



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**Fibras de carbono como adsorbente y soporte de un  
líquido iónico para la captura de dióxido de carbono a  
alta presión**

Tesis que presenta

**Alejandra Paola Arjona Jaime**

Para obtener el grado de

**Maestra en Ciencias Ambientales**

Director de la Tesis:

**Dr. José René Rangel Méndez**

San Luis Potosí, S.L.P., Octubre de 2020



## **Constancia de Aprobación de la Tesis**

La tesis “**Fibras de carbono como adsorbente y soporte de un líquido iónico para la captura de dióxido de carbono a alta presión**” presentada para obtener el Grado de Maestra en Ciencias Ambientales fue elaborada por **Alejandra Paola Arjona Jaime** y aprobada el día **20 de octubre de 2020** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

---

**Dr. José René Rangel Méndez**  
Director de la Tesis

---

**Dr. César Nieto Delgado**  
Miembro del Comité Tutorial

---

**Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz**  
Miembro del Comité Tutorial

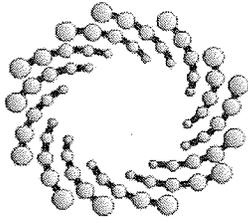


## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Biotecnología e Ingeniería Ambiental de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. José René Rangel Méndez.

Durante la realización del trabajo, la autora recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CVU 901672) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

La autora recibió un apoyo económico por parte de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., para la difusión de resultados en un Congreso Nacional.



**IPICYT**

# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 087 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 20 días del mes de octubre del año 2020, se reunió a las 10:25 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Cesar Nieto Delgado</b>	<b>Secretario</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. José René Rangel Méndez</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

sustentó la C.

**Alejandra Paola Arjona Jaime**

sobre la Tesis intitulada:

*Fibras de carbono como adsorbente y soporte de un líquido iónico para la captura de dióxido de carbono a alta presión*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. José René Rangel Méndez**

El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLA**

Dándose por terminado el acto a las 12:45 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 20 días del mes de octubre de 2020.

  
**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado

  
**Dr. Marcial Bonilla Marín**  
Secretario Académico



## Dedicatorias

A mis **padres**, Ángeles y Pablo, por su apoyo incondicional, su inspiración continua, sus palabras de alivio y su ejemplo de vida. Gracias por forjarme como la mujer fuerte, segura y decidida que soy ahora, y por darme ese “empujón” para seguir mis sueños y aspiraciones, aún a kilómetros de distancia.

*Esto es por y para ustedes.*

A mis **hermanas**, Ana Laura y Gaby, por su cariño ilimitado, su compañía y su apoyo sin condiciones. Gracias por dejarme cuidar de sus pasos y animarlas a brillar y seguir sus sueños.

A quienes compartieron, guiaron, inspiraron, motivaron y alentaron mi caminar hasta llegar a donde estoy.

Dijeron que me mantuviera en las nubes si ahí necesitaba estar...  
¡Gracias por animarme a no bajar de ellas!



## Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el recurso financiero otorgado para concretar mis estudios de posgrado.

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. (IPICYT); en especial, a la División de Ciencias Ambientales por acogerme y formarme humana y profesionalmente durante dos años, y por brindarme todas las oportunidades y facilidades para realizar este trabajo de investigación.

Al Dr. José René Rangel Méndez por darme la oportunidad de colaborar en su grupo de trabajo, por su apoyo, paciencia, guía y motivación a *nunca parar*. Gracias por creer en mí e inspirarme a seguir avanzando.

Al Dr. César Nieto Delgado y al Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz por su invaluable apoyo, disposición y sus importantes contribuciones a este trabajo.

A los técnicos de la División de Ciencias Ambientales: Ing. Ma. del Carmen Rocha, M.C. Guillermo Vidriales, M.C. Juan Pablo Rodas y, en especial, mi agradecimiento sincero a la Dra. Elizabeth Isaacs por su apoyo incondicional para la realización de este trabajo y por su disposición, consejos y amistad.

A los técnicos del LANBAMA y LINAN del IPICYT por los recursos facilitados durante la parte experimental de este trabajo; en especial, gracias a la M.C. Ana Iris Peña por su apoyo y disposición durante la sesión de microscopía.

Al grupo de adsorción: Joel, Esmeralda, Jaqueline, Mario, Luis Eduardo, Charly, David, Mercedes, Irene y Mayra, por los conocimientos, consejos y momentos compartidos. Gracias por acogerme y brindarme su apoyo y su amistad.

A mis compañeros y amigos de IPICYT: Rosaura, Víctor, Paola Janet, Lore, Edith, Eréndira y Yecenia, por coincidir y compartir juntos esta aventura llena de risas, noches sin dormir y pasteles. A Dulce, Deny, Jesús, Lilia y Anaí por su compañía, apoyo y amistad sincera. ¡Gracias por ser mi familia potosina!

A mis padres, hermanas, familia y amigos de toda la vida por creer en mí y apoyarme en cada una de mis decisiones. Gracias por ser y estar siempre.

# Contenido

Constancia de Aprobación de la Tesis .....	ii
Créditos Institucionales .....	iii
Acta de Examen de Grado .....	iv
Dedicatorias .....	v
Agradecimientos .....	vi
Lista de Tablas .....	ix
Lista de Figuras .....	x
Abreviaturas .....	xii
Resumen .....	xiii
Abstract.....	xiv
<b>I. Introducción .....</b>	<b>15</b>
<b>II. Antecedentes .....</b>	<b>17</b>
2.1 Los gases de efecto invernadero .....	17
2.2 Situación actual del CO <sub>2</sub> .....	19
2.3 Propiedades físicas y químicas del CO <sub>2</sub> .....	22
2.4 Sistemas y tecnologías de captura del CO <sub>2</sub> .....	23
2.4.1 Sistemas de captura de CO <sub>2</sub> .....	23
2.4.2 Tecnologías actuales para la captura de CO <sub>2</sub> .....	25
2.5 Captura de CO <sub>2</sub> con líquidos iónicos.....	27
2.5.1 Acetato de 1-butil-3-metilimidazolio .....	29
2.6 Materiales de carbono como adsorbentes de CO <sub>2</sub> .....	31
2.6.1 Bagazo de agave como precursor de fibras de carbono .....	32
2.6.2 Química superficial de los materiales de carbono .....	34
2.7 Materiales de carbono como soporte de líquidos iónicos .....	36
2.8 Captura de CO <sub>2</sub> a alta presión .....	37
<b>III. Justificación .....</b>	<b>39</b>
<b>IV. Descripción de la propuesta de investigación .....</b>	<b>39</b>
<b>V. Hipótesis .....</b>	<b>40</b>
<b>VI. Objetivo .....</b>	<b>40</b>
6.1 Objetivo general.....	40
6.2 Objetivos específicos .....	40
<b>VII. Materiales y métodos .....</b>	<b>41</b>
7.1 Materiales y reactivos .....	41

7.2 Carbonización de las fibras de bagazo de agave .....	41
7.3 Impregnación con acetato de 1-butil-3-metilimidazolio .....	41
7.4 Caracterización fisicoquímica y morfológica.....	42
7.4.1 Análisis elemental.....	42
7.4.2 Contenido de cenizas y cuantificación de elementos inorgánicos .....	42
7.4.3 Área específica y distribución del tamaño de poros .....	43
7.4.4 Análisis morfológico .....	43
7.4.5 Análisis termogravimétrico y grado de impregnación .....	43
7.4.6 Identificación de grupos funcionales .....	44
7.4.7 Distribución de carga superficial y punto de carga cero .....	44
7.5 Cinética y capacidad de captura de CO <sub>2</sub> a 25 °C y 1 bar .....	44
7.6 Cinética y capacidad de captura de CO <sub>2</sub> a alta presión.....	45
7.7 Ciclos de sorción-desorción .....	47
<b>VIII. Resultados y discusión .....</b>	<b>49</b>
8.1 Caracterización fisicoquímica y morfológica.....	49
8.1.1 Análisis elemental y de contenido mineral .....	49
8.1.2 Área específica y distribución del tamaño de poros .....	50
8.1.3 Análisis morfológico .....	53
8.1.4 Estabilidad térmica y grado de impregnación.....	56
8.1.5 Identificación de grupos funcionales .....	60
8.1.6 Distribución de carga superficial y punto de carga cero .....	63
8.2 Cinética y capacidad de captura de CO <sub>2</sub> a 25 °C y 1 bar .....	65
8.2.1 Grado de impregnación de las fibras de carbono en la captura de CO <sub>2</sub> .....	68
8.2.2 Efecto de la concentración del adsorbato en la captura de CO <sub>2</sub> .....	73
8.2.3 Selectividad de CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> .....	78
8.3 Cinética y capacidad de captura de CO <sub>2</sub> a alta presión.....	79
8.4 Ciclos de sorción-desorción .....	88
8.5 Mecanismos de captura de CO <sub>2</sub> involucrados.....	92
<b>IX. Conclusiones .....</b>	<b>96</b>
<b>X. Perspectivas .....</b>	<b>98</b>
<b>XI. Contribución científica .....</b>	<b>99</b>
<b>XII. Referencias bibliográficas .....</b>	<b>100</b>
<b>XIII. Anexos.....</b>	<b>110</b>

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Propiedades físicas y químicas del CO <sub>2</sub> .....	23
<b>Tabla 2.</b> Diferencias entre los fenómenos de absorción, adsorción y desorción ..	26
<b>Tabla 3.</b> Propiedades fisicoquímicas del acetato de 1-butil-3-metilimidazolio .....	29
<b>Tabla 4.</b> Análisis elemental de las fibras de carbono .....	49
<b>Tabla 5.</b> Cenizas y contenido inorgánico de las fibras de carbono.....	50
<b>Tabla 6.</b> Propiedades texturales de las fibras de carbono.....	51
<b>Tabla 7.</b> Degradación térmica de las fibras de carbono impregnadas con líquido iónico y estimación del grado de impregnación .....	59
<b>Tabla 8.</b> Cinética y capacidad de captura de CO <sub>2</sub> a 25 °C y 1 bar en materiales sólidos porosos como soporte de líquidos iónicos.....	71
<b>Tabla 9.</b> Capacidad de captura CO <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> (25 °C y 1 bar) puros y estimación de la selectividad .....	78
<b>Tabla 10.</b> Capacidad de captura de CO <sub>2</sub> a alta presión sobre materiales porosos e impregnados .....	85

### Anexos

<b>Tabla A-1.</b> Parámetros del modelo de Langmuir y Freundlich para la captura de CO <sub>2</sub> de 1 a 8.5 bar .....	111
--	-----

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> El efecto invernadero en la Tierra.....	17
<b>Figura 2.</b> Promedio mundial de la fracción molar de CO <sub>2</sub> y su tasa de aumento de 1984 a 2018.....	20
<b>Figura 3.</b> Esquema general del ciclo del carbono.....	21
<b>Figura 4.</b> Esquema general de los sistemas de captura de CO <sub>2</sub> .....	24
<b>Figura 5.</b> Cationes y aniones comunes en la estructura de un líquido iónico.....	28
<b>Figura 6.</b> Mecanismo propuesto de la interacción entre CO <sub>2</sub> y acetato de 1-butil-3-metilimidazolio a 25 °C y 1 bar.....	30
<b>Figura 7.</b> Fibras de bagazo de agave naturales e imágenes SEM de las fibras de carbono después de la carbonización.....	33
<b>Figura 8.</b> Grupos funcionales superficiales de naturaleza ácida y básica de los materiales de carbono.....	35
<b>Figura 9.</b> Esquema de la propuesta de investigación.....	39
<b>Figura 10.</b> Configuración del sistema de alta presión para la captura de CO <sub>2</sub> . ....	46
<b>Figura 11.</b> Configuración del sistema de alta presión durante los ciclos de sorción-desorción.....	47
<b>Figura 12.</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K y distribución del tamaño de poros de las fibras de carbono prístinas e impregnadas.....	52
<b>Figura 13.</b> Imágenes SEM y análisis EDS de las fibras de carbono (FC y FC <sub>LA</sub> ) .	54
<b>Figura 14.</b> Imágenes SEM de la superficie FC <sub>LA</sub> . ....	55
<b>Figura 15.</b> Imágenes SEM de la superficie de fibras de carbono impregnadas ...	56
<b>Figura 16.</b> Curva termogravimétrica de las fibras de carbono.....	57
<b>Figura 17.</b> Curva termogravimétrica del líquido iónico [Bmim][Ac]. ....	58
<b>Figura 18.</b> Curva termogravimétrica de fibras de carbono impregnadas con diferente relación másica de líquido iónico.....	59
<b>Figura 19.</b> Espectro FTIR de las fibras de carbono prístinas.....	61
<b>Figura 20.</b> Espectro FTIR de las fibras de carbono impregnadas con diferente relación másica de líquido iónico.....	62
<b>Figura 21.</b> Determinación del pH <sub>pzc</sub> y distribución de pK <sub>a</sub> de fibras de carbono.	64

