolita 13X proporciona la mayor capacidad absoluta de almacenamiento de H₂, y que la impregnación con Zn es la estrategia más efectiva en la serie estudiada, al combinar la mayor captación con una mejora porcentual significativa.

Además de la capacidad de almacenamiento, los resultados permiten analizar la influencia del catión incorporado sobre la temperatura de inicio de adsorción. En el caso de la zeolita 5A, se observa que la naturaleza del catión apenas modifica este parámetro, ya que todas las muestras presentan temperaturas muy próximas, con valores entre 178 °C y 181 °C, lo que indica que el intercambio catiónico no altera de forma significativa la temperatura a la que comienza la adsorción de hidrógeno.

En cambio, para la zeolita 4A y 13X sí se aprecia un comportamiento diferenciado. En el caso de la zeolita 4A, se observa que el Ni presenta la temperatura más elevada, lo que indica que comienza a adsorber antes que el resto de modificaciones y la referencia. Para la 13X el comportamiento es similar, ya que sus versiones impregnadas de Ni y Al adelantan ligeramente el proceso de adsorción. Por lo que la presencia de estos cationes sí desplaza el inicio de la adsorción hacia temperaturas más elevadas, por lo tanto, el proceso comienza antes.

Zeolita	4A			5A			13X		
	Q (mg/g)	Eficiencia (%)	T (°C)	Q (mg/g)	Eficiencia (%)	T (°C)	Q (mg/g)	Eficiencia (%)	T (°C)
Ref.	12,04	-	189,86	9,97	-	179,07	30,93	-	169,46
Zn	10,61	-12,07	191,11	10,04	0,57	181,75	34,61	11,92	176,44
Co	10,79	-10,47	193,54	10,65	6,72	178,43	24,11	-22,03	176,43
La	10,19	-15,53	193,79	11,00	10,20	179,08	25,48	-17,60	174,44
Ni	10,86	-9,89	197,16	11,25	12,60	181,10	26,27	-15,06	177,32
Al	13,19	9,35	191,76	11,14	11,54	179,76	23,57	-23,80	177,08

Tabla 4-9: Capacidades máximas, eficiencias y temperaturas iniciales de almacenamiento de H₂ para las zeolitas 4A, 5A y 13X.

4.2.2 Captura de dióxido de carbono

4.2.2.1 Zeolita 4A

En la Figura 4-15 se aprecia que todas las impregnaciones metálicas han disminuido la capacidad de captura de dióxido de carbono, mostrando peores resultados de eficiencia el Zn y el Ni, que alcanzan porcentajes de -37,06% y -31,56% respectivamente. Este resultado se debe a que la adsorción de CO₂ en zeolitas de bajo Si/Al se beneficia de la presencia de cationes compensadores y de un entorno electrostático intenso, ya que el CO₂ posee un momento cuadrupolar elevado y puede interaccionar con estos centros a través de interacciones electrostáticas específicas [94]. Sin embargo, en zeolitas 4A, el tamaño de poro efectivo es reducido y la captación puede verse limitada por restricciones difusivas y, especialmente, por cualquier cambio que reduzca la accesibilidad de la microporosidad [64]. En este contexto, la impregnación con sales metálicas puede introducir una fracción de fase depositada que actúe como “barrera” parcial en accesos o cavidades, de modo que el efecto neto termine siendo una disminución de la capacidad, incluso aunque existan potenciales mejoras locales de afinidad [66].

La tendencia observada en la Figura 4-15 sugiere que el efecto dominante de la impregnación es la reducción de volumen microporoso disponible. Dentro de las muestras modificadas, La es la impregnación menos perjudicial con una eficiencia de -6,07%, lo que indica que, comparativamente,

conserva mejor la capacidad de adsorción. Por el contrario, la muestra impregnada con Zn es la que presenta la mayor disminución de captación, lo que sugiere que esta modificación afecta de forma más marcada a la accesibilidad de la red microporosa. En estas condiciones, la reducción de poros o de entradas disponibles limita la incorporación de CO₂ y acaba determinando el comportamiento global, de modo que cualquier mejora local en la interacción CO₂-adsorbente no se refleja en un aumento de la capacidad final. En conjunto, la muestra sin modificar ofrece el mejor desempeño en almacenamiento de CO₂ bajo las condiciones del ensayo.

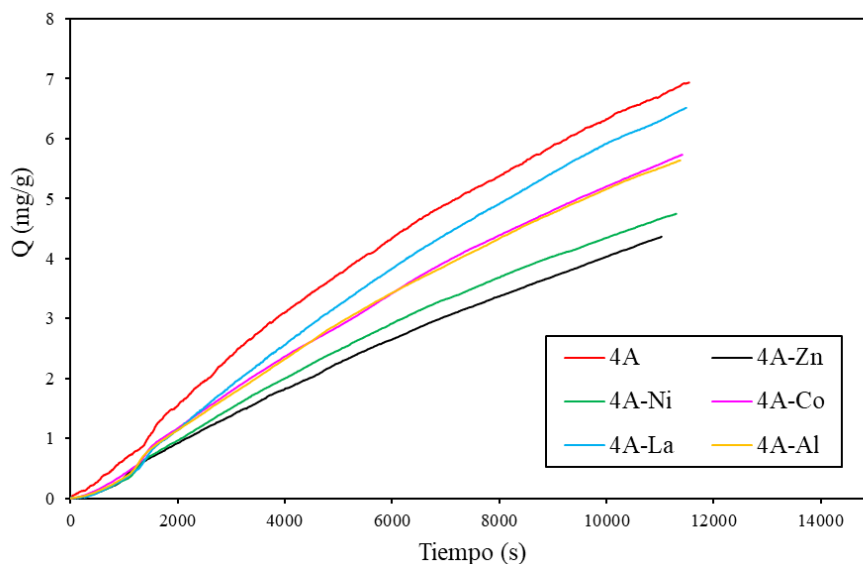


Figura 4-15: Capacidad de almacenamiento de CO₂ de la zeolita 4A e impregnaciones mediante TGA.

4.2.2.2 Zeolita 5A

En la Figura 4-16 se observa que las muestras impregnadas con La y Al son las que tienen una mayor capacidad de adsorción de dióxido de carbono, mientras que Co y Ni presentan de forma consistente las menores ganancias de masa. La muestra con Zn prácticamente coincide con la referencia. En términos de capacidad máxima, la zeolita 5A sin modificar alcanza 4,50 mg/g, con una variación de masa máxima de un 0,479%. La impregnación con La aumenta la capacidad hasta 4,78 mg/g, lo que supone una ganancia de 6,21%, y la impregnación con aluminio alcanza 4,68 mg/g (4,16%). En cambio, el Zn no modifica de forma apreciable el resultado, con 4,49 mg/g (-0,02%, diferencia despreciable). Por el contrario, las impregnaciones con cobalto y níquel reducen la captación de manera notable, con capacidades máximas de 3,59 mg/g (-20,18%) y 3,60 mg/g (-19,91%), respectivamente. En conjunto, estos resultados indican que, en la zeolita 5A, las impregnaciones con La y Al aportan una mejora neta en el almacenamiento de CO₂ bajo las condiciones del ensayo, mientras que el Co y el Ni penalizan el rendimiento y el Zn se comporta de forma prácticamente neutra. Además, estudios recientes han mostrado que el entorno alumínico (relacionado con la presencia de carga negativa en el marco y, por tanto, con cationes compensadores) influye de manera directa en la capacidad de CO₂, ya que modifica la intensidad del campo eléctrico y el número de sitios de adsorción efectivos [95].

Por otra parte, la zeolita 5A es especialmente sensible a cambios en cationes y sitios de adsorción porque posee una apertura de poro pequeña, donde pequeñas variaciones en la ocupación de cavidades o entradas pueden afectar de forma notable la accesibilidad [64]. Además, gran parte del dióxido de carbono se adsorbe cerca de los cationes que están dentro de los poros, porque esos cationes actúan como “puntos de anclaje” que atraen al CO₂ [96]. Por tanto, si se cambia el tipo de catión, su concentración o su distribución intraporosa tras una modificación, cambian los sitios disponibles para el CO₂ y también la facilidad con la que entra el gas y se acomoda en los poros [96]. Como consecuencia, pueden variar tanto la cantidad total adsorbida como la velocidad a la que se alcanza el equilibrio [96].

