

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS DE  $\text{SiO}_2$  – PENTAETILENHEXAMINA  
UTILIZANDO SÍLICE PROVENIENTE DE LA PLANTA  
GEOTÉRMICA CERRO PRIETO. ESTUDIO DE SU  
CAPACIDAD DE CAPTURA DE  $\text{CO}_2$

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA:

ESTÉVEZ JÁCOME JONATAN EMMANUEL

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. BRENDA CECILIA ALCÁNTAR VÁZQUEZ

ASESOR TÉCNICO:

DR. CARLOS ARGÁEZ GARCÍA

México, CDMX.  
Octubre 2022





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



## **JURADO ASIGNADO:**

<b>PRESIDENTE:</b>	GRACIA FADRIQUE JESÚS
<b>VOCAL:</b>	DOMÍNGUEZ DANACHE RAMIRO EUGENIO
<b>SECRETARIO:</b>	ALCÁNTAR VÁZQUEZ BRENDA CECILIA
<b>1er. SUPLENTE:</b>	ABRAJÁN VILLASEÑOR LUÍS ORLANDO
<b>2do. SUPLENTE:</b>	GAVIÑO RAMÍREZ RUBÉN LUÍS

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

El trabajo experimental fue realizado en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM que cuenta con certificado de conformidad otorgado por el organismo acreditado Certificación Mexicana, S.C., por haber implementado y mantener un Sistema de Gestión de la Calidad de conformidad con los requisitos de la norma internacional ISO 9001:2015 No. de Certificado CMX C SGC 209 2020, válido en el período del 12 de noviembre de 2020 al 11 de noviembre de 2023

## **ASESOR DEL TEMA:**

---

**DRA. BRENDA CECILIA ALCÁNTAR VÁZQUEZ**

## **SUSTENTANTE:**

---

**ESTÉVEZ JÁCOME JONATAN EMMANUEL**

# Agradecimientos

Para la realización de este trabajo se contó con el apoyo del proyecto de investigación PAPIIT-UNAM IA 100520. Además, agradezco el apoyo técnico de la Maestra Diana García del IIM-UNAM, en la caracterización de los materiales por FT-IR.

# Índice general

	Página
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1. Marco Teórico</b>	<b>3</b>
1.1. Efecto Invernadero . . . . .	3
1.2. Cambio climático . . . . .	4
1.2.1. Opciones de mitigación . . . . .	5
1.3. Captura y almacenamiento de CO <sub>2</sub> (CCS) . . . . .	5
1.3.1. Captura, utilización y almacenamiento de CO <sub>2</sub> (CCUS) . . . . .	6
1.3.2. Tipos de procesos de captura de CO <sub>2</sub> . . . . .	7
1.4. Captura de CO <sub>2</sub> en sólidos . . . . .	8
1.4.1. Quimisorción y Fisorción . . . . .	10
1.4.2. Captura de CO <sub>2</sub> utilizando residuos . . . . .	12
1.4.2.1. Residuos utilizados para la síntesis de materiales de captura de CO <sub>2</sub> . . . . .	12
1.4.2.2. Métodos de síntesis de adsorbentes a base de residuos . . . . .	14
1.4.2.3. Modificación de la superficie . . . . .	16
1.5. Sólidos impregnados con aminas . . . . .	16
1.5.1. Métodos de síntesis de materiales modificados con aminas . . . . .	18
1.5.2. Mecanismo de la reacción . . . . .	19
1.5.3. Modelos cinéticos . . . . .	20
1.6. Estudio del estado de transición por química computacional . . . . .	22
1.6.1. Química computacional . . . . .	22
1.6.2. Modelo químico . . . . .	23
1.6.3. Estado de transición . . . . .	23
1.7. Planteamiento del problema . . . . .	23
1.8. Hipotesis . . . . .	24
1.9. Objetivo general . . . . .	24
1.9.1. Objetivos particulares . . . . .	24
<b>2. Metodología</b>	<b>26</b>
2.1. Estudio por química computacional . . . . .	26
2.1.1. Termoquímica . . . . .	26
2.1.1.1. Archivo de salida de un cálculo de frecuencia . . . . .	26
2.1.1.2. Procedimiento . . . . .	29

2.2.	Obtención y acondicionamiento de la sílice . . . . .	30
2.2.0.1.	Procedimiento experimental . . . . .	30
2.3.	Caracterización de la sílice . . . . .	30
2.3.1.	Fluorescencia de rayos X . . . . .	30
2.3.1.1.	Procedimiento experimental . . . . .	31
2.3.2.	Determinación del área superficial específica por adsorción de N <sub>2</sub> . . . . .	31
2.3.2.1.	Tipos de isothermas de adsorción . . . . .	32
2.3.2.2.	Procedimiento experimental . . . . .	35
2.3.3.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) . . . . .	35
2.3.3.1.	Procedimiento experimental . . . . .	36
2.4.	Síntesis y caracterización del material SiO <sub>2</sub> -30 PEHA . . . . .	37
2.4.0.1.	Procedimiento experimental . . . . .	37
2.4.1.	Análisis termogravimétrico (TGA/DSC) . . . . .	37
2.4.1.1.	Procedimiento experimental . . . . .	39
2.5.	Evaluación de los procesos de captura . . . . .	40
2.6.	Análisis cinético de las isothermas de captura del CO <sub>2</sub> . . . . .	41
<b>3.</b>	<b>Resultados y discusión</b> . . . . .	<b>42</b>
3.1.	Estudio por química computacional . . . . .	42
3.2.	Caracterización de la sílice . . . . .	45
3.2.1.	Tratamiento de la sílice y análisis FRX . . . . .	45
3.2.2.	Determinación de área superficial . . . . .	45
3.3.	Caracterización del material SiO <sub>2</sub> -30 PEHA . . . . .	48
3.3.1.	Descomposición de la amina . . . . .	49
3.4.	Evaluación de los procesos de captura . . . . .	50
3.4.1.	Ciclos de adsorción-desorción . . . . .	54
3.4.2.	Determinación de la entalpía por DSC . . . . .	54
3.5.	Modelos cinéticos de la reacción . . . . .	56
3.5.1.	Pseudo Primer Orden (PFO) . . . . .	57
3.5.2.	Pseudo Segundo Orden (PSO) . . . . .	60
3.5.3.	Elovich . . . . .	63
3.5.4.	Difusión IP . . . . .	65
<b>4.</b>	<b>Conclusiones</b> . . . . .	<b>68</b>
	<b>Bibliografía</b> . . . . .	<b>69</b>
	<b>A. Artículo publicado</b> . . . . .	<b>76</b>

# Introducción

El cambio climático es una problemática mundial que se ha agravado en los últimos años. Esto debido al aumento de las emisiones de los gases de efecto invernadero (GEI). Entre ellos, el que más destaca es el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ); GEI que se encuentra en mayor concentración en la atmósfera. Por este motivo, se ha incrementado el esfuerzo mundial para reducir las concentraciones de  $\text{CO}_2$  atmosférico y disminuir así los efectos del cambio climático. Una de las estrategias para abordar este problema, consiste en la captura y almacenamiento de  $\text{CO}_2$ , cuya adsorción en sólidos porosos impregnados con aminas, se contempla como una alternativa viable.

Partiendo de esta premisa, algunos sólidos porosos (*v.g.*, MCM-41, SB-15, zeolitas) han sido estudiados como posibles materiales candidatos para la impregnación de aminas. Entre ellos destacan: monoetanolamina, dietilamina, trimetilpentamina y pentaetilenhexamina, etc. Así, se tiene como fin sintetizar un nuevo material que combine la estabilidad química y térmica de los sólidos, y que tenga la capacidad de las aminas para capturar  $\text{CO}_2$ . Una característica deseada en estos materiales es que presenten ciclos de adsorción-desorción con buena capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  en diferentes intervalos de temperatura. Debido a que la síntesis de los sólidos porosos puede ser costosa, se desarrolla una amplia investigación en busca de materiales que cumplan con estas características y que tengan un costo menor; entre ellos destacan algunos residuos industriales.

En este trabajo presentado para obtener el título de licenciado en química, se propone un método de captura de  $\text{CO}_2$  mediante la síntesis de un material impregnado con una amina, utilizando como materia prima un residuo industrial, en este caso la sílice residual de la planta geotérmica Cerro Prieto, este material impregnado con la pentaetilenhexamina (PEHA), presentará la estabilidad térmica y química propia de la sílice, aunado a la capacidad de captura, selectividad y mecanismo de adsorción pertenecientes a la amina. Se presenta un estudio de los procesos de captura del  $\text{CO}_2$  en el  $\text{SiO}_2-30$  PEHA mediante análisis termogravimétricos. El nombre  $\text{SiO}_2-30$  PEHA se debe a que la impregnación de la amina se realizó de manera que se obtuviera una relación 70:30 entre la sílice y la amina respectivamente. La síntesis se llevó a cabo mediante el método de “impregnación húmeda”. La sílice, la amina y el material sintetizado, fueron caracterizados usando difracción de rayos X por método de polvos, espectroscopia infrarroja, análisis termogravimétricos y adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ .

Para evaluar el proceso de captura de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{SiO}_2-30$  PEHA, se llevó a cabo análisis termogravimétricos mediante isothermas en flujo de  $\text{CO}_2$ , a diferentes condiciones. La

máxima capacidad de adsorción se alcanzó en las condiciones de 10 %v/V de CO<sub>2</sub> y 60°C, siendo de 1.05 mmol CO<sub>2</sub> / g de adsorbente.

Adicionalmente, se realizó un ajuste de la cinética de adsorción, considerando cuatro modelos diferentes; pseudo primer orden (PFO), pseudo segundo orden (PSO), difusión intrapartícula (IP) y Elovich. Los valores de las constantes de velocidad son coherentes con los resultados experimentales. Obteniendo como resultado que los modelos que mejor se ajustaron al proceso de adsorción son los modelos PSO y Elovich.

Finalmente, se propuso un mecanismo de adsorción entre la amina y la PEHA, utilizando el programa Gaussian 16, con el método por funcionales de densidad B3LYP y utilizando las bases 3-21G+\*, 6-31+(d,p) y 6-311+(d,p).

# Capítulo 1

## Marco Teórico

### 1.1. Efecto Invernadero

La temperatura en el planeta tierra ha permitido la proliferación de la vida gracias a un fenómeno natural conocido como «efecto invernadero», cuyo nombre hace parangón a las instalaciones de cultivo de plantas en ambientes más cálidos que el exterior y que son construidas por hombre.

El efecto invernadero ocurre cuando la tierra es irradiada por la energía solar; una parte de esa radiación es absorbida por la corteza terrestre y los océanos. Al calentarse, la superficie terrestre emite energía hacia la atmósfera cuyos gases la retienen, incrementando así la temperatura. Esto evita que el planeta se enfríe y por tanto permite que sea habitable, Figura 1.1.

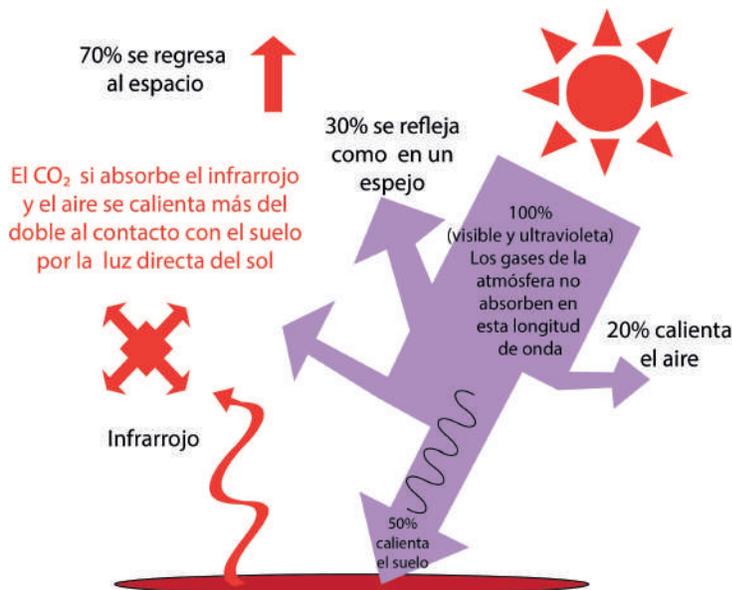


Figura 1.1: Esquema pictográfico del efecto invernadero [13].

El efecto invernadero tiene su origen en algunos de los gases presentes en la atmósfera, *i.e.*, solo los gases más complejos y minoritarios llamados *gases de efecto invernadero* (GEI)

o *termoactivos*. El oxígeno ( $O_2$ ) y el nitrógeno ( $N_2$ ) corresponden a un 99 % de los gases en la atmósfera. Así, el  $O_2$  equivale por sí solo al 21 % y el  $N_2$  al 78 %. Estos, no obstante, no son gases de efecto invernadero. Los gases de efecto invernadero constituyen apenas el 1 % de la atmósfera y por lo general, están formados por tres o más átomos; el vapor de agua ( $H_2O$ ) y el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) son los más importantes. Los demás gases del efecto invernadero, *i.e.*, metano ( $CH_4$ ), dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ), clorofluorocarbonos (CFCs), etc., son llamados *gases traza* (GT) debido a su presencia ínfima en la atmósfera.

## 1.2. Cambio climático

Diferentes estudios han demostrado que, en las últimas décadas, la temperatura media del planeta ha aumentado considerablemente, *v.* Figura 1.2. Si tomamos como base la temperatura media registrada desde los años 70 hasta la actualidad, se observa un aumento de casi  $1.5\text{ }^\circ\text{C}$  en tan solo 50 años. Esto genera un problema grande y preocupante a nivel mundial.

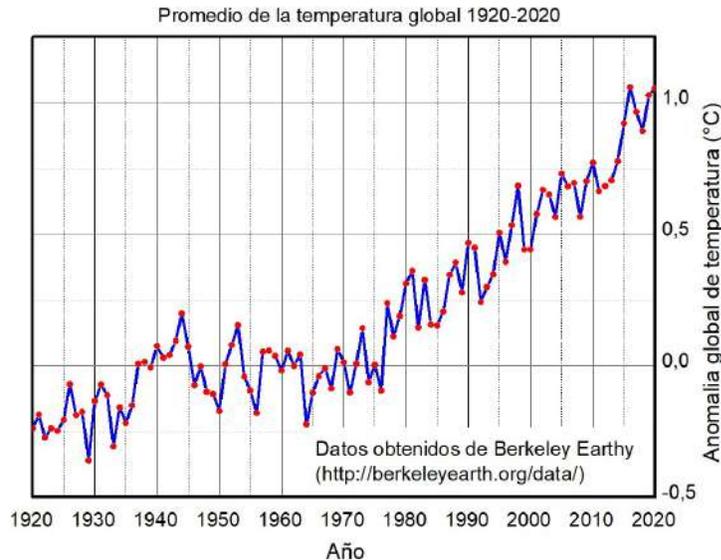


Figura 1.2: Aumento anual de la temperatura global medida desde 1920 hasta 2020 [10].

El aumento de la temperatura está vinculado al incremento de la concentración de  $CO_2$  observado en los últimos años. La razón del incremento del dióxido de carbono, está ligada a diversos procesos naturales. Sin embargo, también hay una parte causada por actividades humanas significativas como la tala de bosques y la quema indiscriminada de combustibles fósiles. Al ser el  $CO_2$  un gas de efecto invernadero, el incremento de su concentración ocasiona un mayor incremento en la temperatura, *i.e.*, el llamado *calentamiento global*.

Los efectos del calentamiento global ya se han hecho presentes en el derretimiento de los glaciares y la disminución de las superficies de los casquetes polares. Esto libera una gran cantidad de agua líquida que compromete la integridad de las costas con posibles inundaciones. Es por este motivo que resulta importante investigar formas para disminuir la cantidad de  $CO_2$  en la atmósfera.

### 1.2.1. Opciones de mitigación

En la actualidad hay un gran número de opciones para la mitigación de CO<sub>2</sub>. La elección de una u otra dependerá de su costo, viabilidad, impacto ambiental, aceptación social, etc. Hoy por hoy, algunas de las opciones que se contemplan son las siguientes [33]:

- i. **Mejora de la eficacia energética:** mejorar la eficacia de los procesos de producción de electricidad a partir de combustibles fósiles, reduciría el consumo de los mismos, disminuyendo así las emisiones de CO<sub>2</sub> por kWh producido.
- ii. **Sustitución de combustibles fósiles:** la sustitución de estos combustibles, por otros de menor impacto ambiental como el gas natural, puede lograr una reducción de las emisiones en un 50 %. No obstante, el elevado precio del gas natural y su distribución geográfica, entre otros factores, evitan que la sustitución sea viable en su totalidad. Por tanto, los combustibles fósiles se siguen utilizando de forma mayoritaria.
- iii. **Uso de energías renovables:** energías renovables como la hidráulica, eólica, solar geotérmica y biomasa, suponen una alta sostenibilidad y seguridad de abastecimiento. Sin embargo, las tecnologías de estas energías pueden ser más costosas y presentar discontinuidad en el suministro energético e impacto ambiental. A pesar de estas limitantes, cada vez son más comunes.
- iv. **Captura, almacenamiento y utilización de (CO<sub>2</sub>):** la captura, utilización y almacenamiento de dióxido de carbono (CCUS por sus siglas en inglés) es una opción de mitigación que plantea la separación del CO<sub>2</sub> emitido por grandes fuentes estacionarias y permite su almacenamiento a largo plazo en un lugar seguro y su utilización como materia prima en la síntesis de productos químicos.

## 1.3. Captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CCS)

Debido a que hoy por hoy más del 60 % de las emisiones de gases de invernadero (GEI) corresponden al dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), se ha realizado mucha investigación sobre las técnicas y materiales para su captura y/o separación. El CO<sub>2</sub> proviene principalmente de la combustión de combustibles fósiles, *v.g.*, carbón, petróleo y gas natural, y es el principal responsable del incremento de temperatura en el planeta. Esto ha ocasionado el incremento en la investigación de métodos de mitigación rentables para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera; buscando la implementación de nuevas tecnologías basadas en fuentes de energía económicas, sostenibles y respetuosas con el medio ambiente [59].

Una de las posibles soluciones que parece más prometedora, es la CCS que consiste en la captura selectiva en los gases expulsados por las chimeneas de centrales termoeléctricas que utilizan combustible fósil. Además, esta es una solución rápida que puede disminuir grandes emisiones de este gas en la atmósfera.

En la industria, los procesos de captura de CO<sub>2</sub> se pueden aplicar en diferentes etapas: postcombustión o etapa final en donde el CO<sub>2</sub> se separa del resto de gases de combustión. En precombustión o inicial, justo después de la gasificación del carbón y antes de su

combustión. Además, la tecnología «*oxy-fuel*» es otra alternativa que consiste en quemar el combustible fósil en presencia de oxígeno puro parcialmente diluido con  $\text{CO}_2$ . Así los productos que se obtienen de la combustión  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , son fácilmente separables.

La tecnología actual que permite la captura selectiva de  $\text{CO}_2$  utiliza un sistema de burbujeo con absorbentes acuosos basados en aminas. Esta absorción se da por un proceso ácido-base entre la amina (carácter básico) y el  $\text{CO}_2$  (carácter ácido). No obstante, el uso de aminas líquidas supone un alto consumo eléctrico, una difícil regeneración del sistema, baja estabilidad térmica de las disoluciones de aminas y finalmente, alta corrosión en el equipo de captura. Por este motivo, continúa la búsqueda de tecnologías alternativas más eficientes y amigables con el medio ambiente.

Bajo este escenario y dado que se prevé capturar una cantidad considerable de  $\text{CO}_2$ , se investiga la manera de almacenar grandes cantidades de este gas. Una de las posibilidades que se ha planteado en la actualidad, es la inyección a presión de  $\text{CO}_2$  en depósitos subterráneos o su almacenamiento en el fondo marino. Entre otras de las posibilidades, se encuentra el uso de los antiguos pozos de gas y petróleo, formaciones salinas, minas de carbón, etc. cf.[59].

### 1.3.1. Captura, utilización y almacenamiento de $\text{CO}_2$ (CCUS)

La CCUS incluida la conversión a productos químicos valiosos, es un problema contemporáneo desafiante que tiene múltiples facetas. En la CCUS, el  $\text{CO}_2$  se utiliza como fuente de carbono para producir productos nuevos comercializables. Es, en esencia, la reutilización de  $\text{CO}_2$ . Hay muchos métodos para la utilización del  $\text{CO}_2$  disponibles que incluyen reducción catalítica y adición directa.

El  $\text{CO}_2$  se puede utilizar como carbono fuente en una amplia variedad de productos y, por lo tanto, el volumen de  $\text{CO}_2$  que se puede utilizar es alto. Al considerar el  $\text{CO}_2$  como una alternativa viable al gas natural y el petróleo como recurso de carbono para la cadena de suministro de productos químicos, se plantean tres etapas de desarrollo; (I) tecnologías maduras existentes (como la producción de urea), (II) tecnologías emergentes (como ácido fórmico u otros fabricación de productos químicos de carbono (C1)) y (III) se han identificado y destacado exploraciones innovadoras (como la producción de etileno electrocatalítico). Un aspecto único de esta revisión es la explotación de las reacciones de  $\text{CO}_2$ , que proviene de plantas petroquímicas existentes, con los productos petroquímicos básicos (como metanol, etileno y óxido de etileno) producidos en el mismo complejo o en un complejo cercano a fin de obtener productos de valor agregado al mismo tiempo que contribuyen también a la fijación de  $\text{CO}_2$  simultáneamente [3].

Cuando se fabrican productos químicos a partir de  $\text{CO}_2$ , el  $\text{CO}_2$  previamente emitido es reutilizado para posteriormente emitirse nuevamente, ocasionando una reducción en las emisiones reales de  $\text{CO}_2$ . Esta fuente de  $\text{CO}_2$  que es potencialmente una materia prima para la industria química, estará disponible en una calidad suficiente y en una cantidad gigantesca tras la realización de proyectos de captura en curso. Los productos resultantes de las reacciones de carboxilación son conversiones obvias. Además, siempre que se garantice un suministro suficiente de energía de recursos no fósiles, como la energía solar, las reacciones de reducción de  $\text{CO}_2$  pueden producir varios productos químicos básicos valiosos, incluidos compuestos de múltiples carbonos, como etileno y ácido acrílico, además de químicos y polímeros C1 [32].

### 1.3.2. Tipos de procesos de captura de $\text{CO}_2$

- **Membranas de separación de gases:** son sólidos cuya estructura porosa permea preferencialmente la mezcla constituyente. Los principales parámetros operativos y de diseño de estas membranas son su selectividad y permeabilidad. La separación de  $\text{CO}_2$  por membranas de los hidrocarburos ligeros, ha sido exitosa en las industrias químicas, del petróleo y del gas natural. La mezcla de gases se introduce a presión elevada en la membrana de separación y consiste en un gran número de huecos cilíndricos dispuestos en paralelo. El  $\text{CO}_2$  pasa a través de las membranas y se recupera a presión reducida.
- **Membranas de adsorción de gas:** es un sólido microporoso que interactúa con un líquido absorbente. El componente gaseoso a separar, se difunde por la membrana sólida y luego es adsorbido y eliminado por el líquido absorbente.
- **Procesos criogénicos:** la separación criogénica de las mezclas gaseosas, consiste en comprimir y enfriar los gases en varias etapas. Esto induce cambios de fase en el  $\text{CO}_2$ , en los gases de combustión y otros componentes de la mezcla. Dependiendo de la mezcla y sus condiciones, el  $\text{CO}_2$  puede obtenerse como un sólido o un líquido, junto con otros componentes de los que se separa por métodos convencionales como la destilación. La ventaja de este proceso, es que siempre que se hace en condiciones adecuadas, se obtiene una tasa alta de recuperación de  $\text{CO}_2$  y otros componentes. Sin embargo, el costo energético de este proceso llega a ser alto.
- **Procesos de absorción:** los procesos de absorción física o química, se utilizan ampliamente en las industrias del petróleo, gas natural y químicas dedicadas a la separación y captura del  $\text{CO}_2$ . La absorción química se basa en las reacciones entre el  $\text{CO}_2$  y uno o más absorbentes básicos como soluciones acuosas de aminas, hidróxido de sodio, carbonatos, etc. Los disolventes físicos típicos son metanol, poli etilenglicol, dimetiléter, carbonato de propileno y sulfolano. Una de las características favorables de la absorción es que, con la elección de absorbentes adecuados, este proceso puede ser reversible enviando el  $\text{CO}_2$  a un desorbente donde se reduce la presión o se eleva la temperatura. Después, se hace regresar el absorbente regenerado para crear así un proceso continuo. Los inconvenientes de este proceso son sus cargas limitadas de

CO<sub>2</sub> y significativos requerimientos energéticos ocasionados por la estequiometría y calores de reacción, respectivamente [45].

- **Procesos de adsorción:** se basan en fuerzas intermoleculares significativas entre los gases como el CO<sub>2</sub> y las superficies de ciertos materiales sólidos. Dependiendo de la temperatura, presiones parciales, fuerzas superficiales y el tamaño del poro del adsorbente, se puede adsorber capas simples o múltiples de gases y la adsorción puede ser selectiva. Los adsorbentes normalmente se presentan como lechos empaquetados de partículas esféricas. En adsorción por oscilación de presión (PSA, por sus siglas en inglés), la mezcla de gas fluye a través de los lechos a altas presiones y a bajas temperaturas hasta que la adsorción del adsorbato deseado se acerque a las condiciones de equilibrio. Luego, los adsorbentes se regeneran deteniendo el flujo de la mezcla, reduciendo la presión y eluyendo los constituyentes adsorbidos con un gas con baja adsorción. En la adsorción por oscilación de temperatura (TSA, por sus siglas en inglés), los adsorbentes se regeneran elevando su temperatura por transferencia de calor de un gas inerte o calentando el sistema de manera externa. Riemer y Webster [54] encontraron que la PSA era superior a la TSA debido a que la PSA tiene una mayor velocidad de regeneración del adsorbente y requiere menos gasto energético.

## 1.4. Captura de CO<sub>2</sub> en sólidos

Los procesos de captura de CO<sub>2</sub> basados en sólidos adsorbentes, operan en un modo cíclico alterno de adsorción-regeneración. El adsorbente captura el CO<sub>2</sub> durante la reacción y lo libera a medida que el primero se regenera. Este proceso puede ocurrir en lechos con fluido circulante o en reactores de transporte para la operación en estado estacionario. Además, puede ocurrir mediante múltiples reactores de lecho fijo con flujo de gas de reacción y regeneración, alternando entre los reactores adecuados. Los procesos con sólidos, poseen muchas ventajas en comparación con la absorción con líquidos. Los sólidos se pueden utilizar en un amplio rango de temperaturas desde las cercanas al ambiente hasta las mayores a los 700 °C. Además, no se generan desechos líquidos y se puede desechar los sólidos utilizados sin repercusiones ambientales [27].

Un material adsorbente ideal, debe poseer una elevada capacidad de adsorción, una elevada selectividad hacia la molécula a capturar y una fácil regeneración. Además, el material debe presentar una estabilidad térmica aceptable en las condiciones del proceso de adsorción, de manera que sus propiedades no se vean alteradas. También es adecuado que la densidad del material sea alta y permita alcanzar una buena capacidad de captura con el mínimo volumen del adsorbente.

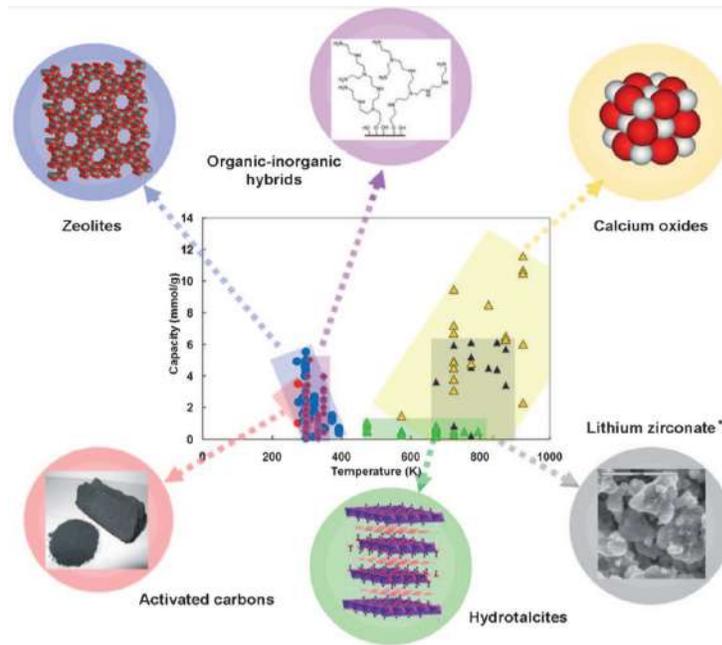


Figura 1.3: Esquema pictográfico de la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  para distintos tipos de adsorbentes sólidos [16].

Existe una amplia variedad de adsorbentes capaces de capturar el  $\text{CO}_2$  a diferentes temperaturas, *v.* Figura 1.3. De acuerdo con la temperatura en la que son capaces de capturar el  $\text{CO}_2$ , estos materiales se clasifican en:

### Materiales para captura de $\text{CO}_2$ a temperatura ambiente o inferior a $100^\circ\text{C}$

- **Zeolitas:** destacan entre los materiales más estudiados para la adsorción de  $\text{CO}_2$  a temperaturas inferiores a los  $100^\circ\text{C}$ . Los estudios realizados en este material, señalan que sus capacidades de captura de  $\text{CO}_2$  son de más de  $200 \text{ mg CO}_2/\text{g}$  de adsorbente y tienen su máxima capacidad cuando se utilizan con grupos amino o cationes metálicos como el litio, el cesio o el potasio. Este material se emplea a presiones elevadas (mayores a  $0.2 \text{ MPa}$ ) y su capacidad de captura se ve mermada en presencia de agua. Además, necesita temperaturas de regeneración elevadas y frecuentemente mayores a  $300^\circ\text{C}$ . Este costo adicional de energía para su regeneración supone una gran desventaja para las zeolitas [64].
- **Carbones activados:** son uno de los materiales más estudiados para la captura de  $\text{CO}_2$  a bajas temperaturas y elevadas presiones; encuentran una mayor aplicación en procesos postcombustión [57]. Algunos autores mencionan la preparación de carbón activado a partir de cenizas volantes, obteniendo eficacias de captura de hasta  $4\text{-}5 \text{ \% m/m}$  [7]. A pesar de ofrecer buenos resultados, no puede considerarse adecuado el uso de carbones activados para la captura de  $\text{CO}_2$  en etapa precombustión, debido a los intervalos de temperatura y presión.
- **Alúminas y materiales mesoporosos:** estos materiales han sido ampliamente

estudiados para la captura de  $\text{CO}_2$  en procesos postcombustión. Se destacan las ventajas de la alúmina como adsorbente para la captura de  $\text{CO}_2$  [73] por su resistencia al efecto del vapor y su estabilidad térmica. Los sólidos mesoporosos de tipo MCM y SBA (Mobil Composition of Matter y Santa Barbara Amorphous, respectivamente), al igual que las alúminas, poseen una gran estabilidad térmica, una elevada área superficial y un tamaño de poro ajustable [15]. No obstante, el precio de estos materiales llega a ser bastante elevado. Para mejorar la capacidad de captura, diversos autores han impregnado estos materiales con diferentes compuestos orgánicos, principalmente aminas.

### Materiales para captura de $\text{CO}_2$ a altas temperaturas

- **Óxidos metálicos:** algunos compuestos metálicos como el óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), se perfilan como materiales muy prometedores para la captura de  $\text{CO}_2$ . Tienen una elevada capacidad de adsorción a temperaturas superiores a los  $600^\circ\text{C}$ . Estos materiales funcionan siguiendo un ciclo de carbonatación-calcinación: la reacción de carbonatación del óxido en presencia del  $\text{CO}_2$ , produce el carbonato ( $\text{CaCO}_3$ ) a temperaturas en el intervalo de  $600\text{-}650^\circ\text{C}$ , mientras que la calcinación, permite regenerar el óxido a  $800\text{-}850^\circ\text{C}$ , liberando así el gas capturado. Como alternativas tecnológicas se propone la utilización de compuestos alcalinos pertenecientes a la familia de los silicatos, tales como el metasilicato de litio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) o el metasilicato de calcio ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), que permiten la captura de  $\text{CO}_2$  en un intervalo de temperaturas menor ( $500$  a  $800^\circ\text{C}$ ) [65].
- **Óxidos mejorados:** diversos óxidos como el zirconato de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) han captado la atención de varios investigadores debido a su capacidad relativamente alta de captura de  $\text{CO}_2$ . La captura se produce por reacción con el óxido a temperaturas en el intervalo de  $450\text{-}550^\circ\text{C}$  y forma carbonato de litio y óxido de circonio. La principal desventaja que tiene, es que la regeneración requiere temperaturas mayores a los  $650^\circ$  [46]. La eficacia registrada en este tipo de materiales tiene valores de captura de hasta  $4\text{mmol CO}_2/\text{g}$  de adsorbente, pero las velocidades de captura a temperaturas inferiores a los  $500^\circ\text{C}$  son muy lentas debido a la formación de barreras de difusión. El ortosilicato de litio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_4$ ) es uno de los materiales alcalinos más estudiados que presenta elevada capacidad de captura ( $8\text{ mmol CO}_2/\text{g}$ ), adecuada cinética y buenas propiedades de regeneración.