<b>Figura 22.</b> Cinética de captura de CO <sub>2</sub> sobre fibras de carbono y un carbón activado comercial a 25 °C y 1 bar. ....	66
<b>Figura 23.</b> Cinética de captura de CO <sub>2</sub> a 25 °C y 1 bar sobre fibras de carbono impregnadas con líquido iónico. ....	69
<b>Figura 24.</b> Mecanismo de reacción entre CO <sub>2</sub> y [Bmim][Ac] a 25 °C y 1 bar.....	73
<b>Figura 25.</b> Cinética de captura de CO <sub>2</sub> en función de la concentración de adsorbato en el gas de alimentación.....	74
<b>Figura 26.</b> Capacidad de captura de CO <sub>2</sub> en función de la concentración de adsorbado en el gas de alimentación a los 50 min y análisis de su correlación....	75
<b>Figura 27.</b> Cinética de captura de CO <sub>2</sub> en una corriente de aire sobre fibras de carbono impregnadas con líquido iónico a 25 °C y 1 bar.....	77
<b>Figura 28.</b> Isotermas de captura de CO <sub>2</sub> puro en el rango de presión 1-8.5 bar. .	80
<b>Figura 29.</b> Cinética de captura de CO <sub>2</sub> puro a 1 y 8.5 bar y 25 °C.....	82
<b>Figura 30.</b> Capacidad de captura de CO <sub>2</sub> a alta presión y veces que incrementa la capacidad de sorción respecto a 1 bar en 30 min. ....	84
<b>Figura 31.</b> Correlación entre la capacidad de captura de CO <sub>2</sub> y el área específica y el volumen de poros.....	87
<b>Figura 32.</b> Capacidad de captura de CO <sub>2</sub> en función del ciclo de sorción-desorción a 8.5 bar y temperatura ambiente. ....	89
<b>Figura 33.</b> Cinéticas de sorción-desorción de CO <sub>2</sub> a 8.5 bar y 25 °C.....	90
<b>Figura 34.</b> Efecto de la despresurización y el aumento de temperatura sobre la desorción de CO <sub>2</sub> a alta presión.....	91
<b>Figura 35.</b> Mecanismo de captura de CO <sub>2</sub> sugerido sobre fibras de carbono como adsorbente y soporte de un líquido iónico. ....	93
<b>Figura 36.</b> Efecto de la presión en la captura de CO <sub>2</sub> sobre fibras de carbono impregnadas con un líquido iónico. ....	95

## **Anexos**

<b>Figura A-1.</b> Cinética de captura de CO <sub>2</sub> y de N <sub>2</sub> puros a 25 °C y 1 bar. ....	110
<b>Figura A.2.</b> Isotermas de captura de CO <sub>2</sub> ajustadas al modelo de Langmuir y Freundlich. ....	111

## Abreviaturas

<b>[Ac]</b>	Acetato
<b>[Bmim]</b>	1-butil-3-metilimidazolio
<b>[Bmim][Ac]</b>	Acetato de 1-butil-3-metilimidazolio
<b>FC</b>	Fibras de carbono
<b>FC<sub>LA</sub></b>	Fibras de carbono sometidas a un lavado ácido
<b>FC<sub>LA</sub>-LI 1:X</b>	Fibras de carbono impregnadas con una relación másica 1 a X de líquido iónico
<b>F-400</b>	Carbón activado comercial Filtrasorb 400
<b>GEI</b>	Gases de efecto invernadero
<b>LI - LIs</b>	Líquido (s) iónico (s)
<b>MEA</b>	Monoetanolamina
<b>pH<sub>pzc</sub></b>	Punto de carga cero
<b>PSA</b>	Adsorción por oscilación de presión

## Resumen

### Fibras de carbono como adsorbente y soporte de un líquido iónico para la captura de dióxido de carbono a alta presión

El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es considerado uno de los gases de efecto invernadero que más contribuye al calentamiento global debido al incremento de su concentración en la atmósfera, producto de la quema de combustibles fósiles. Por ello, la captura de  $\text{CO}_2$  surge como una estrategia de reducción de emisiones y posible reutilización del gas en sistemas productivos. En este estudio se evaluó la cinética y capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  a alta presión (hasta 8.5 bar) mediante fibras carbonizadas de bagazo de agave como adsorbente y soporte del líquido iónico (LI) acetato de 1-butil-3-metilimidazolio. Se realizó la caracterización fisicoquímica de las fibras de carbono, obteniendo una estructura macroporosa con alto contenido inorgánico, el cual disminuyó después de un lavado ácido ( $\text{FC}_{\text{LA}}$ ) y generó un material con mayor área específica ( $348 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y propiedades superficiales más neutras ( $\text{pH}_{\text{pzc}} 8.07$ ). La impregnación con una relación en masa de  $\text{FC}_{\text{LA}}\text{-LI } 1:1 \times 10^{-3}$  disminuyó en un 74 % el área específica del soporte y mostró una capacidad de  $1.466 \text{ mmol/g}$  de  $\text{CO}_2$  en 50 min (a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y 1 bar), 3.4 % mayor que  $\text{FC}_{\text{LA}}$  en el mismo tiempo. La cinética y capacidad de captura se favoreció en condiciones de alta concentración de  $\text{CO}_2$ ; no obstante, en una atmósfera de aire (0.04 %  $\text{CO}_2$ , 78 %  $\text{N}_2$  y 19.5 %  $\text{O}_2$ ),  $\text{FC}_{\text{LA}}\text{-LI } 1:0.075$  mostró una capacidad de  $0.405 \text{ mmol/g}$  en 60 min, que demuestra el potencial del material para la captura de  $\text{CO}_2$  directamente de la atmósfera. El aumento de la presión de 1 hasta 8.5 bar en un sistema de alta presión, mejoró de 3 a 5 veces la cinética y capacidad de sorción de  $\text{CO}_2$  en las fibras de carbono prístinas e impregnadas. Con base en nuestros resultados, el mecanismo propuesto sugiere la interacción gas-sólido por fisisorción y gas-líquido por quimisorción a baja presión (1 bar); mientras que, a mayor presión ( $\geq 8.5$  bar), la sorción puede relacionarse con las propiedades texturales.

**PALABRAS CLAVE:** Materiales a base de carbono, fibras de bagazo de agave, cinética, adsorción, fibras impregnadas.

## Abstract

### Carbonized fibers as adsorbent and support for ionic liquid for carbon dioxide capture at high pressure

Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is one of the greenhouse gases that contributes the most to global warming due to the increase in its concentration in the atmosphere, as a product from combustion of fossil-fuels. For that reason, CO<sub>2</sub> capture emerges as a strategy for reducing emissions and possible reuse of this gas in production systems. In this work, CO<sub>2</sub> kinetics and capture capacity at high pressure (to 8.5 bar) were evaluated using carbonized agave bagasse fibers as adsorbent and support for ionic liquid (LI) 1-butyl-3-methylimidazolium acetate. Physicochemical and morphological characterization of carbon fibers was carried out, obtaining a macroporous structure with high inorganic content, which decreased after an acid wash (FC<sub>LA</sub>) and generated a carbon-based material with a higher specific area (348 m<sup>2</sup>/g) and a more neutral surface charge (pH<sub>pzc</sub> 8.07). Impregnation with a FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup> mass ratio decreased the specific area of the support by 74 % and showed a capture capacity of 1,466 mmol/g CO<sub>2</sub> in 50 min (at 25 ° C and 1 bar), 3.4 % higher than FC<sub>LA</sub> at the same time. The kinetics and uptakes were favored in higher CO<sub>2</sub> concentration. However, in an air atmosphere (0.04 % CO<sub>2</sub>, 78 % N<sub>2</sub> and 19.5 % O<sub>2</sub>), FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075 obtained a capacity of 0.405 mmol / g in 60 min, which demonstrates the potential of the material for CO<sub>2</sub> capture from the atmosphere. Increasing the pressure from 1 to 8.5 bar in a high-pressure system improved kinetics and sorption capacity 3 to 5 times on pristine and impregnated carbon fibers. Based on our results, interactions gas-solid by physisorption and gas-liquid by chemisorption at low pressure were suggested; while at higher pressure (≥8.5 bar), sorption was related to the adsorbent porous structure.

KEYWORDS: Carbon-based materials, agave bagasse fibers, kinetic, adsorption, impregnated fibers.



## I. Introducción

El calentamiento global resultante del incremento de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), ha tenido un efecto significativo en el cambio climático actual y se ha convertido en preocupación mundial en los últimos años. Entre los GEI de origen antropogénico que se emiten a la atmósfera, el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es considerado el mayor contribuidor a las emisiones globales. Debido a los grandes volúmenes emitidos provenientes de la quema de combustibles fósiles y la deforestación, la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera ha aumentado a una tasa media anual de 2.3 ppm, reportándose 411.4 ppm en 2019 y con tendencia a seguir aumentando (WMO, 2019). En este sentido, los sistemas y tecnologías de captura de  $\text{CO}_2$  desde fuentes puntuales o directamente del aire surgen como estrategias para la reducción de emisiones a corto plazo y mediano plazo (IPCC, 2005), y con la posibilidad de reutilizar el gas en procesos productivos que lo demanden.

Las tecnologías actuales y comercialmente disponibles para la captura de  $\text{CO}_2$  consisten en el uso de soluciones acuosas de aminas para la absorción del gas; sin embargo, presentan limitaciones relacionadas con el consumo energético durante la regeneración del absorbente y problemas de corrosión de equipos (D'Alessandro et al., 2010). Debido a esto, los materiales sólidos y porosos, como los materiales de carbono, se han considerado como una de las opciones más atractivas para la adsorción de  $\text{CO}_2$  a gran escala, debido a su amplia disponibilidad, bajo costo, estructura porosa, facilidad de funcionalización superficial y bajos requisitos de energía para su regeneración (Aghaie et al., 2018). Sin embargo, a pesar de mostrar cinéticas de sorción adecuadas, su capacidad y selectividad hacia el  $\text{CO}_2$  es relativamente baja. Por lo tanto, se ha estudiado su uso como soporte de líquidos iónicos (LIs) con alta afinidad por el  $\text{CO}_2$ , los cuales son sistemas complejos que surgen como absorbentes alternativos al uso de aminas debido a su elevada estabilidad térmica, alta polaridad, baja toxicidad, menores requerimientos energéticos para la regeneración y propiedades ajustables basadas en el par anión-cación que los conforman (D'Alessandro et al., 2010). No obstante, debido a su elevada viscosidad, la captura de  $\text{CO}_2$  presenta una cinética lenta; por lo tanto, su



inmovilización o impregnación en soportes sólidos porosos, busca aumentar el área de contacto entre el gas y el líquido, promoviendo una sinergia entre ambos sistemas e incrementando el rendimiento de captura de CO<sub>2</sub> (Ramdin et al., 2012).