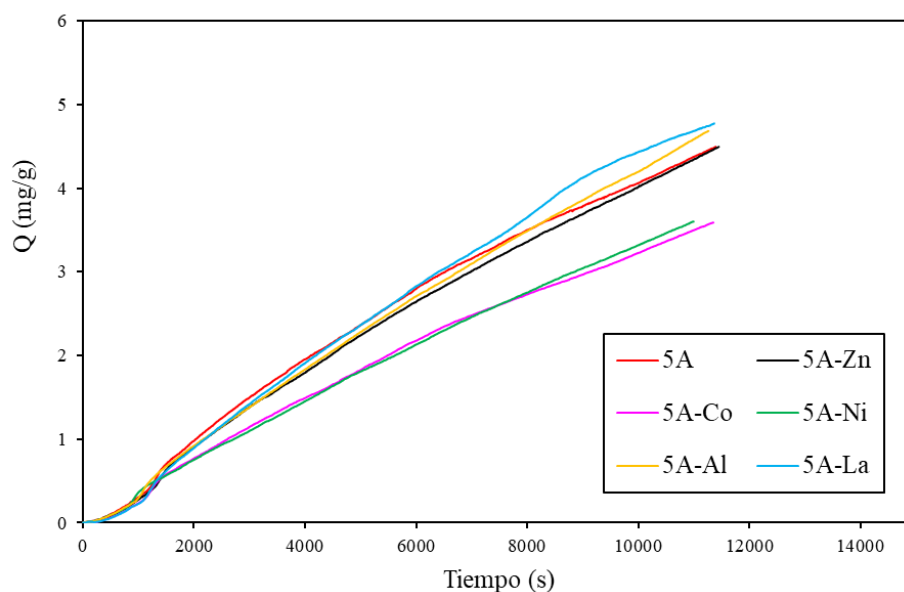


Figura 4-16: Capacidad de almacenamiento de CO₂ de la zeolita 5A e impregnaciones mediante TGA.

4.2.2.3 Zeolita 13X

En la siguiente gráfica (Figura 4-17) se observa que la 13X de referencia presenta la mayor capacidad de adsorción, con un valor de 22,36 mg/g, mientras que todas las muestras impregnadas muestran una reducción de dicha capacidad.

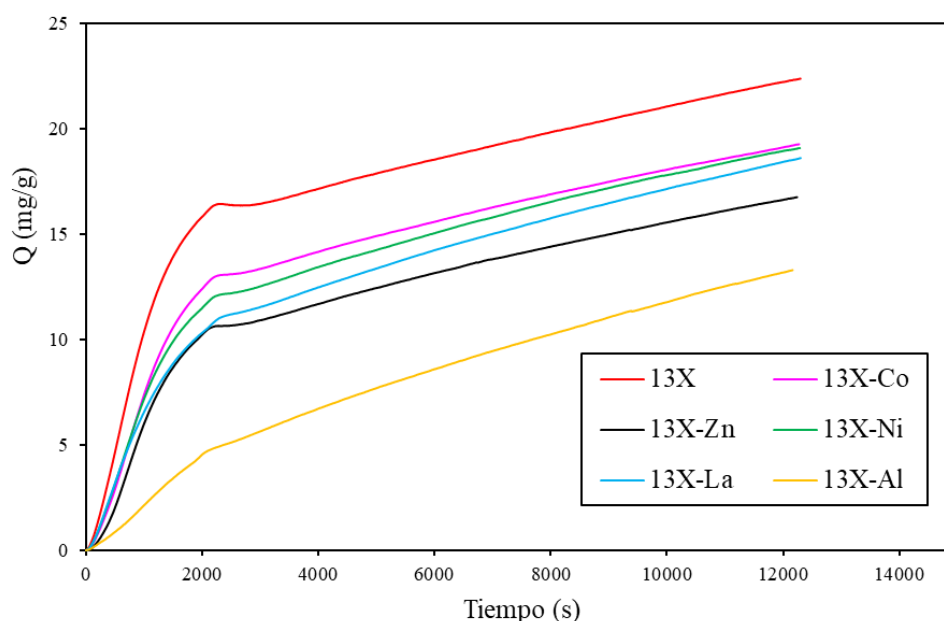


Figura 4-17: Capacidad de almacenamiento de CO₂ de la zeolita 13X e impregnaciones mediante TGA.

La evolución de las curvas de adsorción pone de manifiesto un comportamiento similar en todos los materiales ensayados. En una primera etapa se produce un incremento rápido de la ganancia de masa, asociado a una adsorción inicial elevada por la disponibilidad de sitios activos. Posteriormente, la pendiente de las curvas disminuye y el proceso avanza de forma más gradual hasta aproximarse al equilibrio. Entre las zeolitas modificadas, la impregnación con Co es la que presenta el comportamiento más favorable, alcanzando una capacidad de adsorción de 19,25 mg/g, lo que supone una disminución de eficiencia del 13,91% respecto a la 13X de referencia. Resultados muy próximos se obtienen para las muestras impregnadas con Ni y La, con capacidades de 19,07 mg/g y 18,60 mg/g, respectivamente, y

pérdidas de eficiencia del 14,73% y 16,83%. La muestra impregnada con Zn presenta una capacidad inferior, de 16,74 mg/g, lo que representa una reducción de eficiencia del 25,13%. El comportamiento más desfavorable corresponde a la zeolita modificada con Al, que alcanza únicamente 13,28 mg/g, siendo la menor capacidad adsorbente de toda la serie y registrando una pérdida de eficiencia del 40,61%.

En conjunto, al comparar las capacidades máximas, se confirma que la 13X sin modificar es la opción más eficaz para almacenar CO₂ y que las impregnaciones reducen la captación en distinto grado: Co y Ni son las menos perjudiciales, La muestra una pérdida intermedia, y Zn y especialmente Al provocan las mayores disminuciones. Este patrón es consistente con lo descrito anteriormente para este tipo de zeolitas, donde la capacidad global depende de mantener accesible la red de cavidades y sus accesos; por tanto, cualquier modificación que reduzca el volumen microporoso efectivo o la disponibilidad de sitios de adsorción se refleja directamente en una menor captación [59].

4.2.2.4 Comparación de materiales: zeolitas 4A, 5A y 13X para captura de CO₂

A partir de los resultados obtenidos en la Tabla 4-10, se observa una diferencia clara de rendimiento en la capacidad máxima Q registrada en las curvas TGA. La 13X es el material con mejor comportamiento: su muestra de referencia alcanza 22,36 mg/g, valor muy superior a los de la 4A y 5A. En términos relativos, la 13X sin modificar almacena aproximadamente 3,2 veces más CO₂ que la 4A y cerca de 5 veces más que la 5A en las condiciones del ensayo, lo que confirma que la estructura característica de la zeolita 13X ofrece una mayor capacidad global de captación cuando la microporosidad permanece accesible [62]. Asimismo, incluso considerando las mejores modificaciones de cada material, la 13X continúa siendo la alternativa más eficiente, con una capacidad que sigue siendo del orden de 3,4 veces la mejor 4A y cerca de 4,7 veces la mejor 5A. Por tanto, la elección del adsorbente para maximizar el almacenamiento de CO₂ queda determinada principalmente por el tipo de estructura zeolítica, siendo la estructura característica de la 13X la que ofrece mayor capacidad global bajo las condiciones evaluadas.

También se puede observar en la Tabla 4-10 la influencia del catión incorporado sobre la temperatura de inicio de adsorción. En la zeolita 4A se aprecia una gran variación entre muestras, alcanzando el Zn el mínimo valor de temperatura con 37,23 °C, lo que indica que la muestra impregnada con Zn es la que comienza a adsorber más tarde. Por el contrario, la referencia es la primera en comenzar la adsorción al tener la temperatura más elevada. En la zeolita 5A, las temperaturas también presentan cierta dispersión. La muestra modificada con Ni muestra un valor de temperatura de 35,33 °C, presentando una temperatura de inicio de adsorción inferior al resto de muestras. Por tanto, la presencia del catión metálico sí desplaza el inicio de la adsorción hacia temperaturas inferiores. Lo mismo ocurre con la zeolita 13X, las muestras impregnadas con Al y Zn, al presentar temperaturas más bajas (155,52 °C y 168,17 °C, respectivamente), son las que comienzan a adsorber más tarde.

Zeolita	4A			5A			13X		
	Q (mg/g)	Eficiencia (%)	T (°C)	Q (mg/g)	Eficiencia (%)	T (°C)	Q (mg/g)	Eficiencia (%)	T (°C)
Ref.	6,94	-	67,86	4,50	-	56,09	22,36	-	178,23
Zn	4,37	-37,07	37,23	4,49	-0,02	60,40	16,74	-25,13	168,17
Co	5,73	-17,37	57,69	3,59	-20,18	52,40	19,25	-13,91	173,98
La	6,52	-6,07	62,919	4,78	6,21	53,28	18,59	-16,83	178,58
Ni	4,75	-31,56	49,70	3,60	-19,91	35,33	19,07	-14,73	176,45
Al	5,64	-18,74	54,18	4,68	4,16	46,47	13,28	-40,61	155,52

Tabla 4-10: Capacidades máximas, eficiencias y temperaturas iniciales de almacenamiento de CO₂ para las zeolitas 4A, 5A y 13X.

4.3 Estudio cinético

Con el fin de analizar la velocidad de adsorción de hidrógeno y dióxido de carbono en las zeolitas sintetizadas y el mecanismo predominante en cada material, se llevó a cabo el estudio cinético de las zeolitas 4A, 5A y 13X, así como de sus muestras modificadas con Zn, Co, La, Ni y Al. Para ello, los datos experimentales se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden obteniéndose, a partir de las ecuaciones lineales (4.5) y (4.6), los valores de las constantes cinéticas k_1 y k_2 , la capacidad de adsorción en el equilibrio Q_e y el coeficiente de determinación R^2 , empleado para evaluar la calidad del ajuste, teniendo en cuenta que cuando el valor de R^2 es mayor o igual a 0,95 se considera que el modelo presenta un ajuste adecuado.