#### 1.4.1. Quimisorción y Fisisorción

La adsorción requiere la concentración de uno o más componentes de un gas o líquido en la superficie de un sólido. El sólido es llamado adsorbente y a las moléculas retenidas se las conoce como adsorbato. El proceso de adsorción ocurre en una serie de etapas sucesivas:

- Difusión externa: el adsorbato se acerca a la superficie externa del adsorbente; para ello debe vencer la resistencia de la interfase sólido-fluido formada alrededor del adsorbente.
- Difusión interna: el adsorbato migra a través de la red porosa del sólido.

- Adsorción del adsorbato: en esta etapa el adsorbato se adhiere a la superficie del adsorbente.

Los adsorbentes emplean uno de los dos posibles mecanismos de adsorción: física o química *v.* Figura 1.4. En la fisisorción, las moléculas son atraídas a la superficie de las paredes de los poros por las fuerzas de Van der Waals. Tienen una baja energía de adsorción que es solo ligeramente mayor que la energía de sublimación del adsorbato. En la quimisorción, el gas a capturar sufre una reacción química, por lo que se une a ciertos sitios del adsorbente con una energía de adsorción mayor que es aproximadamente igual a la energía de reacción [9].

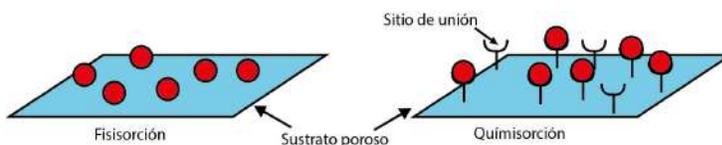


Figura 1.4: Esquema pictográfico de la quimisorción y la fisisorción [9].

Cada tipo de adsorción tiene ciertas características, tabla 1.1 incluida a continuación [42]:

Tabla 1.1: Características de los distintos tipos de adsorción

Fisisorción	Quimisorción
Baja energía de adsorción	Alta energía de adsorción
No específica	Altamente específica
Se pueden formar monocapas o multicapas	Sólo se forman monocapas
Sin disociación del adsorbato	Puede haber disociación
No requiere energía de activación	Requiere de una cierta energía de activación
Sin transferencia electrónica	Transferencia de electrones que determinan la formación de un enlace

En la quimisorción los enlaces formados en la superficie son polares debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos. Esto produce un cambio en el número de electrones que se conducen a través del sólido, lo cual puede ser detectado mediante mediciones de conductividad eléctrica. En la fisisorción no ocurre esto.

Los procesos de adsorción tienden a ser exotérmicos, siendo un proceso espontáneo con un  $\Delta G$  negativo, Ec. 1.1.:

$$\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0 \quad (1.1)$$

Sin embargo,  $\Delta S$  es negativo debido a que en la adsorción se produce un sistema más ordenado con pocos grados de libertad. La única manera en la que  $\Delta S$  sea negativa es que  $\Delta H$  sea mucho más negativa que  $\Delta S$ , por lo que la adsorción es siempre exotérmica.

En la quimisorción la energía de adsorción es del orden de una reacción química (40-800 kJ/mol) y en la fisisorción la energía es mucho menor (8-20 kJ/mol).

### 1.4.2. Captura de CO<sub>2</sub> utilizando residuos

Como se ha mencionado anteriormente, un adsorbente ideal de CO<sub>2</sub> debe tener ciertas características: bajo costo, alta capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, fácil regeneración, selectividad de captura y cinética rápida. Sin embargo, materiales que cumplen con la mayoría de estas características, tienen un alto costo de preparación. Para minimizar la dificultad que puede ser disponer de materiales cuyo costo de fabricación puede llegar a ser alto (MCM-41, SBA-15, etc.), algunos residuos industriales han sido empleados como materias primas para la elaboración de materiales de captura de CO<sub>2</sub>.

Actualmente, las prácticas de gestión de residuos que involucran vertederos, contribuyen al cambio climático y pueden conducir a la contaminación del agua, la tierra y el aire. Para minimizar el creciente impacto ambiental que conllevan estas prácticas, un gran número de actividades de investigación se centran en el desarrollo de nuevas estrategias de gestión de residuos, incluida la preparación de productos con valor agregado derivados de materiales residuales.

El desafío tecnológico que se presenta para minimizar las emisiones de CO<sub>2</sub> de los gases de combustión industriales, es reducir el costo de captura y la penalización de eficiencia que se impone al proceso. Se requiere de grandes cantidades de material para capturar las emisiones de CO<sub>2</sub>, por lo que se ha impulsado el uso de desechos que puedan servir como precursores para el desarrollo de adsorbentes de CO<sub>2</sub> de bajo costo. Además, debido a la diversa composición de residuos disponibles, se han estudiado sus características físicas y químicas para desarrollar materiales adsorbentes factibles para la captura de CO<sub>2</sub> en un amplio rango de temperaturas. Como ejemplo, considérese los materiales con contenido relativamente alto de carbono, ya sean subproductos del carbón, residuos de biomasa o residuos plásticos, los cuales han sido utilizados como precursores de adsorbentes a base de carbono para captura de CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas (25-75°C). También se han utilizado residuos como cenizas volantes o cenizas de cáscara de arroz (que tienen un alto contenido de sílice y alúmina), como precursores de materiales a base de zeolita, materiales mesoporosos a base de sílice y adsorbentes a base de litio, para capturar CO<sub>2</sub> a bajas (<100°), medias (>200<400°C) y altas temperaturas (>400<750°C), dependiendo de los recursos y del método de síntesis, así como sus modificaciones del área de la superficie [49].

#### 1.4.2.1. Residuos utilizados para la síntesis de materiales de captura de CO<sub>2</sub>

- **Subproductos del carbón**

El incremento del carbón como fuente de energía en este siglo, requiere estrategias más rentables y amigables con el medio ambiente para los subproductos de su combustión, *v.g.*, cenizas volantes (polvo fino subproducto de la quema de carbón pulverizado en las plantas energéticas), cenizas de fondo (residuo generado por la combinación de material parcial o totalmente quemado) y el carbono no quemado en cenizas volantes. Las cenizas volantes son un residuo de las plantas eléctricas

y de acero, entre otras. Las propiedades químicas de las cenizas volantes están influenciadas por las del carbón quemado. Los principales componentes de las cenizas volantes de las centrales eléctricas son: sílice ( $\text{SiO}_2$ ), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y óxidos de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), con algunas cantidades de carbono, calcio, magnesio y azufre. En los últimos años, se le ha prestado más atención al uso de las cenizas volantes, sirviendo como materia prima para la síntesis de adsorbentes de bajo costo [43] a base de zeolitas y adsorbentes mesoporosos a base de sílice. Además, con base en el ortosilicato de litio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ), se han desarrollado adsorbentes para altas temperaturas a partir de las cenizas volantes [48]. Otros residuos son las cenizas de fondo, las cuales son un material grueso de textura porosa, que varían su tamaño y pueden exhibir propiedades corrosivas y tóxicas.

#### ■ Residuos de biomasa

De acuerdo con el Programa de las Naciones Unidas para el medio ambiente (UNEP, por sus siglas en inglés), anualmente se generan cerca de 140 mil millones de toneladas métricas de biomasa a partir de la agricultura. Los residuos de la biomasa, pueden usarse para la elaboración de adsorbentes carbonosos, para una captura de  $\text{CO}_2$  a temperaturas bajas y medias. Entre los residuos usados como precursores se encuentran la cáscara de almendra, la cáscara de coco, cáscara de arroz, etc [8].

#### ■ Subproductos de tratamiento de agua

Los residuos de tratamiento de agua, incluyen materiales generados en las últimas etapas de tratamiento y se suelen desechar en vertederos o en las obras de tratamiento de agua. Su composición varía según el tipo de purificación seguido, ya sea rico en hierro o aluminio, y depende del floculante utilizado. Recientemente se han propuesto métodos para la reutilización de lodos de aguas residuales, y para preparar adsorbentes de  $\text{CO}_2$  [51].

#### ■ Residuos domésticos

Una de las mayores fuentes de residuos son las provenientes del sector doméstico, donde la mayor parte corresponde a residuos plásticos. Existen maneras de hacer frente a estos residuos; el reciclaje, la eliminación y la incineración con o sin recuperación de energía. Sin embargo, los dos últimos métodos contaminan. Es por esto que se ha investigado la preparación de adsorbentes a partir de botellas de plástico, como la preparación de materiales carbonosos de tereftalato de polietileno (PET) reciclado para la adsorción de  $\text{CO}_2$  a bajas y medias temperaturas [6]. Otro de los residuos que generan una problemática, provienen de las alfombras; la mayoría de sus componentes no son biodegradables (nylon, polipropileno, caucho estireno-butadieno, etc.). Un estudio reciente informa sobre la utilización de diversos desechos de alfombras como precursores de adsorbentes de  $\text{CO}_2$  [50].

- **Escorias metalúrgicas** La escoria, es una mezcla fundida de cenizas residuales de proceso de las industrias energética y metalúrgica. En la industria de la energía, por ejemplo, un gasificador de escoria de 500 MW utilizado para la generación de energía con una eficiencia del 35 % necesitaría 3800 t de materia prima de carbono por

día, lo que produciría alrededor de 380 t de escoria al día. Las plantas metalúrgicas utilizadas para la fabricación de hierro y acero producen un promedio de 523 millones de toneladas de escoria al año en todo el mundo. La escoria metalúrgica es una especie de mezcla alcalina que se constituye de muchos compuestos metálicos como calcio, magnesio, hierro, óxidos de aluminio, etc. Esto le confiere una alta basicidad ( $\text{pH} \sim 12$ ) y una capacidad potencial para capturar  $\text{CO}_2$  en forma de minerales de carbonato termodinámicamente estables. El producto de carbonatación no necesita ser regenerado porque la escoria de acero es barata y accesible. Además, el producto de carbonatación es más estable que la escoria fresca, por lo que puede reutilizarse en la construcción y reducir el riesgo de lixiviación del metal del material. Todas estas ventajas convierten a la escoria metalúrgica en una materia prima potencial para la captura de  $\text{CO}_2$ .

#### 1.4.2.2. Métodos de síntesis de adsorbentes a base de residuos

- **Adsorbentes basados en carbón**

El proceso actual utilizado en la preparación de estos adsorbentes es similar al empleado en la síntesis de otros adsorbentes carbonosos. Pueden clasificarse dependiendo la ruta de síntesis empleada, por ejemplo, por activación física o química. Para el desarrollo de adsorbentes específicos, estos métodos incluyen una activación física con  $\text{CO}_2$ , con vapor o una activación química utilizando  $\text{ZnCl}$  o  $\text{KOH}$  [49].

- **Adsorbentes basados en zeolitas**

Diversos estudios han demostrado que las zeolitas se pueden preparar por una conversión alcalina de las cenizas volantes. Esto se basa en la combinación de diferentes soluciones de activación (hidróxido de sodio o potasio), diferentes proporciones de cenizas volantes, temperatura, presión y tiempos de reacción. El contenido de zeolita del material puede variar (20-75%), dependiendo de la solución de activación, las cenizas volantes y el tiempo de reacción [52].

- **Adsorbente basados en sílice mesoporosa**

Se ha estudiado el uso de cenizas volantes y otras fuentes de sílice y alúmina para la preparación de adsorbentes mesoporosos basados en sílice, *e.g.*, MCM-41, MCM-48 y SBA-15, entre otros. En la mayoría de los casos, el método consiste en disolver y extraer las especies de Al y Si en el residuo, con un método de fusión y un tratamiento hidrotermal combinado con un tensoactivo preciso [34].

- **Adsorbentes basados en ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ )**

Se han desarrollado adsorbentes de  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas basados en  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , a partir de cenizas volantes y cáscara de arroz, mediante una reacción sólido-sólido. Este método consiste en mezclar  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  con ceniza volante en una proporción molar específica y llevar a un tratamiento térmico de la mezcla entre 800 y 1000°C [48].

- **Sílice proveniente de la planta geotérmica**

La sílice amorfa es un producto secundario no deseado de las plantas geotérmicas. La sílice es el componente principal de un sólido que se deposita en las diferentes tuberías; los que transportan el agua desde el interior de la corteza terrestre a la superficie y los que transportan la salmuera condensada a los estanques de evaporación a una temperatura promedio de  $100^{\circ}$  [56], Figura 1.5.

La sílice es un material muy versátil cuyo precio varía de acuerdo a su pureza y a sus propiedades físicas. La mayoría de las sílices comerciales con un área superficial alta que provienen de sílices precipitadas producidas industrialmente, son sometidas a un tratamiento para incrementar el área superficial, el tamaño y uniformidad del poro, etc. Las sílices se utilizan en aplicaciones en caucho, plástico, industrias de papel, pinturas, cemento, productos farmacéuticos, adhesivos, fabricación de desecantes, etc.

Una planta geotérmica ubicada en California EUA, desarrolló un método de extracción de sílice comercializable, obteniendo un ingreso extra en la industria geotermoelectrónica [55]. México alberga abundantes fuentes hidrotermales subaéreas y sistemas submarinos. El potencial de la energía geotérmica en México se evidencia en las distintas plantas geotérmicas que hay alrededor del país; Cerro Prieto, Los Azufres, Los Hornos, Las Tres Vírgenes, Domo San Pedro, etc.

En una evaluación realizada por la empresa energética propia del país (CFE), México ocupa el cuarto lugar en Latinoamérica en la producción de energía geotérmica, con una capacidad instalada de 958 MW que corresponden a un 7% de la producción mundial de este tipo de energía. Este estudio incluye 1380 áreas geotérmicas [21].



Figura 1.5: Incrustación de salmuera con alto contenido de sílice en una de las tuberías del intercambiador de calor [21]

En este proyecto se utiliza sílice obtenida de la planta geotérmica ubicada en Cerro

Prieto. Esta planta se ubica en el estado de Baja California, México, en las proximidades de la frontera más occidental con Estados Unidos de America, aproximadamente a 30 km al sur de Mexicali, la capital del estado. Esta planta genera energía eléctrica utilizando un recurso geotérmico. Con una capacidad de 570 MW de generación de energía eléctrica, se encuentra entre las plantas geotérmicas mas grandes del mundo. La salinidad en este campo geotérmico es baja, rondando entre las 1,200 y 1,500 ppm [55], con un bajo contenido de calcio y hierro, por lo que es posible obtener una sílice de mayor pureza en comparación con otras plantas geotérmicas, las cuales llegan a tener una concentración de  $\text{SiO}_2$  que se encuentra entre el 65-75 % en masa [60].

### 1.4.2.3. Modificación de la superficie

Debido a que la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  de los adsorbentes mesoporosos y basados en zeolitas, usualmente decrece en temperaturas asociadas con los gases de combustión de las plantas de energía (50-120°C), varios estudios se han enfocado en mejorar la capacidad de adsorción de los adsorbentes basados en residuos, utilizando diferentes métodos. Las principales rutas incluyen la impregnación de aminas y el tratamiento de calor en presencia de amoniaco mezclando con compuestos nitrogenados. Además los adsorbentes basados en el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  se han mejorado con  $\text{K}_2\text{CO}_3$  para incrementar su capacidad de adsorción [49].

## 1.5. Sólidos impregnados con aminas

Las aminas son un grupo de compuestos químicos que tienen la característica de tener átomos de nitrógeno con una hibridación  $sp^3$  enlazado a otros tres elementos con enlaces simples, son consideradas la familia orgánica del amoniaco y de acuerdo a sus enlaces con hidrógeno o con radicales alquilo (R), se dividen en aminas primarias, secundarias o terciarias, figura 1.6.



Figura 1.6: clasificación de las aminas de acuerdo a su grado de sustitución

Las aminas son compuestos polares. Las primarias y secundarias pueden formar puentes de hidrógeno, mientras que las terciarias no presentan esta conducta. No obstante, debido a la falta de un átomo de hidrógeno unido al átomo de nitrógeno, las terciarias pueden aceptar puentes de hidrógeno con moléculas que presentan enlaces  $\text{O}-\text{H}$  o  $\text{N}-\text{H}$ .

Las aminas son bases de Lewis debido al par de electrones no enlazantes en el nitrógeno dado por su hibridación, por tanto, tienen la capacidad de ceder un par de electrones y actúan como nucleófilos atacando centros electrófilos en reacciones de sustitución [18].

De acuerdo a algunos autores [58], hay tres clases de materiales para la impregnación de aminas. Los adsorbentes de clase 1 están compuestos de materiales poliméricos o de óxidos (comúnmente sílice) que son impregnados físicamente con polímeros o moléculas pequeñas que contienen en su estructura grupos amina. Por lo tanto, las aminas son físisorbidas en la superficie del soporte sólido y en los poros del mismo. Los adsorbentes clase 2 se basan en que las especies de amina son covalentemente unidos a la superficie del sólido mediante el uso de organosilanos. Estas dos clases de materiales representan la clase de adsorbentes más estudiadas para la aplicación del tratamiento de gases en procesos de postcombustión, sin embargo existe una tercera clase de materiales para impregnación de amina, los cuales son descritos como aminosílice hiperramificada (HAS, por sus siglas en inglés), estos son materiales que se sintetizan a través de la polimerización *in situ* de aziridina a partir de soportes sólidos porosos.

Existen diversos tipos de adsorbentes sólidos. Los adsorbentes físicos pueden ser zeolitas, tamices moleculares de carbono, carbón activado, alúmina activada y estructuras metálicas orgánicas. Han sido ampliamente estudiados, debido a su alta eficiencia, a su estabilidad y a los bajos requisitos necesarios para su regeneración. A pesar de la gran variedad de sólidos adsorbentes que hay, todos poseen capacidades de captura inferiores a las adsorciones con aminas líquidas y sus capacidades de trabajo se ven reducidas en condiciones de humedad. Es por esto que recientemente ha aumentado el número de investigaciones referentes a la impregnación de grupos amina en los poros de un sólido con propiedades estructurales bien desarrolladas, como pueden ser el tener un alto volumen de poro y área superficial, así como un gran tamaño de poro. Al combinar la gran capacidad de adsorción de las aminas con las propiedades del sólido poroso, se puede obtener un material adsorbente que logra altas cargas de grupos funcionales de amina dentro de los poros. Además, la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> aumenta hasta cierto contenido con la cantidad de amina impregnada.

Existe una amplia variedad de aminas utilizadas para la modificación de sólidos adsorbentes entre los que destacan la tetraetilenpentamina (TEPA), tetraetilentetramina (TETA), polietilenamina (PEI), dietilentriamina (DETA), dietanolamina (DEA), monoetanolamina (MEA) y la pentaetilenhexamina (PEHA). La capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, incrementa por la impregnación de aminas o mezclas de aminas con otros compuestos que contengan grupos hidroxilos [24]. Estos tipos de sílice impregnados por una amina, muestran una relativa alta capacidad de captura de CO<sub>2</sub> que va desde los 0.4 hasta más de 5 mmol/g en algunos casos, dependiendo el tipo de soporte y el tipo de amina utilizado en la síntesis, *v.* Tabla 1.2 . Al igual que la variedad de aminas utilizadas para la impregnación, también hay un amplio número de sólidos altamente porosos que son candidatos ideales para la impregnación. Sin embargo, la síntesis de estos materiales llega a ser bastante costosa debido al uso de diversos reactivos y catalizadores. Así, a pesar de ser materiales ideales para este tipo de tratamiento con aminas, aún se busca materiales cuyo costo sea menor.

Tabla 1.2: Comparación de captura de CO<sub>2</sub> de diferentes materiales modificados con aminas.

Soporte	Tipo de amina	T (°C)	Adsorción de CO <sub>2</sub> (mmol/g)	Método de preparación	Referencia
SBA-15	g-(Aminoprpoil) trietoxisilano (APTS)	25	0.40	Injerto	[14]
SBA-16	N-(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilano	60	0.70	Injerto	[69]
SBA-15	3-Aminopropil trimetoxisilano	25	1.60	Injerto	[66]
SBA-15	3-Aminopropil trietoxisilano	25	1.50	Injerto	[75]
SBA-15	(3-trimetoxisililpropil) dietilenamina	60	1.60	Injerto	[29]
SBA-16	PEHA	70	2.10	Impregnación	[39]
MCM-41	PEI	75	2.00	Impregnación	[72]
MCM-41	DETA	60	1.87	Impregnación	[68]
MCM-41	TETA	60	2.22	Impregnación	[68]
MCM-41	DEA	25	1.26	Impregnación	[23]
MCM-41	TEPA	75	5.02	Impregnación	[74]
MCM-41	PEHA	75	3.75	Impregnación	[70]
b-Zeolita	TEPA	30	2.07	Impregnación	[22]
Zeolita Y60	TEPA	60	3.33	Impregnación	[62]

### 1.5.1. Métodos de síntesis de materiales modificados con aminas

La manera para obtener un adsorbente de CO<sub>2</sub> eficiente es dispersar las aminas orgánicas en los poros de un soporte sólido con propiedades estructurales bien desarrolladas. En particular, el soporte sólido debe tener una superficie, volumen y poro grandes. La alta selectividad y reversibilidad del sistema CO<sub>2</sub>-amina combinadas con características favorables de un soporte sólido, conducen a la elaboración de un adsorbente eficiente. Los materiales de sílice se utilizan como portadores de aminas debido a su estructura y sus propiedades. Dependiendo del método de preparación, los adsorbentes sólidos se pueden clasificar en una de las tres clases siguientes, *cf. v.* [41]:

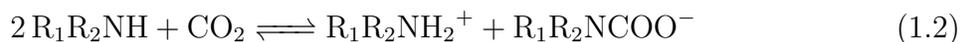
- a) **adsorbentes preparados a través de la impregnación física de aminas:** en el método de impregnación, las especies químicas se mezclan físicamente en el interior de los poros para modificar la superficie. Esta técnica de preparación es simple y muestra una relativa alta capacidad de adsorción. Dependiendo de la manera en que el disolvente es añadido a la superficie, la impregnación puede ocurrir por dos formas: impregnación húmeda o impregnación seca. En la impregnación seca, el disolvente

es añadido de manera que sea la cantidad necesaria para llenar los poros, mientras que en la impregnación húmeda, se usa un exceso de disolvente que es evaporado posterior a la impregnación. Los sólidos impregnados tienen la ventaja de que poseen una mayor estabilidad y una prometedora capacidad de captura y regeneración, en comparación el sólido sin impregnar [25].

- b) adsorbentes fabricados con métodos de injerto, en la reacción de aminosilanos con grupos silanol en la superficie del SiO<sub>2</sub>:** el proceso de injerto se ha empleado para añadir en la superficie de los poros, diversos grupos orgánicos *v.g.*, especies organometálicas, grupos amino, etc. Los silicatos mesoporosos contienen una alta concentración de grupos silanos (Si–OH) que pueden actuar como soporte para la funcionalización. La funcionalización es acompañada de una reducción de la porosidad del material híbrido que depende del tamaño de las especies orgánicas. Si los organosilanos reaccionan preferentemente en las aberturas de los poros de injerto, la difusión adicional de moléculas en el centro de los poros puede verse afectada, lo que puede conducir a un menor grado de funcionalización [35].
- c) adsorbentes preparados por polimerización *in situ* de especies reactivas que contienen aminas en los poros de la sílice:** la polimerización *in situ* es un método de preparación que se produce en la mezcla de polimerización y se utiliza para desarrollar nanocompuestos poliméricos a partir de nanopartículas. Este proceso consiste en un paso de iniciación, seguido de una serie de pasos de polimerización, que resulta en la formación de un híbrido entre el polímero y las nanopartículas. Una vez que se completa el mecanismo de polimerización, se produce un nanocompuesto que consiste en moléculas de polímero unidas a las nanopartículas [2].

### 1.5.2. Mecanismo de la reacción

El dióxido de carbono es una molécula no polar con una geometría lineal, la cual a pesar de no tener momento dipolar, sí presenta un momento cuadrupolar relativamente fuerte, capaz de interactuar con los grupos polares de la superficie de un sólido. El CO<sub>2</sub> es un ácido débil de Lewis por lo que puede aceptar un par electrónico. La reacción que ocurre entre el CO<sub>2</sub> y los adsorbentes sólidos impregnados con amina, se da por medio de un mecanismo zwitterion. Los productos reversibles que se obtienen son el carbamato o el bicarbonato. La formación de los carbamatos sucede en condiciones sin humedad con una estequiometría 2:1, reaccionando dos equivalentes de la amina con un equivalente de CO<sub>2</sub>, Ec. 1.2. En presencia del agua, la estequiometría de la reacción cambia a 1:1 (CO<sub>2</sub>:NH), formando bicarbonato, Ec. 1.3 [28].



El mecanismo de esta reacción se da a través de una serie de etapas de adsorción (difusión externa, difusión interna y adsorción), donde desde un punto de vista cinético, la etapa de adsorción es la más rápida de todas, alcanzando el equilibrio. En estas condiciones, la

reacción se ve limitada por la difusión externa e interna, que condicionan la velocidad total del proceso de adsorción.

### 1.5.3. Modelos cinéticos

Se han desarrollado varios modelos con el fin de describir la cinética de los procesos de adsorción en sólidos porosos. Estos modelos se pueden clasificar en dos tipos: los modelos basados en las cinéticas de reacción de adsorción y los modelos basados en el mecanismo de difusión descrito por las leyes de Fick. Los primeros se centran en reproducir los datos experimentales de la concentración  $q_t$ , frente al tiempo  $t$ , estudiando la cinética global. Los segundos deben ser capaces de representar las etapas de difusión interna y externa del proceso de adsorción. A continuación, se describirán brevemente 4 modelos empleados para realizar los estudios cinéticos.

#### a) Modelo de pseudo-primer orden

Este modelo también llamado PFO por sus siglas en inglés, fue desarrollado por Sten Lagergren en 1898 [36] y considera que la capacidad de adsorción es directamente proporcional al número de sitios activos del adsorbente y está determinado por la siguiente ecuación, Ec. 1.4.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.4)$$

donde  $q_e$  y  $q_t$  (mol/kg) son las capacidades de adsorción en el equilibrio y a un tiempo  $t$  respectivamente,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es la constante de velocidad de pseudo primer orden. Al integrar la ecuación 1.4 desde un tiempo 0 hasta un tiempo  $t$  en donde  $q_t = q_e$  se obtiene la Ec. 1.5.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.5)$$

de esta forma se puede realizar una regresión lineal del  $\ln(q_e - q_t)$  contra el tiempo, para conocer el valor de la pendiente de la recta que corresponde a  $-k_1$ .

#### b) Modelo de pseudo segundo orden

Este modelo desarrollado por Ho y McKay en 1999 [30], asume que el adsorbato se adsorbe en 2 sitios activos del adsorbente. La ecuación que describe este modelo es la siguiente:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.6)$$

Separando las variables de la Ec. 1.6 se obtiene la siguiente Ec. 1.7

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (1.7)$$

Integrando la ecuación 1.7 con las condiciones dadas en el modelo anterior, se obtiene la Ec. 1.8.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.8)$$

Si se representa gráficamente  $t/q_t$  frente a  $t$ , y se hace una regresión lineal, es posible obtener los valores de  $q_e$  y  $k_2$  a partir de la pendiente y la ordenada al origen respectivamente. Este modelo representa la quimisorción debido a la formación de enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato.

### c) Modelo Elovich

El modelo Elovich está basado en un mecanismo de reacción de segundo orden, es utilizado para los estudios de procesos de quimisorción y considera que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos. Por lo tanto, exhiben diferentes energías de activación para la quimisorción [20].

La expresión matemática que describe este modelo es la siguiente, Ec. 1.9,

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (1.9)$$

Donde  $\alpha$  ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) se refiere a la velocidad inicial de adsorción y  $\beta$  es un parámetro relacionado con la superficie cubierta y la energía de activación por quimisorción ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Al integrar la ecuación con las mismas condiciones que en los casos anteriores, se obtiene una ecuación lineal, expresada de la siguiente manera Ec. 1.10,

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln t \quad (1.10)$$

### d) Modelo de difusión intra-particular

Este modelo también llamado difusión IP, fue desarrollado por Weber y Morris [67], y está basado en el transporte de soluto a través de la estructura interna de los poros del adsorbente y la difusión propia del sólido. Se puede utilizar para identificar las etapas involucradas en el proceso de adsorción. Establece que, si la difusión intrapartícula es la etapa dominante durante el proceso de adsorción, la capacidad de adsorción varía con la raíz cuadrada del tiempo, Ec. 1.11.

$$q_t = k_{id} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (1.11)$$

donde  $k_{id}$  ( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ ) corresponde a la constante de velocidad de difusión intraparticular y  $C$  ( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) es una constante que representa el espesor de la película fluida (también se le denomina capa límite) que rodea la superficie del adsorbente. Si la difusión intraparticular es la etapa que controla el proceso de adsorción, la representación de  $q_t$  frente a  $t^{1/2}$  es una línea recta que pasa por el origen. No obstante,

es común encontrar multilinealidad, lo cual indica diferentes etapas en el mecanismo de adsorción.

## 1.6. Estudio del estado de transición por química computacional

### 1.6.1. Química computacional

Si bien la mayoría de experimentos de adsorción de CO<sub>2</sub> se realizan de manera experimental, muchos autores han optado por estudiarlos de manera teórica, sirviéndose de la química computacional. La química computacional permite simular estructuras moleculares y reacciones químicas, y se basa en fundamentos físicos. Algunos métodos pueden utilizarse tanto para modelar moléculas estables o sus estados de transición e intermediarios, que resultan difícil estudiar experimentalmente. De manera que la química computacional es un recurso muy útil para complementar estudios químicos experimentales.

La química computacional, se divide principalmente en dos áreas dedicadas a las estructuras moleculares y su reactividad, ambas están basadas en principios físicos diferentes. Una de estas ramas es la mecánica molecular (MM), que se basa en la mecánica clásica. Por otro lado, están los métodos que se basan en la aplicación de la mecánica cuántica (QM, por sus siglas en inglés) a los sistemas atómicos moleculares. Ambos permiten calcular un amplio conjunto de propiedades de las moléculas a estudiar, como pueden ser: la energía de un determinado arreglo atómico o molecular, la geometría óptima de un sistema molecular y otras propiedades moleculares tales como las frecuencias vibracionales y el momento dipolar.

Los estudios por QM, como se mencionó anteriormente emplean la mecánica cuántica para estudiar el tratamiento de núcleos y electrones, que se consideran como partículas puntuales con carga y masa fijas e invariables. Los QM, se pueden dividir en tres grupos: *ab initio*, funcional de densidad y semiempíricos.

Los métodos *ab initio* dan predicciones de alta calidad y cuantitativas, aunque tienen un alto costo computacional. Los métodos de los funcionales de densidad (DFT, por sus siglas en inglés) a pesar de tener similitud con los métodos *ab initio*, incluyen los efectos de la correlación electrónica, dando resultados comparables con los mejores métodos *ab initio*, con un costo computacional menor. El costo computacional se refiere al tiempo de cálculo (el cual aumenta a mayor complejidad del sistema de estudio y cuando se use una base más compleja) y a la capacidad de almacenamiento y procesamiento del hardware empleado.

### 1.6.2. Modelo químico

Los modelos químicos se caracterizan por la combinación de un procedimiento teórico para la resolución aproximada de la ecuación de Schrödinger y un conjunto de bases. Generalmente un modelo químico se describe de la siguiente manera:

*método para calcular la energía del sistema/ conjunto de base//método de optimización de la geometría del sistema / conjunto de base*). En el caso de que sólo se presentase un método y un conjunto de base, se debe asumir que ese modelo se utilizó para determinar tanto la geometría molecular como la energía electrónica del sistema. Las bases están relacionadas con los orbitales moleculares. Estos pueden expresarse como combinaciones lineales de un grupo de funciones pre-definidas de un electrón, las cuales son conocidas como funciones base. Están compuestas por combinaciones lineales de funciones gaussianas llamadas primitivas. En este trabajo se utilizaron tres bases diferentes, la base 3-21G+\*, 6-31G+(d, p) y 6-311G+(d, p). El «3-21G», «6-31G» y el «6-311G» es el conjunto estándar de base doble zeta de valencia dividida, las funciones que utilizan para describir sus orbitales de núcleo y de valencia. Las funciones entre paréntesis «(d)» o «(d, p)» son funciones de polarización. Se utilizan para describir correctamente los enlaces químicos (momento angular más alto que los orbitales de valencia). La función «(d, p)» incluye las primeras funciones en átomos pesados y las segundas en átomos de hidrógeno. Las funciones identificadas con «+» son funciones difusas, útiles para describir aniones o interacciones de largo alcance (dispersión, enlaces de hidrógeno). «+» significa funciones difusas para átomos pesados, lo cual indica que los orbitales ocuparían una mayor región del espacio.