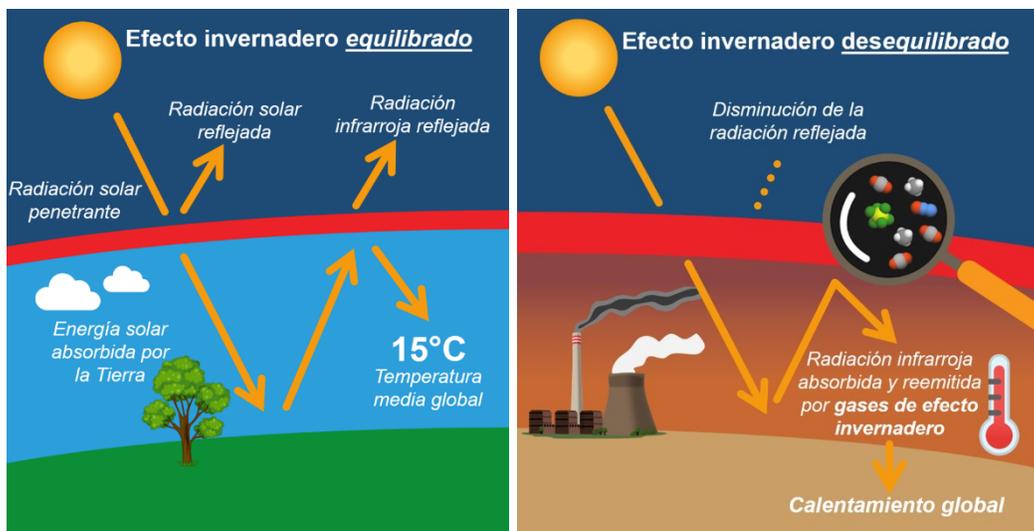
Las fibras de carbono (FC) obtenidas a partir de un residuo lignocelulósico de la industria mezcalera han mostrado ser un potencial soporte de LIs debido a su estructura macroporosa en forma de canales regulares que facilitan la impregnación de una capa delgada y homogénea de LI, aumentando los sitios de interacción con el CO<sub>2</sub> (Nieto-Delgado, 2010; García-Pérez, 2019). Aun cuando las propiedades texturales se han visto afectadas por el llenado de poros, los soportes impregnados han presentado cinéticas rápidas y buenas capacidades de sorción a 25 °C y 1 bar; sin embargo, el rendimiento del sistema puede verse mejorado al aumentar la presión parcial del gas (Song, 2006). Con base en lo anterior, el objetivo de este trabajo es evaluar la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de alta presión mediante fibras de carbono como adsorbente y soporte de un líquido iónico comercial, con el fin de mejorar su cinética y capacidad de sorción, y favorecer su reutilización como insumo industrial o agroalimenticio.



## II. Antecedentes

### 2.1 Los gases de efecto invernadero

El *sistema climático* es un sistema complejo y dinámico que juega una importante influencia en el desarrollo de la vida en la Tierra. El Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés) lo define como un “sistema que consta de varios componentes que incluye la dinámica y composición de la atmósfera; el océano; la capa de hielo y nieve; la superficie terrestre y sus características; las interacciones entre ellos, y los diversos procesos físicos, químicos y biológicos que tienen lugar en y entre estos componentes” (IPCC, 2001). No obstante, el efecto directo de las actividades humanas en alguno o algunos de los componentes, puede ocasionar un desequilibrio en el sistema global.



**Figura 1.** El efecto invernadero en la Tierra  
(Adaptado de Elder (2019) y Rodríguez-Becerra et al. (2015)).

El efecto invernadero es un proceso natural y fundamental para la vida en el planeta. Una parte de la radiación solar que incide a la Tierra es absorbida por la atmósfera, las nubes y la superficie terrestre. Una fracción de la radiación absorbida es reflejada hacia el espacio en forma de radiación infrarroja, mientras que otra parte puede interactuar con ciertos gases atmosféricos o partículas de polvo y regresar parcialmente a la superficie, calentándola (Figura 1, izquierda) (Rodríguez-Becerra



et al., 2015). La atmósfera de la Tierra está compuesta principalmente de nitrógeno ( $N_2$ , 78.1 %), oxígeno ( $O_2$ , 20.9 %) y argón (Ar, 0.93 %), los cuales tienen una interacción limitada con la radiación solar entrante y no interactúan con la radiación infrarroja emitida por la Tierra (IPCC, 2001). Sin embargo, hay una serie de gases traza como el dióxido de carbono ( $CO_2$ ), el metano ( $CH_4$ ), el óxido nitroso ( $N_2O$ ), el vapor de agua y el ozono ( $O_3$ ), que absorben y reemiten radiación infrarroja hacia todas direcciones, impidiendo su salida al espacio (Rodríguez-Becerra et al., 2015). De esta manera, los conocidos **gases de efecto invernadero (GEI)** resultan en una transferencia ascendente de radiación infrarroja desde niveles más cálidos en la superficie terrestre hacia niveles más fríos en altitudes más altas, ocasionando que la temperatura se eleve y alcance una media de 15 °C; si no se produjera este efecto, la temperatura sería de -18 °C, desfavorable para el desarrollo de la vida (Rodríguez-Becerra et al., 2015). Por lo tanto, es trascendental mantener un balance energético equilibrado que permita conservar la temperatura en un margen aceptable puesto que, toda alteración a este balance, ya sea por causas naturales o antropógenas, supone un cambio climático asociado.

Antes de la Revolución Industrial, la cantidad de GEI en la atmósfera permaneció relativamente constante. Sin embargo, a mediados del siglo XVIII, el impacto de las actividades humanas comenzó a extenderse, en particular aquellas relacionadas con la quema de combustibles fósiles para el uso industrial y doméstico, las prácticas forestales y agrícolas, y la urbanización. Desde entonces, la concentración de GEI ha aumentado. Como resultado, la radiación infrarroja que no escapa al espacio es mayor y vuelve a ser reflejada por los GEI a la superficie terrestre, aumentando la temperatura de ésta de manera gradual (Figura 1, derecha) (IPCC, 2001). Los GEI no condensables o “de larga duración” como el  $CO_2$ , el  $CH_4$ , el  $N_2O$  y otros gases industriales y sintéticos más potentes como el hexafluoruro de azufre ( $SF_6$ ), los clorofluorocarbonos (CFC), los hidrofluorocarbonos (HFC) y los perfluorocarbonos (PFC), son químicamente estables y persisten en la atmósfera largos periodos de tiempo, de modo que sus emisiones ejercen una notable influencia en el efecto invernadero a largo plazo (WMO, 2019). Este incremento



global de emisiones ha tenido un efecto en el cambio climático, derivando en uno de los mayores problemas actuales: el calentamiento global (IPCC, 2001).

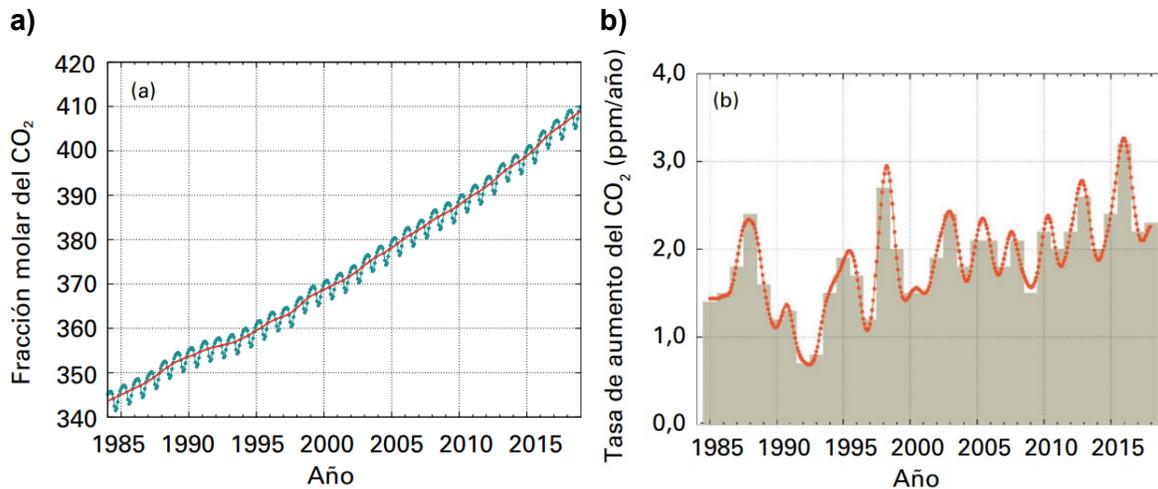
El impacto de los GEI en el sistema climático se expresa en términos de *forzamiento radiativo*, “la energía adicional disponible en la atmósfera” (IPCC, 2013). El índice anual de GEI de la Agencia Nacional del Océano y de la Atmósfera (NOAA, por sus siglas en inglés) reportó que el forzamiento radiativo por GEI de larga duración aumentó 43 % de 1990 a 2018, siendo el CO<sub>2</sub> el responsable del 66 % de dicho aumento (WMO, 2019). En el caso de México, según datos publicados por el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), las emisiones en 2017 correspondieron a CO<sub>2</sub> (73 %), seguido de CH<sub>4</sub> (20 %) y de N<sub>2</sub>O (6 %) (INECC, 2017). Si bien el CO<sub>2</sub> representa menos del 0.04 % de la composición del aire y tiene un potencial de calentamiento global relativamente pequeño en comparación a otros gases como el CH<sub>4</sub>, el N<sub>2</sub>O y el SF<sub>6</sub> (1, 21, 310 y 23900 en un periodo de 100 años, respectivamente) (INECC, 2017), el volumen emitido a la atmósfera como subproducto de la quema de combustibles fósiles y la deforestación, convierte al CO<sub>2</sub> en el GEI que más contribuye a las emisiones globales.

## **2.2 Situación actual del CO<sub>2</sub>**

Durante varios miles de años, la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera permaneció constante, oscilando alrededor de 280±10 ppm (IPCC, 2001); sin embargo, desde el año 1750, la concentración ha aumentado continuamente debido al creciente desarrollo agrícola e industrial. En 2018, la Organización Meteorológica Mundial (WMO, por sus siglas en inglés) reportó una concentración media de 407.8±0.1 ppm de CO<sub>2</sub> (Figura 2-a), equivalente a un aumento de 147 % respecto al nivel preindustrial (WMO, 2019). Análisis preliminares mostraron que la concentración media anual en el Observatorio de Mauna Loa, Hawái, fue de 411.4 ppm en 2019, con un incremento de 0.93 ppm de enero a diciembre (NOAA, 2020); mientras que los últimos datos reportan una concentración media de 414.4 ppm durante el periodo de enero a septiembre de 2020 (NOAA, 2020). A nivel mundial, este incremento de CO<sub>2</sub> se ha atribuido a la quema de combustibles fósiles (gas natural, petróleo y



carbón) por el sector energético y de transporte, la producción de cemento, la deforestación y los demás cambios de uso de suelo (WMO, 2019). En México, el sector energético contribuye con 36.4 % a las emisiones de CO<sub>2</sub> por la quema de combustibles fósiles para la generación de energía, seguido por el transporte (31 %) y la industria manufacturera y de la construcción (15.4 %) (INECC, 2017).

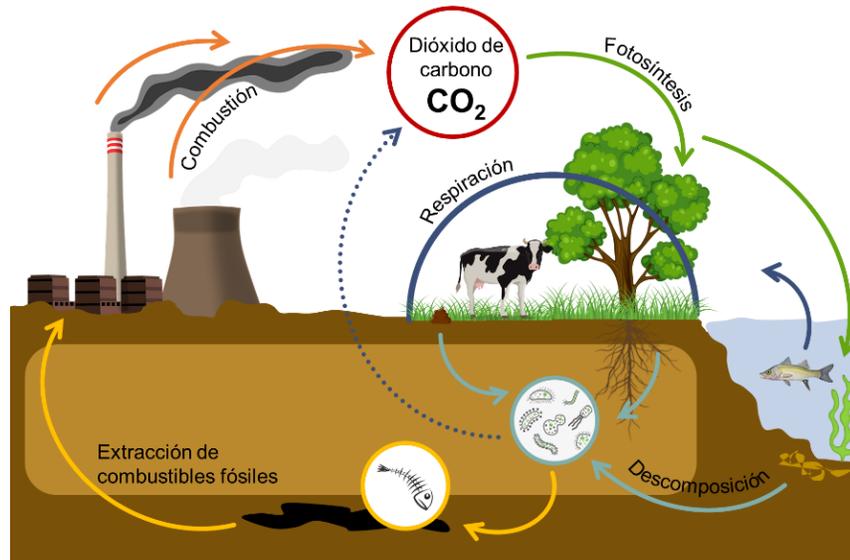


**Figura 2.** Promedio mundial de la fracción molar de CO<sub>2</sub> (a) y su tasa de aumento (b) de 1984 a 2018. La línea roja en (a) es la media mensual sin las variaciones estacionales por el ciclo de fotosíntesis y respiración; los puntos verdes muestran las medias mensuales (Tomado de WMO (2019)).