Como se ha mencionado anteriormente, el modelo de pseudo-primer orden suele asociarse a procesos en los que predomina la adsorción física, gobernada principalmente por interacciones débiles entre el adsorbato y la superficie del sólido, mientras que el modelo de pseudo-segundo orden se relaciona habitualmente con una mayor contribución de la adsorción química, en la que intervienen interacciones más específicas entre el adsorbato y los centros activos del material [85].

4.3.1 Almacenamiento de hidrógeno

A modo de ejemplo se presentan las gráficas de primer y segundo orden de una muestra de cada tipo de zeolita en la Figura 4-18. Asimismo, en la Tabla 4-11 se recogen los parámetros de ajuste para todas las zeolitas.

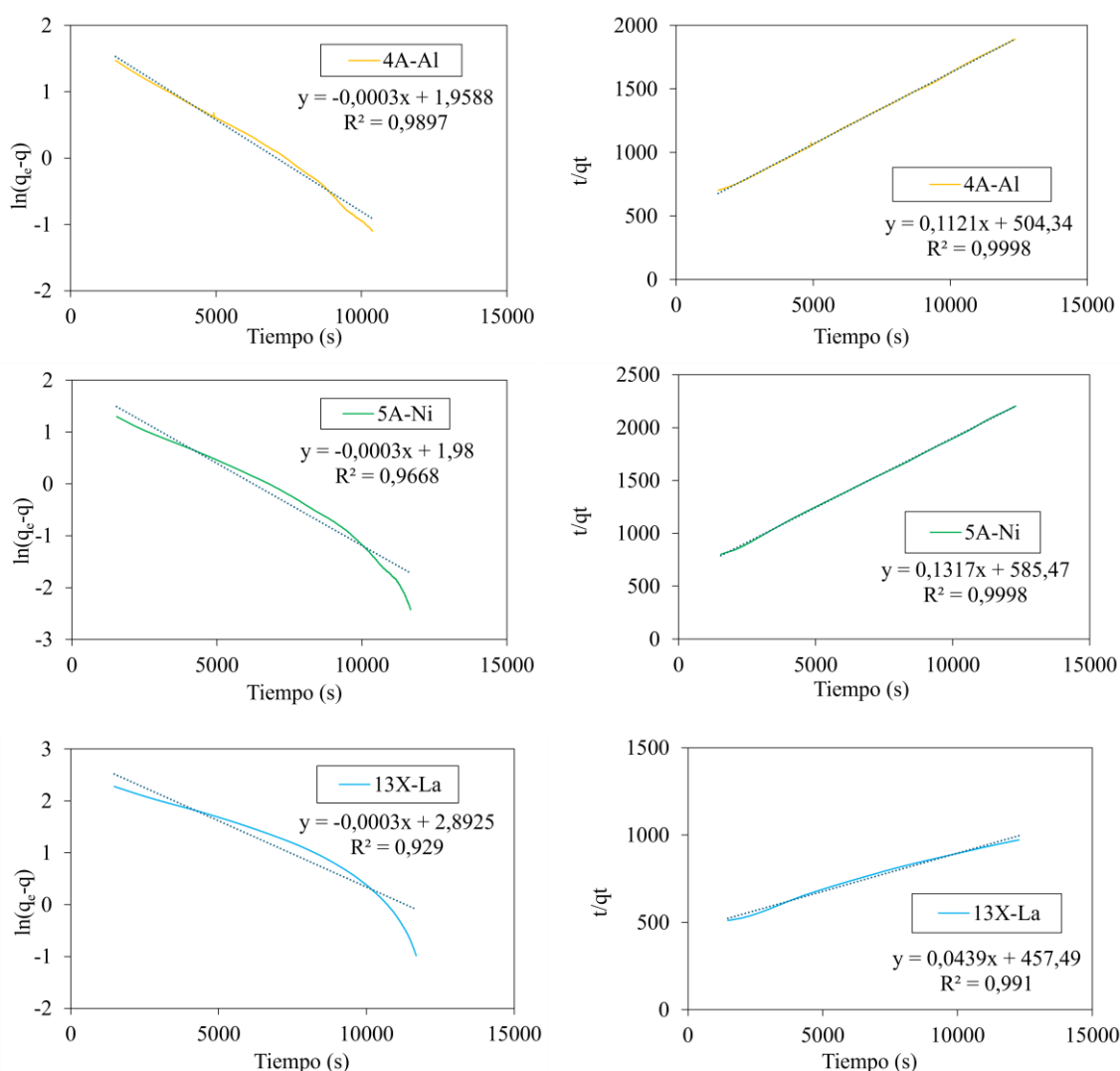


Figura 4-18: Ajustes lineales a los modelos de pseudo-primer orden (izquierda) y pseudo segundo orden (derecha) para almacenamiento de H_2 en las zeolitas 4A-Al, 5A-Ni y 13X-La.

A la vista de los resultados, se puede decir que todas las muestras presentan un ajuste excelente al modelo de pseudo-segundo orden, con valores de R^2 comprendidos aproximadamente entre 0,9901 y 0,9998. Este comportamiento indica que, en todos los casos, la cinética de adsorción del hidrógeno está influenciada por interacciones fuertes entre el gas y la superficie de la zeolita, especialmente con los cationes presentes en la estructura o introducidos mediante impregnación, lo que resulta coherente con el mejor ajuste al modelo de pseudo-segundo orden [86].

Zeolita		4A		5A		13X	
		1 ^{er} orden	2 ^o orden	1 ^{er} orden	2 ^o orden	1 ^{er} orden	2 ^o orden
Referencia	k	$4,66 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$3,51 \cdot 10^{-4}$	$2,67 \cdot 10^{-5}$	$2,70 \cdot 10^{-4}$	$3,89 \cdot 10^{-6}$
	Q_e	4,19	6,51	8,28	7,08	22,57	26,80
	R^2	0,9809	0,9984	0,9079	0,9901	0,9205	0,9928
Zn	k	$3,10 \cdot 10^{-4}$	$9,23 \cdot 10^{-5}$	$3,35 \cdot 10^{-4}$	$3,94 \cdot 10^{-5}$	$2,69 \cdot 10^{-4}$	$4,28 \cdot 10^{-6}$
	Q_e	3,82	6,031	6,34	6,57	24,00	28,24
	R^2	0,9893	0,9992	0,9619	0,9998	0,9366	0,9967
Co	k	$2,65 \cdot 10^{-4}$	$6,74 \cdot 10^{-5}$	$3,21 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$2,51 \cdot 10^{-4}$	$4,74 \cdot 10^{-6}$
	Q_e	4,00	6,31	5,85	6,69	16,60	21,09
	R^2	0,9947	0,999	0,9761	0,9994	0,9369	0,991
La	k	$5,25 \cdot 10^{-4}$	$2,44 \cdot 10^{-4}$	$3,19 \cdot 10^{-4}$	$6,29 \cdot 10^{-5}$	$2,55 \cdot 10^{-4}$	$4,21 \cdot 10^{-6}$
	Q_e	8,46	5,43	5,01	6,54	18,04	22,77
	R^2	0,9718	0,9983	0,9879	0,9989	0,929	0,991
Ni	k	$3,60 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$3,17 \cdot 10^{-4}$	$2,96 \cdot 10^{-5}$	$2,55 \cdot 10^{-4}$	$4,06 \cdot 10^{-6}$
	Q_e	3,03	5,86	7,24	7,59	18,54	23,53
	R^2	0,9846	0,999	0,9668	0,9998	0,9313	0,9915
Al	k	$2,77 \cdot 10^{-4}$	$2,41 \cdot 10^{-5}$	$3,30 \cdot 10^{-4}$	$5,85 \cdot 10^{-5}$	$2,54 \cdot 10^{-4}$	$5,06 \cdot 10^{-6}$
	Q_e	7,10	8,92	5,47	6,68	16,32	20,36
	R^2	0,9897	0,9998	0,9782	0,9989	0,9334	0,991

Tabla 4-11: Parámetros de ajuste de los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para la adsorción de H_2 en las zeolitas 4A, 5A y 13X y sus impregnaciones metálicas: k_1 (modelo de pseudo-primer orden, s^{-1}), k_2 (modelo de pseudo-segundo orden, $g \cdot mg^{-1} \cdot s^{-1}$) y Q_e (mg/g).

En la serie 4A, todos los materiales presentan valores de R^2 elevados para primer orden, comprendidos entre 0,9718 y 0,9947, lo que indica que la adsorción física también participa de forma significativa en el proceso. Aun así, en todos los casos el ajuste a segundo orden es superior, con valores entre 0,9983 y 0,9999. Esto sugiere que, aunque en la zeolita 4A y sus impregnaciones existen interacciones físicas relevantes, el mecanismo cinético está mejor descrito por un comportamiento en el que intervienen interacciones específicas con los sitios activos del sólido [86].