### 1.6.3. Estado de transición

En las teorías que describen reacciones elementales, generalmente se asume que hay un estado de transición de energía de Gibbs molar más positiva entre los reactivos y los productos a través de los cuales un conjunto de átomos debe pasar de reactivos a productos en cualquier dirección. El estado de transición no es solao una estructura sino más bien un «conjunto de microestados» o un conjunto de configuraciones. Cada una de estas comprende un conjunto de átomos que poseen un particular geometría y energía. [63]

Para conocer si un punto estacionario es un estado de transición, se debe realizar un cálculo de frecuencia vibratoria al mismo nivel computacional que la optimización de la geometría. El modo normal correspondiente a la frecuencia imaginaria en el estado de transición generalmente refleja el cambio en la geometría al pasar de reactivos a productos. Las energías de transición pueden estar cerca de los estados excitados y esto a menudo implica que los métodos computacionales habituales basados en orbitales moleculares pueden no ser tan precisos para los estados de transición que son mínimos en una superficie de energía potencial. A menudo se requiere un nivel bastante alto de teoría para obtener una buena estimación

## 1.7. Planteamiento del problema

En este proyecto se busca estudiar el posible uso de la sílice de la planta geotérmica Cerro Prieto como materia prima para el desarrollo de un material adsorbente para la

captura de  $\text{CO}_2$  a bajas temperaturas ( $30 - 70^\circ\text{C}$ ) y bajas concentraciones de  $\text{CO}_2$  ( $5 - 20\%$ ). La sílice es un buen candidato porque posee alta estabilidad térmica a pesar de no tener una alta porosidad con respecto a otros materiales estudiados. Otro aspecto importante a tener en cuenta es el bajo costo de la sílice. Al tratarse de un residuo industrial, tiene un costo de producción mínimo, mientras que el precio de materiales como el MCM-41 o el SBA-15 llegan a tener un costo de 9 y 14.25 dolares por cada gramo de material respectivamente [1]. Así mismo, se estudiará la pentaetilenhexamina, y su interacción con la sílice y el  $\text{CO}_2$ .

## 1.8. Hipotesis

El material  $\text{SiO}_2 - 30 \text{ PEHA}$  preparado mediante impregnación física de la sílice residual con pentaetilenhexamina, capturaré  $\text{CO}_2$  por un proceso de quimisorción, lo que favorecerá que el material presente un comportamiento cinético correspondiente al modelo de pseudo segundo orden. La capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  del material  $\text{SiO}_2 - 30 \text{ PEHA}$  serán comparables a las reportadas para este tipo de materiales,  $0.40 - 5.02 \text{ mmol de } \text{CO}_2/\text{g}$  de adsorbente.

## 1.9. Objetivo general

Estudiar la impregnación de pentaetilenhexamina en la sílice obtenida de la planta geotérmica de Cerro Prieto en Baja California para producir un material de captura de  $\text{CO}_2$  que ayude a mitigar la alta cantidad de dióxido de carbono que impacta al planeta.

### 1.9.1. Objetivos particulares

- Proponer un estado de transición y un diagrama energético de la reacción de quimisorción de  $\text{CO}_2$  con la PEHA, utilizando química computacional por medio del programa Gaussian 16.
- Caracterizar la sílice obtenida de la planta geotérmica Cerro Prieto.
- Implementar una metodología de impregnación de la amina en la sílice para obtener un material capaz de capturar  $\text{CO}_2$  a temperaturas inferiores a la de la descomposición de la amina.
- Caracterizar el compuesto Sílice-PEHA obtenido
- Estudiar la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  del material Sílice-PEHA, por métodos termogravimétricos.
- Calcular los parámetros cinéticos del proceso de adsorción de  $\text{CO}_2$  con base en los modelos cinéticos Pseudo Primer Orden (PFO), Pseudo Segundo Orden (PSO), Elovich y difusión intraparticular (Difusión IP).

- Determinar el calor acumulado de la reacción (entalpía) mediante análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

# Capítulo 2

## Metodología

### 2.1. Estudio por química computacional

Sirviéndose de el programa Gaussian 16, se realizó el cálculo de las energías de frecuencia y la optimización de la geometría con la finalidad de obtener un posible estado de transición que describa la reacción de adsorción que ocurre entre la PEHA y el CO<sub>2</sub>. Los cálculos por funcionales de densidad (DFT) fueron realizados utilizando el método B3LYP, usando tres diferentes bases: 3-21G+\*. 6-31G+(d,p) y 6-311G+(d,p).

#### 2.1.1. Termoquímica

##### 2.1.1.1. Archivo de salida de un cálculo de frecuencia

Al realizar un cálculo de optimización y frecuencia (opt + freq), el archivo de salida obtenido se presenta de la siguiente manera, Figura 2.1.

```

- Thermochemistry -
-----
Temperature 343.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.
Atom 1 has atomic number 6 and mass 12.00000
Atom 2 has atomic number 8 and mass 15.99491
Atom 3 has atomic number 8 and mass 15.99491
Molecular mass: 43.98983 amu.
Principal axes and moments of inertia in atomic units:
      1      2      3
Eigenvalues -- 0.00000 153.91583 153.91583
X           -0.00000  1.00000  -0.00000
Y           0.00000  0.00000  1.00000
Z           1.00000  0.00000  -0.00000
This molecule is a prolate symmetric top.
Rotational symmetry number 2.
Rotational temperature (Kelvin) 0.56274
Rotational constant (GHz): 11.725507
Zero-point vibrational energy 30688.1 (Joules/Mol)
7.33463 (Kcal/Mol)

Vibrational temperatures: 961.58 961.58 1975.87 3482.84
(Kelvin)

Zero-point correction= 0.011688 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.014819
Thermal correction to Enthalpy= 0.015906
Thermal correction to Gibbs Free Energy= -0.012713
Sum of electronic and zero-point Energies= -188.635226
Sum of electronic and thermal Energies= -188.632096
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -188.631009
Sum of electronic and thermal Free Energies= -188.659628

E (Thermal)      CV      S
KCal/Mol      Cal/Mol-Kelvin  Cal/Mol-Kelvin
Total          9.299          7.332          52.334
Electronic     0.000          0.000          0.000
Translational  1.023          2.981          37.968
Rotational     0.682          1.987          13.354
Vibrational    7.594          2.363          1.812
Vibration 1    1.079          1.073          0.484
Vibration 2    1.079          1.073          0.484

Q      Log10(Q)      Ln(Q)
Total Bot 0.120429D+06 5.080733 11.698820
Total V=0 0.564956D+10 9.752015 22.454844
Vib (Bot) 0.242369D-04 -4.615522 -10.627632
Vib (Bot) 1 0.262237D+00 -0.581306 -1.338506
Vib (Bot) 2 0.262237D+00 -0.581306 -1.338506
Vib (V=0) 0.113700D+01 0.055760 0.128392
Vib (V=0) 1 0.106460D+01 0.027185 0.062595
Vib (V=0) 2 0.106460D+01 0.027185 0.062595
Electronic 0.100000D+01 0.000000 0.000000
Translational 0.162969D+08 7.212105 16.606486
Rotational 0.304895D+03 2.484150 5.719966

```

Figura 2.1: Ejemplo de un archivo de salida con la parte de la termoquímica correspondiente al cálculo computacional

La primera parte, corresponde a la molécula en cuestión y las condiciones en las que se encuentra durante el cálculo. En este caso se presenta el cálculo de una molécula de  $\text{CO}_2$  utilizando el método B3LYP con la base 6-311G+(d,p). Como se puede observar en la figura 2.2, se indica la temperatura, la presión y los átomos involucrados, la masa de la molécula ( $\text{CO}_2$ ) y las coordenadas de los átomos que se tomaron en cuenta para el cálculo.

```

Temperature 343.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.
Atom 1 has atomic number 6 and mass 12.00000
Atom 2 has atomic number 8 and mass 15.99491
Atom 3 has atomic number 8 and mass 15.99491
Molecular mass: 43.98983 amu.

```

Figura 2.2: Datos de los átomos que conforman la molécula en el cálculo computacional

La siguiente sección, Figura 2.3 muestra algunas de las características de las moléculas basadas en el momento de inercia. La energía en el punto cero es calculada usando solamente frecuencias no imaginarias.

```

Principal axes and moments of inertia in atomic units:
      1      2      3
Eigenvalues --  0.00000 153.91583 153.91583
      X      -0.00000  1.00000 -0.00000
      Y       0.00000  0.00000  1.00000
      Z       1.00000  0.00000 -0.00000
This molecule is a prolate symmetric top.
Rotational symmetry number  2.
Rotational temperature (Kelvin)      0.56274
Rotational constant (GHZ):           11.725507
Zero-point vibrational energy         30688.1 (Joules/Mol)
                                       7.33463 (Kcal/Mol)

```

Figura 2.3: Características de las moléculas.

Después, en la figura 2.4 se muestran los valores de la temperatura vibracional y de la energía punto cero (ZPE):

```

Vibrational temperatures:  961.58  961.58  1975.87  3482.84
(Kelvin)
Zero-point correction=      0.011688 (Hartree/Particle)

```

Figura 2.4: Temperatura vibracional y ZPE

Cada una de las líneas posteriores a la energía punto cero, Figura 2.5, tienen una explicación: todas ellas incluyen a la energía punto cero.

```

Zero-point correction=      0.011688 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=  0.014819
Thermal correction to Enthalpy= 0.015906
Thermal correction to Gibbs Free Energy= -0.012713
Sum of electronic and zero-point Energies= -188.635226
Sum of electronic and thermal Energies= -188.632096
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -188.631009
Sum of electronic and thermal Free Energies= -188.659628

```

Figura 2.5: Correcciones energéticas y suma de energías electrónicas.

La primera línea da la corrección a la energía térmica interna, donde  $E_{tot}$  corresponde a la energía total del sistema,  $E_t$  a la energía traslacional,  $E_r$  a la energía vibracional y  $E_e$  a la energía electrónica.

$$E_{tot} = E_t + E_r + E_v + E_e \quad (2.1)$$

Las dos líneas siguientes son respectivamente la corrección térmica a la entalpía y la corrección térmica a la energía libre de Gibbs.

$$H_{corr} = E_{tot} + k_B T \quad (2.2)$$

$$G_{corr} = H_{corr} - T S_{tot} \quad (2.3)$$

donde  $S_{tot}$  corresponde a la entropía total del sistema,  $S_t$  a la entropía traslacional,  $S_r$  a la entropía vibracional y  $S_e$  a la entropía electrónica.

$$S_{tot} = S_t + S_r + S_v + S_e \quad (2.4)$$

La energía libre de Gibbs incluye  $\Delta PV = \Delta nRT$ , por lo que cuando se aplica el cálculo  $\Delta G$  para una reacción,  $\Delta nRT \approx \Delta PV$  ya está incluido. Esto significa que  $\Delta G$  se calculará correctamente cuando el número de moles de gas cambie durante el curso de una reacción.

Las siguientes cuatro líneas son estimaciones de la energía total de la molécula después de aplicar varias correcciones. Como se usa E para representar a la energía térmica, se usará  $\epsilon_0$  para representar a la energía electrónica total.

Suma de energías electrónicas y de punto cero =  $\epsilon_0 + \epsilon_{ZPE}$

La energía de punto cero es la energía más baja posible que puede tener un sistema físico mecánico cuántico; es la energía de su estado fundamental. Todos los sistemas mecánicos cuánticos experimentan fluctuaciones incluso en su estado fundamental y tienen una energía de punto cero asociada, como consecuencia de su naturaleza ondulatoria.

Suma de energías electrónicas y térmicas =  $\epsilon_0 + E_{tot}$

Suma de entalpías electrónicas y térmicas =  $\epsilon_0 + H_{corr}$

Suma de energías libres electrónicas y térmicas =  $\epsilon_0 + G_{corr}$

La siguiente sección se presenta como una tabla, Figura 2.6 que enumera las contribuciones individuales de la energía térmica interna ( $E_{tot}$ ), la capacidad calorífica de volumen constante ( $C_{tot}$ ) y la entropía ( $S_{tot}$ ). Para cada modelo de baja frecuencia, hay una línea similar a la última en esta tabla (etiquetada *Vibration 1*). Esa línea da la contribución de ese modo en particular a  $E_{tot}$ ,  $C_{tot}$  y  $S_{tot}$ . Esto le permite restar estos valores si se cree que son una fuente de error.

		E (Thermal) KCal/Mol	CV Cal/Mol-Kelvin	S Cal/Mol-Kelvin
Total		9.299	7.332	52.334
Electronic		0.000	0.000	0.000
Translational		1.023	2.981	37.968
Rotational		0.682	1.987	13.354
Vibrational		7.594	2.363	1.012
Vibration	1	1.079	1.073	0.484
Vibration	2	1.079	1.073	0.484

Figura 2.6: Contribuciones a la energía interna del sistema

### 2.1.1.2. Procedimiento

Se propuso un mecanismo de la reacción partiendo de los reactivos PEHA y CO<sub>2</sub> formando un zwitterion, y pasando a un estado de transición para formar al producto (carbamato de amonio). Mediante la interfaz del programa Gaussian 16 (Gaussview 06) se realizaron los archivos de entrada para cada estructura, utilizando el tipo de cálculo OPT + FREQ, el cual optimizará la geometría y la energía de las moléculas, para obtener los resultados termoquímicos de cada especie. Estos cálculos se realizaron mediante el método B3LYP con tres bases diferentes; 3-21G+\*, 6-31G+(d, p) y 6-311G+(d,p). Se utilizó una computadora con un CPU de 8 núcleos y 20GB de memoria RAM asignada a los cálculos.

## 2.2. Obtención y acondicionamiento de la sílice

La función de una planta de energía geotérmica es generar electricidad a partir del agua y el calor en el interior de la tierra; las aguas subterráneas se extraen a través de pozos y al llegar a la superficie, se transforman en vapor debido a las altas temperaturas. El contenido de sílice en el agua es extremadamente elevado de tal forma que al tocar la superficie y disminuir su temperatura la solubilidad disminuye y se precipita en las tuberías, generando residuos sólidos de sílice y otras sales.

Debido a que la sílice obtenida de la planta geotérmica cuenta con varias impurezas, e.g., trazas de óxidos metálicos o pérdidas por calcinación, se le realizó un lavado con agua destilada para obtener una sílice con mayor porcentaje de  $\text{SiO}_2$

### 2.2.0.1. Procedimiento experimental

La sílice obtenida de la planta geotérmica se colocó en un vaso de precipitado con agua destilada y se mantuvo en agitación durante dos horas. Posteriormente se lavó con agua destilada y se filtró al vacío, finalmente se colocó en la estufa donde se dejó secar durante 24 horas, obteniendo la sílice lavada.

Se utilizó agua destilada debido a que la sílice es insoluble en ella mientras que una gran parte de las impurezas a pesar de no ser solubles (óxidos metálicos), reaccionan con el agua para formar compuestos solubles, por lo que el lavado ayuda a aumentar la concentración de  $\text{SiO}_2$  en la sílice.

## 2.3. Caracterización de la sílice

### 2.3.1. Fluorescencia de rayos X

Esta técnica se utiliza para determinar la composición química de una amplia variedad de muestras, sirve para analizar muestras sólidas, líquidos, lodos e incluso polvos sueltos. Este análisis posee una gran exactitud que combinada con la relativamente fácil y rápida preparación de muestras, proporciona información cualitativa y cuantitativa de la muestra.

Al irradiar una muestra con rayos X, puede ocurrir que la radiación se disperse sin pérdida de energía, con pérdida de energía o que se cree una vacancia en una capa atómica (efecto fotoeléctrico). En este último caso, el estado atómico excitado decae al llenarse la vacancia por un electrón de una capa externa, liberando energía. La fluorescencia de rayos X estudia el proceso de esta pérdida de energía como un fotón de rayos X, identificando y caracterizando las líneas fluorescentes.

La espectroscopia de fluorescencia de rayos X es un método analítico cualitativo y cuantitativo basado en la medición de la longitud de onda y la intensidad de las líneas espectrales emitidas por una excitación secundaria. El haz primario emitido por el tubo de rayos X irradia la muestra, induciendo a cada elemento a emitir líneas espectrales secundarias cuyas longitudes de onda son características de cada elemento y cuya intensidad

está ligada a su concentración. Las ventajas y desventajas de este método son las siguientes:

### **Ventajas**

- Selectividad.
- Es una técnica no destructiva.
- Sirve para análisis de sólidos, líquidos, pastillas, polvos o incluso gases.
- Análisis para elementos con número atómico mayor al del flúor.
- Análisis relativamente rápido.
- Análisis para amplios intervalos de concentración.

### **Desventajas**

- Tiene dificultad para el análisis de elementos ligeros con número atómico inferior al del flúor.
- La medición se realiza sobre una capa superficial delgada.
- Los estándares empleados para el análisis cuantitativo deben tener la misma composición química de la muestra, así como ser preparadas en la misma forma en que ésta sea preparada.

#### **2.3.1.1. Procedimiento experimental**

Las muestras de sílice lavada y sin lavar fueron enviadas al laboratorio de fluorescencia de rayos X ubicado en el Instituto de Geología de la UNAM, donde se realizó el análisis por FRX con un espectrómetro Rigaku Primus II. Los elementos mayoritarios se midieron en la muestra fundida con 90 % de tetraborato de litio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ). La pérdida por calcinación (PXC), se determinó calentando 1g de muestra seca a  $950^\circ\text{C}$  por dos horas, y midiendo la diferencia de peso porcentual. Los elementos traza se midieron en polvo comprimido

#### **2.3.2. Determinación del área superficial específica por adsorción de $\text{N}_2$**

Una isoterma de adsorción es la relación de dependencia a una temperatura constante de la cantidad del adsorbato adsorbido por peso unitario de adsorbente, con respecto a la concentración del adsorbato en equilibrio.

La concentración superficial depende de la presión de la fase gaseosa, la temperatura, el tamaño de la superficie y la naturaleza del adsorbente. Al principio, la superficie está libre y la tasa de adsorción es rápida, pero cuando el adsorbente cubre la superficie, la tasa de adsorción disminuye, lo que aumenta la tasa de desorción. Con el tiempo, se logra un equilibrio dinámico en el que se adsorbe y desorbe el mismo número de moléculas. Para

determinar la concentración, la temperatura se mantuvo constante, midiendo la cantidad adsorbida a diferentes presiones, obteniendo así una isoterma de adsorción. Generalmente la presión se expresa en términos de presión relativa ( $p/p^0$ ) donde  $p^0$  es la presión de vapor del adsorbato a la temperatura de trabajo.

El área de la superficie específica de un sólido se calcula a partir de su isoterma adsorción basandose en la determinación indirecta del número de moles de adsorbato necesarios para completar una monocapa ( $n_m$ ) sobre su superficie libre. El área superficial ( $A_s$ ) se calcula utilizando el valor del área que el adsorbato ocupa de acuerdo a su acomodamiento en la superficie ( $a_m$ ). La Ec. 2.5 muestra el cálculo del área superficial, donde  $N_A$  es el número de Avogadro y ( $a_s$ ) corresponde al área superficial específica que se refiere a la masa de adsorbente.

$$A_s = n_m \cdot N_A \cdot a_m \quad (2.5)$$

El método de Brunauer, Emmett y Teller es el más utilizado para la determinación de la superficie específica. Resulta de la aplicación en las isotermas de tipo II y tipo IV, en las existe el llenado en multicapa.

$$\frac{p}{n \cdot (p^0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \cdot \frac{p}{p^0} \quad (2.6)$$

En la ecuación de BET,  $n$  es el número de moles adsorbidos a la presión  $p$  y  $C$  es un parámetro definido por la siguiente ecuación:

$$C = A e^{(\Delta H_{ads} - \frac{\Delta H_L}{RT})} \quad (2.7)$$

Donde  $\Delta H_{ads}$  corresponde a la entalpía de adsorción en la primera capa,  $\Delta H_L$  el calor de condensación,  $A$  una constante,  $R$  la constante de los gases y  $T$  la temperatura de la isoterma.

Para obtener los valores de  $n_m$  y  $C$ , se selecciona un rango de presiones relativas en el que la ecuación de BET sea lineal y que corresponda con la formación de la primera monocapa (valores de  $p/p^0$  entre 0.05 y 0.30).

$$\frac{p}{n \cdot (1 - \frac{p}{p^0})} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C - 1}{n_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p^0} \quad (2.8)$$

El cálculo del área de BET se realiza a partir de la isoterma de nitrógeno a 77 K y se asume que el valor de la monocapa es de  $0.612 \text{ nm}^2$ . Se utiliza nitrógeno como adsorbato ya que el empaquetamiento de la monocapa no se ve influido por el adsorbente, sino que depende del adsorbato.

### 2.3.2.1. Tipos de isotermas de adsorción

Dado que el tamaño de la superficie es un factor que depende de la capacidad de adsorción, se busca conocer el valor del mismo. Sin embargo, ya que la mayoría de sólidos que se utilizan en los estudios de adsorción tienen una superficie irregular y porosa, no es posible medirla directamente. Por esto se utiliza una técnica de adsorción física que normalmente recurre a la isoterma de BET [12]. Las isotermas de BET se basan en el cálculo del número

de moléculas de adsorbato ( $N_2$ ), adsorbidas en monocapa, es decir, el número de moléculas necesario para cubrir la superficie del sólido con una única capa. Estas isotermas informan el volumen absorbido a una determinada presión y permiten calcular el área superficial del sólido, el tamaño y forma del poro, su distribución, etc.

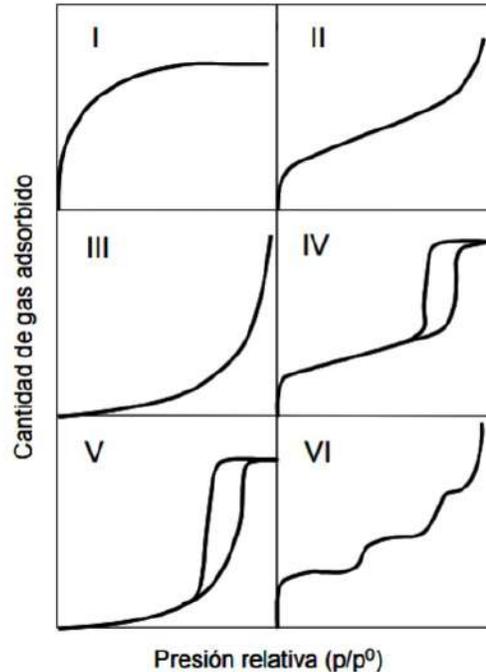


Figura 2.7: Clasificación de los diferentes tipos de isotermas de acuerdo a la IUPAC [40]

De acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), la mayoría de isotermas de adsorción se pueden clasificar en seis tipos, Figura 2.7. Esta clasificación fue propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT). Los tipos de isotermas son los siguientes:

- **Tipo I:** Representada por la ecuación de la isoterma de Langmuir, puede ser debida a la existencia de quimisorción o adsorción física en superficies muy homogéneas. Se asocia con sólidos microporosos que tienen superficies externas pequeñas *v.g.*, carbón activado, zeolitas moleculares y ciertos tipo de óxidos.
- **Tipo II:** En este tipo de isoterma se da la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie a presiones relativas bajas. A medida que aumenta la presión relativa, se origina la formación de una multicapa. Es frecuente en sólidos meso y macroporosos que presentan heterogeneidad superficial. Se presenta en sólidos macroporosos o no porosos.
- **Tipo III:** Se usa para representar sistemas con interacciones adsorbato-adsorbentes débiles.

- **Tipo IV:** Esta isoterma es representada por una curva de histéresis causada por condensación capilar en mesoporos. Este tipo de isotermas son más habituales en adsorbentes mesoporosos industriales.
- **Tipo V:** Al igual que el tipo III, presenta interacciones débiles adsorbato-adsorbente. Se obtiene con ciertos adsorbentes porosos.
- **Tipo VI:** Representa una adsorción de multicapas sobre una superficie uniforme no porosas, es una isoterma escalonada donde cada capa contribuye a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas. Esta isoterma no es muy habitual.

De acuerdo a la ecuación 2.8, las isotermas de fisisorción de gases no reactivos en superficies estables no porosas tienden a ser completamente reversibles y, por lo tanto, las líneas en las gráficas correspondientes a la adsorción y la desorción son idénticas [26]. Por el contrario, las isotermas de fisisorción dadas por algunos materiales porosos no son reversibles en ciertos rangos de  $P/P_0$ . Cuando esto sucede se le conoce como histéresis de adsorción, donde su forma y extensión dependen completamente del sistema y la temperatura de la isoterma.

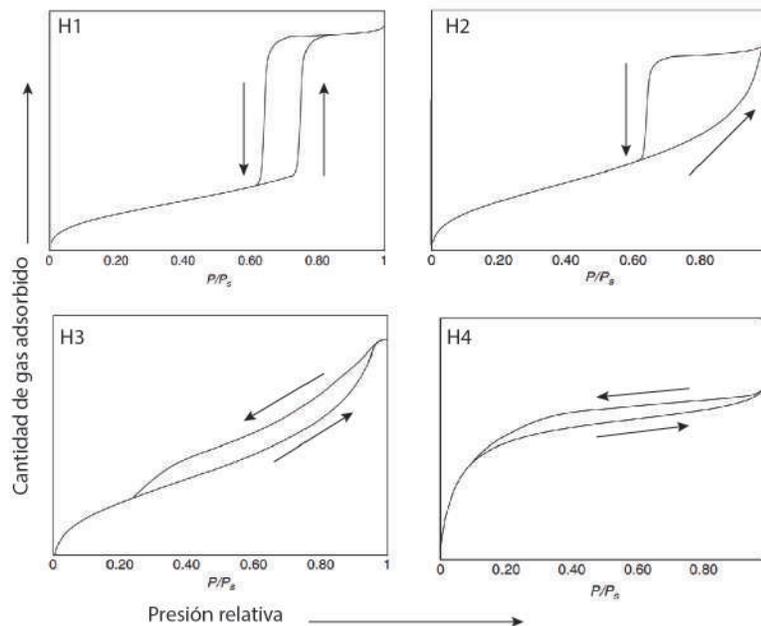


Figura 2.8: Clasificación de los diferentes tipos de hiséresis de acuerdo a la IUPAC [17]

Se han realizado varios estudios con el fin de clasificar los bucles de histéresis [61]. La clasificación adoptada por la IUPAC en 1984 se muestra en la Figura 2.8. La interpretación de la histéresis de fisisorción es importante para la caracterización de la estructura de los poros. Los tipos de histéresis que se encuentran clasificados se presentan en la Tabla 2.1

Tabla 2.1: Características e interpretación para los diferentes tipos de histéresis

Tipo	Características	interpretación	Referencia
H1	líneas de adsorción y desorción casi verticales y paralelas	Poros uniformes regulares sin canales de interconexión	[17]
H2	Línea de adsorción inclinada y línea de desorción casi vertical	Poros con secciones estrechas y anchas con posibles canales de interconexión	
H3	líneas inclinadas de adsorción y desorción que cubren un amplio intervalo de $P/P_0$ con una isoterma de tipo II subyacente	Poros en forma de hendidura para los cuales el par adsorbente-adsorbato produciría una isoterma de tipo II	
H4	Isoterma subyacente de tipo I con un amplio bucle de histéresis	Poros en forma de hendidura para el par adsorbente-adsorbato tipo I	

### 2.3.2.2. Procedimiento experimental

Para determinar el área superficial de la sílice lavada, se realizaron isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$ , en un equipo BEL-JAPAN Minisorp II a 77 K utilizando una técnica multipunto. Se desgasificó a la muestra durante 24 horas en flujo de  $N_2$  para limpiar la superficie de la muestra. Posteriormente se determinó el área superficial empleando el modelo de BET.

### 2.3.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja (IR) es una técnica de caracterización basada en el estudio de absorción o emisión de energía radiante ocasionada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material de estudio. El fundamento de este método está basado en la posibilidad que tienen las moléculas de rotar y vibrar a distintas frecuencias (nodos normales de vibración). Esto quiere decir que una molécula puede absorber la energía en un rango energético de IR en el caso que exista una diferencia en el momento dipolar de la molécula mientras ocurre un movimiento vibracional rotacional y cuando la frecuencia asociada con la radiación resuena con el movimiento vibracional. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular y las masas atómicas.

La espectrofotometría infrarroja es una técnica de identificación capaz de distinguir sustancia con diferencias estructurales. De las tres regiones en el espectro infrarrojo (cercano, medio y lejano), la región comprendida entre 4,000 y 400  $cm^{-1}$  (medio) es la más empleada para fines de identificación.

Los espectrofotómetros utilizados para el análisis en la región media y cercana del espectro consisten de una fuente de luz, monocromador o interferómetro y un detector, los cuales permiten la obtención de los espectros en la región comprendida entre  $12,800$  a  $400\text{cm}^{-1}$ . En la actualidad los espectrómetros IR utilizan un interferómetro en vez de un monocromador; la radiación pancromática incide sobre la muestra y los espectros son obtenidos en el dominio de la frecuencia con ayuda de la transformada de Fourier, Figura 2.9.

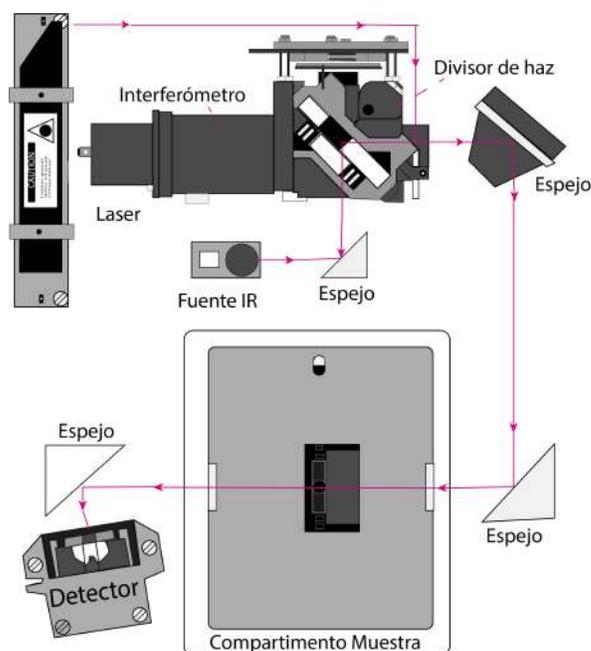


Figura 2.9: Esquema representativo del funcionamiento de un espectrofotómetro.

Un enlace polar es generalmente activo para el infrarrojo ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Un enlace no polar, es una molécula simétrica y tiene poca o nula eficacia absorbente ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ). Una molécula homonuclear diatómica no es activa en el infrarrojo ( $\text{I}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ ).

### 2.3.3.1. Procedimiento experimental

Se realizó análisis por FT-IR con el fin de determinar si la amina se impregnó exitosamente en la superficie de la sílice; así como para observar el cambio en el espectro del material posterior al proceso de captura de  $\text{CO}_2$ .

Las muestras correspondientes a la sílice obtenida de la planta geotérmica, la sílice lavada, la PEHA, el material  $\text{SiO}_2-30\text{PEHA}$  y el material  $\text{SiO}_2-30\text{PEHA}$  posterior al proceso de captura de  $\text{CO}_2$ , fueron analizadas por espectroscopía infrarroja, utilizando un equipo FT-IR marca THERMO SCIENTIFIC, modelo NICOLET 6700 FT-IR, acoplado con un módulo de reflectancia totalmente atenuado (ATR). Se realizaron 16 escaneos para cada muestra.

## 2.4. Síntesis y caracterización del material $\text{SiO}_2 - 30 \text{ PEHA}$

### 2.4.0.1. Procedimiento experimental

En la síntesis del material  $\text{SiO}_2 - 30 \text{ PEHA}$ , se empleó un método adaptado de las metodologías utilizadas en algunos artículos donde se impregnan sólidos porosos con PEHA [39, 70]. Se empleó el método de impregnación húmeda, utilizando etanol anhidro como disolvente y calculando la cantidad de sílice y PEHA para obtener una relación 70:30 respectivamente. Primero se adicionó la amina en el etanol con 15 minutos de agitación, para disolver la amina, posteriormente se añadió la sílice, dejando la mezcla en agitación y reflujo durante 4 horas. Posteriormente, el matraz de reacción, se llevó a un rotavapor marca HEIDOLPH, donde se elevó la temperatura a  $60^\circ$  para evaporar el disolvente y obtener el producto.

### 2.4.1. Análisis termogravimétrico (TGA/DSC)

El análisis térmico se define como un grupo de técnicas en donde una propiedad de cierta mezcla es monitoreada con relación al tiempo o temperatura en una atmósfera específica. [47]. El equipo correspondiente a la gravimetría es un analizador termogravimétrico o termobalanza, la cual consiste en una balanza de presión, un horno controlado por un programador de temperatura y un sistema de recogida de datos, Figura 2.10.