Durante el periodo de 2017 a 2018, la WMO reportó un incremento medio anual de 2.3 ppm de CO<sub>2</sub>, que es prácticamente igual a la tasa de aumento medio en la última década, correspondiente a 2.26 ppm por año (Figura 2-b) (WMO, 2019). De seguir esta tendencia, se pronostican concentraciones de 550 ppm de CO<sub>2</sub> para 2050, incluso si las emisiones se controlan durante las próximas cuatro décadas (Oh, 2010). Éste acelerado aumento estará asociado a un incremento de la temperatura media de 1.4 a 2.6 °C para el periodo de 2046-2065 y de 2.6 a 4.8 °C para 2081-2100, en relación a los registros de 1986 a 2005 (IPCC, 2014; Rodríguez-Becerra et al., 2015), ocasionando un aumento del nivel del mar, cambios en los regímenes de precipitación y frecuencia e intensidad de eventos climáticos extremos, fenómenos de desertificación e incluso, impactos sobre los ecosistemas, los recursos hídricos y la salud humana (Rodríguez-Becerra et al., 2015).



Aún con lo anterior, el  $\text{CO}_2$  no es solo un gas de efecto invernadero. El  $\text{CO}_2$  es la principal fuente de carbono para la vida en la Tierra (Figura 3). Mediante la fotosíntesis, las especies vegetales transforman el agua y el  $\text{CO}_2$  en compuestos orgánicos reducidos (glucosa y otros) y  $\text{O}_2$  (g), que pasa a los seres vivos a través de las cadenas alimentarias (Rodríguez-Becerra et al., 2015). El  $\text{CO}_2$  es devuelto a la atmósfera como producto de la respiración (autótrofa y heterótrofa) y de la combustión generada por los incendios forestales, la actividad volcánica y el uso de combustibles fósiles (Martín-Chivelet, 2010). La materia muerta se incorpora a los suelos o sedimentos, generando almacenes de carbono que regresan a la atmósfera en diferentes periodos de tiempo. Así se inicia un ciclo más.



**Figura 3.** Esquema general del ciclo del carbono (Adaptado de FAO (2015)).

Además de su importancia ambiental, el  $\text{CO}_2$  es ampliamente utilizado como insumo en aplicaciones industriales al ser una fuente abundante, no tóxica, económica y reciclable (Rodríguez-Mosqueda et al., 2018). Entre estas aplicaciones figuran su uso como refrigerante en sistemas de enfriamiento para conservar y transportar alimentos; aditivo para la carbonatación de bebidas gasificadas; disolvente supercrítico en el sector agroalimentario, farmacéutico y cosmético; agente extintor de incendios; reactivo químico para la producción de urea, y como fuente de carbono para la síntesis de hidrocarburos y gas en instalaciones de algas y sistemas de invernaderos para el sector hortícola (Sanz-Pérez et al., 2016; Song, 2006).





**Tabla 1.** Propiedades físicas y químicas del CO<sub>2</sub>

Propiedad	Valor y unidad	Propiedad	Valor y unidad
Masa molecular	44.01 g/mol	<i>Viscosidad:</i>	
Diámetro cinético	3.3 Å	0 °C y 1 bar	0.0137 cP
Punto de sublimación (1 bar)	-78.5 °C	25 °C y 1 bar	0.015 cP
Temperatura de punto triple	-56.5 °C	<i>Solubilidad en agua:</i>	
Presión de punto triple	5.185 bar	0 °C y 1 bar	1.713 ml/ml
Presión de vapor	57.3 bar	25 °C y 1 bar	0.759 ml/ml
Temperatura crítica	31.04 °C	Momento cuadrupolar	13.4×10 <sup>-40</sup> Cm <sup>2</sup>
Presión crítica	73.83 bar	Volumen de polarizabilidad	26.3×10 <sup>-25</sup> cm <sup>3</sup>

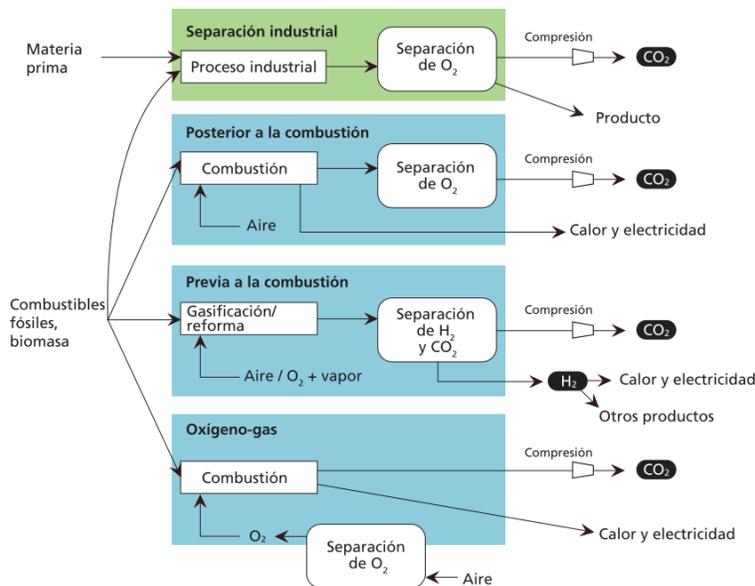
Fuente: Adaptado de Song (2006) y Taifan et al. (2016).

## 2.4 Sistemas y tecnologías de captura del CO<sub>2</sub>

Ante la preocupación mundial por el incremento de las emisiones de GEI y el cambio climático, en 1992 se crea la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático con el objetivo de “*prevenir una interferencia antropógena peligrosa en el sistema climático*” (IPCC, 2001). A partir de esto, la atención de gobiernos e industrias de países desarrollados y en desarrollo se ha centrado en la búsqueda e implementación de programas y estrategias para reducir las concentraciones globales de GEI y de CO<sub>2</sub>. Los sistemas de captura, reutilización y almacenamiento de CO<sub>2</sub> surgen como una estrategia central para la reducción de las emisiones en los sectores eléctrico e industrial a corto y mediano plazo (IPCC, 2005). Estos sistemas incorporan tecnologías para la captura de CO<sub>2</sub> desde una fuente puntual de emisión para su posterior concentración, transporte y almacenamiento en formaciones geológicas, en el fondo oceánico o ser reutilizado directamente en sistemas productivos (IPCC, 2005; Rodríguez-Mosqueda et al., 2018). Se asegura que su implementación en centrales eléctricas podría reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> en un 80-90 % (IPCC, 2005).

### 2.4.1 Sistemas de captura de CO<sub>2</sub>

Dependiendo del proceso o la aplicación, hay tres sistemas principales para la captura de CO<sub>2</sub> generado por la quema de un combustible fósil primario, por biomasa o por una mezcla de estos: captura post-combustión, pre-combustión y oxi-combustión (Figura 4).



**Figura 4.** Esquema general de los sistemas de captura de CO<sub>2</sub> (Tomado de IPCC, (2005)).

La captura post-combustión es la más utilizada en centrales eléctricas convencionales (Ramdin et al., 2012; Sanz-Pérez et al., 2016) y se basa en la separación de CO<sub>2</sub> de una corriente de gas de combustión de alto volumen que contiene otros gases, principalmente N<sub>2</sub> (70-75 %), vapor de agua (5-7 %), O<sub>2</sub> (3-4 %) y otros gases traza (CO, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>) (D'Alessandro et al., 2010). Sus principales inconvenientes son el bajo contenido de CO<sub>2</sub> (entre 3 y 15 %), la baja presión del gas ( $\approx$ 1 bar) y las altas temperaturas del efluente que oscilan entre 40 y 75 °C (Sanz-Pérez et al., 2016). En los sistemas de captura previa a la combustión, el combustible primario reacciona con vapor de agua y aire u oxígeno para formar un gas de síntesis (*syngas*) que contiene CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. En una segunda etapa, el CO reacciona con vapor de agua y genera CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> adicional, que son separados antes de la combustión. Las altas concentraciones de CO<sub>2</sub> generadas (de 15 a 60 %) y las altas presiones (hasta 30 bar) hacen más favorable la captura del gas (Ramdin et al., 2012). Mientras que, el sistema de oxi-combustión utiliza oxígeno para la quema del combustible primario. El producto de la combustión es una corriente de vapor de agua y CO<sub>2</sub> que, al eliminar el agua por condensación, resulta en una corriente concentrada de CO<sub>2</sub> (de 80 a 98 %) (Lee & Park, 2015). Adicional a los sistemas convencionales, la captura de CO<sub>2</sub> directamente del aire surge como una



estrategia complementaria para reducir las altas concentraciones del gas, particularmente desde fuentes de emisión pequeñas y móviles (Jones, 2011; Sanz-Pérez et al., 2016). No obstante, la baja concentración de CO<sub>2</sub> en el aire ( $\approx 0.04\%$ ) representa una de las mayores limitaciones, así como el gasto de procesar grandes volúmenes de este (D'Alessandro et al., 2010; Sanz-Pérez et al., 2016).

Como resultado, todos los sistemas de captura requieren una fase de separación del CO<sub>2</sub> de un flujo de gases, ya sea del gas de combustión (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), del gas de síntesis (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) o directamente del aire. Esta fase de separación ha sido el principal objeto de estudio en los últimos años, planteándose diferentes tecnologías para la captura de CO<sub>2</sub> desde fuentes estacionarias o del aire.

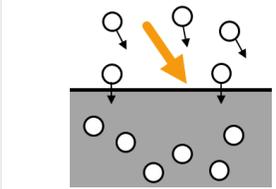
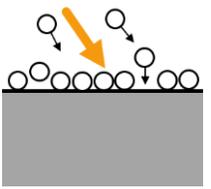
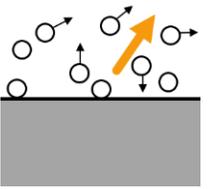
#### **2.4.2 Tecnologías actuales para la captura de CO<sub>2</sub>**

Se han estudiado diferentes tecnologías de captura de CO<sub>2</sub>, destacando el uso de absorbentes líquidos (físicos y químicos), adsorción en materiales sólidos, separación por membranas y destilación criogénica (D'Alessandro et al., 2010; IPCC, 2005; Lu et al., 2018). Las tecnologías actuales y comercialmente disponibles se centran en el uso de soluciones acuosas de aminas primarias, secundarias y terciarias o de sales alcalinas para la absorción química de CO<sub>2</sub> (D'Alessandro et al., 2010; Hospital-Benito et al., 2020; Yu et al., 2012). La **absorción** implica fenómenos de difusión de masa en donde el CO<sub>2</sub> se disuelve en un líquido (Tabla 2). Típicamente, el gas de combustión ingresa a una torre de absorción y entra en contacto con una solución acuosa de monoetanolamina (MEA), de 20-30 % en peso, para la formación de *carbamatos*, una reacción que ha sido ampliamente estudiada (D'Alessandro et al., 2010). Debido a su alta capacidad a bajas presiones (0.5-1 mol CO<sub>2</sub>/mol amina) y baja viscosidad ( $\approx 18.98$  cP), estos sistemas son muy utilizados en la captura de CO<sub>2</sub> post-combustión y en la purificación de biogás (D'Alessandro et al., 2010; Hospital-Benito et al., 2020; Ruckart et al., 2015; Yu et al., 2012). No obstante, los sistemas presentan limitaciones asociadas a las altas pérdidas del solvente, la baja área de contacto entre el gas y el líquido, el alto consumo energético para la desorción y regeneración del absorbente (de 100-140 °C), la



degradación oxidativa del absorbente y los problemas de corrosión (Chinn, Vu, Driver, & Boudreaun, 2005; D'Alessandro et al., 2010; Yu et al., 2012).

**Tabla 2.** Diferencias entre los fenómenos de absorción, adsorción y desorción

	<b>Absorción</b>	<b>Adsorción</b>	<b>Desorción</b>
<b>Esquema</b>			
<b>Definición</b>	Fenómeno de transferencia de masa en el que uno o más componentes se disuelven en un líquido	Fenómeno en el que uno o más componentes son retenidos en una superficie	Fenómeno inverso a la sorción, en donde el soluto es liberado del sorbente
<b>Fenómeno Sorbente</b>	Masa y volumen	Superficial	Desprendimiento
<b>Soluto</b>	Líquido	Líquido, sólido	-
<b>Condiciones favorecen al fenómeno</b>	Gas, líquido	Gas, líquido, sólido	-
<b>Condiciones favorecen al fenómeno</b>	Baja temperatura	Alta presión y baja temperatura	Baja presión y/o alta temperatura

Fuente: D'Alessandro et al. (2010) y Dutta (2007).