En las zeolitas 5A se observa igualmente un claro predominio del modelo de pseudo-segundo orden, con valores de R^2 comprendidos entre 0,9901 y 0,9999 para todas las muestras. Dado que en todos los casos el modelo de pseudo-segundo orden presenta un ajuste superior, puede concluirse que predominan las interacciones más específicas entre el hidrógeno y los centros activos del sólido, más que por un mecanismo puramente difusivo o de fisisorción simple [86].

En el caso de la serie 13X, el ajuste al modelo de pseudo-segundo orden también es claramente el mejor en todas las muestras, con valores de R^2 entre 0,9910 y 0,9967. Esto pone de manifiesto que la cinética de adsorción está dominada por interacciones de carácter específico entre el hidrógeno y los cationes de la zeolita, probablemente de fuerza intermedia.

El predominio del modelo de pseudo-segundo orden observado en todas las muestras es coherente con lo descrito en la bibliografía para adsorbentes zeolíticos y materiales derivados de zeolitas empleados en adsorción de hidrógeno, donde este modelo suele describir mejor la cinética experimental [97, 98].

4.3.2 Captura de dióxido de carbono

En la adsorción de CO_2 , el comportamiento cinético observado difiere del obtenido para el H_2 . A partir de los valores de R^2 recogidos en la Tabla 4-12 y como se observa en la Figura 4-19, se aprecia que las zeolitas 4A y 5A, junto con sus correspondientes impregnaciones metálicas, ajustan mejor al modelo de pseudo-primer orden, mientras que la serie 13X presenta un mejor ajuste al modelo de pseudo-segundo orden.

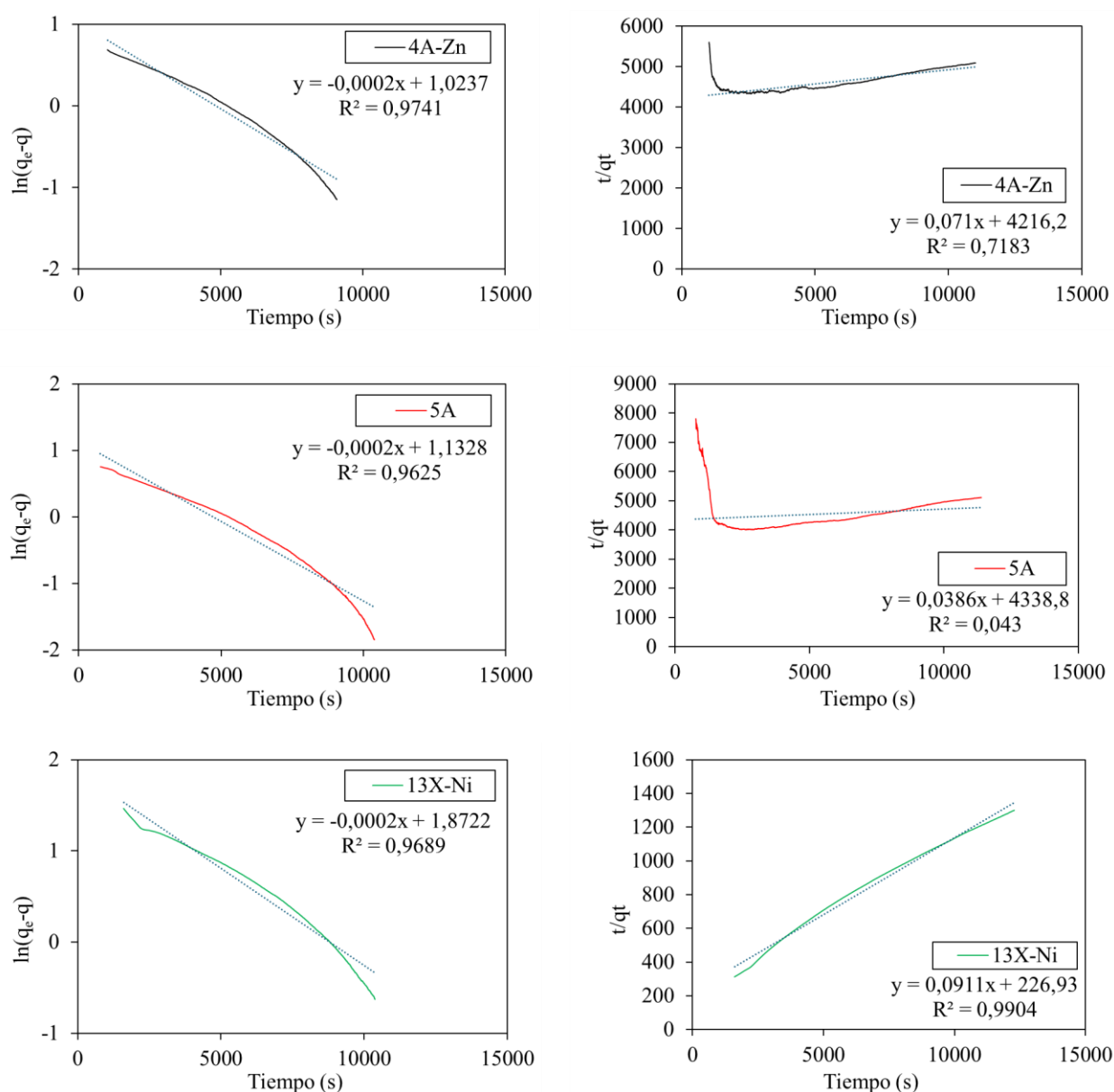


Figura 4-19: Ajustes lineales a los modelos de pseudo-primer orden (izquierda) y pseudo segundo orden (derecha) para almacenamiento de CO_2 en las zeolitas 4A-Zn, 5A y 13X-Ni.

Zeolita		4A		5A		13X	
		1 ^{er} orden	2 ^o orden	1 ^{er} orden	2 ^o orden	1 ^{er} orden	2 ^o orden
Referencia	k	$2,12 \cdot 10^{-4}$	$1,99 \cdot 10^{-6}$	$2,39 \cdot 10^{-4}$	$3,43 \cdot 10^{-7}$	$1,92 \cdot 10^{-4}$	$5,09 \cdot 10^{-5}$
	Q _e	4,28	14,34	3,10	25,90	5,46	12,10
	R ²	0,9837	0,6979	0,9625	0,043	0,9598	0,9927
Zn	k	$2,12 \cdot 10^{-4}$	$1,19 \cdot 10^{-6}$	$2,26 \cdot 10^{-4}$	$1,59 \cdot 10^{-6}$	$2,05 \cdot 10^{-4}$	$4,15 \cdot 10^{-5}$
	Q _e	2,78	14,08	3,10	12,27	5,59	9,60
	R ²	0,9741	0,7183	0,9524	0,9334	0,9684	0,989
Co	k	$2,08 \cdot 10^{-4}$	$4,15 \cdot 10^{-7}$	$2,30 \cdot 10^{-4}$	$2,66 \cdot 10^{-7}$	$2,07 \cdot 10^{-4}$	$4,56 \cdot 10^{-5}$
	Q _e	3,66	26,59	2,46	25,90	5,75	10,74
	R ²	0,9752	0,195	0,9558	0,0261	0,969	0,9924
La	k	$2,06 \cdot 10^{-4}$	$2,38 \cdot 10^{-7}$	$2,63 \cdot 10^{-4}$	$1,56 \cdot 10^{-6}$	$2,06 \cdot 10^{-4}$	$3,04 \cdot 10^{-5}$
	Q _e	4,26	34,36	3,79	11,15	6,87	11,00
	R ²	0,9778	0,0459	0,918	0,086	0,971	0,9879
Ni	k	$2,16 \cdot 10^{-4}$	$1,39 \cdot 10^{-5}$	$2,50 \cdot 10^{-4}$	$6,64 \cdot 10^{-7}$	$2,13 \cdot 10^{-4}$	$3,65 \cdot 10^{-5}$
	Q _e	3,07	3,24	2,67	16,72	6,50	10,97
	R ²	0,9769	0,1615	0,9203	0,2315	0,9689	0,9904
Al	k	$2,12 \cdot 10^{-4}$	$2,13 \cdot 10^{-7}$	$2,28 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-8}$	$2,10 \cdot 10^{-4}$	$9,82 \cdot 10^{-6}$
	Q _e	3,63	36,49	3,30	119,04	7,49	11,12
	R ²	0,9768	0,0737	0,9413	0,0024	0,9678	0,9752

Tabla 4-12: Parámetros de ajuste de los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para la adsorción de CO₂ en las zeolitas 4A, 5A y 13X y sus impregnaciones metálicas: k₁ (modelo de pseudo-primer orden, s⁻¹), k₂ (modelo de pseudo-segundo orden, g·mg⁻¹·s⁻¹) y Q_e (mg/g).