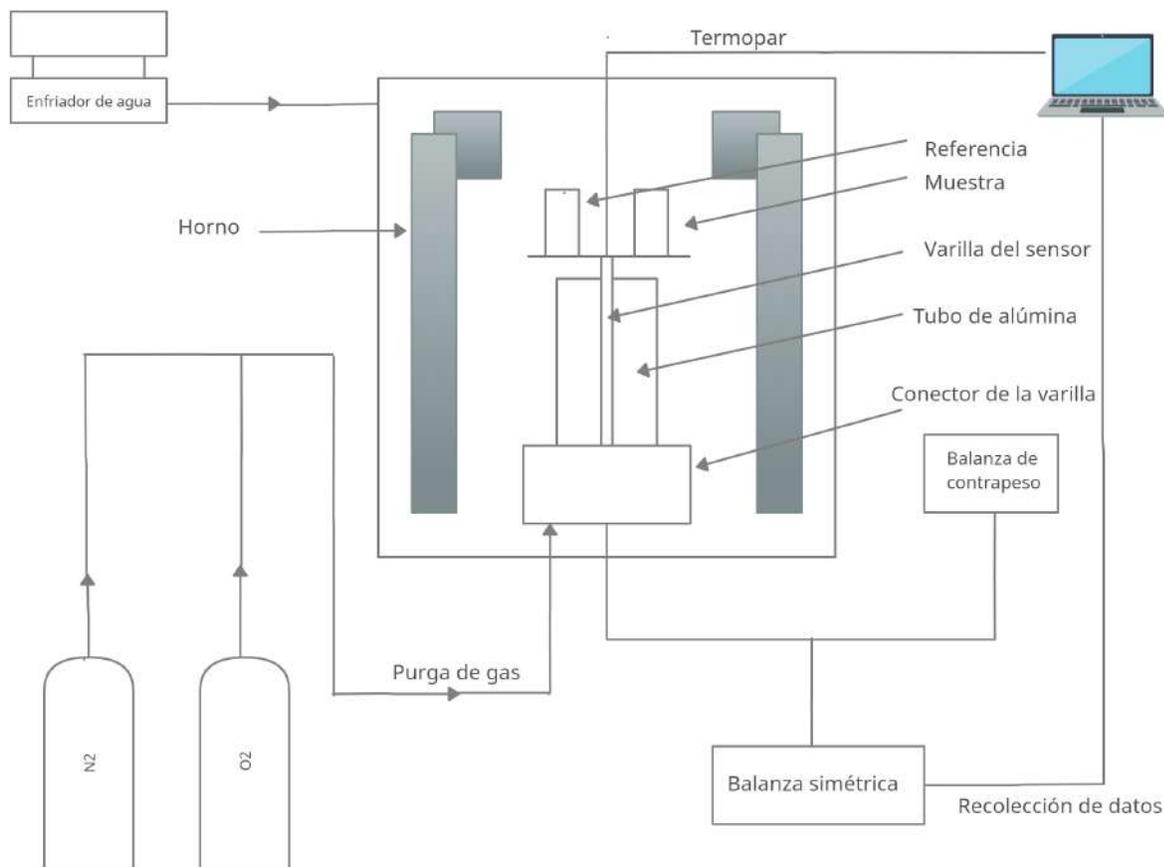


Figura 2.10: Esquema de una termobalanza [5].

La técnica de análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) se basa en la modificación del peso que experimenta una muestra en la medida en que se incrementa la temperatura, bajo condiciones controladas de velocidad de calentamiento y diferentes atmósfera de reacción; obteniéndose una curva TG o termograma y la curva de análisis termogravimétrico diferencial (DTG, por sus siglas en inglés). La curva DTG representa la pérdida de masa frente a la temperatura o el tiempo, y permite identificar la temperatura a la cual tiene lugar la mayor velocidad de pérdida o ganancia de masa.

La pérdida de masa observada en las curvas TGA se pueden asociar las reacciones químicas (descomposición y separación del agua de cristalización, reducción de óxidos metálicos) o a transformaciones físicas (evaporación, vaporización, sublimación, desorción, desecación).

El otro tipo de curva de TGA corresponde a la ganancia de peso por causa de reacciones químicas (reacción con el componente gaseoso del gas de purga, como O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, con formación de compuestos con volatilidad poca o nula), o por transformaciones físicas (adsorción de gas en las muestras). La Figura 2.11 representa diferentes tipos de curvas TGA.

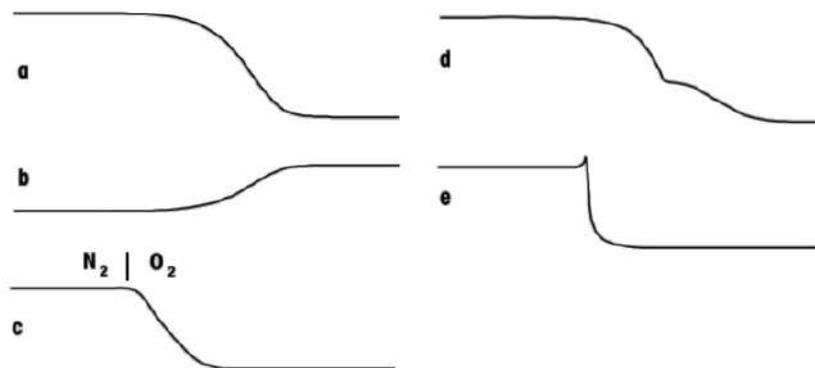


Figura 2.11: Ejemplo de las diferentes curvas TGA: a) Descomposición térmica o procesos de desecación, desorción, sublimación. b) Reacciones de corrosión, oxidación de metales. c) Combustión de hollín durante cambio de gas. d) Descomposición en escalones múltiples. e) Descomposición con efecto de retroceso.

Existen varias fuentes de error de termogravimetría que pueden ocasionar inexactitud en los datos experimentales. Entre las más comunes se encuentran las fluctuaciones aleatorias del mecanismo de balanza, los efectos electrostáticos, inducción, empuje, turbulencia, convección, medida errónea de la temperatura de la muestra y por último, una posible reacción entre la muestra y el crisol. Una termobalanza bien diseñada y calibrada, en un lugar adecuado lejos de las fuentes de calor y vibraciones, puede reducir el impacto de los tres primeros tipos de error. El efecto del empuje es debido a la ganancia de masa aparente del crisol vacío cuando se calienta, a pesar que en la mayoría de balanzas modernas este efecto tiende a ser despreciable. En caso que se presente, puede ser corregido realizando un blanco del experimento con el crisol vacío. Para reducir el impacto que pueden producir los efectos de la turbulencia y la convección, se deben evitar velocidades de calentamiento y flujos excesivamente altos. Una elección adecuada del crisol anula la posible reacción que pudiera ocurrir [71].

### Calorimetría por barrido diferencial (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite la medir el cambio que hay en el flujo de calor entre una muestra y una referencia mientras están sujetos a un incremento de temperatura controlada. Determina la temperatura y el flujo de calor asociado a la muestra en función del tiempo y la temperatura. Los análisis DSC, son utilizados para la caracterización de materiales, mediciones comparativas, determinación de pureza, determinación de capacidad calorífica, etc.

Existen dos tipos de DSC los cuales se clasifican de acuerdo a su funcionamiento (flujo de calor y compensación de potencia). El instrumento que se utilizará en este proyecto es una termobalanza SETARAM, labsys EVO, que cuenta con TG y DSC [31].

### 2.4.1.1. Procedimiento experimental

#### Determinación del porcentaje de amina en el material SiO<sub>2</sub>-30PEHA

Con el objetivo de cuantificar la cantidad de amina impregnada se realizó la descomposición del material SiO<sub>2</sub>-30 PEHA en flujo de N<sub>2</sub>. Se utilizó una termobalanza de la marca SETARAM, modelo LABSYS EVO, y se elevó la temperatura desde temperatura ambiente a 100°C durante una hora para eliminar la humedad de la muestra. Posteriormente se elevó la temperatura hasta 700°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

## 2.5. Evaluación de los procesos de captura

### Captura de CO<sub>2</sub>

Por medio de la técnica de TGA, se llevó el material a 100°C, en flujo de N<sub>2</sub>, durante una hora para eliminar la humedad de la muestra, posteriormente se enfrió hasta la temperatura deseada para la adsorción de CO<sub>2</sub> donde se mantuvo durante 3 horas. Este procedimiento se realizó a diferentes temperaturas (30, 40, 50, 60 y 70°C) bajo la misma concentración de CO<sub>2</sub> (10 %v/v), N<sub>2</sub> (90 %v/v) y a diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub> (5, 10, 15 y 20 %v/v) bajo la misma temperatura (60°C).

### Entalpía de la reacción por DSC

La naturaleza energética del material se determinó durante la adsorción de CO<sub>2</sub> mediante mediciones calorimétricas de flujo de calor, un método para calcular las entalpías de la reacción de adsorción de CO<sub>2</sub> [19]. El equipo de TGA con el que se realizaron los experimentos, también dispone de la funcionalidad de realizar una calorimetría diferencial de barrido (DSC). El procedimiento es el mismo al del análisis por TGA, ya que el equipo proporciona los resultados de la variación de la masa con respecto al tiempo y del flujo de calor con respecto al tiempo, simultáneamente.

Como el análisis termogravimétrico se lleva a cabo simultáneamente que el DSC, el cambio en la masa solo es medido en el intervalo de tiempo de 0 a 1000 segundos, obteniendo la entalpía de adsorción  $\Delta H$  en unidades de  $\frac{kJ}{mol}$  Ec. 2.9.

$$\Delta H = \int_1^2 \frac{dH}{dt} dx \quad (2.9)$$

### Ciclos de adsorción-desorción

Eligiendo las condiciones de 60°C y 10 %v/v, se realizó una serie de ciclos de adsorción-desorción. Se elevó la temperatura desde temperatura ambiente hasta los 100°C durante una hora para eliminar la humedad de la muestra. Posteriormente se enfrió a la temperatura de adsorción donde se mantuvo el proceso de captura de CO<sub>2</sub> durante 1 hora. A continuación se elevó la temperatura a 100°C para permitir el proceso de desorción del CO<sub>2</sub> previamente adsorbido. Luego de la desorción, se disminuyó la temperatura nuevamente hasta alcanzar los 60°C, repitiéndose el proceso de adsorción y desorción hasta un total de 15 ciclos.

## 2.6. Análisis cinético de las isotermas de captura del CO<sub>2</sub>

Partiendo de las ecuaciones correspondientes a los modelos cinéticos revisados en el capítulo anterior, se construyó la tabla. 2.2, que presenta las expresiones en la forma lineal y no lineal para cada modelo. Se realizará la gráfica asociada a cada modelo de acuerdo a las condiciones a las que se realizaron las isotermas, a diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub> y a diferentes temperaturas. Así mismo se realizará la regresión lineal para obtener la línea de tendencia y determinar el modelo que mejor representa la reacción de adsorción de CO<sub>2</sub> en el material estudiado.

Tabla 2.2: Modelos cinéticos de adsorción en su forma lineal y no lineal

Modelo cinético	Forma no lineal	Forma lineal	Referencia
Pseudo primer orden	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	[36]
Pseudo segundo orden	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	[30]
Elovich	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t}$	$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln t$	[20]
Difusión intrapartícula		$q_t = k_{id} t^{\frac{1}{2}} + C$	[67]

# Capítulo 3

## Resultados y discusión

### 3.1. Estudio por química computacional

Para iniciar con el estudio de la reacción entre la amina y la PEHA, se realizó un estudio por química computacional utilizando el programa Gaussian 16. Partiendo del mecanismo de reacción propuesto con base a los reactivos ( $2\text{PEHA} + \text{CO}_2$ ) se simuló la reacción entre la amina y el  $\text{CO}_2$ . En este mecanismo un nitrógeno nucleofílico proveniente de una amina secundaria de la primera PEHA, ataca al carbono del  $\text{CO}_2$ , ocasionando que uno de los oxígenos del  $\text{CO}_2$  quede con una carga negativa. Este oxígeno interactúa con un hidrógeno de una amina secundaria de la segunda PEHA. Se forma lo que se conoce como un Zwitterion. Posterior a esto, ocurre un estado de transición el cual por definición, es un estado de mayor energía. En este estado, se propone un intermediario en el que el oxígeno del  $\text{CO}_2$ , que está cargado negativamente, trata de estabilizar su carga con uno de los 2 hidrógenos de la amina a la que está unida el carbono del  $\text{CO}_2$ . Finalmente, para la formación del producto, este hidrógeno es atacado por la amina de la segunda PEHA ocasionando que se forme una amina terciaria cargada positivamente. El  $\text{CO}_2$  vuelve a tener su carga negativa, pasando a ser  $\text{N}-\text{COO}^-$ , dando lugar al ión carbamato, el cual forma un enlace iónico con la segunda PEHA que tiene una amina cargada positivamente, por lo que al producto se le conoce como carbamato de amonio. Las estructuras optimizadas para la reacción entre la amina y  $\text{CO}_2$  se muestran en la siguiente figura (Fig 3.1).

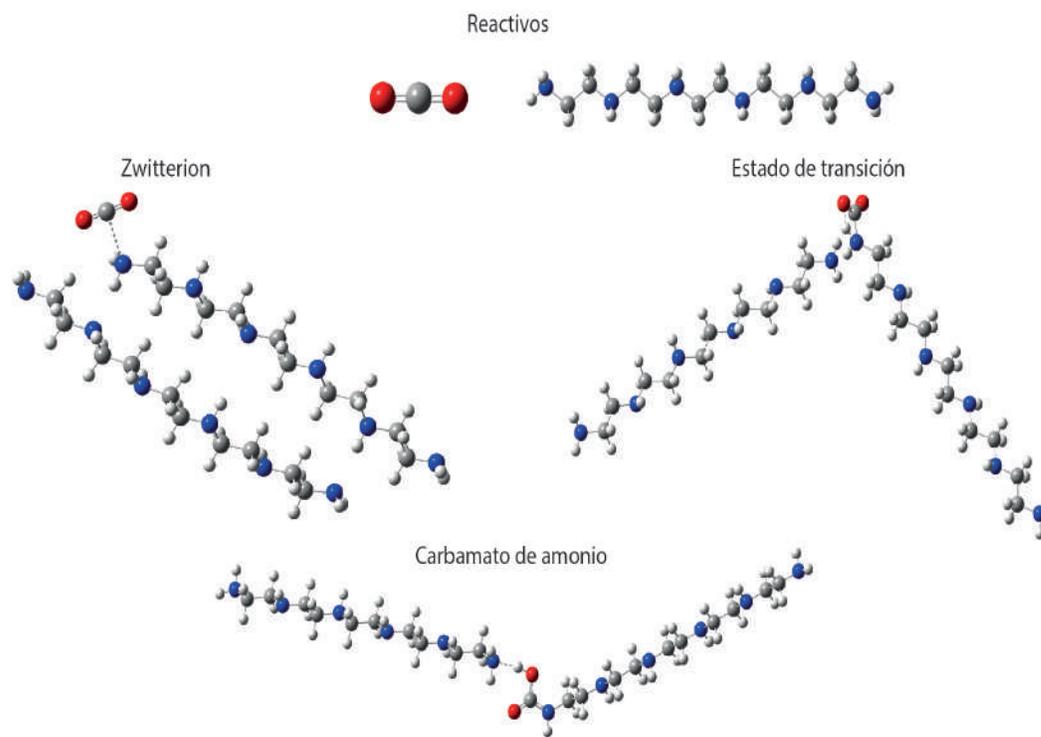


Figura 3.1: Estructuras optimizadas de las especies involucradas en la reacción de la PEHA y el CO<sub>2</sub>

Se obtuvo estas estructuras con el método de funcionales de densidad B3LYP acoplado a las bases 3-21G+\*, 6-31G+(d,p) y 6-311G+(d,p) que se expresan en orden creciente de costo computacional. A partir de estas las estructuras optimizadas, se obtuvo el valor de la energía electrónica de cada especie, lo que permitió el gráfico de un diagrama de energías correspondiente al estado de transición para cada modelo, Fig 3.2 en donde se observa que la base 3-21G+\* da un resultado muy diferente en comparación con las otras dos bases; la base 6-31G+(d,p) y 6-311G+(d,p) presentan valores cercanos entre ellas.

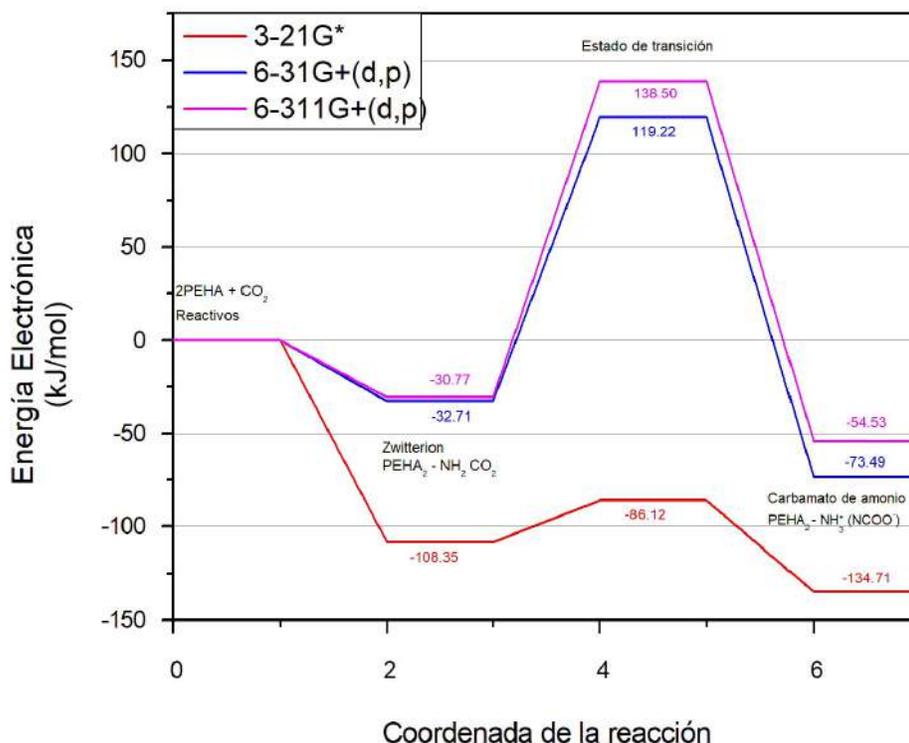


Figura 3.2: Diagrama energético de la reacción de formación del carbamato de amonio.

Si bien, en literatura no se encontraron referencias a cálculos similares utilizando la PEHA, sí se encontró autores que realizaron estudios de las energías de formación del carbamato de amonio utilizando la TEPA por medio de funcionales de densidad, con el método B3LYP y con la base 6-31G\* [37]. Por esto, se realizó el cálculo utilizando esta amina bajo una base muy similar y se compararon los resultados para medir la fiabilidad de los datos obtenidos para la PEHA.

Tabla 3.1: Comparación entre las energías obtenidas y los datos provenientes del artículo

	Energía Electrónica (kJ/mol)				
	TEPA - CO <sub>2</sub>		PEHA - CO <sub>2</sub>		
	6-31G* [37]	6-31G+(d,p)	3-21G+	6-31G+(d,p)	6-311G+(d,p)
Zwitterión	-23.3	-27.32	-108.35	-32.71	-30.77
Estado de transición	99.9	119.16	-86.12	119.22	138.5
Amina - NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> (NCOO <sup>-</sup> )	-89.4	-73.5	-134.71	-73.49	-54.53

En la Tabla 3.1, se presentan los resultados obtenidos de la energía electrónica para las diferentes estructuras planteadas en la reacción entre la amina y el CO<sub>2</sub>. Los datos calculados para la TEPA con la base 6-31G+(d,p) si bien son cercanos a los valores en el artículo descrito, difieren principalmente debido al uso de una base ligeramente diferente. Por el lado de la PEHA, un estudio realizado por Mebane, *et. al.*, en 2013 menciona que al

estudiar aminas de diferentes tamaños, sus resultados mostraron una débil dependencia de la entalpía de adsorción en la longitud de la cadena, ya sea entre aminas primarias y secundarias. Por tanto, se concluyó que los resultados del estudio de moléculas pequeñas eran transferibles a moléculas mayores e incluso a cadenas poliméricas como el PEI. También menciona que hay un error de al menos 7.4 kJ/mol para el método B3LYP, reduciendo este error con bases mas grandes y costosas (PBE y PBE0). Bajo estas consideraciones, puede notarse que los resultados con las bases 6-31G+(d,p) y 6-311G+(d,p) tienen valores más cercanos a los revisados en el artículo [44], en comparación con la base 3-21G+\* cuyo diagrama energético da resultados erróneos.

Generalmente, aumentar el tamaño del conjunto de bases da como resultado errores mas pequeños en la longitud de los enlaces; la disminución de estos errores es mas notorio cuando los conjuntos de bases pequeños (3-21G\*, 3-21+G\*) se comparan con bases mayores (6-31G\*, 6-31+) [53].

## 3.2. Caracterización de la sílice

### 3.2.1. Tratamiento de la sílice y análisis FRX

Al caracterizar la sílice por fluorescencia de rayos X, se obtuvo el valor de la concentración de SiO<sub>2</sub> que, de acuerdo con los resultados obtenidos, es de 83.711 % para la sílice sin lavar y 92.088 % para la sílice lavada, este aumenta debido a que el SiO<sub>2</sub> es insoluble en agua, por lo que su masa permanece constante, mientras que algunos compuestos son desechados durante el lavado, por lo que la masa total de la sílice disminuye, al ser la misma cantidad de SiO<sub>2</sub> en menor cantidad de sílice, la concentración aumenta. Tabla 3.2. Entre los demás compuestos que componen a la sílice destacan el óxido de sodio (Na<sub>2</sub>O), el óxido de potasio (K<sub>2</sub>O) y el óxido de calcio (CaO), cuyas concentraciones son de 4.283, 0.880 y 0.654 % respectivamente. Estas concentraciones disminuyen en la sílice lavada, siendo menores al 1 %. La disminución de la concentración de estos compuestos en la sílice se debe principalmente a que se trata de óxidos metálicos que reaccionan en presencia de agua para formar los hidróxidos correspondientes. Estos son solubles en agua, por lo que al realizar el lavado de la sílice, su concentración disminuye. Las pérdidas por calcinación (PXC, también llamadas LOI, por sus siglas en inglés), son otros de los componentes cuya concentración disminuye posterior al lavado, pasando de 10.310 % a 6.000 % de concentración en masa. En casos como el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, su concentración en la sílice es ínfima, siendo inferior a la resolución de la medición, razón por la cual el resultado se presenta como 0 %, después de el lavado estos compuestos no son desechados, y al ser menor cantidad de sílice, su concentración aumenta siendo menor al 0.003 %

### 3.2.2. Determinación de área superficial

Las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> donde se grafica la presión relativa ( $p/p^0$ ) contra el volumen adsorbido en cm<sup>-1</sup>, a condiciones estándar de temperatura y presión (STP por sus siglas en inglés) a 77 K, describen isothermas de adsorción de tipo II de acuerdo a la

clasificación de la IUPAC. Las características propias de estas isotermas son sus ciclos de histéresis que corresponden a una de tipo H3. Esta histéresis que presenta corresponde a materiales adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostos. [26]. A bajas presiones, la isoterma es cóncava con respecto al eje de la presión relativa ( $P/P_0$ ), luego aumenta linealmente y al final se vuelve convexa. Se interpreta como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente conforme aumenta la presión. Este tipo de isotermas es característico de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. Con base en la forma de las isotermas tipo II que presentan este tipo de sólidos y que describen la formación de multicapas, se aplicó la ecuación de BET, Tabla 3.3. El valor de  $A_{SB}$  ( $m^2/g$ ) corresponde al área superficial de BET,  $C$  es la constante de la ecuación BET y  $V_{tot}$  es el volumen total de poro, que se representa como el volumen adsorbido cercano a la saturación ( $p/p^0 \approx 0.95$ ).

Tabla 3.2: Resultados del análisis por fluorescencia de rayos X para la sílice lavada y sin lavar.

	Silice sin lavar	Silice lavada
Componente	% masa	% masa
SiO <sub>2</sub>	83.711	92.088
TiO <sub>2</sub>	0.019	0.047
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.000	0.003
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.065	0.069
MnO	0.023	0.024
MgO	0.055	0.055
CaO	0.654	0.529
Na <sub>2</sub> O	4.283	0.980
K <sub>2</sub> O	0.880	0.208
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.000	0.003
PXC	10.310	6.000
SUMA	100.000	100.000

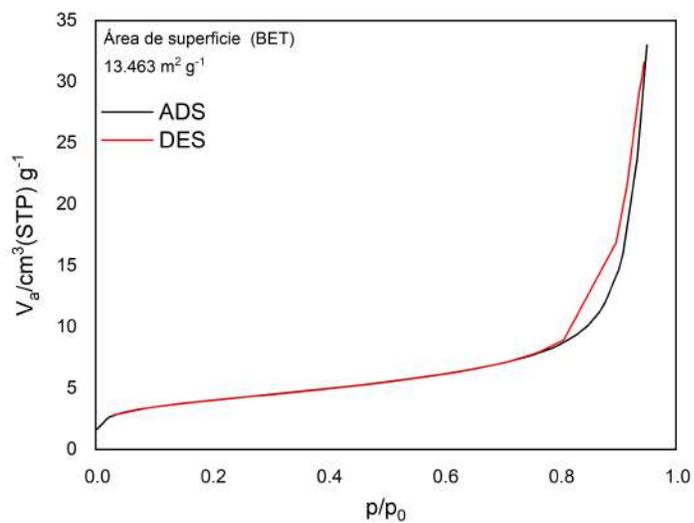


Figura 3.3: Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y área superficial específica de acuerdo con el modelo BET, para la sílice sin lavar.

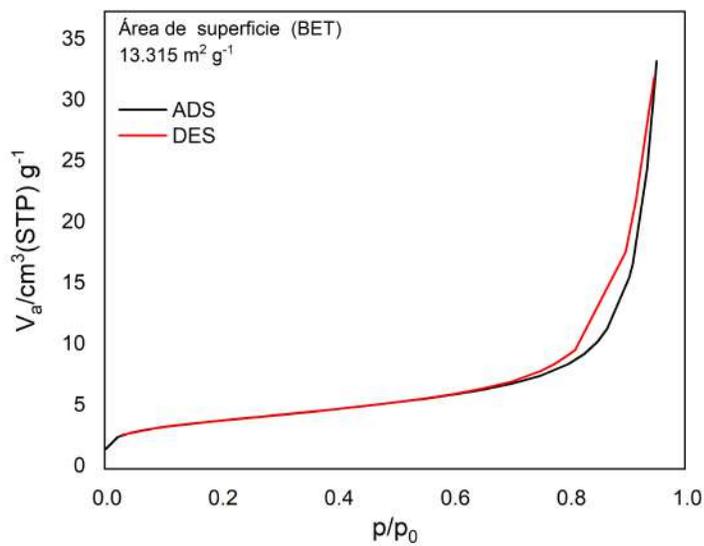


Figura 3.4: Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y área superficial específica de acuerdo con el modelo BET, para la sílice lavada.

Tabla 3.3: Resultados del modelo BET para la sílice sin lavar y lavada.

	$A_{s_B}(m^2/g)$	C	$V_{tot}(cm^3/g)$	Diametro promedio de poro (nm)
Sílice sin lavar	13.4630	-127.4000	3.0931	0.0510
Sílice lavada	13.3150	-119.3000	3.0592	0.0517

### 3.3. Caracterización del material $SiO_2 - 30 PEHA$

El lavado de la sílice sirvió para retirar las trazas de otros materiales, aumentando el porcentaje de  $SiO_2$  en el residuo utilizado. Como se puede observar en el espectro FT-IR de la sílice sin lavar (Figura 3.5), esta presenta unos pequeños picos entre  $2000$  y  $2500\text{ cm}^{-1}$ , mientras que, en el espectro de la sílice lavada, estas señales se ven disminuidas, debido a que se eliminaron impurezas en el material durante el lavado. La banda más grande que se encuentra en  $1060\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento Si-O-Si, debido a que en la estructura de la sílice las moléculas de  $SiO_2$  se enlazan con otras moléculas similares, así el oxígeno tiene un enlace con el átomo de Si, y otro enlace con un átomo de silicio de una molécula adyacente.

La caracterización de la PEHA por FT-IR (Figura 3.5) mostró una banda en  $3267\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los estiramientos N-H de la amina, también se observaron otros picos en  $2938$  y  $2910\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los estiramientos asimétricos y simétricos del enlace C-H, respectivamente [4]. Estas mismas señales se pueden observar en el espectro correspondiente al  $SiO_2 - 30 PEHA$ . Sin embargo, no se logran identificar las bandas entre  $1000$  y  $1250\text{ cm}^{-1}$ , observadas en el espectro de la PEHA debido a que el pico que corresponde a la sílice ( $1050\text{ cm}^{-1}$ ) tiene una mayor intensidad y se sobrepone ante estas bandas. Pese a que estas señales son enmascaradas por la señal intensa Si-O-Si, la comparación de las bandas de la PEHA y el material sintetizado  $SiO_2 - 30 PEHA$ , permitió corroborar la impregnación exitosa de la PEHA en la sílice.

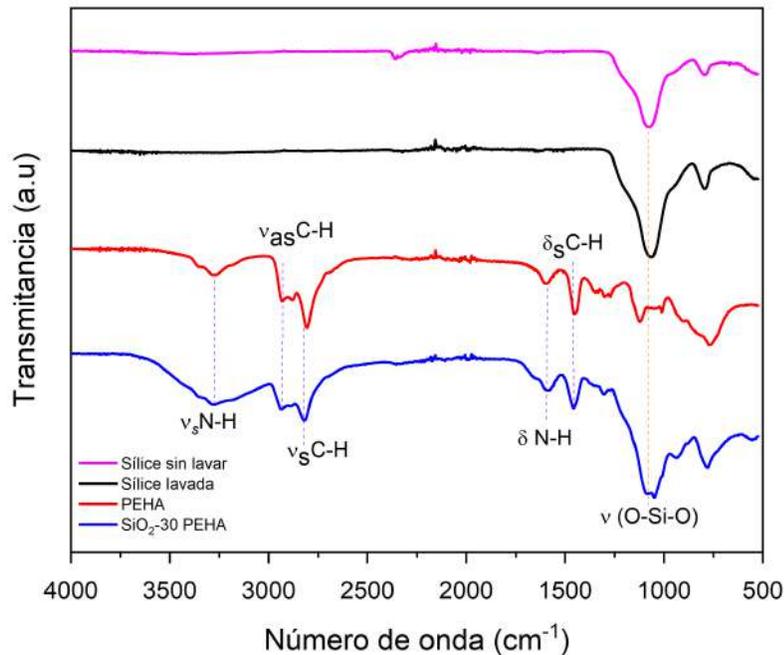


Figura 3.5: Espectro FT-IR de la sílice lavada, sin lavar, PEHA y la sílice modificada.

### 3.3.1. Descomposición de la amina

Se realizó la cuantificación de la cantidad de PEHA impregnada mediante TGA por descomposición en flujo de  $\text{N}_2$ .

En la descomposición con  $\text{N}_2$  (Figura 3.6), se colocaron aproximadamente 20 mg de  $\text{SiO}_2\text{-30PEHA}$  en la termobalanza, donde después de secarse a 100 °C, perdió 1.495 mg, un 6.39 % por humedad. La masa resultante posterior a la pérdida de humedad, fue de 21.875 mg. Conforme se incrementó la temperatura, la amina comenzó a descomponer alrededor de los 150°C. Se utilizó el método de la primera derivada, Figura 3.7 para determinar los puntos de inflexión y conocer los valores en el que se da el proceso de descomposición. Al terminar la descomposición fue posible calcular la pérdida de peso asociada a la descomposición de la PEHA, 27.247 %. En comparación con el 30 % esperado, se obtuvo un 90.825 % de eficiencia con el método de impregnación utilizado.

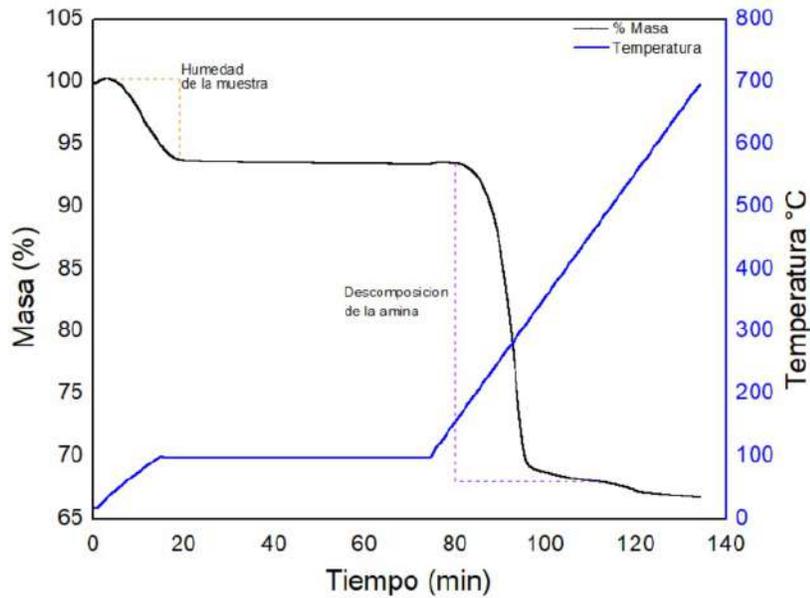


Figura 3.6: Descomposición con N<sub>2</sub> del SiO<sub>2</sub>-30 PEHA con respecto a la curva de calentamiento.