Los procesos de adsorción sobre materiales sólidos han surgido como una posible alternativa al uso de soluciones de aminas y como una prometedora tecnología para la captura de CO<sub>2</sub>. La **adsorción** es un fenómeno de transferencia de CO<sub>2</sub> desde el efluente de combustión hacia la superficie de un material sólido y poroso (Tabla 2), donde se adhiere mediante procesos de fisisorción (fuerzas de Van Der Waals) o quimisorción (formación de un enlace químico) (D'Alessandro et al., 2010). Se han estudiado una amplia variedad de adsorbentes sólidos como óxidos metálicos (Garcés-Polo et al., 2018; Ghosh et al., 2019), carburos metálicos de transición (MXenes) (Wang et al., 2018) y materiales microporosos y mesoporosos como materiales a base de carbono, zeolitas, estructuras metálicas orgánicas (MOF), sílice, alúmina y materiales poliméricos (Aghaie et al., 2018; Lu et al., 2018; Silvestre-Albero & Rodríguez-Reinoso, 2012; Wang et al., 2011; Yu et al., 2012). A pesar de que las propiedades superficiales y texturales pueden variar considerablemente entre materiales, su uso ha sido motivado por su amplia disponibilidad y facilidad de regeneración mediante la desorción por variación de temperatura y/o presión (Khraisheh et al., 2020; Yu et al., 2012). Entre los distintos



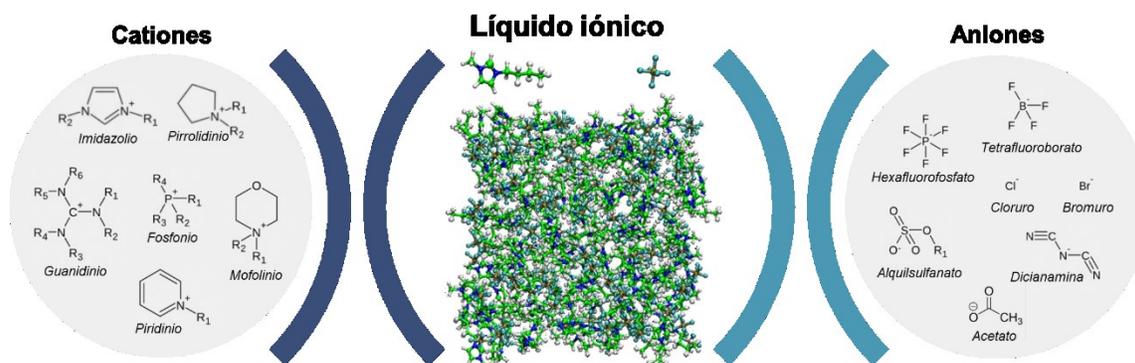
adsorbentes, los materiales a base de carbono figuran como una opción viable para la captura de CO<sub>2</sub> debido a su facilidad de síntesis y bajo costo; sin embargo, la capacidad de sorción ha reportado ser baja a bajas presiones, debido a que exhiben una selectividad hacia el CO<sub>2</sub> relativamente baja (Keller et al., 2019; Yu et al., 2012). De esta manera, se han investigado nuevos materiales que, además de presentar altas capacidades y cinéticas rápidas, muestren una alta selectividad, bajo costo y estabilidad térmica, química y mecánica para su uso en ciclos continuos de sorción y desorción (Ben-Mansour et al., 2016).

## **2.5 Captura de CO<sub>2</sub> con líquidos iónicos**

Los **líquidos iónicos** (LIs) constituyen una clase de absorbentes alternativos a los solventes convencionales como medio para la captura de CO<sub>2</sub> (D'Alessandro et al., 2010; Haider et al., 2020; Ramdin et al., 2012; Zhang et al., 2012). Generalmente se definen como “sales formadas exclusivamente de iones, con un punto de fusión inferior a 100 °C” (Freemantle, 1998); sin embargo, al estar compuestos por aniones orgánicos o inorgánicos y cationes orgánicos relativamente grandes, al ser muy asimétricos y voluminosos, las fuerzas atractivas catión-anión son débiles y no forman fácilmente un cristal ordenado (Figura 5), como ocurre con las sales convencionales (Castillo Borja, 2015); por lo tanto, permanecen en estado líquido a temperatura ambiente o cercana a ella (D'Alessandro et al., 2010; Huang et al., 2017). La combinación de un gran número de cationes y aniones (Figura 5) resulta en diferentes LIs con notables propiedades asociadas a una alta estabilidad térmica, baja presión de vapor, alta polaridad y elevada solubilidad de CO<sub>2</sub> y de otros gases (Aki et al., 2004; Farahipour & Karunanithi, 2014). No obstante, a pesar de ser considerados como “solventes verdes”, los estudios sobre toxicidad y biodegradabilidad son escasos. Aun así, la mayoría de los LIs han mostrado un bajo poder de corrosión, bajas pérdidas de solvente y facilidad de regeneración, capaz de reducir los requerimientos de energía en un 16 % en comparación con los sistemas de MEA (D'Alessandro et al., 2010; Shiflett et al., 2010; Yu et al., 2012). Su aplicación a gran escala para la captura de CO<sub>2</sub> se ha visto impedida por su elevado costo (US \$200/5 g LI respecto a US \$370/1 L MEA) y por su alta



viscosidad, con valores de 10 a 500 cP (respecto a 0.89 cP del agua a 25 °C), que retarda la transferencia de masa, condicionando la cinética y la capacidad de sorción del gas (Arellano et al., 2015; Gimeno et al., 2013).



**Figura 5.** Cationes y aniones comunes en la estructura de un líquido iónico (Adaptado de Ramdin et al. (2012)).

El mecanismo de la captura de CO<sub>2</sub> en LIs se basa en interacciones débiles entre el líquido iónico (LI) y el CO<sub>2</sub> (Cadena et al., 2004; Farahipour & Karunanithi, 2014); sin embargo, algunos pueden reaccionar mediante mecanismos de quimisorción (D'Alessandro et al., 2010). Se ha sugerido que la interacción es del tipo ácido-base de Lewis, donde el anión sirve como base de Lewis (capaz de donar un par de e<sup>-</sup>) y el CO<sub>2</sub> actúa como ácido (que acepta un par de e<sup>-</sup>), como sucede en los LIs formados por hexafluorofosfato ([PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>), tetrafluoroborato ([BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) y otros (Aghaie et al., 2018; Ramdin et al., 2012). Por ello, se cree que el anión desempeña un papel clave en la sorción; mientras que el catión un papel secundario (Ramdin et al., 2012; Shiflett et al., 2008). Para aclarar lo anterior, se ha evaluado el efecto de la selección catión-anión sobre las propiedades fisicoquímicas de los LIs, generalizando que la longitud de la cadena de alquilo y/o la forma o simetría del catión influye en la densidad, la viscosidad y la tensión superficial (Almeida et al., 2012; Ramdin et al., 2012); en cambio, el tamaño y/o la naturaleza del anión interviene en la estabilidad térmica, la solubilidad y en la naturaleza higroscópica (Castillo Borja, 2015).

La mayoría de los cationes tiene naturaleza aromática con átomos de N en el anillo o heterociclos nitrogenados; mientras que los aniones suelen constituirse por



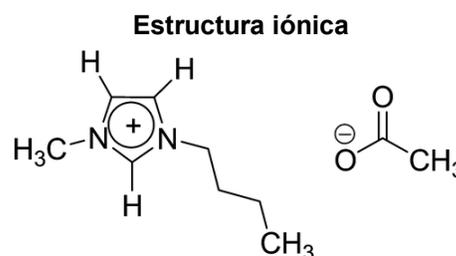
diferentes elementos químicos (Figura 5) (Bogolitsyn et al., 2009; Chinn et al., 2005). Entre los cationes más estudiados para la captura de CO<sub>2</sub> figuran aquellos basados en imidazolio, habitualmente en la forma de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim]<sup>+</sup>), en los cuales el CO<sub>2</sub> ha mostrado una notable solubilidad atribuida a la basicidad otorgada por los grupos nitrogenados del anillo y a la presencia de sitios “ácidos” con cargas positivas relativamente grandes (Cadena et al., 2004; Castillo Borja, 2015; Ramdin et al., 2012). Adicionalmente, se ha estudiado la combinación del catión [Bmim]<sup>+</sup> con otros aniones resultando que, en aquellos que contienen grupos flúor-alquilo como el [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, el CO<sub>2</sub> presenta una solubilidad más alta (≈0.555 mol CO<sub>2</sub>/mol LI) (Aghaie et al., 2018; Almeida et al., 2012; Carvalho et al., 2009). No obstante, se ha reportado que ciertos LIs basados en aniones funcionalizados con carboxilato, como el acetato (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, [Ac]<sup>-</sup>), muestran una capacidad mejorada para la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones atmosféricas (Gimeno et al., 2013).

### 2.5.1 Acetato de 1-butil-3-metilimidazolio

Entre la vasta variedad de LIs diseñados para la captura de CO<sub>2</sub>, el sistema de **acetato de 1-butil-3-metilimidazolio** ([Bmim][Ac]) ha mostrado un alto potencial para la sorción a presión atmosférica y temperatura ambiente. La estructura iónica y algunas propiedades fisicoquímicas del [Bmim][Ac] se presentan en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Propiedades fisicoquímicas del acetato de 1-butil-3-metilimidazolio

Propiedad	Valor y unidad
Formula química	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Masa molecular	198.26 g/mol
<i>Densidad:</i>	
25 °C y 1 bar	1.055 g/cm <sup>3</sup>
<i>Viscosidad:</i>	
25 °C y 1 bar	393.3 cP
80 °C y 1 bar	20.8 cP
LogKow	-2.77±0.11
Contenido de agua	0.085 %

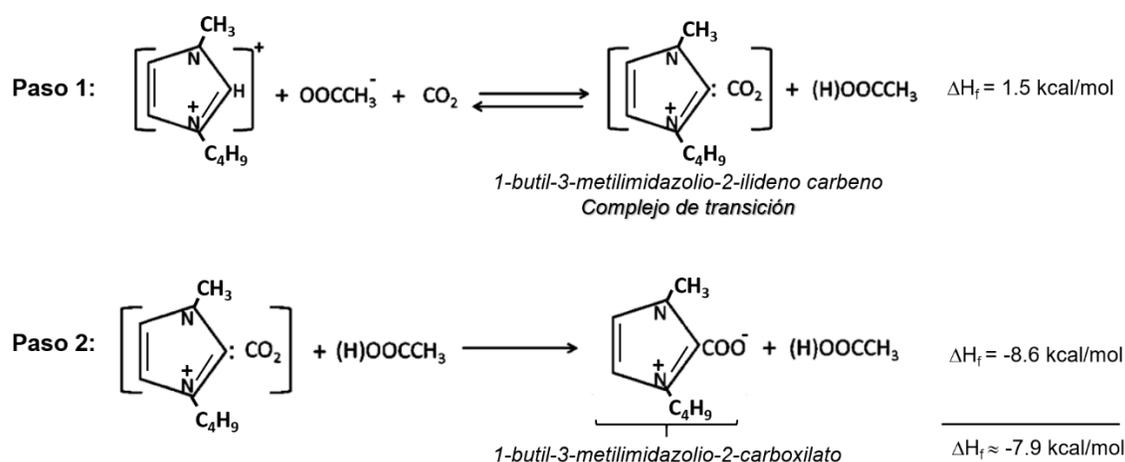


*Fuente:* Adaptado de Almeida et al. (2012), Besnard et al. (2012), Bogolitsyn et al. (2009) y Kaar et al. (2003).

Se ha reportado que los LIs formados por el anión [Ac]<sup>-</sup> muestran una alta capacidad de captura de CO<sub>2</sub> debido a su notable basicidad y una solubilidad inusualmente

alta, además de que pueden coordinarse fuertemente con grupos donantes de H<sup>+</sup> (Almeida et al., 2012; Haider et al., 2020). El [Bmim][Ac] se ha descrito como un LI de carácter básico y con alta afinidad por el CO<sub>2</sub> (Haider et al., 2020; Mohamedali et al., 2020); autores lo consideran un LI hidrofóbico (Bogolitsyn et al., 2009); sin embargo, algunos otros han descrito su naturaleza hidrofílica, aprótica y miscibilidad en agua (Almeida et al., 2012; Bogolitsyn et al., 2009; Haider et al., 2020).