En la serie 4A, todas las muestras presentan valores elevados de R² para el modelo de pseudo-primer orden, comprendidos entre 0,9741 y 0,9837, mientras que los valores correspondientes al modelo de pseudo-segundo orden son claramente inferiores, situándose entre 0,0459 y 0,7183. Estos resultados indican que la cinética de adsorción de CO₂ en la zeolita 4A y en sus muestras modificadas está dominada por mecanismos asociados a la fisisorción y a procesos controlados por difusión, en línea con lo descrito en la literatura para zeolitas de poro pequeño [99]. Además, el hecho de que esta tendencia se mantenga en todas las impregnaciones indica que la incorporación de los distintos cationes metálicos no altera de forma significativa el mecanismo cinético predominante en esta serie.

En la serie 5A se observa una tendencia similar. Los valores de R² para el modelo de pseudo-primer orden se sitúan entre 0,9180 y 0,9625, lo que indica un ajuste alto en todas las muestras. Por el contrario, el ajuste al modelo de pseudo-segundo orden es, en general, mucho peor, con valores comprendidos entre 0,0024 y 0,9334. Este comportamiento sugiere que, la adsorción de dióxido de carbono en la serie 5A está igualmente gobernada por interacciones de carácter físico y por limitaciones difusivas, lo cual es consistente con su menor tamaño de poro y con lo reportado para este tipo de materiales en estudios previos [99].

El comportamiento de la serie 13X difiere claramente del observado en las dos anteriores. En todas las muestras, el modelo cinético de pseudo-segundo orden es el que presenta el mejor ajuste, con valores

de R^2 comprendidos entre 0,9752 y 0,9927. Por lo tanto, puede considerarse que en la zeolita 13X y en sus impregnaciones metálicas predomina la adsorción química en el proceso de captura de CO_2 [99].

De forma global, los resultados muestran que la naturaleza cinética de la adsorción de CO_2 depende claramente del tipo de zeolita. En las series 4A y 5A predomina la adsorción física, mientras que en la serie 13X predomina la adsorción química. Este resultado sugiere que la cinética de adsorción está controlada por la interacción del CO_2 con los centros activos del sólido, especialmente con los cationes presentes en la estructura, lo que es coherente con la mayor accesibilidad de los poros y la mayor densidad de sitios activos característica de la zeolita 13X, ampliamente reportada como uno de los adsorbentes más eficaces para la captura de CO_2 [100].

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

En este apartado se recogen las principales conclusiones derivadas del estudio, poniendo de manifiesto cuáles han sido los materiales con mejor comportamiento y qué factores han condicionado su rendimiento.

5.1 Conclusiones

Las principales conclusiones de este TFG son:

- 1) La zeolita 13X fue la que mostró los valores más elevados de adsorción, tanto en el almacenamiento de hidrógeno como en la captura de dióxido de carbono. Esto se debe a que presenta microporos que favorecen la adsorción de hidrógeno y mesoporos de gran tamaño que favorecen la captación de dióxido de carbono.
- 2) El efecto de las impregnaciones metálicas depende del catión metálico incorporado y del tipo de zeolita empleada. En algunos casos, la modificación produjo un descenso de la capacidad adsorbente, lo que sugiere que la introducción de especies metálicas puede reducir la microporosidad disponible o dificultar el acceso del gas a los sitios activos. No obstante, bajo determinadas condiciones, la modificación metálica puede favorecer la interacción entre la molécula de gas y la superficie del adsorbente.

Conclusiones relativas al almacenamiento de H_2 :

- 1) En las zeolitas 13X, la muestra impregnada con Zn presentó la mayor capacidad de almacenamiento de H_2 , mientras que el resto de cationes metálicos disminuyeron la capacidad de almacenamiento, lo que muestra una pérdida de microporosidad accesible que limita el volumen disponible.
- 2) En las zeolitas 4A, la impregnación con Al fue la que proporcionó el mejor resultado, sin embargo, el resto de impregnaciones metálicas disminuyeron la capacidad de almacenamiento.
- 3) En la serie 5A, todas las impregnaciones metálicas aumentaron la capacidad de almacenamiento, a excepción de la muestra impregnada con Zn, la cual empeoró la capacidad de adsorción.

Conclusiones relativas a la captura de CO_2 :

- 1) La zeolita 13X de referencia presentó el comportamiento más favorable en la adsorción de CO_2 , lo que demuestra que todos los cationes metálicos incorporados disminuyeron el volumen mesoporoso efectivo.
- 2) En las zeolitas 4A, las impregnaciones metálicas redujeron en todos los casos la capacidad de captura de CO_2 . Este comportamiento demuestra que la incorporación de sales metálicas

puede bloquear poros, reducir la accesibilidad o alterar negativamente los centros responsables de la adsorción.

- 3) En la serie 5A, algunas impregnaciones metálicas aumentaron la eficacia del material. En particular, las modificaciones con La y Al mostraron incrementos respecto a la muestra de referencia, lo que sugiere que, en esta zeolita, ciertos cationes pueden introducir interacciones más favorables con la molécula de CO₂ sin perjudicar de forma importante la estructura porosa.

5.2 Líneas futuras

En el ámbito académico, se plantean diversas líneas de trabajo que permitirían dar continuidad a este estudio y profundizar en el conocimiento del comportamiento adsorbente de las zeolitas analizadas, las cuales se resumen a continuación:

- 1) Estudiar otros cationes metálicos y optimizar las condiciones de operación: con el fin de analizar de forma más completa cómo influye la naturaleza del metal incorporado en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno y en la captura de dióxido de carbono sería de interés ampliar el estudio a otros cationes metálicos distintos de los empleados en este trabajo, así como evaluar posibles combinaciones bimetálicas. Del mismo modo, resultaría conveniente optimizar las condiciones de impregnación, ajustando parámetros como la concentración de la sal metálica, el tiempo de contacto o las condiciones de secado y tratamiento térmico, con el objetivo de minimizar el posible bloqueo de poros y favorecer la generación de sitios activos más eficaces para la adsorción.
- 2) Realizar ensayos de adsorción-desorción en ciclos sucesivos: esto permitiría determinar no solo la capacidad máxima de los materiales, sino también su estabilidad, regenerabilidad y comportamiento a largo plazo, aspectos fundamentales para valorar su posible aplicación práctica en un escenario real.
- 3) Desarrollo de estructuras tipo core-shell para el almacenamiento de hidrogeno: esta estrategia permitiría diseñar materiales con una envoltura externa capaz de proteger la estructura microporosa y, al mismo tiempo, mejorar la afinidad superficial por el H₂ sin comprometer la accesibilidad a los poros.
- 4) Funcionalización de las zeolitas con aminas para la captura de CO₂: Esta estrategia podría incrementar la selectividad y la capacidad de adsorción de CO₂, especialmente en aquellos materiales cuya captación por fisisorción ha sido limitada, debido a la elevada afinidad de las aminas por esta molécula.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Filonchyk, M. P. Peterson, L. Zhang, V. Hurynovich, and Y. He, “Greenhouse gases emissions and global climate change: Examining the influence of CO₂, CH₄, and N₂O,” *Sci. Total Environ.*, vol. 935, p. 173359, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173359>.
- [2] IPCC, “Climate Change 2023: Synthesis Report | UNEP - UN Environment Programme,” *Clim. Chang. 2023 Synth. Report. Contrib. Work. Groups I, II III to Sixth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Chang.*, pp. 35–115, 2023, [Online]. Available: <https://www.unep.org/resources/report/climate-change-2023-synthesis-report>
- [3] NOAA (Global Monitoring Laboratory), “Climate change: atmospheric carbon dioxide.” [Online]. Available: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide?utm>
- [4] M. D. Ballarín, “Influencia de la eficiencia energética, las energías renovables y las condiciones socioeconómicas en previsiones futuras de las emisiones de CO₂,” *Univ. Zaragoza*, 2022, [Online]. Available: <https://zaguan.unizar.es/record/112622/files/TAZ-TFG-2022-641.pdf>
- [5] D. Raimi, E. Campbell, R. G. Newell, B. Prest, S. Villanueva, and J. Wingenroth, “Global Energy Outlook 2022: Turning Points and Tension in the Energy Transition,” *Iea*, vol. 22:04, no. April, pp. 1–47, 2022, [Online]. Available: https://www.rff.org/documents/3387/Report_22-04_v1.pdf
- [6] K. Calvin *et al.*, “IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland.” pp. 35–115, 2023, doi: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.
- [7] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), “Climate Change 2021 – The Physical Science Basis,” *Clim. Chang. 2021 – Phys. Sci. Basis*, 2023, doi: 10.1017/9781009157896.
- [8] J. E. Hansen *et al.*, “Global warming in the pipeline,” *Oxford Open Clim. Chang.*, vol. 3, no. 1, 2023.
- [9] S. Fawzy, A. I. Osman, J. Doran, and D. W. Rooney, “Strategies for mitigation of climate change: a review,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 18, no. 6, pp. 2069–2094, 2020, doi: 10.1007/s10311-020-01059-w.
- [10] H. McLaughlin *et al.*, “Carbon capture utilization and storage in review: Sociotechnical implications for a carbon reliant world,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 177, p. 113215, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113215>.