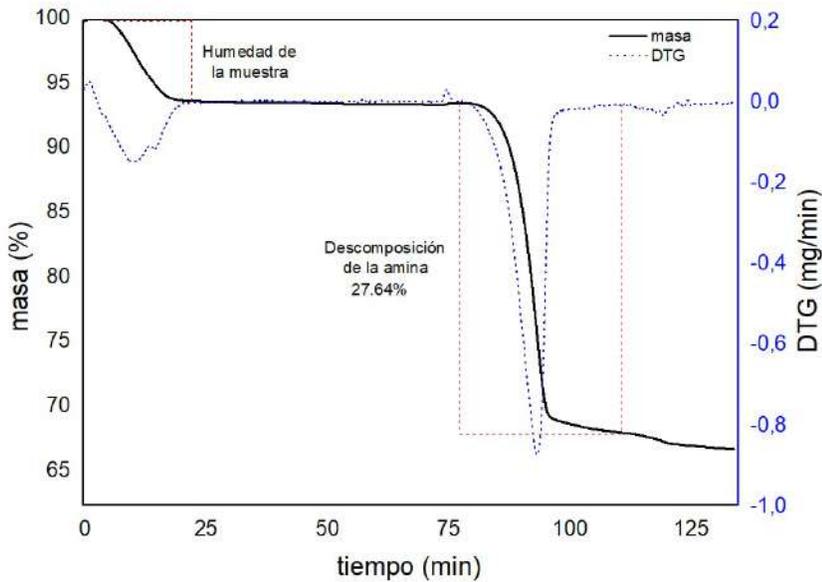


Figura 3.7: Descomposición con N<sub>2</sub> del SiO<sub>2</sub>-30 PEHA con respecto a la primera derivada (DTG).

### 3.4. Evaluación de los procesos de captura

Para evaluar los procesos de captura de CO<sub>2</sub> y comprender de una mejor manera el mecanismo de reacción y la velocidad de esta, se realizaron estudios isotérmicos a 60°C

con diferentes concentraciones de  $\text{CO}_2$ , siendo estas 5, 10, 15 y 20 %v/v. En la figura 3.8 se puede observar que la isoterma correspondiente al 10 % v/v de  $\text{CO}_2$  y 90 % de  $\text{N}_2$  es la que tiene una capacidad de captura mayor entre todas esas concentraciones. Posteriormente, partiendo de esa concentración, se realizó otra serie de isotermas de adsorción, a diferentes temperaturas, 30, 40, 50, 60 y 70 °C (Fig. 3.9). Donde la isoterma en las condiciones de 10 % v/v y 60°C continuó teniendo una mayor capacidad de captura (CC), siendo estas condiciones las mejores que se encontraron para este material.

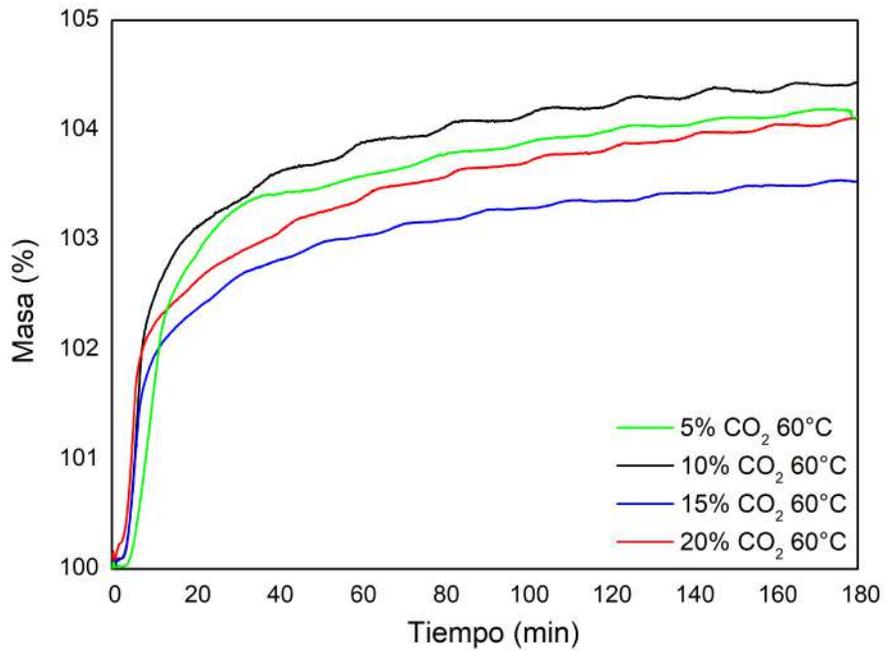


Figura 3.8: Gráfica de la captura de  $\text{CO}_2$  a 60°C con diferente concentración de  $\text{CO}_2$ .

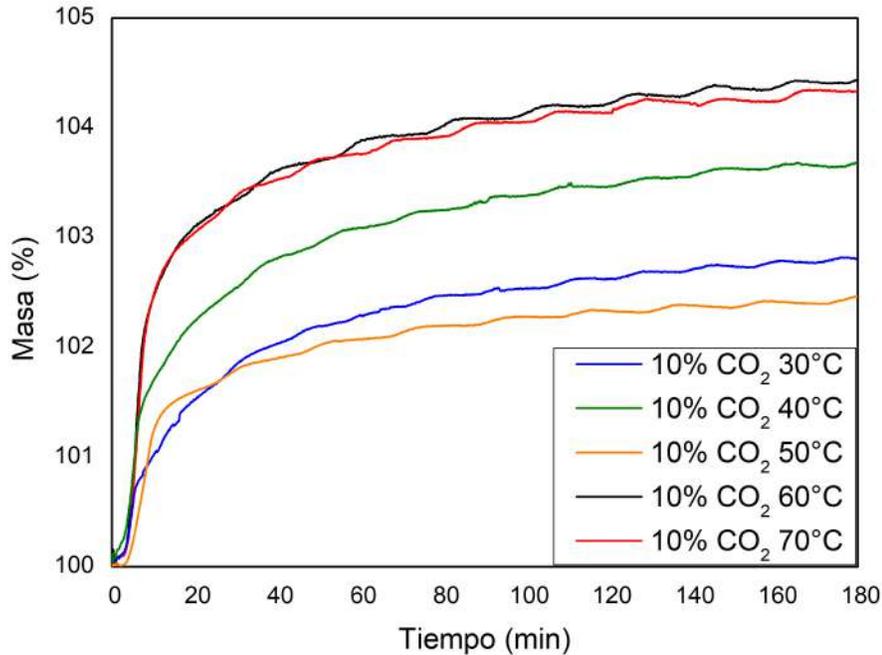


Figura 3.9: Gráfica de la captura de CO<sub>2</sub> con 10% v/v de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas.

De manera general, las isothermas presentan un comportamiento exponencial. Al inicio, la adsorción se da de una manera más rápida, mientras que conforme pasa el tiempo, esta velocidad se ve reducida, debido a que los sitios donde se adsorbe el CO<sub>2</sub> se van ocupando conforme se lleva a cabo la adsorción. Los resultados de ambas series de isothermas se muestra en las tablas 3.4 y 3.5, donde la mejor CC, fue de 1.055 mmol de CO<sub>2</sub>/g de adsorbente para la isoterma a 60° y 10% v/v de CO<sub>2</sub>, seguido de la isoterma realizada a la misma concentración, pero a 70° (0.98 mmol de CO<sub>2</sub>/g de adsorbente). En la Figura 3.8 se puede observar que no hay una tendencia definida con respecto a la concentración, la isoterma que presenta una menor CC es la correspondiente a 15% seguida de la isoterma a 20%, siendo las isothermas con una mayor CC las de 10% y 5%, respectivamente. Con respecto a la temperatura, tampoco se observa una tendencia tan marcada, puesto que a pesar de que parece que la CC aumenta conforme la temperatura aumenta, hay ciertas temperaturas donde la CC se ve abatida. Por ejemplo, la CC disminuyó abruptamente a los 50°C mientras que a 70°C la CC fué muy cercana a la obtenida a los 60°. Dado que la formación del carbamato de amonio corresponde a una reacción exotérmica, es de esperar que al incrementar la temperatura la CC se vea reducida. Sin embargo esto no ocurre con aminas como la PEHA. De acuerdo con *plaza et al*[51], en un análisis en la estructura de un material impregnado con tres aminas diferentes (PEHA, DETA y PEI), se encontró que el factor común entre estas tres aminas es la presencia de mas de un grupo amino (aminas primarias y secundarias) en su estructura. Por lo tanto, una posible explicación de este comportamiento podría ser que la temperatura mejora la difusión del CO<sub>2</sub> a través del material, ya que esto permitiría reaccionar con más grupos amina.

Tabla 3.4: Resultados de los procesos de captura de CO<sub>2</sub> a 60°C con diferente %v/v de CO<sub>2</sub>.

% v/v CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> adsorbido	
	%m/m	mmol de CO <sub>2</sub> /g
5	4.114	0.935
10	4.644	1.055
15	3.5278	0.802
20	3.842	0.873

Tabla 3.5: Resultados de los procesos de captura de CO<sub>2</sub> con 10 %v/v de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	CO <sub>2</sub> adsorbido	
	%m/m	mmol de CO <sub>2</sub> /g
30	2.810	0.639
40	3.684	0.837
50	2.464	0.560
70	4.333	0.985

Se realizó un análisis FT-IR al producto resultante de la adsorción a 60°C y 10 % v/v, obteniendo como resultado el espectro mostrado en la figura 3.10. Se puede observar una señal cercana a 1300 cm<sup>-1</sup> y un ligero aumento de la señal a 1590 cm<sup>-1</sup>, los cuáles corresponden a las vibraciones simétrica y asimétrica de COO<sup>-</sup>, respectivamente [11]. Estas son características del carbamato de amonio, uno de los productos más comunes en este tipo de reacciones y del que ya se había hablado con anterioridad.

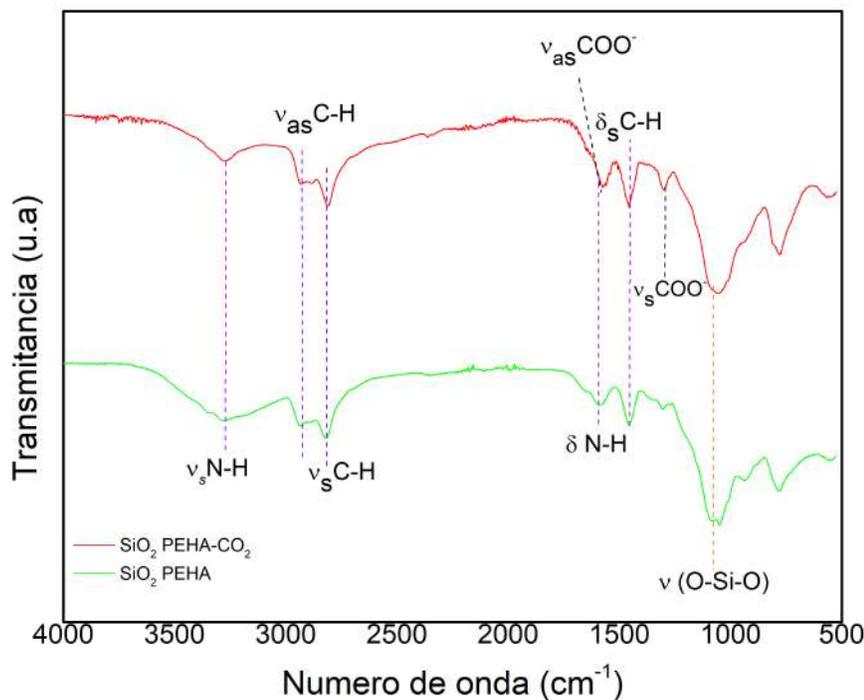


Figura 3.10: Espectro IR del material SiO<sub>2</sub>-30 PEHA posterior al proceso de captura de CO<sub>2</sub>.

### 3.4.1. Ciclos de adsorción-desorción

En la aplicación práctica de un adsorbente, se requiere una alta capacidad adsortiva, una fácil regeneración y una alta estabilidad, así como un rendimiento estable durante varios ciclos de adsorción a largo plazo [38]. El material SiO<sub>2</sub>-30-PEHA fue sometido a varios procesos de adsorción-desorción de forma consecutiva (en condiciones de adsorción de 60°C y 10% v/v de CO<sub>2</sub>), durante 24 horas, con un tiempo de adsorción de una hora por ciclo. Como se puede observar en la figura 3.12, alcanzó 15 ciclos de manera estable. El valor de la cantidad absorbida no es el mismo en cada ciclo. Sin embargo, la diferencia de un ciclo a otro no es demasiada. Al realizar el cálculo de la diferencia porcentual de la adsorción con respecto al primer ciclo, el treceavo ciclo es el que presenta una mayor diferencia: 3.432%.

### 3.4.2. Determinación de la entalpía por DSC

La naturaleza energética del material se determinó durante la adsorción de CO<sub>2</sub> en cinco temperaturas de reacción diferentes a partir del flujo de calor obtenido por DSC. Se integraron las curvas de calor obtenidas por DSC de acuerdo a la Ec. 2.9 para cada isoterma, como se muestra en la Figura 3.11. El calor acumulado parece aumentar conforme

la temperatura aumenta, a excepción del experimento a 40°C, el cual tuvo un mayor calor. En condiciones de 60 y 70°C tuvieron valores muy cercanos.

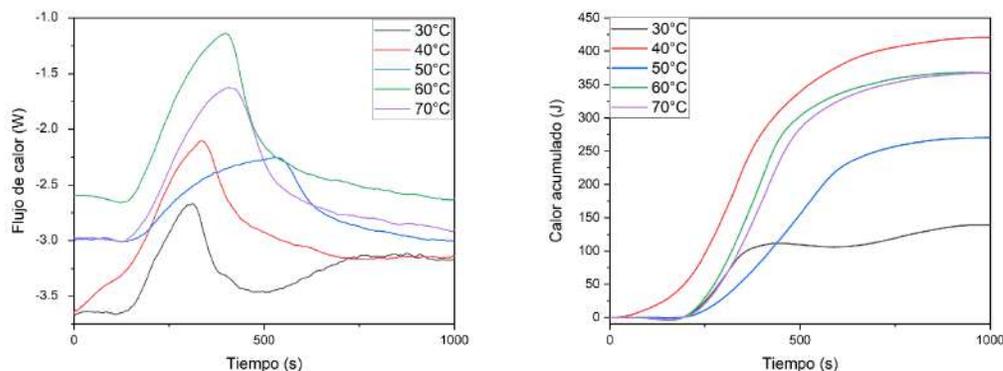


Figura 3.11: Flujo de calor y calor acumulado obtenidos por el DSC para el material  $\text{SiO}_2\text{-30 PEHA}$ . Estudiado en isotermas de 30, 40, 50, 60 y 70°C con 10%v/v  $\text{CO}_2$

Los resultados de la entalpía de adsorción calculada de acuerdo a la Ec. 2.9 se presentan en la tabla 3.6. La energía de adsorción a 30°C tiene un valor de 32 kJ/mol, el cual se encuentra en el rango de entalpías correspondientes a una adsorción física (40 kJ/mol). Para los experimentos en las temperaturas 40, 50, 60 y 70°C, se obtuvo una mayor entalpía de reacción (47 a 72 kJ/mol). Cuando un proceso ocurre a presión constante al incrementar la temperatura incrementa la interacción entre las moléculas ocasionando que la energía interna del sistema también se vea incrementada, y por tanto la entalpía es mayor. Este aumento en el valor de la entalpía indica que la interacción entre el  $\text{CO}_2$  y los grupos amina son fuertes, por lo que se trata de una quimisorción [39].

Tabla 3.6: Entalpía obtenida por DSC para las diferentes isotermas de adsorción

Temperatura (°C )	Capacidad de captura (mmol $\text{CO}_2$ /g de adsorbente)	$\Delta H_r$ (kJ/mol)
30	0.63	32.14
40	0.83	72.13
50	0.56	47.88
60	1.055	50.08
70	0.98	50.21

Los resultados obtenidos muestran relación con entalpías de reacción calculadas para materiales de captura de  $\text{CO}_2$ . *Wei et al* [69], reportan entalpías de reacción de entre 60-70 kJ/mol, con capacidades de captura inferiores al material desarrollado en este trabajo. Con base en los resultados experimentales obtenidos y los autores previamente mencionados, se hace notar que no se exhibe una tendencia directa entre la entalpía de adsorción con su capacidad de captura.

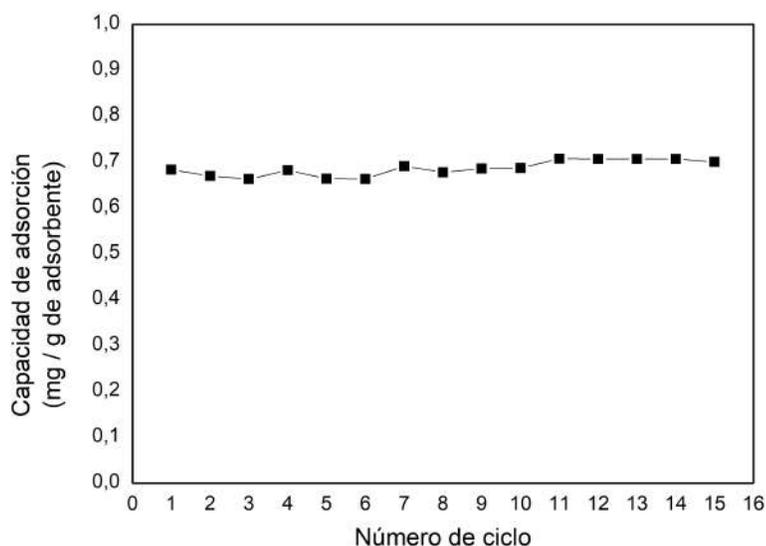


Figura 3.12: Ciclos de adsorción-desorción para el material SiO<sub>2</sub>-30 PEHA a 60°C y 10 % v/v de CO<sub>2</sub>

### 3.5. Modelos cinéticos de la reacción

Complementando los estudios termogravimétricos de captura, los resultados experimentales fueron ajustados a los modelos cinéticos revisados en el capítulo 1.5.3. El ajuste cinético se realizó tomando los datos de tiempo y masa de las diferentes isothermas realizadas, con las consideraciones ya descritas en el capítulo previamente mencionado. Los cálculos de la cinética de la reacción se realizaron separando los datos en dos grupos de acuerdo con sus condiciones, siendo el grupo 1 el correspondiente a 60°C a diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub> y el grupo 2 con una concentración de CO<sub>2</sub> de 10%v/v a diferentes temperaturas. Para las gráficas lineales en todos los modelos, se omitieron los primeros 20 minutos de la reacción porque como consecuencia del comportamiento de la misma, durante esta primera etapa no se percibe una relación con los modelos teóricos. Sin embargo, a partir de este tiempo, la reacción se comporta de una manera más adecuada a los respectivos modelos.

En las tablas 3.7 y 3.8 se concentran los resultados obtenidos del ajuste de los resultados experimentales con los cuatro modelos cinéticos. En las siguientes secciones se presenta la discusión detallada de cada modelo

Tabla 3.7: Parámetros cinéticos obtenidos de la regresión lineal para los distintos modelos

Modelo	Parámetros cinéticos	60°C				10% v/vCO <sub>2</sub>			
		5% CO <sub>2</sub>	10% CO <sub>2</sub>	15% CO <sub>2</sub>	20% CO <sub>2</sub>	30°C	40°C	50°C	70 °C
PFO	$R^2$	0.9893	0.9806	0.0.9827	0.9944	0.9733	0.9876	0.9606	0.9723
	$q_e$ (mg/g)	16.0889	20.8685	14.1311	15.5618	15.3937	17.8048	10.1611	15.5852
	$k_1$ (1/min)	0.0104	0.0171	0.0103	0.0109	0.0092	0.0131	0.0102	0.0106
PSO	$R^2$	0.9990	0.9994	0.9996	0.9991	0.9996	0.9996	0.9994	0.9995
	$q_e$ (mg/g)	44.6229	49.7018	37.8788	44.6429	31.3873	40.3877	26.2467	46.1042
	$k_2$ (g/mg min)	0.0016	0.0014	0.0018	0.0012	0.0014	0.0014	0.0025	0.0017
Elovich	$R^2$	0.9908	0.9905	0.9894	0.9967	0.9857	0.9881	0.9844	0.9865
	$\alpha$ (mg/g min)	66.3717	48.5897	32.7448	15.8869	5.4571	12.8144	16.2065	76.8233
	$\beta$ (g/mg)	0.1831	0.1538	0.1977	0.1468	0.1814	0.1575	0.2704	0.1782
IP	$R^2$	0.9811	0.9682	0.9713	0.9816	0.9667	0.9675	0.9505	0.9570
	$k_{IP}$ (g/mg min)	1.1376	1.2386	0.9443	1.3427	1.00059	1.1730	0.6873	1.0599
	C	27.1549	30.4408	23.1520	23.4626	15.1402	21.7966	15.5196	29.7530

Tabla 3.8: Capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en t=180. Comparación de los resultados experimentales con los modelos cinéticos.

qt (mg/g) t=180		Exp	PFO	% Error	PSO	% Error	Elovich	% Error	IP	% Error
60°C	5% CO <sub>2</sub>	41.1412	13.7552	66.5658	41.4155	0.6666	42.0107	2.1134	42.4207	3.1098
	10% CO <sub>2</sub>	46.4384	19.9067	57.1332	46.0995	0.7299	46.8560	0.8991	45.0285	3.0362
	15% CO <sub>2</sub>	35.2759	11.9219	66.2039	35.0788	0.5587	35.8691	1.6817	35.8849	1.7264
	20% CO <sub>2</sub>	41.0446	16.5642	59.6434	40.3705	1.6423	41.1307	0.2098	41.5636	1.2644
10 % v/v CO <sub>2</sub>	30°C	28.1056	12.4555	55.6830	27.9412	0.5848	28.8400	2.6132	28.7090	2.1470
	40°C	36.8371	16.0629	56.3948	35.2941	4.1887	37.6398	2.1789	37.6021	2.0766
	50°C	24.6418	7.9088	67.9051	24.1754	1.8928	24.7526	0.4499	24.7910	0.6056
	70 °C	43.3326	13.2724	69.3708	43.0519	0.6478	44.0013	1.5433	44.0414	1.6357
			% Error prom	62.3625	% Error prom	1.3640	% Error prom	1.4612	% Error prom	1.9502

### 3.5.1. Pseudo Primer Orden (PFO)

De acuerdo a los resultados presentes en las tablas 3.7 y 3.8 y en las figuras 3.13, 3.14, 3.15 y 3.16, se aprecia que el modelo PFO no coincide con los resultados experimentales. Esto es debido a que para el cálculo de este modelo, se necesita la  $q_e$  que es la captura de CO<sub>2</sub> en el equilibrio. Sin embargo, en el experimento no se alcanzaron las condiciones de equilibrio pues a medida que pasó el tiempo, la captura se volvió más lenta. Por tanto

que se utilizó un  $q_e$  estimado basado en el  $q_e$  obtenido por el modelo PSO, que es un modelo que se ajusta mucho mejor. Los valores de la  $R^2$  para este modelo fueron de entre 0.9606 y 0.9944. Este modelo es el que menos predice el comportamiento de la reacción, teniendo un porcentaje de error de 62.3625 %, más alto entre todos los modelos cinéticos. El fundamento de este modelo se basa en que la adsorción es directamente proporcional al número de sitios activos, por lo que se puede decir que la reacción experimental no se comporta de esta manera.

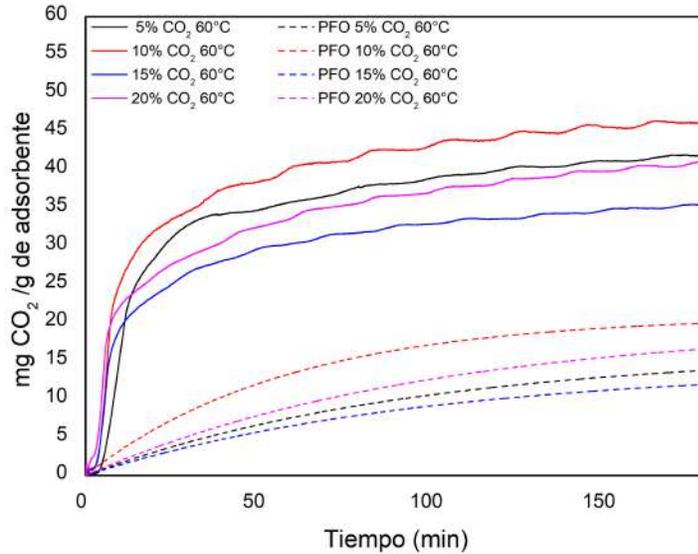


Figura 3.13: Gráfica de comparación de las isoterms de adsorción de CO<sub>2</sub> entre los resultados experimentales y el modelo PFO. Condiciones: 60°C con diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>.

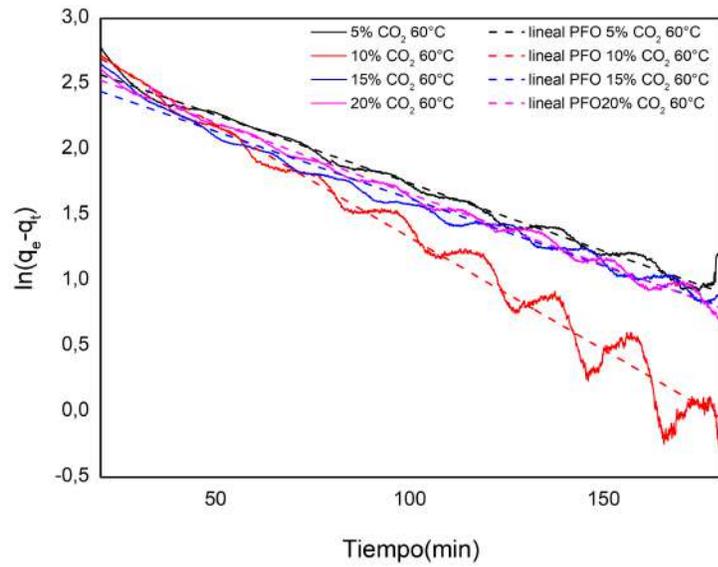


Figura 3.14: Gráfica de comparación de la tendencia lineal entre los resultados experimentales y el modelo PFO. Condiciones: 60°C con diferentes concentraciones de  $\text{CO}_2$ .

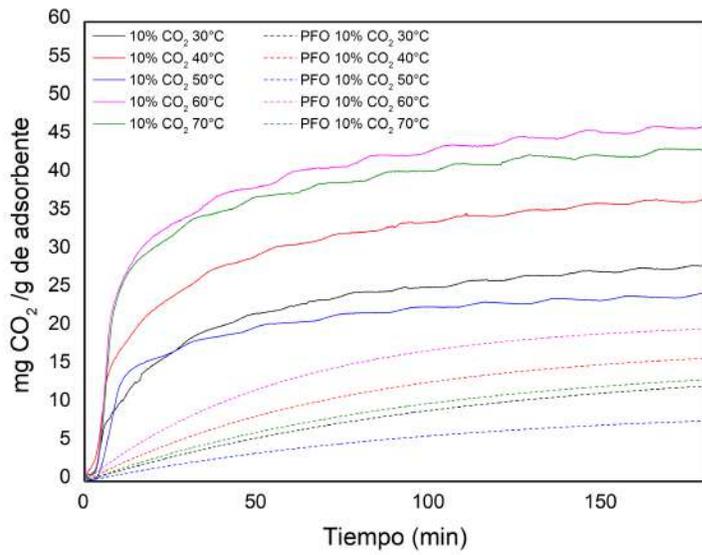


Figura 3.15: Gráfica de comparación de las isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  entre los resultados experimentales y el modelo PFO. Condiciones: 10 %v/v de  $\text{CO}_2$  a diferentes temperaturas.

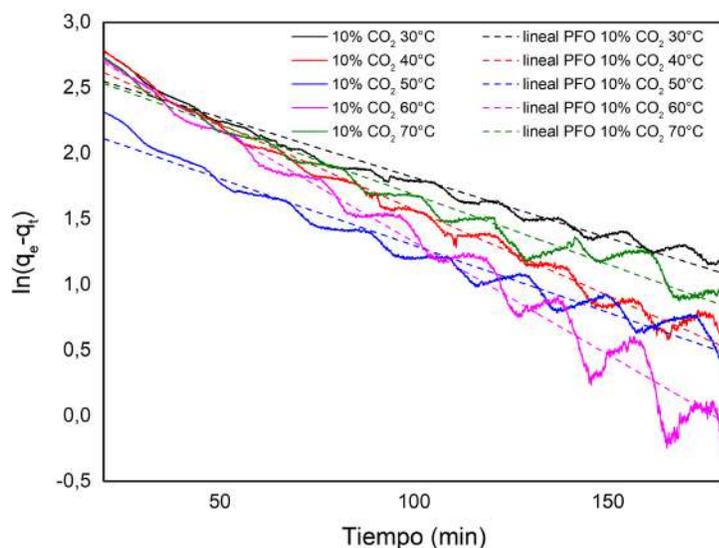


Figura 3.16: Gráfica de comparación de la tendencia lineal entre los resultados experimentales y el modelo PFO. 10 %v/v de  $\text{CO}_2$  a diferentes temperaturas..

### 3.5.2. Pseudo Segundo Orden (PSO)

Con base en los resultados presentes en la tabla 3.7 y 3.8 y las figuras 3.17, 3.18, 3.19 y 3.20, es posible afirmar que el modelo PSO se ajusta a los resultados experimentales de una muy buena manera, a excepción de la parte comprendida entre los 20 y 30 minutos, donde en el modelo PSO se predice una menor adsorción. Lo último se debe a que, en los primeros minutos, la reacción no sigue el comportamiento del modelo.

Como se puede apreciar en la tabla 3.7, el modelo PSO es el que presenta una mejor  $R^2$ , con un valor mayor a 0.9990 en todos los casos, siendo esta una regresión lineal bastante aceptable. De igual forma, como se observa en la tabla 3.8, la  $q_t$  cuando  $t = 180$  del modelo PSO es la que mas se asemeja al valor experimental, teniendo un porcentaje de error promedio de 1.3640 %. En este modelo, la constante  $k_2$  no es directamente proporcional al  $q_e$ , debido a las unidades en las que se presenta, ( $g/mgmin$ ), este modelo depende más del valor de  $q_e$  elevado al cuadrado, dado que su fundamento se basa en que el adsorbato se adsorbe en 2 sitios activos [20]. Esto tiene relación con el mecanismo de reacción planteado, puesto que se requieren 2 equivalentes de la amina para reaccionar con un equivalente de  $\text{CO}_2$ , siendo esta la razón por la que este modelo describe de mejor manera el comportamiento de dicha reacción.

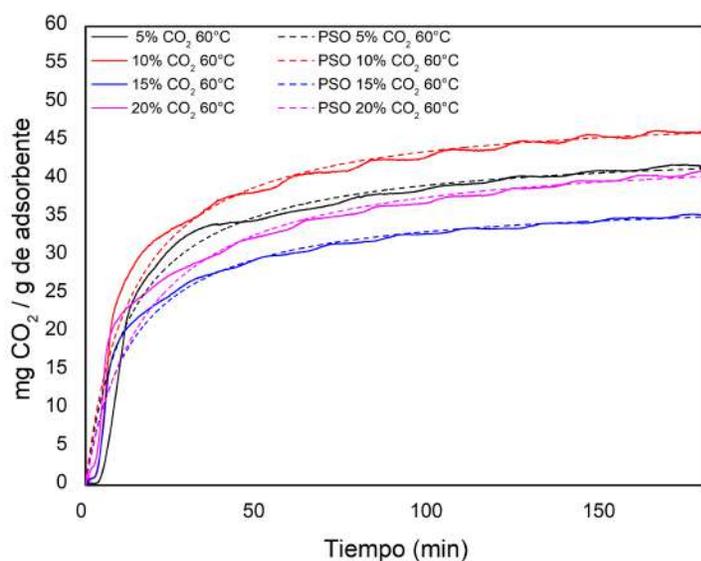


Figura 3.17: Gráfica de comparación de las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> entre los resultados experimentales y el modelo PSO. Condiciones: 60°C con diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>.

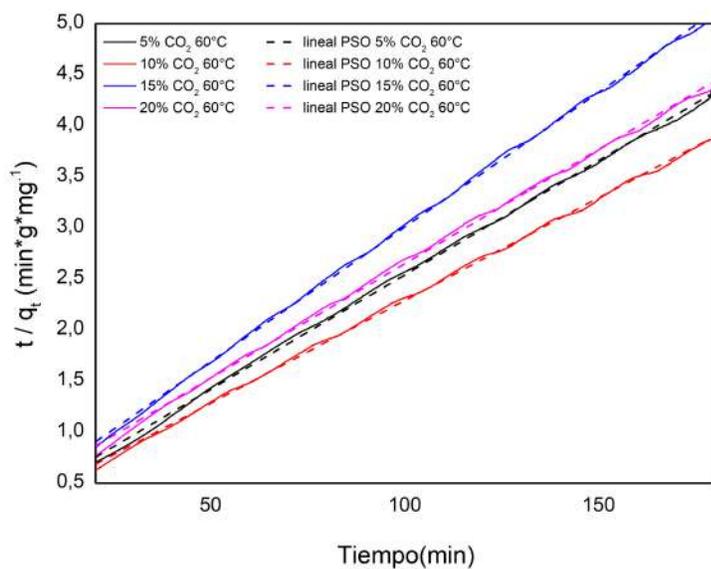


Figura 3.18: Gráfica de comparación de la tendencia lineal entre los resultados experimentales y el modelo PSO. Condiciones: 60°C con diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>.