El mecanismo de sorción propuesto por varias técnicas experimentales y modelos computacionales sugiere una absorción química y la reacción espontánea, selectiva y reversible del CO<sub>2</sub> con el [Bmim][Ac] que conduce a la formación del complejo [Bmim]-2-carboxilato (Figura 6) (Besnard et al., 2012; Cabaço et al., 2012; Moya et al., 2016; Shiflett et al., 2010).



**Figura 6.** Mecanismo propuesto de la interacción entre CO<sub>2</sub> y [Bmim][Ac] a 25 °C y 1 bar (Adaptado de Cabaço et al. (2012) y Moya et al. (2016)).

La capacidad del [Bmim]<sup>+</sup> de donar un H<sup>+</sup> permite la desprotonación del átomo de carbono 2 (catalogado como un sitio ácido) para su interacción con el CO<sub>2</sub> (Cadena et al., 2004; Muldoon et al., 2007). Se ha reportado que la reacción involucra la formación de especies transitorias de [Bmim]-2-ilidenocarbene que interactúan con el CO<sub>2</sub> más cercano (Paso 1 de la Figura 6), considerándose un paso intermedio hacia la formación de [Bmim]-2-carboxilato (Paso 2 de la Figura 6) (Cabaço et al., 2012). El anión [Ac]<sup>-</sup>, debido a su naturaleza aprótica, tiene la capacidad de aceptar H<sup>+</sup>, dando lugar a la formación adicional de ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) (Almeida et



al., 2012). En este sentido, el CO<sub>2</sub> desencadena la reacción de carboxilación mediante los mecanismos de isomerización y formación del CO<sub>2</sub>-carbeno transitorio (Cabaço et al., 2012); sin embargo, se ha propuesto que esta asociación es menos probable que la formación del complejo carboxilato, estimándose un valor de entalpía de formación,  $\Delta H_f \approx -7.9$  kcal/mol a 25 °C (Cabaço et al., 2012). Al estudiar el sistema de [Bmim][Ac] y CO<sub>2</sub>, Carvalho et al. (2009) reportaron que a bajas presiones ( $\approx 1$  bar), el CO<sub>2</sub> presenta una solubilidad alta en el LI, pero a medida que la fracción molar del CO<sub>2</sub> aumenta, la solubilidad disminuye exponencialmente. No obstante, a pesar de su notable afinidad por el CO<sub>2</sub>, un estudio de cinco LIs formados por el anión [Ac]<sup>-</sup> combinado con cationes diferentes reveló que el sistema [Bmim][Ac] muestra valores de densidad y de viscosidad elevados (1052.3 kg/m<sup>3</sup> y 297 cP a 25 °C) (Almeida et al., 2012), condicionando la cinética y la capacidad de captura del gas.

Recientemente se ha estudiado que la difusión del CO<sub>2</sub> y el rendimiento de captura del gas en estos sistemas se puede mejorar mediante la inmovilización, impregnación o encapsulamiento del LI en soportes sólidos porosos, como los materiales de carbono, para resolver sus limitaciones de captura (Hospital-Benito et al., 2020; Moya et al., 2016; Ravikovitch et al., 2000; Rufete et al., 2014).

## **2.6 Materiales de carbono como adsorbentes de CO<sub>2</sub>**

En los últimos años, los **materiales de carbono** se han catalogado como adsorbentes prometedores para la captura de CO<sub>2</sub>. Estos materiales están compuestos predominantemente por átomos de carbono y presentan estructuras de poros complejas y propiedades de superficie muy diversas (Inagaki, 2013; Liu & Wilcox, 2012; Sircar et al., 1996). Se han estudiado diferentes materiales a base de carbono para la captura de CO<sub>2</sub> como el carbón activado, las fibras de carbono sólidas y huecas, los nanotubos de carbono de pared simple y múltiple, el óxido de grafeno, los materiales de carbono jerárquico y diferentes materiales híbridos (D'Alessandro et al., 2010; del Castillo et al., 2018; Keller et al., 2019; Montiel-Centeno et al., 2019; Sircar et al., 1996; Yu et al., 2012). Su interés para la captura de CO<sub>2</sub> se relaciona con el amplio conjunto de materiales con estructuras porosas



y áreas específicas diferentes, así como la capacidad de funcionalización superficial (Aghaie et al., 2018; Ruckart et al., 2015). Además, presentan bajos requisitos energéticos para la regeneración, naturaleza hidrofóbica, amplia disponibilidad comercial y bajos costos debido a los procesos de síntesis relativamente sencillos y la posibilidad de obtención a partir de precursores con alto contenido de carbono (Sircar et al., 1996; Yu et al., 2012).

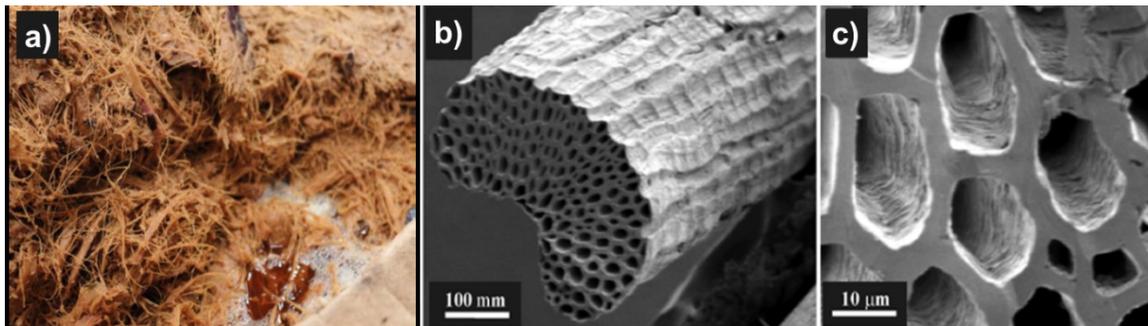
Se ha sugerido que la captura de CO<sub>2</sub> desde efluentes de combustión sobre materiales de carbono se fundamenta en *i)* el efecto de tamiz molecular basado en la exclusión de tamaños; *ii)* el efecto cinético asociado a la difusión a través de la estructura porosa, y *iii)* las interacciones entre la superficie del material y el CO<sub>2</sub> (Ben-Mansour et al., 2016). En sistemas post-combustión, además de CO<sub>2</sub>, el efluente de combustión contiene otros gases; por lo tanto, la sorción está influenciada por las diferencias entre diámetros cinéticos (3.64, 3.45, 2.65 y 3.75 Å para N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y CO) respecto al CO<sub>2</sub>, así como de sus propiedades electrónicas (momento cuadrupolar y polarizabilidad) (D'Alessandro et al., 2010). De esta manera, se ha sugerido que la adsorción está relacionada con sus propiedades texturales como el área específica, el volumen de poros y la distribución del tamaño de poros (Ben-Mansour et al., 2016; Montiel-Centeno et al., 2019). A pesar de que el paso limitante de la captura de CO<sub>2</sub> apunta hacia la difusión del gas al poro interno del material de carbono, la cinética de captura de CO<sub>2</sub> se ha reportado que puede ser hasta tres órdenes de magnitud mayor que en la absorción de CO<sub>2</sub> con soluciones acuosas de aminas (Yu et al., 2012). No obstante, algunos de estos materiales han reportado una baja capacidad de captura a bajas presiones parciales de CO<sub>2</sub> debido a que exhiben una selectividad relativamente baja hacia el gas en sistemas post-combustión (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), resultando en capacidades significativamente menores (Ben-Mansour et al., 2016).

### **2.6.1 Bagazo de agave como precursor de fibras de carbono**

El carbón activado representa uno de los materiales de carbono más ampliamente utilizados a escala comercial e industrial para diversos usos y aplicaciones debido a su versatilidad, bajo costo, y disponibilidad y abundancia de precursores para su



obtención (Liu et al., 2019). Así, un material de carbono poroso, sometido o no a un proceso de activación, puede obtenerse a partir de una variedad de materiales precursores de origen mineral, animal o vegetal que tengan un alto contenido de carbono (60-80 %) y un bajo contenido inorgánico (<10 %) (Yahya et al., 2015). En los últimos años, las investigaciones se han centrado en la preparación de materiales de carbono a base de residuos agrícolas y/o biomasa lignocelulósica debido a su disponibilidad en alto tonelaje y costo relativamente bajo.



**Figura 7.** Fibras de bagazo de agave naturales (a) e imágenes SEM de las fibras de carbono después de la carbonización (b y c) (Tomado de Nieto-Delgado (2010)).

El **bagazo de agave** es una fibra lignocelulósica y residual proveniente del proceso de jimado de las plantas de agave, para su posterior cocción y extracción de azúcares y jugos fermentables para la producción del mezcal y del tequila (Figura 7-a) (AGARED & CIATEJ, 2017). En 2019, la producción de mezcal y de tequila en México fue de 7.4 y 351.7 millones de litros, respectivamente (CRT, 2020; CRM, 2020). Considerando que por cada litro de tequila producido se generan de 15 a 20 kg de bagazo de agave en base húmeda (Baena-González, 2005), se estima que en 2019 se generaron más de 6154 millones de toneladas de residuos sin un destino final. Los grandes volúmenes anuales se han convertido en un problema ambiental y económico y, al mismo tiempo, en una oportunidad de aprovechamiento de una materia prima disponible y a bajo costo.

Nieto-Delgado (2010) estudió el potencial del bagazo de agave como precursor de un carbón activado por su alto contenido de carbono ( $\approx 45$  %), obteniendo un material altamente microporoso (con volúmenes de microporos entre 0.24 y 1.20



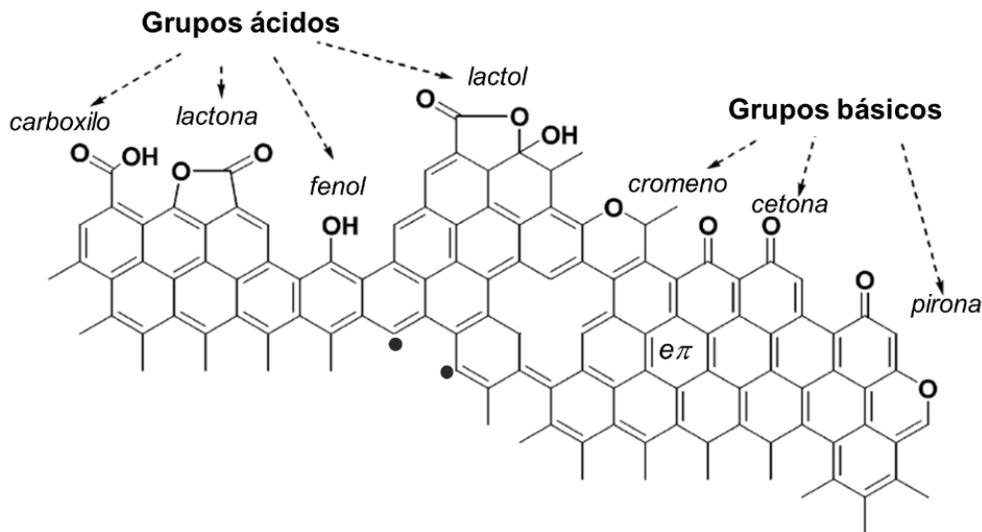
cm<sup>3</sup>/g) y con una alta área superficial (2139 m<sup>2</sup>/g) (Nieto-Delgado, Terrones & Rangel-Méndez, 2011); sin embargo, la carbonización controlada de las fibras de bagazo de agave a 240-350 °C generó una estructura macroporosa en forma de canales paralelos de punta a punta de la fibra, con diámetros entre 10 y 20 μm y espesor de paredes de 3 a 5 μm (Figura 7-b y c), así como una baja área específica (Nieto-Delgado, 2010; Nieto-Delgado et al., 2011). Esta estructura en forma de canales es resultado de la fisiología natural del bagazo de agave, constituidas por células alargadas de lignina, celulosa y hemicelulosa (Nieto-Delgado, 2010), y que podría facilitar la difusión del adsorbato en procesos de adsorción.