- [11] Z. Abdin, A. Zafaranloo, A. Rafiee, W. Mérida, W. Lipiński, and K. R. Khalilpour, "Hydrogen as an energy vector," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 120, p. 109620, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109620>.
- [12] N. S. Muhammed *et al.*, "Hydrogen production, transportation, utilization, and storage: Recent advances towards sustainable energy," *J. Energy Storage*, vol. 73, p. 109207, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109207>.
- [13] A. J. Freire and C. M. F. Alejandro, *Evaluación de recursos y análisis para la descarbonización de procesos industriales mediante la integración de energías renovables*. 2025.
- [14] R. E. DE ESPAÑA, "Descarbonización de la economía," 2019.
- [15] A. Gailani, S. Cooper, S. Allen, A. Pimm, P. Taylor, and R. Gross, "Assessing the potential of decarbonization options for industrial sectors," *Joule*, vol. 8, no. 3, pp. 576–603, 2024, doi: [10.1016/j.joule.2024.01.007](https://doi.org/10.1016/j.joule.2024.01.007).
- [16] IEA, "World Energy Outlook 2024," 2024.
- [17] M. P. Bravo, "La descarbonización del transporte pesado," no. 32, pp. 231–253, 2024.
- [18] G. Voniaty, A. Dimaratos, G. Koltsakis, and L. Ntziachristos, "Ammonia as a Marine Fuel towards Decarbonization: Emission Control Challenges," *Sustainability*, vol. 15, no. 21, 2023, doi: [10.3390/su152115565](https://doi.org/10.3390/su152115565).
- [19] C. Raucci, C. McKinlay, and A. Karan, "The future of maritime fuels," *What you need to know, Lloyd's Regist. Marit. Decarbonisation Hub*, no. September, pp. 1–39, 2023.
- [20] J. C. Guillen-miranda, "Descarbonización en el transporte marítimo," vol. 4, no. 1, 2025.
- [21] S. Y. W. Chai, L. H. Ngu, and B. S. How, "Review of carbon capture absorbents for CO2 utilization," *Greenh. Gases Sci. Technol.*, vol. 12, no. 3, pp. 394–427, 2022, doi: [10.1002/ghg.2151](https://doi.org/10.1002/ghg.2151).
- [22] C. Zhang, "Absorption principle and techno-economic analysis of CO2 absorption technologies: A review," *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 657, no. 1, 2021, doi: [10.1088/1755-1315/657/1/012045](https://doi.org/10.1088/1755-1315/657/1/012045).
- [23] M. Wang, A. Lawal, P. Stephenson, J. Sidders, and C. Ramshaw, "Post-combustion CO2 capture with chemical absorption: A state-of-the-art review," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 89, no. 9, pp. 1609–1624, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.11.005>.
- [24] I. Sreedhar, R. Vaidhiswaran, B. M. Kamani, and A. Venugopal, "Process and engineering trends in membrane based carbon capture," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 68, pp. 659–684, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.025>.
- [25] D. Loachamin, J. Casierra, V. Calva, A. Palma-Cando, E. E. Ávila, and M. Ricaurte, "Amine-Based Solvents and Additives to Improve the CO2 Capture Processes: A Review," *ChemEngineering*, vol. 8, no. 6, 2024, doi: [10.3390/chemengineering8060129](https://doi.org/10.3390/chemengineering8060129).
- [26] J. Zhu *et al.*, "Liquid CO2-Capture Technologies: A Review," *Nanomaterials*, vol. 14, no. 23, 2024, doi: [10.3390/nano14231910](https://doi.org/10.3390/nano14231910).
- [27] M. Da Conceicao, L. Nemetz, J. Rivero, K. Hornbostel, and G. Lipscomb, "membrane refence for most of them]Gas Separation Membrane Module Modeling: A Comprehensive Review," *Membranes (Basel)*, vol. 13, no. 7, 2023.
- [28] C. Font-Palma, D. Cann, and C. Udemu, "Review of Cryogenic Carbon Capture Innovations and Their Potential Applications," *C*, vol. 7, no. 3, 2021, doi: [10.3390/c7030058](https://doi.org/10.3390/c7030058).
- [29] C. Song, Q. Liu, S. Deng, H. Li, and Y. Kitamura, "Cryogenic-based CO2 capture technologies: State-of-the-art developments and current challenges," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 101, pp.

- 265–278, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.018>.
- [30] C. B. Peres, P. M. R. Resende, L. J. R. Nunes, and L. C. d. Morais, “Advances in Carbon Capture and Use (CCU) Technologies: A Comprehensive Review and CO₂ Mitigation Potential Analysis,” *Clean Technol.*, vol. 4, no. 4, pp. 1193–1207, 2022, doi: 10.3390/cleantechnol4040073.
- [31] X. Y. D. Soo *et al.*, “Advancements in CO₂ capture by absorption and adsorption: A comprehensive review,” *J. CO₂ Util.*, vol. 81, no. March, p. 102727, 2024, doi: 10.1016/j.jcou.2024.102727.
- [32] S. D. Peu *et al.*, “A Comprehensive Review on Recent Advancements in Absorption-Based Post Combustion Carbon Capture Technologies to Obtain a Sustainable Energy Sector with Clean Environment,” *Sustain.*, vol. 15, no. 7, 2023, doi: 10.3390/su15075827.
- [33] M. H. Mouctar, M. G. Hassan, N. Bimbo, S. Z. Abbas, and I. Shigidi, “Comparative Assessment and Deployment of Zeolites, MOFs, and Activated Carbons for CO₂ Capture and Geological Sequestration Applications,” *Inventions*, vol. 10, no. 5, 2025, doi: 10.3390/inventions10050078.
- [34] X. Foorginezhad, Sahar & Weiland, Fredrik & Chen, Yifeng & Hussain, Shahid & Ji, “Review and analysis of porous adsorbents for effective CO₂ capture,” 2025. [Online]. Available: <https://ideas.repec.org/a/eee/rensus/v215y2025ics136403212500262x.html>
- [35] T. Rashid and D. R. Sobuj, “Comprehensive Insights Into CO₂ Capture: Technological Progress and Challenges,” *Rev. Appl. Sci. Technol.*, vol. 02, no. 01, pp. 113–141, 2023, doi: 10.63125/9p690n14.
- [36] M. López Sánchez, “El hidrógeno verde como nuevo vector energético: un análisis de su función como energía almacenable y transportable,” 2023.
- [37] J. J. Alba Ríos, J. Barquín Gil, M. Díaz-Otero Núñez, C. Martínez Villar, and E. Moreno, “El hidrógeno como vector para un sistema energético renovable,” *Econ. Ind. ISSN 0422-2784, N° 424, 2022 (Ejemplar Dedic. a Hidrógeno Renov. págs. 153-159, no. 424, pp. 153–159, 2022.*
- [38] M. B. Barbieri *et al.*, “Vectores energéticos en la transición energética: energía eléctrica e hidrógeno,” pp. 231–241.
- [39] IEA, “Energy Policy Review Spain 2021,” *Int. Energy Agency*, 2019, [Online]. Available: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/2f405ae0-4617-4e16-884c-7956d1945f64/Spain2021.pdf>
- [40] IEA, “World Energy Outlook 2025,” 2025. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2025>
- [41] V. C. José Antonio, “Adsorción de hidrógeno en materiales MOF: Estrategias para la inclusión de centros de adsorción preferente,” 2017.
- [42] B. P. Sandaka and J. Kumar, “Alternative vehicular fuels for environmental decarbonization: A critical review of challenges in using electricity, hydrogen, and biofuels as a sustainable vehicular fuel,” *Chem. Eng. J. Adv.*, vol. 14, p. 100442, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100442>.
- [43] J. M. Campos Martín *et al.*, “Biocombustibles Biofuels,” *Bol. Grup. Español Carbón*, vol. 58, p. 6, 2020.
- [44] A. Muscat, E. M. de Olde, I. J. M. de Boer, and R. Ripoll-Bosch, “The battle for biomass: A systematic review of food-feed-fuel competition,” *Glob. Food Sec.*, vol. 25, p. 100330, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.gfs.2019.100330>.
- [45] J. Incer-Valverde, A. Korayem, G. Tsatsaronis, and T. Morosuk, “‘Colors’ of hydrogen:

- Definitions and carbon intensity,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 291, p. 117294, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117294>.
- [46] M. Yang, R. Hunger, S. Berrettoni, B. Sprecher, and B. Wang, “A review of hydrogen storage and transport technologies,” *Clean Energy*, vol. 7, no. 1, pp. 190–216, 2023, doi: 10.1093/ce/zkad021.
- [47] J. Andersson and S. Grönkvist, “Large-scale storage of hydrogen,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 23, pp. 11901–11919, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.063>.
- [48] E. M. Dematteis *et al.*, “Hydrogen storage in complex hydrides: Past activities and new trends,” *Prog. Energy*, vol. 4, no. 3, 2022, doi: 10.1088/2516-1083/ac7499.
- [49] C. Tarhan and M. A. Çil, “A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods,” *J. Energy Storage*, vol. 40, p. 102676, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102676>.
- [50] E. Masika and R. Mokaya, “Preparation of ultrahigh surface area porous carbons templated using zeolite 13X for enhanced hydrogen storage,” *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 23, no. 3, pp. 308–316, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.04.007>.
- [51] Z. Chen, K. O. Kirlikovali, K. B. Idrees, M. C. Wasson, and O. K. Farha, “Porous materials for hydrogen storage,” *Chem*, vol. 8, no. 3, pp. 693–716, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.01.012>.
- [52] Ignacio Solís Kelly, “Nuevos materiales para el almacenamiento de hidrógeno: síntesis, caracterización y rendimiento,” 2025.
- [53] Y. Ma, C. Yan, A. Alshameri, X. Qiu, C. Zhou, and D. li, “Synthesis and characterization of 13X zeolite from low-grade natural kaolin,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 25, no. 2, pp. 495–499, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2013.08.002>.
- [54] F. Bahmanzadegan, A. Ghaemi, and R. Norouzbeigi, “Ecofriendly novel hydrophobic core-shell zeolite@MOF nanoadsorbent for CO₂ capture,” *J. CO₂ Util.*, vol. 100, p. 103183, 2025, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2025.103183>.
- [55] C. R. Melo and H. G. Riella, “Synthesis of NaA zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ion exchange,” *Cerâmica*, vol. 56, pp. 340–346, 2010.
- [56] C. R. Melo *et al.*, “Synthesis of 4A zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ionic exchange for adsorption of arsenic,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 177, no. 4, pp. 345–349, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.01.015>.
- [57] I. El Bojaddayni *et al.*, “A review on synthesis of zeolites from natural clay resources and waste ash: Recent approaches and progress,” *Miner. Eng.*, vol. 198, p. 108086, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108086>.
- [58] D. G. Boer, J. Langerak, and P. P. Pescarmona, “Zeolites as Selective Adsorbents for CO₂ Separation,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 2634–2656, 2023, doi: 10.1021/acsaem.2c03605.
- [59] E. Pérez-Botella, S. Valencia, and F. Rey, “Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects,” *Chem. Rev.*, vol. 122, no. 24, pp. 17647–17695, Dec. 2022, doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00140.
- [60] M. Król, “Natural vs. Synthetic Zeolites,” *Crystals*, vol. 10, no. 7, 2020, doi: 10.3390/cryst10070622.
- [61] N. Kordala and M. Wyszowski, “Zeolite Properties, Methods of Synthesis, and Selected Applications,” *Molecules*, vol. 29, no. 5, Feb. 2024, doi: 10.3390/molecules29051069.

- [62] E. Pérez-Botella, S. Valencia, and F. Rey, “Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects,” *Chem. Rev.*, vol. 122, no. 24, pp. 17647–17695, 2022, doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00140.
- [63] B. Taşğın, J. Ryšavý, T. Sangeetha, and W.-M. Yan, “Hydrogen Storage in Zeolites: A Mini Review of Structural and Chemical Influences on Adsorption Performance,” *Green Energy Fuel Res.*, 2025, doi: 10.53941/gefr.2025.100005.
- [64] V. Indira and K. Abhitha, “A review on recent developments in Zeolite A synthesis for improved carbon dioxide capture: Implications for the water-energy nexus,” *Energy Nexus*, vol. 7, p. 100095, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100095>.
- [65] H. W. Langmi *et al.*, “Hydrogen storage in ion-exchanged zeolites,” *J. Alloys Compd.*, vol. 404–406, pp. 637–642, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.193>.
- [66] F. Bahmanzadegan and A. Ghaemi, “Modification and functionalization of zeolites to improve the efficiency of CO₂ adsorption: A review,” *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, vol. 9, p. 100564, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.csee.2023.100564>.
- [67] M. Hartmann, M. Thommes, and W. Schwieger, “Hierarchically-Ordered Zeolites: A Critical Assessment,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 4, p. 2001841, 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/admi.202001841>.
- [68] C. Wang *et al.*, “Quantitative arrangement of Si/Al ratio of natural zeolite using acid treatment,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 498, p. 143874, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143874>.
- [69] M. Kubo, Y. Kamimura, K. Itabashi, and T. Okubo, “Cryogenic Hydrogen Adsorption onto H-, Li-, Na-Exchanged Zeolites with Various Si/Al Ratios,” *Adsorpt. Sci. & Technol.*, vol. 32, no. 5, pp. 413–423, 2014, doi: 10.1260/0263-6174.32.5.413.
- [70] J. Li, M. Gao, W. Yan, and J. Yu, “Regulation of the Si/Al ratios and Al distributions of zeolites and their impact on properties,” *Chem. Sci.*, vol. 14, no. 8, pp. 1935–1959, 2023, doi: 10.1039/D2SC06010H.
- [71] N. Hijazi, A. Bavykina, I. Yarulina, T. Shoinchorova, E. V Ramos-Fernandez, and J. Gascon, “Chemical engineering of zeolites: alleviating transport limitations through hierarchical design and shaping,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 54, no. 13, pp. 6335–6384, 2025, doi: 10.1039/D5CS00169B.
- [72] X. Du and E. Wu, “Physisorption of Hydrogen in A, X and ZSM-5 Types of Zeolites at Moderately High Pressures,” *Chinese J. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 5, pp. 457–462, 2006, doi: 10.1360/cjcp2006.19(5).457.6.
- [73] Z. Dong, Z. Wang, L. Zhang, Q. Fu, and M. Wang, “Competitive Adsorptive Mechanism of H₂/N₂ in LTA/FAU Zeolites by Molecular Simulations and Experiments,” *Molecules*, vol. 29, no. 15, 2024, doi: 10.3390/molecules29153686.
- [74] V. Tejavath *et al.*, “Technoeconomic Investigation of Amine-Grafted Zeolites and Their Kinetics for CO(2) Capture,” *ACS omega*, vol. 6, no. 9, pp. 6153–6162, Mar. 2021, doi: 10.1021/acsomega.0c05397.
- [75] F. Bahmanzadegan, M. A. Pordsari, and A. Ghaemi, “Improving the efficiency of 4A-zeolite synthesized from kaolin by amine functionalization for CO₂ capture,” *Sci. Rep.*, vol. 13, no. 1, p. 12533, 2023, doi: 10.1038/s41598-023-39859-z.
- [76] D. Bonenfant, M. Kharoune, P. Niquette, M. Mimeault, and R. Hausler, “Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 9, no. 1, p. 13007, Jan. 2008, doi: 10.1088/1468-6996/9/1/013007.
- [77] A. Arefi Pour, S. Sharifnia, R. NeishaboriSalehi, and M. Ghodrati, “Performance evaluation of clinoptilolite and 13X zeolites in CO₂ separation from CO₂/CH₄ mixture,” *J. Nat. Gas Sci. Eng.*,

- vol. 26, pp. 1246–1253, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.08.033>.
- [78] Y. Sun *et al.*, “Adsorption, separation and regeneration of cation-exchanged X zeolites for LNG purification: Li⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 340, p. 112032, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112032>.
- [79] A. Bakhtyari, M. Mofarahi, and C.-H. Lee, “Chapter 9 - CO₂ adsorption by conventional and nanosized zeolites,” in *Advances in Carbon Capture*, M. R. Rahimpour, M. Farsi, and M. A. Makarem, Eds., Woodhead Publishing, 2020, pp. 193–228. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819657-1.00009-8>.
- [80] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [81] K. S. W. Sing, “REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 54, no. 11, pp. 2201–2218, 1982.
- [82] “Micromeritics: a Malvern Panalytical company.” [Online]. Available: <http://micromeritics.com/es/products/asap-2020-plus/>
- [83] C. Chaves and A. Puente, “Evaluación de las técnicas SEM y EDS para la investigación nanotecnológica de catalizadores para la producción de biocombustibles,” p. 35, 2013, [Online]. Available: <https://hdl.handle.net/2238/3245>
- [84] D. T. A. Dsc, “LABSYS evo”, [Online]. Available: https://www.prager-elektronik.at/wp-content/uploads/2018/04/katalog_kategorie_thermische-analyse_analyse_kalorimetrie_setaram_labsysevo.pdf
- [85] R. Maceiras, J. Feijoo, L. Perez-Rial, M. A. Alvarez-Feijoo, and N. Eslami, “Influence of Activated Carbon Granulometry on H₂ Purification in Glycerol Reforming Syngas: Adsorption and Kinetic Analysis,” *Energies*, vol. 17, no. 23, 2024, doi: 10.3390/en17236011.
- [86] A. Rehman *et al.*, “Natural Clay Minerals as Potential Arsenic Sorbents from Contaminated Groundwater: Equilibrium and Kinetic Studies,” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 19, no. 23, 2022, doi: 10.3390/ijerph192316292.
- [87] X. Nie, Z. Xue, W. Jiao, J. Dong, S. Liu, and D. Mao, “Research on the Adsorption Performance of Zeolites for Dimethyl Ether,” *Minerals*, vol. 14, no. 11, 2024, doi: 10.3390/min14111141.
- [88] H. W. Langmi *et al.*, “Hydrogen adsorption in zeolites A, X, Y and RHO,” *J. Alloys Compd.*, vol. 356–357, pp. 710–715, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00368-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00368-2).
- [89] F. J. Torres, J. G. Vitillo, B. Civalleri, G. Ricchiardi, and A. Zecchina, “Interaction of H₂ with Alkali-Metal-Exchanged Zeolites: a Quantum Mechanical Study,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 6, pp. 2505–2513, Feb. 2007, doi: 10.1021/jp0673765.
- [90] S. R. Batool, V. L. Sushkevich, and J. A. van Bokhoven, “Correlating Lewis acid activity to extra-framework aluminum species in zeolite Y introduced by Ion-exchange,” *J. Catal.*, vol. 408, pp. 24–35, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.02.010>.
- [91] M. Akbelen and N. Özbay, “Influence of acid activation on hydrogen adsorption properties of analcime-rich tuff from Turkey,” *Turkish J. Chem.*, vol. 46, no. 5, pp. 1565–1576, 2022, doi: 10.55730/1300-0527.3461.
- [92] B. A. Abdulkadir *et al.*, “A concise review on surface and structural modification of porous zeolite scaffold for enhanced hydrogen storage,” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 70, pp. 33–53, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2024.03.001>.