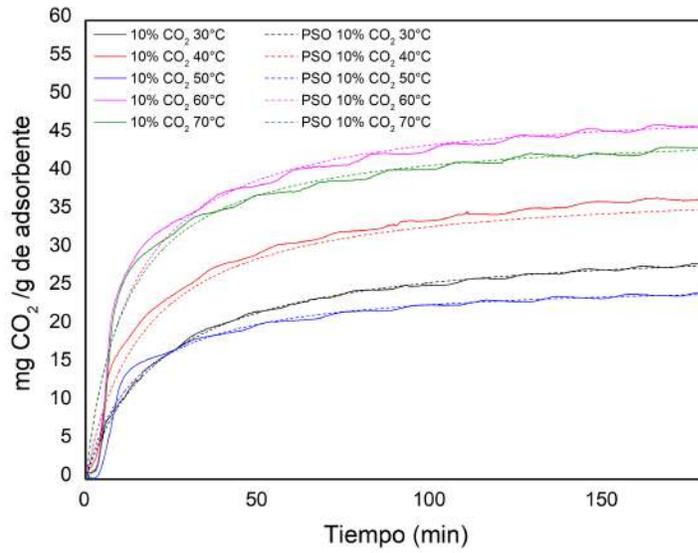


Figura 3.19: Gráfica de comparación de las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> entre los resultados experimentales y el modelo PSO. Condiciones: 10 %v/v de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas.

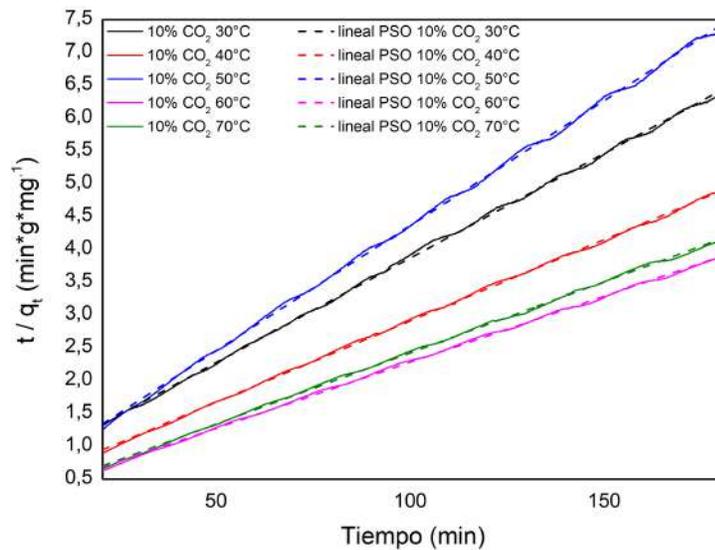


Figura 3.20: Gráfica de comparación de la tendencia lineal entre los resultados experimentales y el modelo PSO. Condiciones: 10 %v/v de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas.

### 3.5.3. Elovich

Los resultados en la tabla 3.7, muestran valores de  $R^2$  aceptables y cercanos a 0.99. En comparación con los primeros 2 modelos, este no proporciona el valor de  $q_t$ , si no que presenta  $\alpha$  y  $\beta$  donde  $\alpha$  es el valor de la velocidad inicial de adsorción siendo un valor que disminuye con el tiempo, debido a que conforme la reacción avanza, su velocidad se ve mermada ya que muchos de los sitios activos se han llenado. Sin embargo, los primeros minutos al igual que en el modelo anterior, no coinciden con los datos experimentales. A medida que el tiempo avanza, el modelo se ajusta de mejor manera a la parte experimental, Tabla 3.7, donde la  $q_t$  experimental, al final de la reacción, es muy parecida al valor obtenido para este modelo, teniendo un error porcentual de 1.4612 %. Este modelo es el segundo que mejor representa a la reacción, pues el modelo Elovich está basado en el modelo pseudo segundo orden, por lo que es congruente que describa la cinética de la reacción.

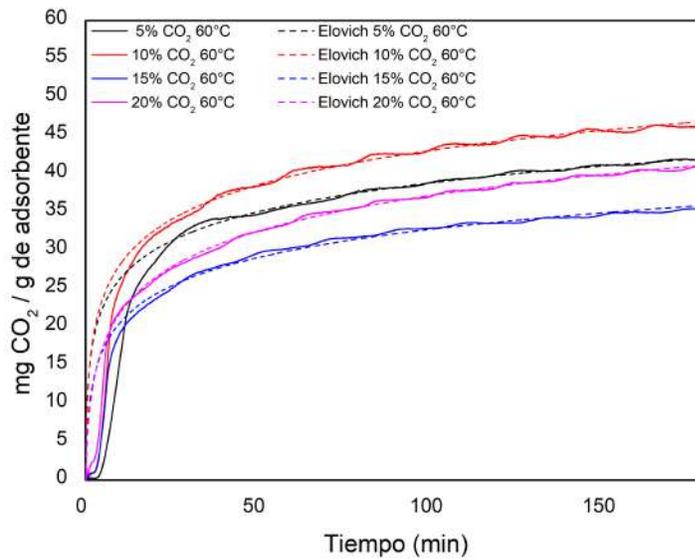


Figura 3.21: Gráfica de comparación de las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> entre los resultados experimentales y el modelo Elovich. Condiciones: 60°C con diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>.

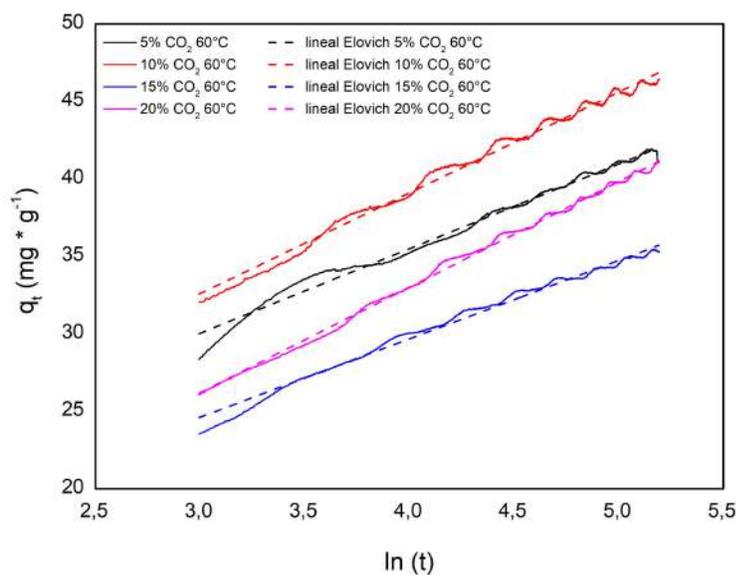


Figura 3.22: Gráfica de comparación de la tendencia lineal entre los resultados experimentales y el modelo Elovich. Condiciones:  $60^\circ\text{C}$  con diferentes concentraciones de  $\text{CO}_2$ .

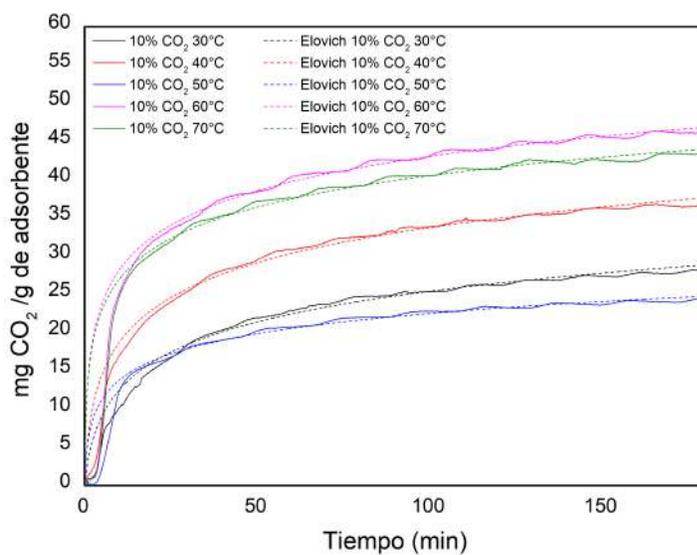


Figura 3.23: Gráfica de comparación de las isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  entre los resultados experimentales y el modelo Elovich. Condiciones:  $10\% \text{v/v}$  de  $\text{CO}_2$  a diferentes temperaturas.

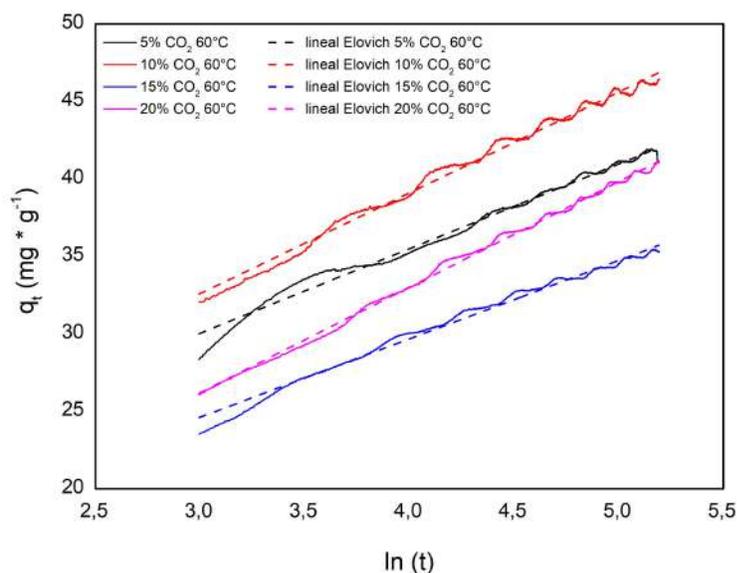


Figura 3.24: Gráfica de comparación de la tendencia lineal entre los resultados experimentales y el modelo Elovich. Condiciones: 10 %v/v de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas.

### 3.5.4. Difusión IP

Este modelo a comparación de los otros, solo se presenta en una forma lineal, como se observa en la ecuación 1.11. Se grafica la raíz cuadrada del tiempo *vs*  $q_t$ . Al realizar la regresión lineal, el valor de la pendiente corresponde a la constante de velocidad de la difusión intraparticular, mientras que la ordenada al origen, corresponde a una constante relacionada con el espesor de la capa límite. Este modelo depende mucho de la constante de espesor, puesto que entre mayor sea esta, mayor será la cantidad adsorbida. Si bien este modelo no es el que presenta la mejor  $R^2$ , esta varía entre el 0.95 y 0.98 dependiendo las condiciones, tabla 3.8. En las gráficas se observa que al comparar los valores de  $q_t$  cuando  $t = 180$ , se obtiene un porcentaje de error promedio de 1.9502%. Es el tercer modelo con el mayor porcentaje de error. Este error se debe a que este modelo indica la presencia del proceso de difusión en la intrapartícula como uno de los pasos limitantes de la velocidad, sin embargo muchos otros procesos controlan la velocidad de adsorción, todos ellos pueden estar operando simultáneamente, ocasionando que este modelo no describa correctamente al experimento.

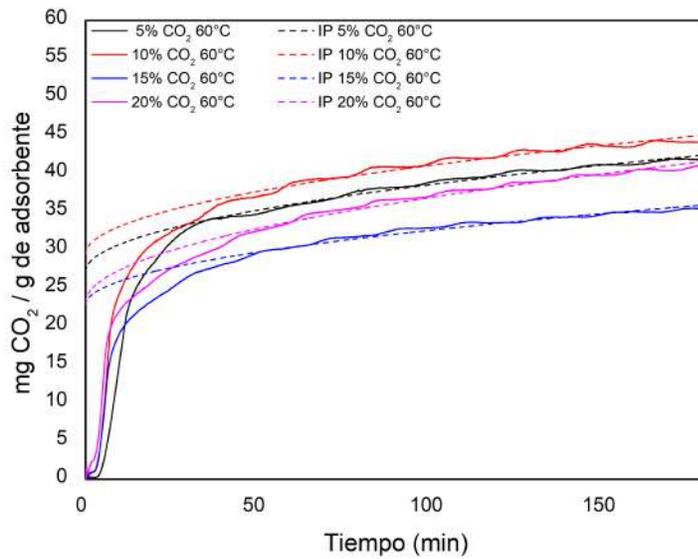


Figura 3.25: Gráfica de comparación de las isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  entre los resultados experimentales y el modelo de difusión IP. Condiciones:  $60^\circ\text{C}$  con diferentes concentraciones de  $\text{CO}_2$ .

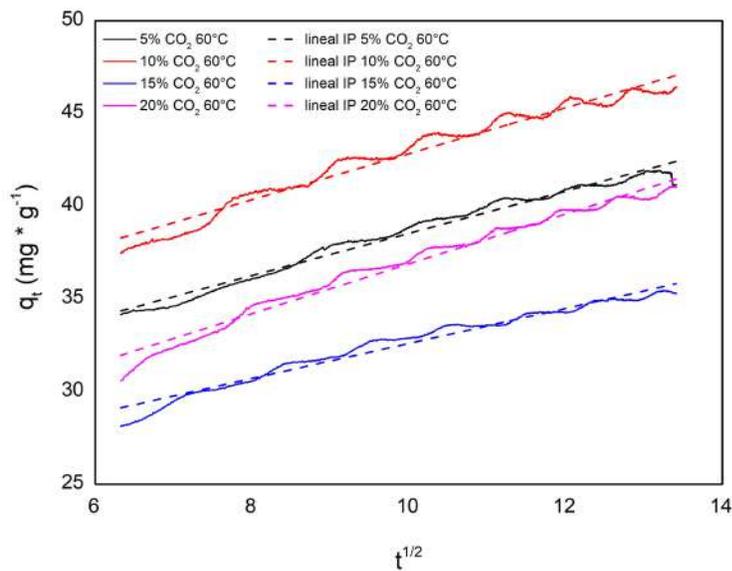


Figura 3.26: Gráfica de comparación de la tendencia lineal entre los resultados experimentales y el modelo de difusión IP. Condiciones:  $60^\circ\text{C}$  con diferentes concentraciones de  $\text{CO}_2$ .

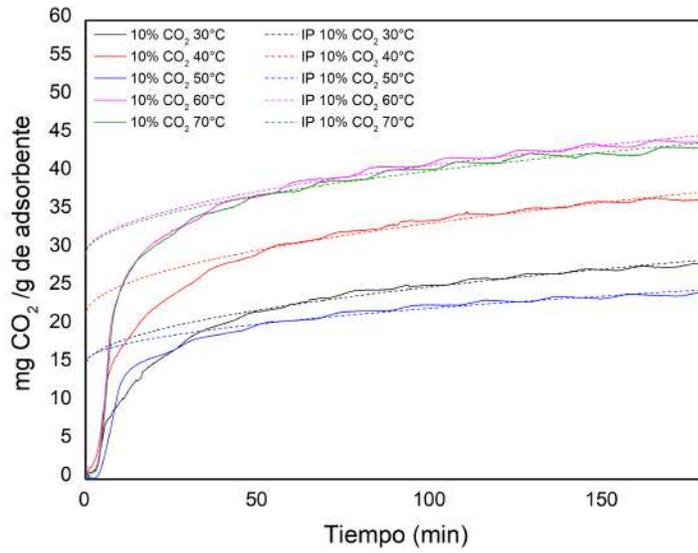


Figura 3.27: Gráfica de comparación de las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> entre los resultados experimentales y el modelo de difusión IP. Condiciones: 10 %v/v de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas.

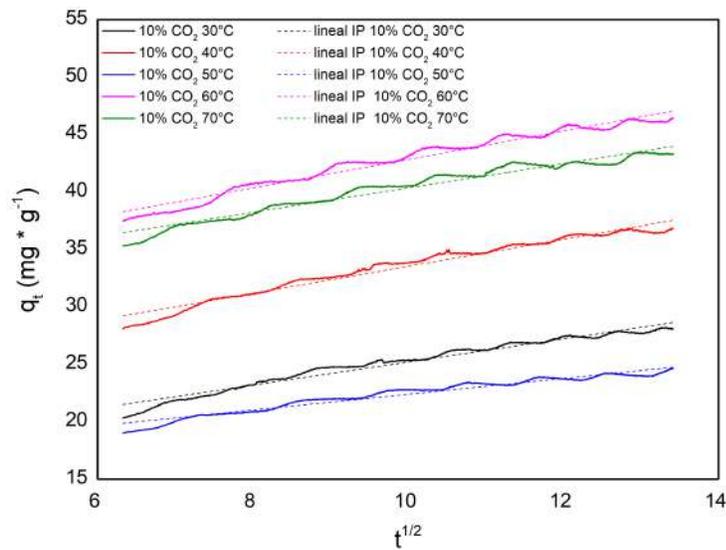


Figura 3.28: Gráfica de comparación de la tendencia lineal entre los resultados experimentales y el modelo de difusión IP. Condiciones: 10 %v/v de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas.

# Capítulo 4

## Conclusiones

Por medio de los estudios de química computacional realizados, se concluye que el mecanismo propuesto para la ruta de reacción de PEHA-CO<sub>2</sub> puede usarse para estudiarlos adsorbentes de amina soportados en sílice. Presentándose un mecanismo de quimisorción exotérmico donde el carbamato de amonio es el producto de reacción.

El material SiO<sub>2</sub>-30 PEHA fue sintetizado por el método de impregnación húmeda, en el que se impregnó la amina en la superficie del sólido. Mediante un análisis termogravimétrico, se determinó que el porcentaje de amina impregnada fue de 27.64 % en masa. Además, la presencia de la amina en el material se corroboró por espectroscopia infrarroja.

La captura de CO<sub>2</sub> en el SiO<sub>2</sub>-30 PEHA fue evaluada por medio de análisis termogravimétricos, variando la concentración de CO<sub>2</sub> y la temperatura. La máxima capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> fue alcanzada en las condiciones de 60°C y 10 % v/v de CO<sub>2</sub>, teniendo un valor de  $q_t$  (cuando  $t = 180$ ) de 4.64 % m/m, lo cual es equivalente a 1.05 mmol de CO<sub>2</sub>/ g de adsorbente. A temperaturas mayores a 60° se observó un decaimiento en la capacidad de adsorción del material. Se observó una tendencia de aumento de la capacidad de adsorción con el aumento de la temperatura, a excepción de los 50 y 70° en donde la capacidad de adsorción decreció, teniendo un valor muy inferior en los 50°.

Los resultados obtenidos por DSC nos indican que a bajas temperaturas, la entalpía de la reacción es menor. Esta se ve incrementada por la temperatura en ciertas condiciones. A mayor de 30<sup>circ</sup>C se obtienen entalpías de reacción propias de la quimisorción (< 40 kJ/mol).

Después de realizar una serie de ciclos de adsorción-desorción, el material presentó una muy buena estabilidad y regeneración, puesto que se mantuvo estable durante 15 ciclos, teniendo una variación máxima de 3.43 %.

Adicionalmente, se empleó un ajuste cinético basado en cuatro modelos diferentes (PFO, PSO, Elovich y Difusión IP), con los cuales fue posible determinar las constantes de velocidad. Los valores de las constantes mantienen congruencia con los resultados obtenidos por las isotermas, siendo los modelos que mejor se ajustan el de pseudo segundo

orden y el modelo Elovich. Esto es debido a que el modelo de pseudo segundo orden plantea que el adsorbato se adsorbe en 2 sitios activos, y como ocurre en el mecanismo propuesto donde el  $\text{CO}_2$  reacciona con 2 equivalentes de la amina para llevar a cabo la reacción. Este es un proceso de quimisorción y resulta congruente de acuerdo a la determinación experimental de la entalpía. El modelo que peor se ajusta a los datos experimentales es el modelo de pseudo primer orden puesto que presenta una mayor discrepancia con los datos obtenidos experimentalmente, con un 62.36 % de error en comparación con el 1.36 % de error obtenido con el modelo PSO.

Se concluye que a partir de el residuo de sílice, se puede preparar un material tipo  $\text{SiO}_2$ -amina para la captura de  $\text{CO}_2$  a temperaturas inferiores a  $100^\circ\text{C}$  y concentraciones de  $\text{CO}_2$  de entre 5 y 20 %. Este material presenta una CC promedio, cercana a materiales de este mismo tipo que utilizan como materia prima, sólidos porosos cuyo coste es mucho mayor. Su estabilidad térmica evita que se comience a descomponer antes de los  $150^\circ\text{C}$ . También posee una adecuada regeneración puesto que la CC se mantiene constante aún después de quince ciclos de adsorción-desorción. Este material presenta las características requeridas para la captura de  $\text{CO}_2$  en procesos postcombustión.

# Bibliografía

- [1] [ACS material, 2021](#) 1.7
- [2] Advani, S. G., Hsiao, K. T. *Manufacturing techniques for polymer matrix composites (PMCs)*. Elsevier, 2012. 1.5.1
- [3] Alper, E., Orhan, O. Y. *CO<sub>2</sub> utilization: Developments in conversion processes*. *Petroleum*, vol. **3**, 1, 2017, pág. 109–126. 1.3.1
- [4] Anbia, M., Hoseini, V., Mandegarzad, S. *Synthesis and characterization of nanocomposite MCM-48-PEHA-DEA and its application as CO<sub>2</sub> adsorbent*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. **29**,12, 2012, pág. 1776–1781. 3.3
- [5] Aniza, N., Hassan, S., Inayat, M. *Thermogravimetric kinetic analysis of Malaysian poultry processing waste material under inert and oxidative atmospheres*. *J. Mech. Eng. Sci*, vol. **10**, 2, 2016, pág. 1943–1955. 2.10
- [6] Arenillas, A., Rubiera, F., Parra, J. B., Ania, C. O., Pis, J. J. *Surface modification of low cost carbons for their application in the environmental protection*. *Applied Surface Science*, vol. **252**, 3, 2005, pág. 619–624. 1.4.2.1
- [7] Arenillas, A., Smith, K. M., Drage, T. C., Snape, C. E. *CO<sub>2</sub> capture using some fly ash-derived carbon materials*. *Fuel*, vol. **84**, 17, 2005, pág. 2204–2210. 1.4
- [8] Bhagiyalakshmi, M., Yun, L. J., Anuradha, R., Jang, H. T. *Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO<sub>2</sub> adsorption through TREN/TEPA grafting*. *Journal of Hazardous Materials*, vol. **175**, 1-3, 2010, pág. 928–938. 1.4.2.1
- [9] Berger, A. H., Bhowan, A. S. *Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO<sub>2</sub> from flue gas using temperature swing adsorption*. *Energy Procedia*, vol. **4**, 2011, pág. 562–567. 1.4.1, 1.4
- [10] [Berkeley Earth, 2021](#). 1.2
- [11] Bossa, J. B., Theulé, P., Duvernay, F., Borget, F., Chiavassa, T. *Carbamic acid and carbamate formation in NH<sub>3</sub>: CO<sub>2</sub> ices–UV irradiation versus thermal processes*. *Astronomy & Astrophysics*, vol. **492** , 3, 2008, pág. 719–724. 3.4

- [12] Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E. and Teller, E. *On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases*. *Journal of the American Chemical Society*, vol. **62**, 1940, pág. 1723–1732 [2.3.2.1](#)
- [13] Caballero M., Lozano, S., Ortega, B. *Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra*. *Revista digital universitaria*, vol. **8**, 10, 2007, pág. 1–11. [1.1](#)
- [14] Chang, A. C., Chuang, S. S., Gray, M., Soong, Y. *In-situ infrared study of CO<sub>2</sub> adsorption on SBA-15 grafted with  $\gamma$ -(aminopropyl) triethoxysilane*. *Energy & Fuels*, vol. **17**, 2, 2003, pág. 468–473. [1.2](#)
- [15] Chew, T. L., Ahmad, A. L., Bhatia, S. *Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>)*. *Advances in colloid and interface science*, vol. **153**, 2010, pág. 43–57. [1.4](#)
- [16] Choi, S., Drese, J. H., Jones, C. W. *Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources*. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, vol. **2**, 9, 2009, pág. 796–854. [1.3](#)
- [17] Condon, J. B. *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurement, Classical Theories and Quantum Theory*. Elsevier, 2006. [2.8](#), [2.1](#)
- [18] da Silva, E.F. y Svendsen, H.F., *Computational chemistry study of reactions, equilibrium and kinetics of chemical CO<sub>2</sub> absorption*. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, vol. **1**, 2007, pág. 151–157. [1.5](#)
- [19] Dunstan, M. T., Jain, A., Liu, W., Ong, S. P., Liu, T., Lee, J., Grey, C. P. (2016). *Large scale computational screening and experimental discovery of novel materials for high temperature CO<sub>2</sub> capture*. *Energy and Environmental Science*, vol. **9**, 4, 2016, pág. 1346–1360. [2.5](#)
- [20] Fashi, F., Ghaemi, A., Behroozi, A. H. (2020). *Piperazine impregnation on Zeolite 13X as a novel adsorbent for CO<sub>2</sub> capture: experimental and modeling*. *Chemical Engineering Communications*, 2020, pág. 1–17. [1.5.3](#), [2.2](#), [3.5.2](#)
- [21] Félix, I. C., Pérez, O. M., Velasco, R. A. S. *Inhibición de incrustación en intercambiadores de calor en el campo geotérmico de Cerro Prieto, BC*, 2018. [1.4.2.2](#), [1.5](#)
- [22] Fisher, J. C., Tanthana, J., Chuang, S. S. *Oxide-supported tetraethylenepentamine for CO<sub>2</sub> capture*. *Environmental progress & sustainable energy*, vol. **28**, 4, 2009. pág. 589–598. [1.2](#)
- [23] Franchi, R. S., Harlick, P. J., Sayari, A. *Applications of pore-expanded mesoporous silica. 2. Development of a high capacity, water-tolerant adsorbent for CO<sub>2</sub>*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. **44**, 21, pág. 8007–8013. [1.2](#)
- [24] Gelles, T., Rezaei, F. *Diffusion kinetics of CO<sub>2</sub> in amine-impregnated MIL-101, alumina, and silica adsorbents*. *AIChE Journal*. vol. **66**, 1, 2020, pág. e16785. [1.5](#)

- [25] Girish, C R. *Various impregnation methods used for the surface modification of the adsorbent: A review*, vol. **7**, 2018, pág. 330–334. [1.5.1](#)
- [26] Gregg S. J. and Sing K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, Second Edition, 1982. [2.3.2.1](#), [3.2.2](#)
- [27] Harrison, D. P. *The role of solids in CO<sub>2</sub> capture: a mini review*. *Greenhouse Gas Control Technologies*. vol. **7**, 2005, pág. 1101–1106. [1.4](#)
- [28] Henao, W., Jaramillo, L.Y., López, D., Romero-Sáez, M., Buitrago-Sierra, R. *Insights into the CO<sub>2</sub> capture over amine-functionalized mesoporous silica adsorbents derived from rice husk ash*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. **8**, 5, 2020, pág. 104362. [1.5.2](#)
- [29] Hiyoshi, N., Yogo, K., Yashima, T. (2005). *Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15*. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. **84**, 1–3, 2005, pág. 357–365. [1.2](#)
- [30] Ho, Y. S., McKay, G. *Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood*. *Process Safety and Environmental Protection*, vol. **76**, 2, 1998, pág. 183–191. [1.5.3](#), [2.2](#)
- [31] Hohne, G., McNaughton, J. L., Hemminger, W., Flammersheim, H. J., Flammersheim, H. J. *Differential scanning calorimetry*. Springer Science and Business Media, 2003 [2.4.1](#)
- [32] Huang, C. H., Tan, C. S. *A review: CO<sub>2</sub> utilization*. *Aerosol and Air Quality Research*, vol. **14**, 2, 2014, pág. 480–499. [1.3.1](#)
- [33] INECC, Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. *Acciones de mitigación propuestas hacia 2030*, 2018, México. [1.2.1](#)
- [34] Kumar, P., Mal, N., Oumi, Y., Yamana, K., Sano, T. *Mesoporous materials prepared using coal fly ash as the silicon and aluminium source*. *Journal of Materials Chemistry*, vol. **11**, 12, 2001, pág. 3285–3290. [1.4.2.2](#)
- [35] Kumar, P., Gulianti, V. V. *Periodic mesoporous organic–inorganic hybrid materials: Applications in membrane separations and adsorption*. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. **132**, 1–2, 2010, pág. 1–14. [1.5.1](#)
- [36] S. Lagergren, *Zur Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, vol. **24**, 1898, pág. 1–3. [1.5.3](#), [2.2](#)
- [37] Li, Kuijun., KRESS, Joel D., MEBANE, David S. *The mechanism of CO<sub>2</sub> adsorption under dry and humid conditions in mesoporous silica-supported amine sorbents*. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. **120** 120, 41, 2008, pág. 23683–23691. [3.1](#), [3.1](#)
- [38] Liu, X., Zhou, L., Fu, X., Sun, Y., Su, W., Zhou, Y. *Adsorption and regeneration study of the mesoporous adsorbent SBA-15 adapted to the capture/separation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>*. *Chemical Engineering Science*, vol. **62**, 4, 2007. pág. 1101–1110. [3.4.1](#)

- [39] Liu, Y., Lin, X., Wu, X., Liu, M., Shi, R., Yu, X. *Pentaethylenehexamine loaded by SBA-16 for CO<sub>2</sub> capture from simulated flue gas*. *Powder Technology*, vol. **318**, 2017, pág. 168–192. [1.2](#), [2.4.0.1](#), [3.4.2](#)
- [40] Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., Thommes, M. *Adsorption isotherms*. In *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, 2004, Springer, Dordrecht, pág. 11–14. [2.7](#)
- [41] Maresz, K., Ciemięga, A., Malinowski, J. J., Mrowiec-Białoń, J. *Effect of support structure and polyamine type on CO<sub>2</sub> capture in hierarchically structured monolithic sorbents*. *Chemical Engineering Journal*, vol. **383**, 2020, pág. 123175. [1.5.1](#)
- [42] Marano, M.; Torreiro, Y. *Lab-Scale CO<sub>2</sub> Capture Studies and Selection of most Promising Sorbent*. *CAPHIGAS Project Tasks Report. Years 2010-2011*. Centro de Investigaciones Energeticas Medioambientales y Tecnologicas (CIEMAT), 2012. [1.4.1](#)
- [43] Maroto-Valer, M. M., Lu, Z., Zhang, Y., Tang, Z. *Sorbents for CO<sub>2</sub> capture from high carbon fly ashes*. *Waste Management*, vol. **28**, 11, 2008, pág. 2320–2328. [1.4.2.1](#)
- [44] Mebane, David S., et al. *Bayesian calibration of thermodynamic models for the uptake of CO<sub>2</sub> in supported amine sorbents using ab initio priors*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. **15**, 12, 2013, pág. 4355–4366. [3.1](#)
- [45] Meisen, A., Shuai, X. *Research and development issues in CO<sub>2</sub> capture*. *Energy Conversion and Management*, vol. **38**, 1997, pág. S37–S42. [1.3.2](#)
- [46] Nakagawa, K., Ohashi, T. *A novel method of CO<sub>2</sub> capture from high temperature gases*. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. **145**, 4, 1998, pág. 1344. [1.4](#)
- [47] Ninan, K. N. *Kinetics of solid state thermal decomposition reactions*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. **35**, 4, 1989 pág. 1267–1278. [2.4.1](#)
- [48] Olivares-Marín, M., Drage, T. C., Maroto-Valer, M. M. *Novel lithium-based sorbents from fly ashes for CO<sub>2</sub> capture at high temperatures*. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. **2**, 2, 2010, pág. 623–629. [1.4.2.1](#), [1.4.2.2](#)
- [49] Olivares-Marín, M., Maroto-Valer, M. M. *Development of adsorbents for CO<sub>2</sub> capture from waste materials: a review*. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, vol. **2**, 1, 2012, pág. 20–35. [1.4.2](#), [1.4.2.2](#), [1.4.2.3](#)
- [50] Olivares-Marín, M., Maroto-Valer, M. M. *Preparation of a highly microporous carbon from a carpet material and its application as CO<sub>2</sub> sorbent*. *Fuel Processing Technology*, vol. **92**, 3, 2011, pág. 322–329. [1.4.2.1](#)
- [51] Plaza, M. G., Pevida, C., Arias, B., Casal, M. D., Martín, C. F., Feroso, J., Pis, J. J. *Different approaches for the development of low-cost CO<sub>2</sub> adsorbents*. *Journal of Environmental Engineering*, vol. **135**, 6, 2009, pág. 426–432. [1.4.2.1](#), [3.4](#)