### **2.6.2 Química superficial de los materiales de carbono**

A pesar de que la adsorción de CO<sub>2</sub> en materiales a base de carbono se asocia principalmente a la estructura porosa, la química superficial juega un papel relevante en la capacidad de captura del gas (Liu & Wilcox, 2012). Las propiedades superficiales de los materiales de carbono están determinadas por cierto grado de heterogeneidad relacionada con la presencia de heteroátomos distintos del carbono (como O, N, S, H y otros elementos) que se encuentran en forma de grupos funcionales superficiales y/o átomos unidos químicamente a la estructura de carbono y que determinan el carácter ácido o básico de la superficie (Montes-Morán et al., 2004; Shafeeyan et al., 2010). El tipo y la cantidad de estos heteroátomos resulta de la naturaleza del precursor o de su introducción durante la preparación o tratamientos posteriores. El O es el heteroátomo más abundante en la estructura de carbono, por lo que los grupos oxigenados se encuentran distribuidos en la periferia del plano basal o en los sitios de defecto como vacancias, y se clasifican dependiendo de su naturaleza ácida o ligeramente básica (Figura 8) (Bandosz & Ania, 2006; Boehm, 1994; Figueiredo et al., 1999; Montes-Morán et al., 2004). Es sabido que el carácter ácido depende de grupos funcionales como carboxilo, lactona, fenólico y lactol; sin embargo, debido a la naturaleza ligeramente ácida del CO<sub>2</sub>, se ha propuesto su interacción con superficies básicas mediante fuerzas de Van der Waals y fuerzas electrostáticas originadas por la carga de los grupos funcionales superficiales o defectos superficiales (Liu & Wilcox, 2012; Shafeeyan et



al., 2010). La basicidad de los materiales de carbono se ha asociado con la introducción de funcionalidades básicas como grupos nitrogenados y oxigenados del tipo cromeno, quinona, cetona y pirona (Montes-Morán et al., 2004). Además, se ha propuesto la interacción del CO<sub>2</sub> con sitios de borde reactivos y electrones  $\pi$  deslocalizados en el plano basal (Figura 8), que han mostrado ser suficientemente abundantes para representar un porcentaje significativo de la basicidad en los materiales carbonosos (León y León et al., 1992; Shafeeyan et al., 2010).



**Figura 8.** Grupos funcionales superficiales de naturaleza ácida y básica de los materiales de carbono ( $e\pi$  – electrones deslocalizados, – • electrones desapareados en el borde) (Adaptado de Menéndez et al. (1996)).

Incluso algunos otros estudios han sugerido que el dopado con átomos de boro (B) o azufre (S) pueden mejorar la polarización de la lámina grafitica, proporcionando sitios activos adicionales para la adsorción de CO<sub>2</sub> (Hasani et al., 2020; Shi et al., 2017). Asimismo, se ha reportado que algunos grupos funcionales ácidos, como grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo, pueden mejorar la adsorción de CO<sub>2</sub> (Lee et al., 2017). Liu & Wilcox (2012) concluyen que una superficie de grafeno funcionalizada con O interacciona más fuertemente con el CO<sub>2</sub> que una superficie prístina, atribuido a la electronegatividad más alta del átomo de O sobre el átomo de C del CO<sub>2</sub> que resulta en la atracción por medio de un dipolo inducido, debido a su momento cuadrupolar.



## 2.7 Materiales de carbono como soporte de líquidos iónicos

Los materiales sólidos y porosos como soporte de LIs se han explorado con el objetivo de mejorar la difusión del gas y promover sinérgicamente la cinética y la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> al exponer sitios de interacción más accesibles y facilitar la difusión a través de la red de poros (Arellano et al., 2015; Huang et al., 2017; Yu et al., 2012). El concepto es conocido comúnmente como “líquidos iónicos soportados” (SILP, por sus siglas en inglés) y consiste en la inmovilización de un LI mediante la formación de una capa delgada sobre la superficie interna de la estructura porosa (Lemus et al., 2011), generalmente sobre materiales con alta área específica y gran tamaño y volumen de poros como sílice, materiales poliméricos, óxidos metálicos y materiales de carbono (Ramdin et al., 2012; Selvam et al., 2012). Se ha demostrado que la incorporación de un LI en un soporte poroso aumenta drásticamente el área de contacto entre el gas y el líquido, lo que resulta en cinéticas más rápidas que usando el LI puro (Arellano & Pendleton, 2016); sin embargo, la capacidad de captura está limitada por la cantidad de LI en el soporte, generalmente menor con respecto al LI puro (Santiago et al., 2018; Wang et al., 2011).

La mayoría de los estudios relacionados caracterizan este arreglo como una “superficie recubierta”; sin embargo, particularmente en soportes de carbono poroso, la introducción de aditivos puede bloquear la estructura, ocasionando el llenado de poros (Arellano et al., 2015; Keller et al., 2019; Ruckart et al., 2015; Yu et al., 2012); por lo que, los materiales microporosos son rara vez utilizados como soporte. De esta manera, se han estudiado diferentes materiales de carbono como soporte de LIs con una estructura mayormente mesoporosa, tales como telas de carbono, fibras de carbono, nanotubos de carbono y algunos carbones activados comerciales (Keller et al., 2019; Rufete et al., 2014; Selvam et al., 2012), con el objetivo de mejorar sus propiedades de sorción de CO<sub>2</sub> a baja presión. Recientemente, García-Pérez (2019) estudió el potencial de las fibras de bagazo de agave carbonizadas como soporte del LI comercial [Bmim][Ac] con diferentes grados de impregnación. En general, los soportes mostraron una alta afinidad por el LI, obteniendo una capacidad máxima de captura de CO<sub>2</sub> de 1.38 mmol/g a 25 °C



y 1 bar sobre las fibras de carbono impregnadas con una relación másica  $1:1 \times 10^{-3}$  de LI, así como cinéticas rápidas (en 50 min) en comparación con el LI puro (García-Pérez, 2019). El sistema mostró una reversibilidad de 90.95 % al someterse a ciclos continuos de sorción-desorción mediante el aumento de la temperatura (de 25 a 80 °C) en un analizador termogravimétrico; no obstante, se ha determinado que la capacidad de captura es directamente proporcional a la presión de CO<sub>2</sub> y puede mejorar a presiones superiores a 1-2 bar (D'Alessandro et al., 2010).

## **2.8 Captura de CO<sub>2</sub> a alta presión**

Numerosos estudios han reportado que la presión es un parámetro muy importante en la captura de CO<sub>2</sub>, puesto que el rendimiento de sorción puede verse mejorado notablemente al aumentar la presión parcial del gas de 2 a 20 bar, promoviendo la cinética y la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en tiempos más cortos (Bai et al., 2017; Ramdin et al., 2012; Sarker et al., 2017; Song, 2006).

Se ha reportado que la estructura porosa es un factor determinante para la captura de CO<sub>2</sub> a alta presión, por lo que se han estudiado diversos materiales sólidos y porosos tales como zeolitas, MOF, óxidos metálicos, compuestos de halloysita e hidrotalcita y materiales de carbono microporosos y mesoporosos destinados para este tipo de aplicaciones (Armenta et al., 2002; Casco et al., 2014; Garcés-Polo et al., 2018; Ramadass et al., 2019; Santos et al., 2019; Singh et al., 2017). Se ha observado una tendencia clara de que los materiales con alta área específica presentan altas capacidades de captura a presiones mayores a 20 bar, pero muestran capacidades menores a baja presión (Liu et al., 2019; Montiel-Centeno et al., 2019). Sin embargo, a través de una simulación computacional, Liu & Wilcox (2012) reportaron que los materiales con alta microporosidad muestran altas capacidades de sorción de CO<sub>2</sub> a 1 bar; mientras que, a medida que la presión del gas aumenta, los materiales microporosos y mesoporosos favorecen la capacidad de captura (Liu & Wilcox, 2012; Montiel-Centeno et al., 2019). Este efecto se ha atribuido a que, a baja presión, el tamaño de poros rige la captura de CO<sub>2</sub>, favoreciendo la interacción entre las moléculas del gas con las paredes de los poros



(Vorokhta et al., 2019). Por el contrario, cuando la presión del gas aumenta, la región de adsorción cerca de las paredes de los poros se satura y las moléculas “se comprimen” dentro de la estructura porosa, por lo que el mecanismo de captura depende más “del espacio” (Liu & Wilcox, 2012). Incluso se ha reportado que la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a alta presión puede asociarse a fenómenos de fisisorción en multicapa (Ghosh et al., 2019).

Por otro lado, la ley de Henry establece que *“a una temperatura constante, la solubilidad de un gas en un líquido es proporcional a la presión del gas sobre la solución”* (Chang, 2002), por lo que la cantidad de gas que puede disolverse dependerá de la frecuencia de colisión de las moléculas con el líquido y cuántas de ellas sean capturadas. Shiflett et al. (2010) reportaron que la solubilidad del CO<sub>2</sub> en [Bmim][Ac] es muy alta a baja presión; sin embargo, a medida que la presión aumenta ( $\geq 20$  bar), la solubilidad disminuye exponencialmente. Con base en lo anterior, Mohamedali et al. (2020) y Moya et al. (2016) describieron que cuando el [Bmim][Ac] se soporta en una estructura porosa, la captura de CO<sub>2</sub> se rige por quimisorción a presiones menores a 1 bar; mientras que, a presiones mayores a 15 bar, a contribución por fisisorción se vuelve más relevante.

Generalmente los procesos de captura de CO<sub>2</sub> a alta presión se basan en unidades de adsorción por oscilación de presión (PSA, por sus siglas en inglés) en donde la adsorción y la desorción tienen lugar mediante cambios de presión en columnas en paralelo (Sarker et al., 2017). Estos sistemas han surgido como tecnologías competitivas para la captura de CO<sub>2</sub> a alta presión, y posterior desorción del gas cuando la presión se reduce (o cuando la temperatura aumenta) (Casco et al., 2014). A pesar de que su aplicación en centrales eléctricas requiere una etapa de compresión del efluente gaseoso, la demanda de energía durante la etapa de regeneración disminuye notablemente (Hospital-Benito et al., 2020). Por lo tanto, es importante el diseño de un material que presente una diferencia significativa entre la cantidad de CO<sub>2</sub> capturada a la presión más alta respecto a la más baja, y que pueda favorecer la reversibilidad del sistema.

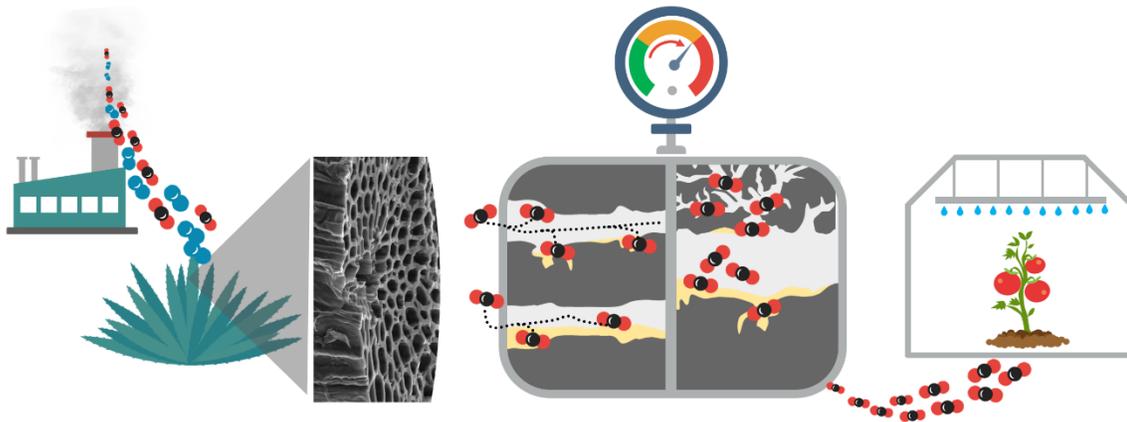


### III. Justificación

En respuesta al incremento de las emisiones de gases de efecto invernadero y el cambio climático global, los sistemas y tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> surgen como estrategias a corto y mediano plazo para reducir las emisiones antropógenas del gas y posibilitar su reutilización como insumo industrial o agroalimenticio. La síntesis de un material de carbono obtenido de la carbonización de las fibras residuales del bagazo de agave ha mostrado ser un prometedor adsorbente y soporte de un líquido iónico comercial para la captura de CO<sub>2</sub>, promoviendo sinérgicamente la interacción del gas con el líquido iónico y con las propiedades superficiales y texturales del soporte. A pesar de que la impregnación de un líquido iónico sobre las fibras de carbono ha mostrado cinéticas rápidas y buenas capacidades de captura, el aumento de la presión parcial del gas puede mejorar el rendimiento de sorción y disminuir los requerimientos energéticos durante la etapa de desorción, con el objetivo de evaluar su potencial aplicación en sistemas productivos.