- [93] K.-H. Chung, “High-pressure hydrogen storage on microporous zeolites with varying pore properties,” *Energy*, vol. 35, no. 5, pp. 2235–2241, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.010>.
- [94] Z. Tao *et al.*, “Development of zeolite adsorbents for CO₂ separation in achieving carbon neutrality,” *npj Mater. Sustain.*, vol. 2, no. 1, p. 20, 2024, doi: [10.1038/s44296-024-00023-x](https://doi.org/10.1038/s44296-024-00023-x).
- [95] C. Megías-Sayago, R. Bingre, L. Huang, G. Lutzweiler, Q. Wang, and B. Louis, “CO₂ Adsorption Capacities in Zeolites and Layered Double Hydroxide Materials,” *Front. Chem.*, vol. Volume 7-, 2019, doi: [10.3389/fchem.2019.00551](https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00551).
- [96] A. Boonchuay and P. Worathanakul, “The Diffusion Behavior of CO₂ Adsorption from a CO₂/N₂ Gas Mixture on Zeolite 5A in a Fixed-Bed Column,” *Atmosphere (Basel)*, vol. 13, no. 4, 2022, doi: [10.3390/atmos13040513](https://doi.org/10.3390/atmos13040513).
- [97] R. Wijiyanti, T. Gunawan, N. S. Nasri, Z. A. Karim, A. F. Ismail, and N. Widiastuti, “Hydrogen Adsorption Characteristics for Zeolite-Y Templated Carbon,” vol. 20, no. 1, pp. 29–42, 2020, doi: [10.22146/ijc.38978](https://doi.org/10.22146/ijc.38978).
- [98] R. Xiong *et al.*, “Thermodynamics, kinetics and selectivity of H₂ and D₂ on zeolite 5A below 77K,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 264, pp. 22–27, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.12.035>.
- [99] R. Maceiras, V. Alfonsin, P. Falcón, L. Pérez, and J. Feijoo, “Study of natural zeolites for hydrogen purification: CO₂ adsorption capacity and kinetic mechanism,” 2024.
- [100] A. Gęsikiewicz-Puchalska *et al.*, “Changes in Porous Parameters of the Ion Exchanged X Zeolite and Their Effect on CO(2) Adsorption,” *Molecules*, vol. 26, no. 24, Dec. 2021, doi: [10.3390/molecules26247520](https://doi.org/10.3390/molecules26247520).

ANEXO I: IMPLICACIONES SOCIALES, ECONÓMICAS, Y AMBIENTALES

El desarrollo de materiales adsorbentes basados en zeolitas para el almacenamiento de hidrógeno y dióxido de carbono presenta implicaciones relevantes desde el punto de vista social, económico y ambiental. En primer lugar, desde una perspectiva social, este tipo de investigaciones se enmarca en el contexto actual de transición energética y descarbonización industrial, dos ámbitos con impacto directo sobre la calidad de vida, la seguridad energética y la salud pública. El interés por el hidrógeno como vector energético y por las tecnologías de captura de dióxido de carbono responde a la necesidad de reducir la dependencia de combustibles fósiles y limitar las emisiones responsables del cambio climático, cuya mitigación exige cambios tecnológicos profundos en la industria y en los sistemas energéticos.

Desde el punto de vista económico, las zeolitas presentan un interés notable por su estabilidad térmica y química, su estructura microporosa y la posibilidad de modificar sus propiedades para adaptarlas a distintas aplicaciones. Estas características las convierten en materiales con potencial para procesos de captura de dióxido de carbono y almacenamiento gaseoso más eficientes. No obstante, su viabilidad práctica no depende únicamente de la capacidad de adsorción obtenida, sino también de aspectos como el coste de síntesis, la disponibilidad de materias primas, la regeneración del adsorbente y la posibilidad de escalado industrial. Además, el desarrollo de tecnologías asociadas a la transición energética puede contribuir a la generación de empleo cualificado en sectores relacionados con la energía, los materiales y la ingeniería de procesos.

En el plano ambiental, la principal aportación potencial de estos materiales reside en su posible aplicación tanto en el almacenamiento de hidrógeno como en la captura de dióxido de carbono. Por una parte, un almacenamiento más eficiente de hidrógeno puede facilitar su integración en futuros sistemas energéticos de menor dependencia fósil. Por otra, la mejora de adsorbentes de dióxido de carbono puede contribuir al desarrollo de procesos orientados a reducir emisiones en ámbitos industriales. Sin embargo, estos beneficios deben valorarse junto con el impacto asociado a la propia síntesis y tratamiento de los materiales, incluyendo el consumo energético, el uso de reactivos y la gestión de residuos derivados de los procesos de modificación. Por ello, el interés ambiental de las zeolitas no se limita a su capacidad de adsorción, sino también a que su preparación y utilización puedan llevarse a cabo de manera eficiente y con el menor impacto posible.

ANEXO II: REFLEXIONES ÉTICAS Y SOCIALES

El desarrollo de materiales destinados al almacenamiento de hidrógeno y dióxido de carbono presenta una dimensión ética y social que debe ser tenida en cuenta, ya que se trata de tecnologías vinculadas a la transición energética y a la reducción del impacto ambiental de la actividad humana. En este sentido, la investigación en nuevos materiales, como las zeolitas modificadas, no solo tiene interés desde el punto de vista científico y técnico, sino también por su posible contribución al bienestar colectivo.

Desde una perspectiva ética, uno de los aspectos más relevantes es la responsabilidad de la comunidad científica en la búsqueda de soluciones que ayuden a disminuir las emisiones contaminantes y a promover un uso más sostenible de los recursos. El cambio climático constituye un problema global cuyos efectos afectan de forma desigual a la población, perjudicando especialmente a los grupos más vulnerables. Por ello, investigar en tecnologías que puedan favorecer la descarbonización y mejorar la eficiencia de los procesos energéticos puede entenderse como una contribución al interés general.

Al mismo tiempo, también es importante considerar que toda solución tecnológica debe evaluarse de manera crítica. El posible beneficio ambiental del almacenamiento de hidrógeno o de la captura de dióxido de carbono no debe hacer olvidar que la síntesis, modificación y aplicación de los materiales empleados también puede implicar consumos energéticos, uso de reactivos químicos y generación de residuos. Desde el punto de vista ético, esto obliga a desarrollar la investigación con criterios de responsabilidad, minimizando en la medida de lo posible el impacto asociado a los procedimientos experimentales y valorando de forma realista tanto las ventajas como las limitaciones de los resultados obtenidos.

En el plano social, este tipo de trabajos refleja la creciente necesidad de avanzar hacia un modelo energético más seguro, limpio y sostenible. La mejora de materiales adsorbentes puede favorecer, a largo plazo, el desarrollo de tecnologías aplicables en sectores industriales y energéticos, con posibles beneficios sobre la calidad ambiental, la salud pública y la seguridad en el suministro de energía. Asimismo, la investigación en este campo contribuye a la formación de conocimiento técnico y científico que puede ser de utilidad para futuras aplicaciones industriales y para la preparación de profesionales especializados.

En conclusión, este trabajo no solo posee interés académico, sino que se sitúa dentro de una línea de investigación con repercusiones éticas y sociales relevantes. La búsqueda de materiales más eficientes para el almacenamiento de gases debe entenderse como parte de un esfuerzo más amplio orientado a compatibilizar el desarrollo tecnológico con la sostenibilidad ambiental y el beneficio social.