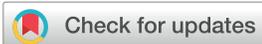
- [52] Querol, X., Umana, J. C., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Plana, F., Tartera, J. *A potential application of fly ash: zeolite synthesis. The Australian Institute of Energy 8th Australian Coal Science Conference Proceedings*, 7.9, 1988, pág. 387. [1.4.2.2](#)
- [53] Riley, K. E., Op't Holt, B. T., Merz, K. M. *Critical assessment of the performance of density functional methods for several atomic and molecular properties. Journal of chemical theory and computation*, vol. **3**, 2, pág. 407–433. [3.1](#)
- [54] Riemer, P., Webster, I., Ormerod, W., Audus, H. *Results and full fuel cycle study plans from the IEA greenhouse gas research and development programme. Fuel*, vol. **73**, 7, 1994 pág. 1151–1158. [1.3.2](#)
- [55] Salas, B. V., Wiener, M. S., Beltran, M. C., Zlatev, R., Alpirez, G. M., Ramírez, H. C., Osuna, L. V. *Corrosión en la Industria geotermoeléctrica. Omnia Science*, 2004. 2 Tolson, G, *La Teoría de la Tectónica de Placas y la Deriva Continental. UNAM*, vol. **2**, 2004. [1.4.2.2](#), [1.4.2.2](#)
- [56] Sandoval, O. G. M., Trujillo, G. C. D., Orozco, A. E. L. *Amorphous silica waste from a geothermal central as an adsorption agent of heavy metal ions for the regeneration of industrial pre-treated wastewater. Water resources and industry*, vol. **20**, 2018, pág. 15–22. [1.4.2.2](#)
- [57] Schell, Johanna; Casas, Nathalie; Mazzotti, Marco. *Pre-combustion CO<sub>2</sub> capture for IGCC plants by an adsorption process. Energy Procedia*, vol. **1**, 1, 2009, pág. 655–660. [1.4](#)
- [58] Shi, X., Xiao, H., Azarabadi, H., Song, J., Wu, X., Chen, X., Lackner, K. S. *Sorbents for the direct capture of CO<sub>2</sub> from ambient air ¿ Angewandte Chemie International Edition* vol. **59**, 18, 2020, pág. 6984–7006. [1.5](#)
- [59] Silvestre-Albero, J., Silvestre-Albero, A., Casco, M. E., Reinoso, F. R. *Retos actuales para la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>. En Anales de la Real Sociedad Española de Química*. vol. **1**, 2014, pág. 30–34. [1.3](#)
- [60] Silviana, S., Rambe, I. N. H., Sudrajat, H., Zidan, M. A. *Statistical approaching of sol-gel process in preparation of silica aerogel derived from geothermal silica by several acids. In AIP Conference Proceedings*. vol. **1**, 201, pág. 020069. AIP Publishing LLC. [1.4.2.2](#)
- [61] Sing, K. S., Williams, R. T. (2004). *Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials. Adsorption Science and Technology*, vol. **22**, 10, 2004, pág. 773–782. [2.3.2.1](#)
- [62] Su, F., Lu, C., Kuo, S. C., Zeng, W. *Adsorption of CO<sub>2</sub> on amine-functionalized Y-type zeolites. Energy & Fuels*, vol **24**, 2, 2010, pág. 1441–1448. [1.2](#)
- [63] Tuñon, Iñaki; Williams, Ian H. *The transition state and cognate concepts. Advances in Physical Organic Chemistry*, vol. **53**, 2019 pág. 29–68. [1.6.3](#)

- [64] Walton, Krista S., Abney, Morgan B., Levan, M. Douglas. *CO<sub>2</sub> adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange. Microporous and Mesoporous Materials*, vol. **91**, 1-3, 2006, pág. 78–84. [1.4](#)
- [65] Wang, M., Lee, C. G., Ryu, C. K. (2008). *CO<sub>2</sub> sorption and desorption efficiency of Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, vol. **33**, 21, pág. 6368–6372. [1.4](#)
- [66] Wang, L., Yang, R. T. *Increasing selective CO<sub>2</sub> adsorption on amine-grafted SBA-15 by increasing silanol density. The Journal of Physical Chemistry C*, vol. **115**, 43, pág. 21264–21272. [1.2](#)
- [67] Weber, W. J., Morris, J. C. *Advances in water pollution research. In Proceedings of the First International Conference on Water Pollution Research*, Vol. **2**, pág. 231). [1.5.3](#), [2.2](#)
- [68] Wei, J., Liao, L., Xiao, Y., Zhang, P., Shi, Y. *Capture of carbon dioxide by amine-impregnated as-synthesized MCM-41. Journal of Environmental Sciences*, vol. **22**, 10, pág. 1558–1563. [1.2](#)
- [69] Wei, J., Shi, J., Pan, H., Zhao, W., Ye, Q., Shi, Y. *Adsorption of carbon dioxide on organically functionalized SBA-16. Microporous and Mesoporous Materials*, vol. **166**, 1–3, 2008, pág. 394–399. [1.2](#), [3.4.2](#)
- [70] Wei, L., Jing Y., Gao, Z., Wang, Y. *Development of a pentaethylenehexamine-modified solid support adsorbent for CO<sub>2</sub> capture from model flue gas. Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. **23**, 2, 2015 pág. 366–371 [1.2](#), [2.4.0.1](#)
- [71] Widmann, G. (2001). *Información TA: Interpretación de curvas TGA. User Com*, vol. **1**, 2001, pág. 1–20. [2.4.1](#)
- [72] Xu, X., Song, C., Andresen, J. M., Miller, B. G., Scaroni, A. W. *Novel polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO<sub>2</sub> capture. Energy & Fuels*, vol. **16**, 6, 2002, pág. 1463–1469. [1.2](#)
- [73] Yong, Z., Mata, V., Rodrigues, A. E. *Adsorption of carbon dioxide on basic alumina at high temperatures. Journal of Chemical & Engineering Data*, 2000 vol. **45**, 6, pág. 1093–1095. [1.4](#)
- [74] Yue, M. B., Sun, L. B., Cao, Y., Wang, Y., Wang, Z. J., Zhu, J. H. *Efficient CO<sub>2</sub> capturer derived from as-synthesized MCM-41 modified with amine. Chemistry–A European Journal*, vol. **14**, 11, pág. 3442–3451. [1.2](#)
- [75] Zelenák, V., Badaničová, M., Halamova, D., Čejka, J., Zúkal, A., Murafa, N., Goerigk, G. *Amine-modified ordered mesoporous silica: effect of pore size on carbon dioxide capture. Chemical Engineering Journal*, vol. **144**, 2, 2008, pág. 336–342. [1.2](#)

**Anexo A**

**Artículo publicado**

## PAPER



Cite this: *React. Chem. Eng.*, 2022, 7, 2025

# CO<sub>2</sub> adsorption on PEHA-functionalized geothermal silica waste: a kinetic study and quantum chemistry approach

Jonatan Estévez-Jácome,<sup>a</sup> Carlos Argáez,<sup>b</sup> Rosa-María Ramírez-Zamora<sup>a</sup> and Brenda Alcántar-Vázquez<sup>\*a</sup>

The use of solid waste and industrial by-products as alternatives to traditional raw materials to develop CO<sub>2</sub> adsorbents has recently gained interest. In the present work, silica waste produced in a geothermal plant was impregnated with pentaethylenhexamine (PEHA) to prepare an amine-modified CO<sub>2</sub> adsorbent. The SiO<sub>2</sub>-PEHA adsorbent was characterized, and the effects of temperature and initial CO<sub>2</sub> concentration on the CO<sub>2</sub> adsorption were assessed. Experimental CO<sub>2</sub> adsorption results were fitted to pseudo-first-order (PFO), pseudo-second-order (PSO), Elovich, and intraparticle diffusion (IP diffusion) kinetic models. In addition, using the Gaussian 16 computational chemistry software package with the 6-311+(d,p) basis set coupled with the B3LYP hybrid density functional theory model, an adsorption mechanism between PEHA and CO<sub>2</sub> was proposed. The results showed that the CO<sub>2</sub> adsorption rate increases as the temperature and the initial CO<sub>2</sub> concentration increase. This happens as the resistance to CO<sub>2</sub> diffusion decreases until the mass transfer limitations dominate. The maximum CO<sub>2</sub> adsorption capacity was 1.05 mmol CO<sub>2</sub> per g material at 60 °C with 10 vol% CO<sub>2</sub>. The PSO model showed the best fit for the CO<sub>2</sub> adsorption process on the SiO<sub>2</sub>-PEHA material. This suggests a chemical reaction between CO<sub>2</sub> and PEHA molecules. Quantum chemical techniques allowed corroborating the formation of ammonium carbamate as a product of the exothermic reaction of CO<sub>2</sub> adsorption on the SiO<sub>2</sub>-PEHA material.

Received 27th February 2022,  
Accepted 26th May 2022

DOI: 10.1039/d2re00077f

rsc.li/reaction-engineering

## 1. Introduction

Carbon capture, utilization, and storage (CCUS) technologies have become the focus of global solutions to achieve emissions reduction targets. However, due to high costs, unfavorable policies, and the lack of a specific regulatory framework in many countries, CCUS growth continues slowly. The capture is the most expensive part and represents about 75% of the total cost of CCUS.<sup>1</sup> Therefore, CO<sub>2</sub> capture is the focus of most research efforts, as it represents an excellent opportunity for cost reduction. The conventional amine solution-based process is the most mature CO<sub>2</sub> capture technology nowadays. However, it is difficult to implement in large-scale CCUS due to its inherent drawbacks. For example, the amine degradation during the heating process, the equipment's corrosion, and the high energy required for their regeneration. Efforts to reduce the CO<sub>2</sub> capture cost involve

the development of new and more energy-efficient technologies such as solid adsorption.<sup>2</sup>

In recent years, amine-modified (AM) adsorbents for CO<sub>2</sub> capture have been the focus of robust research. This is motivated by their CO<sub>2</sub> capture potential from point sources<sup>3–6</sup> or directly from air.<sup>7</sup> AM adsorbents were developed to enhance the basic character of solid adsorbents and correct the defects of the amine solutions.<sup>8,9</sup> Although they possess the advantages of the latter, AM adsorbents are accessible and can reduce the energy required for regeneration while increasing the adsorption capacity and CO<sub>2</sub> selectivity.<sup>10</sup> In addition, they minimize corrosion problems and environmental pollution. All these advantages increase the cost-effectiveness of these adsorbent materials.<sup>3</sup>

CO<sub>2</sub> adsorption under dry conditions using AM adsorbents includes chemical reactions to produce ammonium carbamate species as shown below:<sup>9</sup>



An increase in the adsorption capacity of AM materials may be associated with the chemical interaction in the pores of

<sup>a</sup> Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Universidad 3000, Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México, Mexico.

E-mail: BAlcantarV@iingen.unam.mx

<sup>b</sup> Marine and Freshwater Research Institute, Fornubúðir 5, 220 Hafnarfjörður, Iceland

the support. In addition to the above, the kinetic behavior, adsorption mechanism, mass transfer rate, and adsorption capacity are also of great interest. Adsorption kinetics is a crucial point in assessing the overall effectiveness of an AM adsorbent in the optimization step.<sup>11</sup> The dynamic profiles of the CO<sub>2</sub> adsorption progress on AM adsorbents are often sharp at first due to favorable interactions between CO<sub>2</sub> and amine groups. Then, the high resistance to mass transfer due to diffusion hindrance by amine groups within the pores (especially in highly charged materials) causes a plateau to be reached.<sup>12,13</sup> Previous research has shown that the adsorption rate of AM mesoporous silica-based materials exhibits two regions of mass transfer control. Initially, CO<sub>2</sub> adsorption is controlled by surface adsorption on available active sites on the support material, while CO<sub>2</sub> diffusion controls the second step in amine layers.<sup>6,14</sup>

To prepare AM adsorbents, the most used technique has been impregnation. This allows greater variability in the amount and type of impregnation compounds, the physicochemical characteristics of supporting materials, and the addition of co-solvents. The amine in this method diffuses into the pore space of the support: zeolites, silica, carbon-based materials, MOFs,<sup>15–19</sup> and even waste materials such as coal fly, wood, and rice ashes.<sup>2,20,21</sup> Besides, it is critical to properly select the amine or mixture of amines (polymeric or oligomeric). Factors like toxicity, reactivity, chain length, stability, and even cost are essential when choosing the amine. Monoethanolamine (MEA), polyethyleneimine (PEI), tetraethylenepentamine (TEPA), diethylenetriamine (DETA), triethylenetetramine (TETA), and pentaethylenehexamine (PEHA) are the typical amines used for the CO<sub>2</sub> capture process.<sup>2,5,9,11,13,22</sup> Among them, given their high stability and nitrogen content, PEI, TEPA, and recently PEHA are the most widely used amine species (Table 1).<sup>2</sup> Wei *et al.* reported the preparation of SBA-15 with a loading of 50 wt% of PEHA, which showed a capture capacity of 154 mg<sub>CO<sub>2</sub></sub> g<sup>-1</sup> at 80 °C.<sup>23</sup> Wei *et al.* also reported the preparation of adsorbents by loading 60 wt% of PEHA in MCM-41; the adsorption capacity was 165 mg<sub>CO<sub>2</sub></sub> g<sup>-1</sup> at 75 °C with 20 vol% CO<sub>2</sub>.<sup>24</sup> Liu *et al.* reported a 50 wt% loading of PEHA in KIT-6 to prepare a CO<sub>2</sub> adsorbent with a measured capacity of 140.8 mg<sub>CO<sub>2</sub></sub> g<sup>-1</sup> at 70 °C.<sup>25</sup> Bukalak *et al.* reported

the preparation of adsorbents loaded with PEHA on fly ash zeolite, and they obtained an approximate CO<sub>2</sub> adsorption capacity of 70 mg<sub>CO<sub>2</sub></sub> g<sup>-1</sup> at 100 °C.<sup>26</sup>

Due to the large amounts of adsorbent materials needed to capture CO<sub>2</sub> emissions, the use of waste as a low-cost CO<sub>2</sub> feedstock to prepare them has been attractive. The use of waste opens new opportunities to reduce global spending on CO<sub>2</sub> capture and decreases waste sent to landfills, positively contributing to environmental conservation. In developing waste-derived CO<sub>2</sub> adsorbents, attention must be put on the cost of the adsorbent itself. Furthermore, material transportation, raw material treatment, and the cost of preparation compounds must also be considered.<sup>21,27,28</sup> Additionally, due to the diverse composition of available waste materials, their physicochemical properties have been studied to develop feasible adsorbent materials for CO<sub>2</sub> capture in a wide range of operational conditions.

Geothermal silica waste is a by-product of geothermal power plants where the water and steam extracted from the underground are used to generate electricity. It has been reported that annually, approximately 50 000 tons of this type of waste are disposed of, with no planned application.<sup>35,36</sup> Geothermal silica waste mainly comprises amorphous silica (>80%), with a low amount of sodium chloride and potassium chloride. This waste could be used in the construction sector as a silica source for alkaline silicate solutions, alkali-activated binders, geopolymers, and Portland cement replacement.<sup>35,37–39</sup> In addition, other applications have been investigated, such as wastewater treatment,<sup>40–42</sup> catalysts for biohydrogen production, processing of used cooking oil,<sup>43,44</sup> and also as a photocatalyst for VOC oxidation.<sup>45</sup> Regardless of this wide range of potential uses, geothermal silica waste has not yet been used to prepare AM adsorbents despite its ideal chemical composition. Therefore, the present work aims to characterize geothermal silica waste and prepare a SiO<sub>2</sub>-PEHA material to evaluate the CO<sub>2</sub> adsorption capacity and its kinetic behavior. In addition, using the Gaussian 16 computational chemistry software package, an adsorption mechanism between PEHA and CO<sub>2</sub> was proposed.

## 2. Materials and methods

### 2.1 Silica waste characterization

Silica waste was obtained from the Cerro Prieto Geothermal Plant in Mexicali, Baja California, Mexico. The silica waste was crushed and washed with distilled water. Afterward, the aqueous solution was filtered, and the solid was dried in a conventional furnace for 24 h at 80 °C. The obtained powder was crushed to eliminate agglomerates and subsequently characterized using several methods as follows. Chemical composition was determined by X-ray fluorescence (XRF) analysis using a Rigaku Primus II spectrometer, in pellets prepared with 10% sample and 90% Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. The loss of ignition (LOI) was determined by heating 1 g of the sample (dry basis at 950 °C for 1 h). Particle size distribution of the

**Table 1** CO<sub>2</sub> adsorption performance of silica-based AM adsorbents

Support	Amine	Loading (wt%)	Test conditions T <sub>ads</sub> (°C)/vol% CO <sub>2</sub>	Adsorption capacity (mmol <sub>CO<sub>2</sub></sub> g <sup>-1</sup> )	Ref.
SBA-16	PEHA	30	60/15	2.10	17
MCM-41	PEI	50	75/100	2.54	29
MCM-41	DETA	50	60/15	1.87	30
MCM-41	TETA	50	60/15	2.22	30
MCM-41	DEA	53	25/5	1.26	31
MCM-41	TEPA	50	75/100	1.6	32
MCM-41	PEHA	60	75/30	3.07	24
MCM-41	PEHA	40	35/10	2.34	33
KIT-6	PEHA	50	70/10	3.2	25
SBA-15	PEHA	50	75/12	7.01	34

silica waste particles was measured using a laser light scattering technique with a Saturn DigiSizer II (Micromeritics Instrument). Approximately 150 mg of the sample was dispersed in isopropyl alcohol as a dispersion medium. The suspension was analyzed three times to obtain the particle size distributions. The textural parameters were evaluated from N<sub>2</sub> adsorption–desorption isotherms with a Bel-Japan Minisorp II instrument at 77 K using the multipoint technique (N<sub>2</sub> from Praxair, grade 4.8). Before the measurements, the samples were outgassed overnight at 85 °C in a N<sub>2</sub> flow. The specific surface area was calculated by the Brunauer, Emmett, and Teller (BET) method. The pore size distributions were calculated from the adsorption isotherm using the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) model. Finally, the morphology and elemental composition were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) on a JEOL JMS-7600F microscope, obtaining secondary and backscattered electron images, as well as elemental analysis by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

## 2.2 Functionalization of the silica waste with PEHA

The functionalization of the silica waste with PEHA was performed by the wet impregnation method. First, 2 g of the silica waste were dried at 100 °C overnight, and then the solid was mixed with an ethanol/amine solution for 4 h. The mass ratio SiO<sub>2</sub>:PEHA was fixed at 70:30. Subsequently, the reaction flask was moved to a Heidolph rotary evaporator, and the temperature was raised to 60 °C to remove the solvent.

## 2.3 Characterization of the SiO<sub>2</sub>–PEHA material

FTIR spectra were recorded with a Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR spectrometer equipped with an attenuated total reflection (ATR) module to verify the silica waste functionalization. Each spectrum was obtained by averaging 32 scans at a resolution of 2 cm<sup>-1</sup>. Then, the amount of amine loaded was quantified by N<sub>2</sub> decomposition using a Labsys Evo (Setaram) thermogravimetric analyzer. The samples were heated under a N<sub>2</sub> flow (60 mL min<sup>-1</sup>) to 100 °C and kept at this temperature for 60 min to remove residual water or ethanol. After that, the temperature was increased to 700 °C with a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup>.

## 2.4 CO<sub>2</sub> adsorption–desorption measurements

The CO<sub>2</sub> adsorption of the SiO<sub>2</sub>–PEHA material was evaluated by thermogravimetric techniques. The CO<sub>2</sub> sorption over time was measured between 30 and 70 °C and CO<sub>2</sub> concentrations of 5–20 vol%. Before testing CO<sub>2</sub> adsorption, the samples were pretreated in a N<sub>2</sub> flow (60 mL min<sup>-1</sup>) at 100 °C for one hour to eliminate any previous carbonation, water, or residual solvent. After the pretreatment, the samples were cooled to the desired temperature in a pure N<sub>2</sub> flow (60 mL min<sup>-1</sup>). Then, 5–20 vol% CO<sub>2</sub> gas (60 mL min<sup>-1</sup>) was added to the system for 180 min. These experimental data were used to calculate the reaction rates using different kinetic models.

The CO<sub>2</sub> adsorption stability of the SiO<sub>2</sub>–PEHA material was determined through 15 consecutive adsorption–desorption cycles. First, the sample was pretreated and cooled to the adsorption temperature in a N<sub>2</sub> flow (60 mL min<sup>-1</sup>), then 10 vol% CO<sub>2</sub> (60 mL min<sup>-1</sup>) was added to the feed gas for 60 min. For the desorption step, the feed gas was switched to pure N<sub>2</sub> (60 mL min<sup>-1</sup>), and the temperature was increased to 100 °C for 60 min.

## 2.5 Study of the transition state by computational chemistry

In this work, molecular frequency energies and geometric optimizations were performed using the Gaussian 16 computational chemistry software package.<sup>46</sup> The aim is to obtain the transition state configuration along the adsorption reaction coordinate between PEHA and CO<sub>2</sub>. Besides, DFT calculations were performed using the B3LYP method coupled with the 6-311G+(d,p) basis set. All calculations were performed according to the procedure presented by Li *et al.*<sup>47</sup> This means that the convergent analytical Hessian was used to calculate the vibrational frequencies and zero-point energies (ZPEs). The reaction enthalpies were calculated with the following equation:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad (3)$$

where  $\Delta E$  was obtained by considering the contributions of the electronic energy, the zero-point energy ( $\Delta ZPE$ ) and the two CO<sub>2</sub> gas-phase molecule contributions: the translational ( $\Delta E_{\text{trans}}$ ) and rotational ( $\Delta E_{\text{rot}}$ ) energies. Furthermore, it has also been assumed that for both reactants and products in the adsorption reactions, the  $\Delta E_{\text{trans}}$  and  $\Delta E_{\text{rot}}$  energies along with the non-ZPE contribution to the vibration energy ( $\Delta E_{\text{vib}}$ ) are equivalent. For the latter, the vibration energy, the non-ZPE contribution is negligible when compared to the ZPE contribution for the gas-phase molecule.<sup>47</sup>

Finally, an initial assumption was made to calculate the transition state structure of the zwitterion reactants and carbamate products, and their Cartesian coordinates were linearly combined. However, unlike in the literature,<sup>47</sup> the transition state was not found using the transit-guided quasi-Newton method (QST2).<sup>48,49</sup> Instead, the Berny geometry optimization algorithm was used. The Berny algorithm requests optimization to a transition state rather than a local minimum.<sup>46</sup>

# 3. Results and discussion

## 3.1 Silica waste characterization

Using XRF, the chemical composition of the silica waste before and after the washing process is shown in Table 2. After the washing process, the SiO<sub>2</sub> content increased by 8%, and the K<sub>2</sub>O content slightly increased as well. As expected, sodium was removed with water washing, and the Na<sub>2</sub>O content decreased significantly, while CaO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, and MnO remained practically unchanged. From this moment, we continue working only with washed silica.

**Table 2** Chemical composition of silica waste by X-ray fluorescence (wt%)

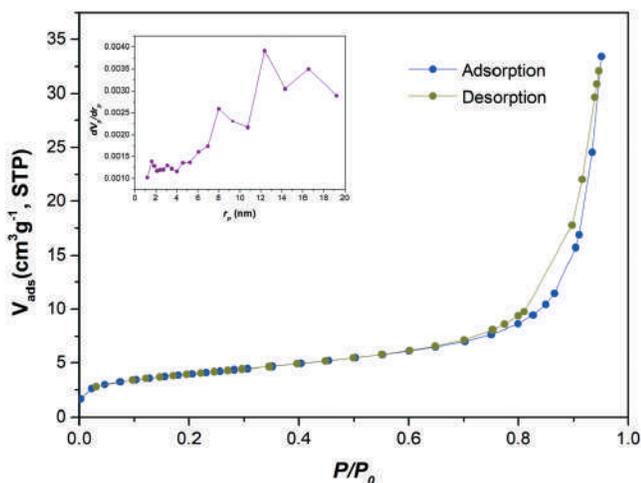
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	TiO <sub>2</sub>	LOI <sup>a</sup>
Raw	83.711	4.283	0.88	0.654	0.065	0.055	0.023	0.019	10.31
Washed	92.088	0.98	0.208	0.529	0.069	0.055	0.024	0.047	6.00

<sup>a</sup> LOI loss on ignition.

The particle size distribution results show that the size of silica waste particles is between 3 to 44 μm, where particles from 6.46 to 13.57 μm represent 40% of the volume, and from 39.73 to 44 μm the 15%. Fig. 1 shows the N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of the silica waste, and according to the IUPAC classification, the isotherm shape is type II and the hysteresis loop is an H3 loop, corresponding to nonporous solids.<sup>50</sup> The specific surface area of the silica waste was 13.46 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. The pore size distribution was determined by the BJH model and is shown in the inset of Fig. 1. The mean value of the pore radius was 12.39 nm. The secondary electron images of the silica waste (Fig. 2A and B) show a very homogeneous material. The waste characterization was completed with EDS elemental mapping analysis of Si and O. The results in Fig. 2C and D show that Si and O have a highly homogeneous distribution on the material surface, which corroborates the high purity of the geothermal silica waste.

### 3.2 Characterization of the SiO<sub>2</sub>-PEHA material

In order to confirm the impregnation of PEHA molecules on the silica waste surface, FTIR analysis was carried out. Fig. 3 shows the FTIR spectra of the silica, SiO<sub>2</sub>-PEHA, and PEHA as a reference. First, the silica framework has a strong, broad IR absorption band at 1070 cm<sup>-1</sup>, corresponding to the Si-O-Si stretching. SiO<sub>2</sub> molecules bind to other similar molecules; thus, oxygen bonds with the Si atom of the molecule and with a Si atom of an adjacent molecule.<sup>51</sup> SiO<sub>2</sub>-PEHA displays



**Fig. 1** N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm of the geothermal silica waste and pore size distribution determined by the BJH model (inset).

a broad band at 3250–3450 cm<sup>-1</sup> corresponding to the superposition of symmetrical and asymmetrical N-H stretching modes.<sup>52</sup> In addition, typical asymmetric and symmetric C-H stretching vibration modes (2930 and 2820 cm<sup>-1</sup>) and asymmetric and symmetric C-H bending vibration modes (1590 and 1450 cm<sup>-1</sup>) were identified. SiO<sub>2</sub>-PEHA shows a small additional peak at 1120 cm<sup>-1</sup> due to C-N stretching vibration modes, as in the PEHA spectrum, confirming the functionalization of silica with PEHA.<sup>53</sup>

The TGA profile of SiO<sub>2</sub>-PEHA is displayed in Fig. 4. The sample was heated under a N<sub>2</sub> flow to 700 °C at a rate of 10 °C min<sup>-1</sup>. The TGA curve showed a mass loss between 60 and 100 °C caused by the pre-adsorbed gases, adsorbed water, free water, and residual ethanol (6.4%), while the mass loss between 160 and 350 °C (27.64%) is related to the volatilization of functionalized PEHA in superficial positions. Above 350 °C, the mass loss is mainly due to the complete degradation of PEHA bonds, particularly those within irregular and internal silica pores. The efficiency of the PEHA impregnation on the support was approximately 92.13%. According to the decomposition temperature, the SiO<sub>2</sub>-PEHA material shows good thermal stability before 160 °C; above this temperature, amine molecules start their volatilization and subsequent degradation. It is important to note that this material is considered useful for CO<sub>2</sub> capture at low temperatures (between room temperature and 100 °C).

### 3.3 CO<sub>2</sub> adsorption measurements

The CO<sub>2</sub> adsorption in the SiO<sub>2</sub>-PEHA material was studied by isothermal thermogravimetric experiments (Fig. 5 and 6). The isotherms show an exponential behavior; at the beginning, the adsorption occurs very fast, and as time passes, this rate decreases. The rate decay occurs because the active sites are being occupied as the adsorption occurs. The effect of the temperature on the CO<sub>2</sub> adsorption rate was assessed with 10 vol% of CO<sub>2</sub>. Since the formation of ammonium carbamate is an exothermic reaction, an increase in temperature would be expected to decrease the adsorption capacity of the SiO<sub>2</sub>-PEHA material.<sup>54</sup> However, as shown in Fig. 6, the CO<sub>2</sub> adsorption first increases and then decreases with a temperature increase in a range of 30–70 °C. Thus, the best CO<sub>2</sub> capture was achieved at 60 °C (4.64 wt%), and higher temperatures did not cause an increase in adsorption. As other authors suggest, mass transfer is the rate-limiting step for CO<sub>2</sub> capture in this type of material. Therefore, a linear behavior of CO<sub>2</sub> capture concerning temperature was observed since diffusion is

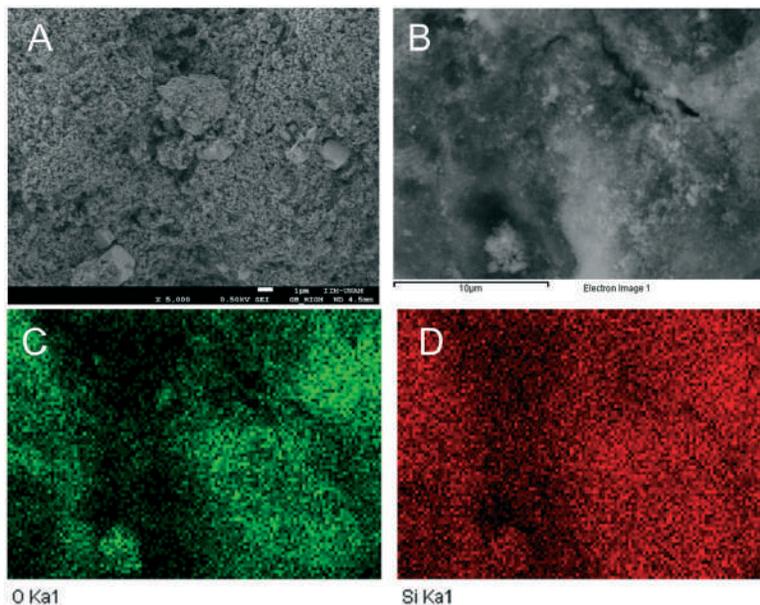


Fig. 2 Scanning electron images (A and B) and EDS elemental mapping of the silica waste: oxygen (C) and silicon (D).

directly proportional to temperature.<sup>54</sup> Thus, a possible reason for this behavior could be a temperature-favored  $\text{CO}_2$  diffusion through the amine layer that allows more amine groups to react with  $\text{CO}_2$ .<sup>54–56</sup>

Fig. 6 shows the effect of the initial  $\text{CO}_2$  concentration on the adsorption behavior of the  $\text{SiO}_2$ -PEHA material. The  $\text{CO}_2$  capture capacity of  $\text{SiO}_2$ -PEHA at 60 °C increases slightly when the  $\text{CO}_2$  concentration rises from 5 to 10 vol%, with values of 4.1 and 4.6 wt%, respectively. For AM adsorbents, active sites on the surface can be easily occupied by  $\text{CO}_2$  molecules even at low  $\text{CO}_2$  concentrations. However, resistance to diffusion will hinder the internal active site usage.<sup>56</sup> As the initial  $\text{CO}_2$  concentration increases, the resistance to mass transfer decreases. This favors the  $\text{CO}_2$

diffusion process while more active sites for  $\text{CO}_2$  adsorption could also be available. However, when the  $\text{CO}_2$  increases to 15 and 20 vol%, the  $\text{CO}_2$  adsorption decreases. In fact, as the adsorption proceeds quickly, the active sites occupancy can cause steric hindrance in the material with poor porosity. The best  $\text{CO}_2$  capture capacity of  $\text{SiO}_2$ -PEHA was 4.64 wt% at 60 °C when using 10 vol%  $\text{CO}_2$  (1.05 mmol  $\text{CO}_2$  per g). Table 3 shows a comparison between the  $\text{CO}_2$  adsorption results of the  $\text{SiO}_2$ -PEHA prepared in this work and other AM-waste materials reported in the literature. It is important to highlight that no other results for PEHA and waste materials have been reported. The  $\text{CO}_2$  adsorption capacity of the  $\text{SiO}_2$ -PEHA material is similar to those of other AM adsorbents prepared from fly ash.

FTIR analysis was performed on the  $\text{SiO}_2$ -PEHA sample after  $\text{CO}_2$  adsorption with 20 vol% of  $\text{CO}_2$  at 60 °C to identify the ammonium carbamate species formation (Fig. 7).

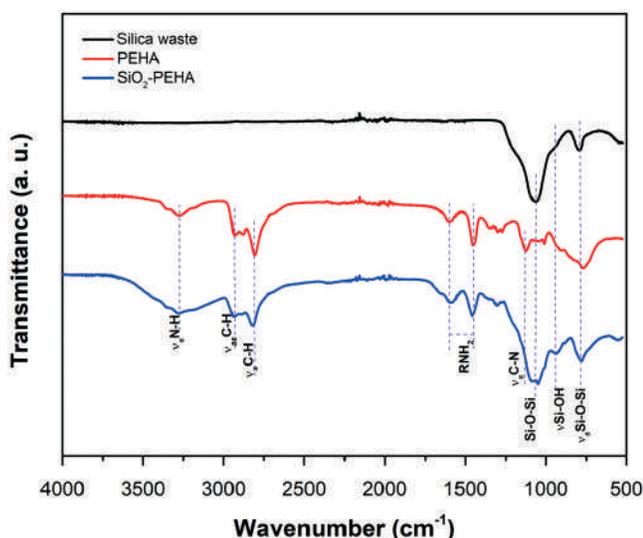


Fig. 3 FTIR spectra of silica waste, PEHA, and  $\text{SiO}_2$ -PEHA materials.

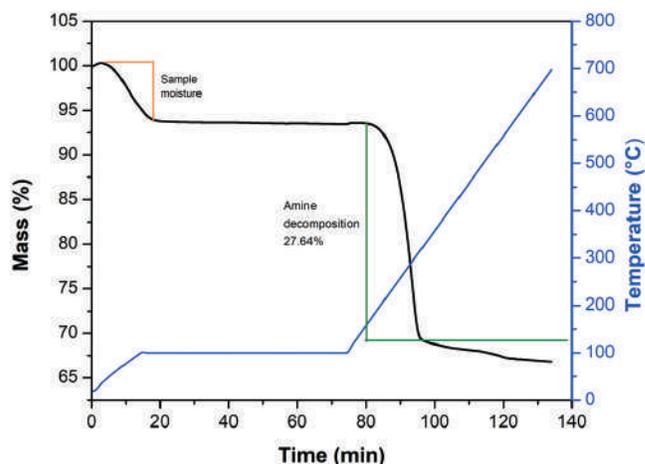


Fig. 4  $\text{N}_2$  decomposition of  $\text{SiO}_2$ -PEHA.

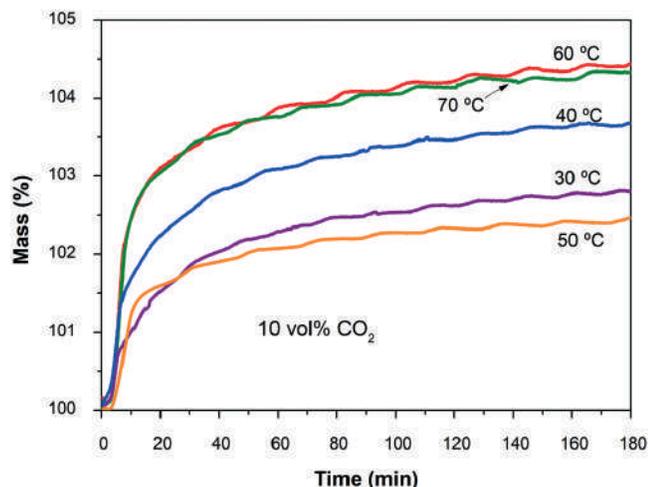


Fig. 5 Temperature effect on the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of the SiO<sub>2</sub>-PEHA adsorbent with 10 vol% CO<sub>2</sub> for 180 min.

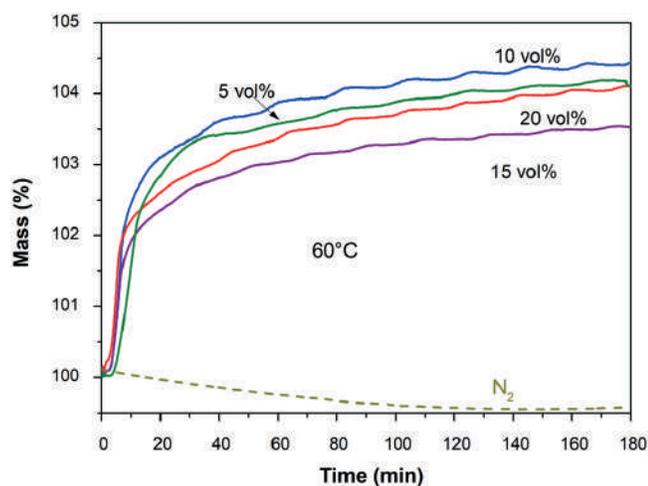


Fig. 6 CO<sub>2</sub> adsorption isotherms of the SiO<sub>2</sub>-PEHA adsorbent at 60 °C with different CO<sub>2</sub> concentrations (5–20 vol%) for 180 min.

Comparing the material before and after CO<sub>2</sub> adsorption, a new signal at around 1300 cm<sup>-1</sup> corresponding to the stretching vibration of ν(N-CO<sub>2</sub>) can be observed. There is also a slight increase in the IR bands at 1460 and 1575 cm<sup>-1</sup>, assigned to the symmetric and asymmetric vibrations of COO<sup>-</sup>, respectively.<sup>60,61</sup>

### 3.4 Adsorption kinetics

The mechanism (chemical reaction, diffusion control, and mass transfer) of the adsorption process can be determined

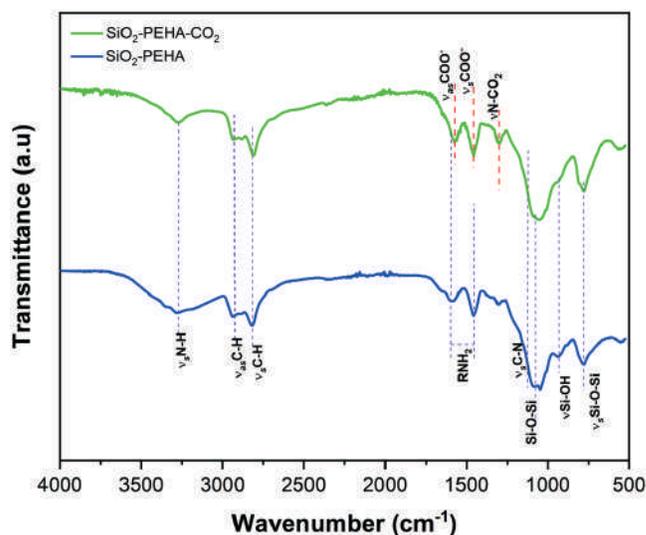


Fig. 7 FTIR spectra of the SiO<sub>2</sub>-PEHA material after CO<sub>2</sub> adsorption with 10% vol CO<sub>2</sub> at 60 °C.

from kinetic models.<sup>62</sup> Pseudo-first-order, pseudo-second-order, intraparticle diffusion, and Elovich kinetic models have been widely used to describe the CO<sub>2</sub> adsorption mechanism on porous solid sorbents.<sup>55,63</sup> The pseudo-first-order model is well suited for predicting the CO<sub>2</sub> adsorption behavior on physical adsorbents, *e.g.*, activated carbons and zeolites, since it can show the reversible interaction between the adsorbent and adsorbate. The pseudo-first-order kinetic model considers that the adsorption rate is proportional to the number of free active sites available on the adsorbent surface. In contrast, the pseudo-second-order model assumes that the strong binding of gas causes the interaction between the adsorbent and adsorbate at the surface of the adsorbent. This is more suitable and allows a better fit when CO<sub>2</sub> adsorption involves chemical interactions, such as chemisorption.<sup>4,8,64</sup> The fundamental premise of the intraparticle diffusion model is that the layer diffusion is negligible and that intraparticle diffusion is the only rate-controlling step. Finally, the Elovich model explains an adsorption process as a group of reactions, including diffusion of the bulk phase, surface diffusion, and active catalytic surfaces. Furthermore, the Elovich model considers the variation of the chemisorption energy with the extent of surface coverage and the decrease of the sorption rate.<sup>65</sup> These models were tested to determine the CO<sub>2</sub> adsorption mechanism on the SiO<sub>2</sub>-PEHA adsorbent; the rate equations are shown below:

Table 3 CO<sub>2</sub> adsorption performance of the SiO<sub>2</sub>-PEHA material compared to other AM adsorbents previously developed from waste

Waste	Amine	Loading (wt%)	Test conditions $T_{\text{ads}}$ (°C)/vol% CO <sub>2</sub>	Adsorption capacity (mmol <sub>CO<sub>2</sub></sub> g <sup>-1</sup> )	Ref.
Palm shell	MEA	36	40/10	1.00	57
Fly ash	MEA	39	30/100	1.55	58
Fly ash	EI (Mw = 423)	22	55/10	1.51	59
Co-firing fly ash	TEPA	25	60/20	1.15	55
Geothermal silica	PEHA	30	60/10	1.05	This work

pseudo-first-order:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

pseudo-second-order:

$$q_t = (q_e^2 k_2 t) / [1 + q_e k_2 t] \quad (5)$$

Elovich:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (6)$$

intraparticle diffusion:

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (7)$$

where  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) and  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) are the adsorption capacities of the  $\text{SiO}_2$ -PEHA material at the equilibrium and at given time  $t$ , respectively.  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) and  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) are the adsorption rate constants for the pseudo-first- and pseudo-second-order reaction models, respectively, and  $k_{id}$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-0.5}$ ) is the diffusion rate constant. In the Elovich model,  $\alpha$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) is the initial adsorption rate and  $\beta$  ( $\text{g mg}^{-1}$ ) is a parameter related to the degree of surface coverage and the activation energy of chemisorption.

The assessment of kinetic models and their fit with the experimental data in Fig. 8 ( $\text{CO}_2$  adsorption at  $60^\circ\text{C}$  and with 10 vol%  $\text{CO}_2$ , as an example) illustrates that the experimental data did not fit the pseudo-first-order and intraparticle diffusion models. In contrast, the pseudo-second-order and Elovich models are appropriate for describing the experimental data of  $\text{CO}_2$  adsorption. In particular, the pseudo-first-order model corresponds to a diffusion-controlled adsorption process. The pseudo-second-order model assumes that the chemisorption is the rate-controlling

step for  $\text{CO}_2$  adsorption.<sup>4,55</sup> The Elovich model is convenient to describe systems with heterogeneous adsorption surfaces, such as the adsorption of gases on solids, where a uniform surface is not available, and its active sites are not constant throughout the  $\text{CO}_2$  adsorption.<sup>9,64</sup> These results are explained as the  $\text{SiO}_2$  used to prepare the  $\text{SiO}_2$ -PEHA adsorbent was a waste material with a low specific surface area ( $13.46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) and poor porosity; the  $\text{CO}_2$  adsorption process controlled by diffusion is not appropriate. However, the chemical reaction between  $\text{CO}_2$  and PEHA molecules is more convenient for explaining the  $\text{CO}_2$  adsorption.

According to the  $R^2$  coefficient values shown in Table 4 and Fig. 9, the pseudo-second-order model represents well the  $\text{CO}_2$  adsorption mechanism of the  $\text{SiO}_2$ -PEHA adsorbent. The obtained  $R^2$  coefficient values in the range of 0.9990–0.9996 for the pseudo-second-order model demonstrated that this model was well-fitted.

### 3.5 Cyclic performance

It is desirable that for future applications, adsorbent materials show stable performance under cyclic operation conditions in addition to high  $\text{CO}_2$  adsorption capacity and selectivity. The fifteen  $\text{SiO}_2$ -PEHA adsorption-desorption cycles are presented in Fig. 10.  $\text{CO}_2$  adsorption was measured at  $60^\circ\text{C}$  and a flow rate of  $60 \text{ mL min}^{-1}$  for 60 min, while desorption was performed at  $100^\circ\text{C}$  in a  $\text{N}_2$  flow. During the cyclic test, the adsorption was stable, and the desorption was complete under the experimental conditions; the  $\text{CO}_2$  adsorption did not drop significantly, maintaining between 29 and  $30 \text{ mg}_{\text{CO}_2} \text{ g}^{-1}$  ( $0.68 \text{ mmol CO}_2$  per g). Therefore, the  $\text{SiO}_2$ -PEHA material is a promising adsorbent for further research on its practical applications due to its proven high stability and regeneration capacity.

### 3.6 The study by computational chemistry

A computational chemistry study of the reaction between PEHA and  $\text{CO}_2$  was carried out using the Gaussian 16 computational chemistry software package to verify the experimental results. Simulations were made from the following proposed reaction mechanism between PEHA and  $\text{CO}_2$ .<sup>66</sup> In Fig. 11, the energy states of the species and their optimized structures are shown. Starting from the reactants ( $\text{CO}_2 + 2\text{PEHA}$ ), the  $\text{CO}_2$  adsorption process begins with the formation of a hydrogen bond between  $\text{CO}_2$  and an amine. In this case, during the optimization of the species formed, the  $\text{CO}_2$  molecule acquires a spatial arrangement in which its carbon atom is directed towards the nitrogen atom of the neighboring amine. Consequently, it smoothly converges on the corresponding zwitterionic species. Therefore, the zwitterion formation is an exothermic process where an energy of  $-30.77 \text{ kJ mol}^{-1}$  is released, producing a barrier-free transformation. Subsequently, the transition state energy reaches a value of  $138.50 \text{ kJ mol}^{-1}$ . The transition state consists of a four-membered ring, and due to the amine hydrogen position, a high deprotonation barrier is obtained.

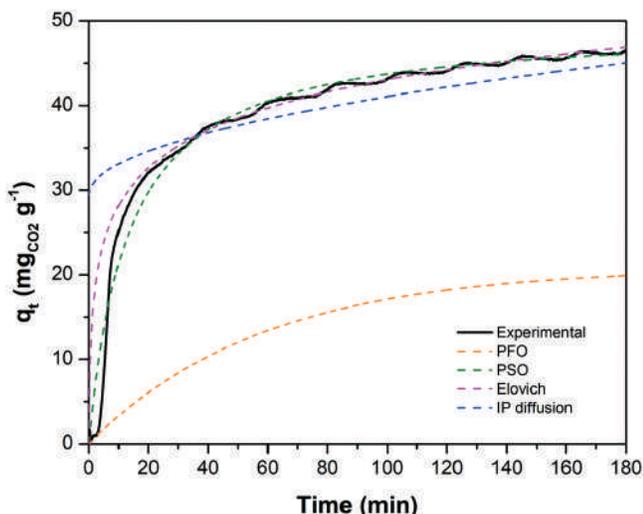
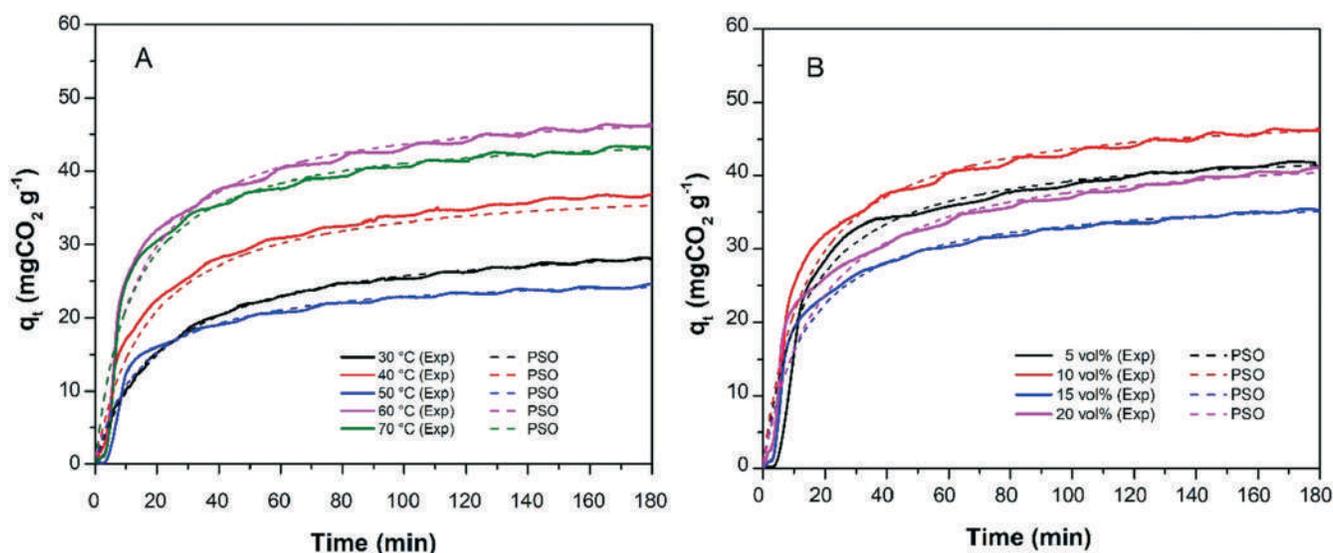
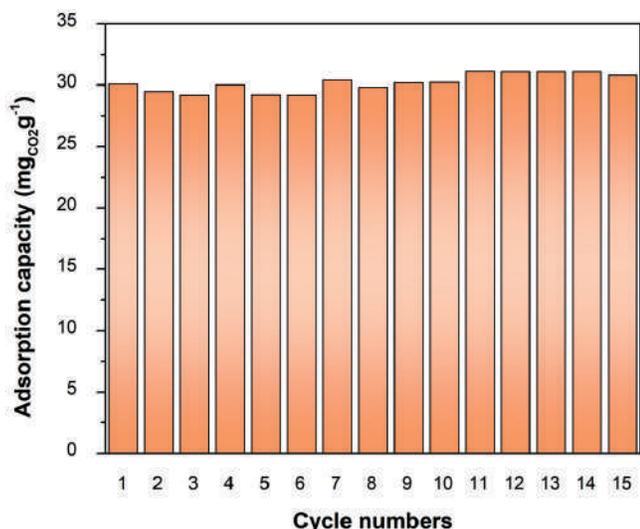


Fig. 8 Comparison of the different kinetic models to describe the  $\text{CO}_2$  adsorption behavior of the  $\text{SiO}_2$ -PEHA material. Experimental conditions:  $60^\circ\text{C}$  and  $60 \text{ mL min}^{-1}$  of 10 vol%  $\text{CO}_2$  ( $\text{N}_2$  balance).

**Table 4** Results of the CO<sub>2</sub> adsorption kinetic models from the experimental data for SiO<sub>2</sub>-PEHA

Model	Parameters	60 °C				10 vol% CO <sub>2</sub>				
		5% CO <sub>2</sub>	10% CO <sub>2</sub>	15% CO <sub>2</sub>	20% CO <sub>2</sub>	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
PFO	$R^2$	0.9893	0.9806	0.9827	0.9944	0.9733	0.9876	0.9606	0.9806	0.9723
	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	16.0889	20.8685	14.1311	15.5618	15.3937	17.8048	10.161	20.8685	15.5852
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.0104	0.0171	0.0103	0.0109	0.0092	0.0131	0.0102	0.0171	0.0106
PSO	$R^2$	0.9990	0.9994	0.9996	0.9991	0.9996	0.9996	0.9994	0.9994	0.9995
	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	44.6229	49.7018	37.8788	44.6429	31.3873	40.3877	26.2467	49.7018	46.1042
	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.0016	0.0014	0.0018	0.0012	0.0014	0.0014	0.0025	0.0014	0.0017
Elovich	$R^2$	0.9908	0.9905	0.9894	0.9967	0.9857	0.9881	0.9844	0.9905	0.9865
	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	66.3717	48.5897	32.7448	15.8869	5.4571	12.8144	16.2065	48.5897	76.8233
	$\beta$ (g mg <sup>-1</sup> )	0.1831	0.1538	0.1977	0.1468	0.1814	0.1575	0.2704	0.1538	0.1782
IP diffusion	$R^2$	0.9811	0.9682	0.9713	0.9816	0.9667	0.9675	0.9505	0.9682	0.9570
	$k_{IP}$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1.1376	1.2386	0.9443	1.3427	1.00059	1.1730	0.6873	1.2386	1.0599
	$C$	27.1549	30.4408	23.1520	23.4626	15.1402	21.7966	15.5196	30.4408	29.7530

**Fig. 9** SiO<sub>2</sub>-PEHA adsorption capacities and corresponding fits to the pseudo-second-order kinetic model: A) with 10 vol% of CO<sub>2</sub> at different temperatures and B) at 60 °C with different CO<sub>2</sub> concentrations.**Fig. 10** CO<sub>2</sub> adsorption-desorption behavior of the SiO<sub>2</sub>-PEHA adsorbent for 15 consecutive cycles.

The second amine does not participate in the transfer. Instead, it helps the first amine to stabilize its charges through hydrogen bonding.<sup>47</sup> Finally, for the product to be formed, the hydrogen bonded to the CO<sub>2</sub> reacts with the second PEHA, driving it to a positively charged tertiary amine. The CO<sub>2</sub> is now negatively charged and becomes N-COO<sup>-</sup> (carbamate ion). It then forms an ionic bonding with the second positively charged PEHA: this is ammonium carbamate. This reaction is exothermic, and consequently, the energy decreases more than the initial energy down to a value of -54.53 kJ mol<sup>-1</sup> for the ammonium carbamate product.<sup>61</sup>

According to the proposed mechanism, it is observed that it corresponds to a chemisorption process. Likewise, it is related to the results obtained from the kinetic models, where the PSO and Elovich models provide the best fits. This indicates that the capture process is favored by chemisorption and assumes that the energetic heterogeneity of the adsorption sites is distributed in a rectangular shape.<sup>67</sup>

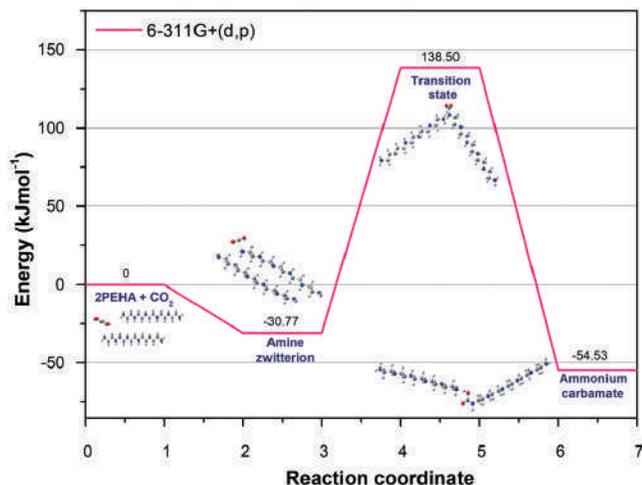


Fig. 11 Energy diagram of ammonium carbamate formation as a product of the PEHA-CO<sub>2</sub> reaction.

## Conclusions

In this study, geothermal silica waste was characterized and used to prepare an amine-modified adsorbent, SiO<sub>2</sub>-PEHA. XRF confirmed the presence of a high SiO<sub>2</sub> content in the silica waste (92 wt%). A loading of 30% PEHA gave the maximum CO<sub>2</sub> adsorption of 1.05 mmol CO<sub>2</sub> per g material at 60 °C with 10 vol% CO<sub>2</sub>. Increasing the temperature and initial CO<sub>2</sub> concentration enhanced the CO<sub>2</sub> adsorption until the mass transfer impediments limited the process. The PSO model showed the best fit for the CO<sub>2</sub> adsorption process on the SiO<sub>2</sub>-PEHA material; this suggests a chemical reaction between CO<sub>2</sub> and PEHA molecules. Quantum chemistry techniques demonstrated that the formation of ammonium carbamate is energetically possible as a reaction product between CO<sub>2</sub> and PEHA. SiO<sub>2</sub>-PEHA showed excellent stability since the CO<sub>2</sub> adsorption capacity was only decreased by 3% after 15 cycles. Further research should focus on improving the textural properties of geothermal silica waste to ameliorate the dispersion of the charged amine and favor the diffusion processes.

## Author contributions

Jonatan Estévez-Jácome: methodology, validation, formal analysis, and investigation. Carlos Argáez: conceptualization, formal analysis, methodology, writing-review & editing, resources, and supervision. Rosa-María Ramírez-Zamora: writing-review & editing and resources. Brenda Alcántar-Vázquez: conceptualization, writing-original draft, writing-review & editing, resources, supervision, project administration, and funding acquisition.

## Conflicts of interest

There are no conflicts of interest to declare.

## Acknowledgements

The project was financially supported by the Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) (Grant A100520). The authors gratefully acknowledge the Environmental Engineering Laboratory of the Engineering Institute (II-UNAM), certified ISO 9001:2015, especially M. I. Diana García, for the support provided during FTIR tests. Finally, we thank M. I. Cynthia Grisell Tabla-Vázquez for her help with the laser light scattering technique and Ph.D. Lourdes Bazan-Díaz for SEM technical support at the Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica (LUME).

## References

- 1 A. Dindi, D. V. Quang, L. F. Vega, E. Nashef and M. R. M. Abu-Zahra, *J. CO<sub>2</sub> Util.*, 2019, **29**, 82–102.
- 2 P. Zhao, G. Zhang, H. Yan and Y. Zhao, *Chin. J. Chem. Eng.*, 2021, **35**, 17–43.
- 3 M. Niu, H. Yang, X. Zhang, Y. Wang and A. Tang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 17312–17320.
- 4 F. S. Taheri, A. Ghaemi, A. Maleki and S. Shahhosseini, *Energy Fuels*, 2019, **33**, 5384–5397.
- 5 X. Zhao, Q. Cui, B. Wang, X. Yan, S. Singh, F. Zhang, X. Gao and Y. Li, *Chin. J. Chem. Eng.*, 2018, **26**, 2292–2302.
- 6 W. Henao, L. Y. Jaramillo, D. López, M. Romero-Sánchez and R. Buitrago-Sierra, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2020, **8**, 104362.
- 7 Y. Miao, Z. He, X. Zhu, D. Izikowitz and J. Li, *Chem. Eng. J.*, 2021, **426**, 131875.
- 8 F. S. Taheri, A. Ghaemi and A. Maleki, *Energy Fuels*, 2019, **33**, 11465–11476.
- 9 F. Fashi, A. Ghaemi and A. H. Behrooz, *Chem. Eng. Commun.*, 2021, **208**, 1104–1120.
- 10 G. Qi, Y. Wang, L. Estevez, X. Duan, N. Anako, A. H. A. Park, W. Li, C. W. Jones and E. P. Giannelis, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 444–452.
- 11 T. Gelles, S. Lawson, A. A. Rownaghi and F. Rezaei, *Recent advances in development of amine functionalized adsorbents for CO<sub>2</sub> capture*, Springer, US, 2019.
- 12 P. Bollini, S. A. Didas and C. W. Jones, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 15100–15120.
- 13 X. Zhao, Q. Cui, B. Wang, X. Yan, S. Singh, F. Zhang, X. Gao and Y. Li, *Chin. J. Chem. Eng.*, 2018, **26**, 2292–2302.
- 14 E. R. Monazam, L. J. Shadle, D. C. Miller, H. W. Pennline, D. J. Fauth, J. S. Hoffman and M. L. Gray, *AIChE J.*, 2013, **59**, 923–935.
- 15 X. Xu, C. Song, B. G. Miller and A. W. Scaroni, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 8113–8119.
- 16 N. Hiyoshi, K. Yogo and T. Yashima, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, **84**, 357–365.
- 17 Y. Liu, X. Lin, X. Wu, M. Liu, R. Shi and X. Yu, *Powder Technol.*, 2017, **318**, 186–192.
- 18 Y. Liu, J. Shi, J. Chen, Q. Ye, H. Pan, Z. Shao and Y. Shi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, **134**, 16–21.

- 19 G. Durá, V. L. Budarin, J. A. Castro-Osma, P. S. Shuttleworth, S. C. Z. Quek, J. H. Clark and M. North, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 9173–9177.
- 20 M. Li and R. Xiao, *Fuel Process. Technol.*, 2019, **186**, 35–39.
- 21 J. Wang, Y. Yang, Q. Jia, Y. Shi, Q. Guan, N. Yang, Q. Wang and P. Ning, *ChemSusChem*, 2019, 1–29.
- 22 S. Zhang, C. Chen and W. S. Ahn, *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.*, 2019, **16**, 26–32.
- 23 L. Wei, Z. Gao, Y. Jing and Y. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 14965–14974.
- 24 L. Wei, Y. Jing, Z. Gao and Y. Wang, *Chin. J. Chem. Eng.*, 2015, **23**, 366–371.
- 25 Y. Liu and X. Yu, *Appl. Energy*, 2018, **211**, 1080–1088.
- 26 D. Bukalak, I. Majchrzak-Kuceba and W. Nowak, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, **113**, 157–160.
- 27 H. Mumtaz, M. Farhan, M. Amjad, F. Riaz, A. H. Kazim, M. Sultan, M. Farooq, M. A. Mujtaba, I. Hussain, M. Imran, S. Anwar, A. M. El-Sherbeeney, F. A. Siddique, S. Armaković, Q. Ali, I. A. Chaudhry and A. Pettinau, *Sustain. Energy Technol. Assess.*, 2021, **46**, 1–8.
- 28 F. O. Ochedi, Y. Liu and Y. G. Adewuyi, *Process Saf. Environ. Prot.*, 2020, **139**, 1–25.
- 29 X. Xu, C. Song, J. M. Andresen, B. G. Miller and A. W. Scaroni, *Energy Fuels*, 2002, **16**, 1463–1469.
- 30 J. Wei, L. Liao, Y. Xiao, P. Zhang and Y. Shi, *J. Environ. Sci.*, 2010, **22**, 1558–1563.
- 31 R. S. Franchi, P. J. E. Harlick and A. Sayari, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 8007–8013.
- 32 S. Ahmed, A. Ramli, S. Yusup and M. Farooq, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2017, **122**, 33–42.
- 33 Z. Liu, Y. Teng, K. Zhang, H. Chen and Y. Yang, *J. Energy Chem.*, 2015, **24**, 322–330.
- 34 X. Wang, X. Ma, C. Song, D. R. Locke, S. Siefert, R. E. Winans, J. Möllmer, M. Lange, A. Möller and R. Gläser, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **169**, 103–111.
- 35 L. Y. Gomez-Zamorano, E. Vega-Cordero and L. Struble, *Constr. Build. Mater.*, 2016, **115**, 269–276.
- 36 N. A. Pambudi, R. Itoi, S. Jalilinasrabad and M. Gürtürk, *Geothermics*, 2018, **71**, 108–117.
- 37 A. M. Rashad, *Constr. Build. Mater.*, 2013, **48**, 1120–1133.
- 38 H. T. B. M. Petrus, F. I. Fairuz, N. Sa'dan, M. Olvianas, W. Astuti, S. N. A. Jenie, F. A. Setiawan, F. Anggara, J. J. Ekaputri and I. M. Bendiyasa, *J. Cleaner Prod.*, 2021, **293**, 126143.
- 39 L. Y. Gómez-Zamorano and J. I. Escalante-García, *Cem. Concr. Compos.*, 2010, **32**, 603–610.
- 40 A. Ueda, A. Ozawa, S. Unami, M. Kusakabe, N. Hirayama, K. Mogi, M. Ikeda, T. Yokoyama and K. Yonezu, *Geothermics*, 2022, **99**, 102312.
- 41 C. Dixit, M. C. Ncibi, M. L. Bernard, B. Sanjuan and S. Gaspard, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2020, **8**, 104285.
- 42 O. G. M. Sandoval, A. E. L. Orozco, S. Valenzuela and G. C. D. Trujillo, *Water Resour. Ind.*, 2019, **21**, 100105.
- 43 S. Munfarida, W. Widayat, H. Satriadi, B. Cahyono, H. Hadiyanto, J. Philia and J. Prameswari, *Chemosphere*, 2020, **258**, 127274.
- 44 H. Satriadi, I. Y. Pratiwi, M. Khuriyah, W. Widayat, H. Hadiyanto and J. Prameswari, *Chemosphere*, 2022, **286**, 131618.
- 45 S. Suárez, R. Postolache, F. J. García-García, B. Sánchez, R. Rothon, A. M. Doyle and L. Tosheva, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2020, **302**, 110202.
- 46 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricicato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, J. B. Foresman and F. D. Fox, *Gaussian 16, Revision C.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- 47 K. Li, J. D. Kress and D. S. Mebane, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 23683–23691.
- 48 C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel and M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.*, 1996, **17**, 49–56.
- 49 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, **37**, 785–789.
- 50 S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas and M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Particle Technology Series, Kluwer Academic Publishers, London, 2004.
- 51 A. Danon, P. C. Stair and E. Weitz, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 11540–11549.
- 52 X. Wang, V. Schwartz, J. C. Clark, X. Ma, S. H. Overbury, X. Xu and C. Song, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 7260–7268.
- 53 J. A. Cecilia, E. Vilarrasa-García, R. Morales-Ospino, M. Bastos-Neto, D. C. S. Azevedo and E. Rodríguez-Castellón, *Adsorption*, 2020, **26**, 225–240.
- 54 M. G. Plaza, C. Pevida, B. Arias, J. Feroso, A. Arenillas, F. Rubiera and J. J. Pis, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2008, **92**, 601–606.
- 55 Y. Guo, C. Tan, P. Wang, J. Sun, J. Yan, W. Li, C. Zhao and P. Lu, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2019, **96**, 374–381.
- 56 Q. Liu, J. Shi, S. Zheng, M. Tao, Y. He and Y. Shi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 11677–11683.
- 57 C. S. Lee, Y. L. Ong, M. K. Aroua and W. M. A. W. Daud, *Chem. Eng. J.*, 2013, **219**, 558–564.
- 58 M. Mercedes Maroto-Valer, Z. Lu, Y. Zhang and Z. Tang, *Waste Manage.*, 2008, **28**, 2320–2328.
- 59 W. C. Wilfong, M. L. Gray, B. W. Kail and B. H. Howard, *Energy Technol.*, 2016, **4**, 610–619.
- 60 B. Bossa, P. Theulé, F. Duvernay, F. Borget and T. Chiavassa, *Astron. Astrophys.*, 2008, **492**, 719–724.
- 61 D. D. Miller, J. Yu and S. S. C. Chuang, *J. Phys. Chem. C*, 2020, **124**, 24677–24689.
- 62 M. Zarrabi, M. M. Soori, M. N. Sepehr, A. Amrane, S. Borji and H. R. Ghaffari, *Environ. Eng. Manage. J.*, 2014, **13**, 891–903.
- 63 X. Guo and J. Wang, *J. Mol. Liq.*, 2019, **288**, 111100.
- 64 P. Ammendola, F. Raganati and R. Chirone, *Chem. Eng. J.*, 2017, **322**, 302–313.
- 65 A. A. Adelodun, J. C. Ngila, D. G. Kim and Y. M. Jo, *Aerosol Air Qual. Res.*, 2016, **16**, 3312–3329.
- 66 M. W. Hahn, M. Steib, A. Jentys and J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 4126–4135.
- 67 T. Wang, F. Liu, K. Ge and M. Fang, *Chem. Eng. J.*, 2017, **314**, 123–131.