### IV. Descripción de la propuesta de investigación

La estructura macroporosa de las fibras de bagazo de agave carbonizadas ha resultado ser de utilidad para el soporte del líquido iónico comercial [Bmim][Ac] mediante una impregnación homogénea a través de los canales, favoreciendo sinérgicamente la cinética y la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>. La evaluación del efecto de la presión de CO<sub>2</sub> en un sistema presurizado busca mejorar el rendimiento de sorción al incrementar las interacciones gas-líquido y gas-sólido, y posibilitar su reutilización en sistemas productivos diversos (Figura 9).



**Figura 9.** Esquema de la propuesta de investigación.



## **V. Hipótesis**

La cinética y la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> sobre fibras de bagazo de agave carbonizadas e impregnadas con un líquido iónico comercial (acetato de 1-butil-3-metilimidazolio) serán mejoradas bajo condiciones de alta presión (hasta 8.5 bar), al favorecer la difusión del gas a través de la estructura macroporosa, la interacción gas-líquido por quimisorción y la interacción gas-sólido por fisisorción.

## **VI. Objetivo**

### **6.1 Objetivo general**

Evaluar la cinética y la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de alta presión sobre fibras de carbono como adsorbente y soporte de un líquido iónico comercial para estimar su potencial aplicación en sistemas productivos mediante ciclos continuos de sorción y desorción.

### **6.2 Objetivos específicos**

1. Determinar las características físicas, químicas y morfológicas de las fibras de carbono prístinas e impregnadas con un líquido iónico comercial con diferente grado de impregnación.
2. Determinar el efecto de la concentración de CO<sub>2</sub> en el gas de alimentación sobre la cinética y la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente y presión atmosférica.
3. Evaluar la cinética y la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> desde presión atmosférica hasta 8.5 bar para determinar sus valores máximos.
4. Evaluar ciclos de sorción y desorción para determinar la eficiencia del sistema y la viabilidad de captura del gas.
5. Sugerir los mecanismos de captura involucrados a partir de las capacidades de sorción y desorción del gas a baja y a alta presión.



## VII. Materiales y métodos

### 7.1 Materiales y reactivos

El lote de bagazo de agave de la especie *Agave salmiana* fue recolectado previamente de una industria mezcalera local en San Luis Potosí, México. El líquido iónico utilizado corresponde a acetato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][Ac],  $\geq 96.0$  %, HPLC) adquirido de Sigma-Aldrich. Se emplearon gases y reactivos de grado analítico: ácido clorhídrico concentrado (HCl, 37.4 %), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, 90 %), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 95-98 %) cloruro de sodio (NaCl, 99.7 %) obtenidos de Fermont; soluciones estándar de HCl 0.1 N e hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 N de J.T. Baker; dióxido de carbono extra seco (CO<sub>2</sub>, 99.9 %, 3.0, INFRA), nitrógeno comprimido (N<sub>2</sub>, 99.998 %, 4.8) y aire sintético comprimido extra seco (100 %) obtenidos de PRAXAIR.

### 7.2 Carbonización de las fibras de bagazo de agave

Las fibras de bagazo de agave fueron lavadas con agua destilada y posteriormente secadas a 90 °C por 48 h en una estufa (Thermo Scientific), para ser cortadas uniformemente a una longitud de  $\approx 0.3$  cm. El material seco fue carbonizado en un horno rotatorio tubular (HTR 11/75, Carbolite) bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> (1 L/min) mediante dos rampas de calentamiento: 1) 10 °C/min hasta 200 °C, y 2) 5 °C/min hasta 600 °C por 80 min. Las fibras de carbono (FC) fueron tamizadas y sometidas a un lavado ácido con HCl 6 M para eliminar el contenido inorgánico mediante el procedimiento reportado por García-Pérez (2019). Posteriormente, las fibras de carbono lavadas (FC<sub>LA</sub>) fueron enjuagadas con agua desionizada (16.8 M $\Omega$ ·cm) hasta pH neutro y secadas a 85 °C durante 24 h para su posterior almacenamiento en un recipiente de vidrio con atmósfera de N<sub>2</sub> para evitar su oxidación.

### 7.3 Impregnación con acetato de 1-butil-3-metilimidazolio

Las FC<sub>LA</sub> se impregnaron con [Bmim][Ac] mediante una impregnación húmeda incipiente en lote, siguiendo la metodología reportada por García-Pérez (2019). Se probaron diferentes grados de impregnación de FC<sub>LA</sub>:LI respecto a una masa



constante de  $FC_{LA}$ , utilizando agua desionizada como solvente del LI para facilitar su difusión a través de la estructura porosa. La modificación de las fibras de carbono se realizó bajo una base de cálculo establecida agregando 600  $\mu$ l de agua desionizada por cada 0.03 g de  $FC_{LA}$  y posterior agitación de la mezcla por 2 min mediante un vórtex (Vortex-Genie 2T, Scientific Industries). Posteriormente el recipiente fue sellado con papel aluminio para evitar interferencias externas y sometido a una agitación orbital a 90 rpm durante 24 h (INO 650-V7, SEV), y subsecuente secado a 60 °C durante 24 h para la eliminación del solvente por evaporación. Las fibras de carbono modificadas ( $FC_{LA}$ -LI 1:X, siendo X la relación másica de LI) fueron almacenadas en recipientes ámbar en atmósfera de  $N_2$  para evitar su oxidación.

## **7.4 Caracterización fisicoquímica y morfológica**

### **7.4.1 Análisis elemental**

El análisis del contenido elemental de las fibras de carbono (FC y  $FC_{LA}$ ) se realizó en un sistema de combustión elemental (ECS 4010, COSTECH Instruments). Los materiales se quemaron en un exceso de  $O_2$  y la masa de estos productos ( $NO_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2O$ ) fue usado para calcular el porcentaje de carbono (C), hidrógeno (H) y nitrógeno (N) en las muestras. La determinación indirecta del contenido de oxígeno (O) se calculó por diferencia, restando los otros componentes más el contenido de cenizas al 100 %.

### **7.4.2 Contenido de cenizas y cuantificación de elementos inorgánicos**

El contenido de cenizas de las fibras de carbono (FC y  $FC_{LA}$ ) fue determinado mediante un tratamiento térmico hasta 800 °C por 30 min con una rampa de calentamiento de 10 °C/min bajo atmósfera de aire en el analizador termogravimétrico SETSYS Evolution TGA-DTA/DSC (SETARAM Instrumentation). Adicionalmente, 0.05 g de cada material se sometieron a una digestión ácida con 20 ml de una solución 5:1 de  $HNO_3:H_2SO_4$  en un equipo de microondas (Milestone ETHOS One) bajo calentamiento térmico a 150 °C por 40 min con una rampa de 10 °C/min. Una vez finalizado el proceso, las muestras se diluyeron en 50 ml de agua

---



desionizada para su análisis mediante espectroscopia de plasma ICP-OES (Varian 730-ES) y posterior cuantificación de elementos inorgánicos.

#### **7.4.3 Área específica y distribución del tamaño de poros**

El área específica y la distribución del tamaño de poros de las fibras de carbono prístinas (FC y FC<sub>LA</sub>) e impregnadas con el grado de impregnación mínimo (FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup>) se determinaron mediante isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K utilizando un analizador ASAP 2020 (Micromeritics). Las condiciones de desgasificación de FC y FC<sub>LA</sub> incluyeron una fase de evacuación a 2 °C/min hasta 105 °C por 230 min, seguido de una fase de calentamiento de 10 °C/min hasta 105 °C por 300 min. En cambio, la determinación sobre FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup> consideró solo la fase de evacuación a 5 °C/min hasta 110 °C por 240 min sin calentamiento adicional, para evitar el desprendimiento del LI. Se utilizó el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para estimar el área específica y la teoría funcional de la densidad (DFT) para la distribución del tamaño y volumen de poros.

#### **7.4.4 Análisis morfológico**

La estructura porosa y morfología de las fibras de carbono prístinas (FC y FC<sub>LA</sub>) e impregnadas con la relación másica mínima FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup>, fue analizada por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM, FEI-ESEM QUANTA-FEG 250), adaptado con un detector de electrones secundarios (SE) y retrodispersados (CBS); así como de un analizador elemental basado en espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS), realizándose magnificaciones de 100x, 500x y 1000x.

#### **7.4.5 Análisis termogravimétrico y grado de impregnación**

La estabilidad térmica de las fibras de carbono prístinas e impregnadas se determinó en un analizador termogravimétrico (SETSYS Evolution TGA-DTA/DSC, SETARAM Instrumentation) mediante una rampa de calentamiento de 10 °C/min de 25 a 800 °C por 30 min en atmósfera de N<sub>2</sub> y en condiciones de presión estándar. Adicionalmente, la estabilidad térmica del LI se determinó mediante dos rampas de calentamiento: 1) 2 °C/min de 20 hasta 300 °C y 2) 10 °C/min hasta 700 °C durante 180 min. El grado de impregnación de las fibras de carbono se estimó a partir del



porcentaje de pérdida de masa en un rango definido de temperatura, con base en la curva termogravimétrica resultante del LI puro.

#### **7.4.6 Identificación de grupos funcionales**

Previo al análisis, las fibras de carbono prístinas (FC y FC<sub>LA</sub>) e impregnadas fueron pulverizadas y secadas a 85 °C por 12 h. La identificación de grupos funcionales se realizó mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (Nicolet 1S50 FTIR, Thermo Scientific) en el rango espectral de 500 a 4000 cm<sup>-1</sup>, en modo de reflectancia total atenuada (ATR).

#### **7.4.7 Distribución de carga superficial y punto de carga cero**

El punto de carga cero (pHpzc) de los materiales fue determinado mediante una titulación potenciométrica en la tituladora automática Mettler Toledo T70. Una masa de 0.3 g de fibras de carbono (FC y FC<sub>LA</sub>) se puso en contacto con 50 ml de NaCl 0.1 M durante 12 h de agitación continua para alcanzar el equilibrio. Se añadió NaOH 0.1 M para ajustar el pH a 11 y se tituló con HCl 0.1 M hasta pH 3 en atmósfera de N<sub>2</sub> para eliminar las interferencias del CO<sub>2</sub>. Las curvas experimentales se transformaron en isothermas normalizadas de unión de protones, Q(pH), mediante el balance de protones descrito por Bandosz et al. (1993). A partir de la gráfica de iones liberados (Q) en función del pH, se obtiene el pHpzc del material en el punto de cruce con el eje x. Los mismos datos se procesaron en el programa SAEIUS – pK – Dist Program © 1994 para obtener la distribución de grupos funcionales ácidos respecto a su constante de disociación ácida ( $pK_a = -\log_{10}K_a$ ).

#### **7.5 Cinética y capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a 25 °C y 1 bar**

La cinética y la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> sobre las fibras de carbono prístinas e impregnadas se evaluó mediante un analizador termogravimétrico (SETSYS Evolution TGA-DTA/DSC, SETARAM Instrumentation). Previo a los experimentos, los materiales se secaron a 60 °C por 12 h para la eliminación de humedad. Los materiales se sometieron a dos etapas: 1) para eliminar las impurezas en la cámara del equipo, un flujo de 30 ml/min de N<sub>2</sub> fue inyectado bajo una rampa de



calentamiento de 20 °C/min de 20 a 105 °C por 15 min, y posteriormente 2) se disminuyó la temperatura a 25 °C para introducir CO<sub>2</sub> a presión atmosférica a 30 ml/min por 90 min. Adicionalmente se realizaron experimentos de captura de CO<sub>2</sub> al 25 y 50 % en volumen en mezcla con aire sintético bajo las mismas condiciones, para evaluar el efecto de la concentración de CO<sub>2</sub> en el gas de alimentación sobre la sorción del gas. La capacidad de captura de CO<sub>2</sub> se determinó mediante el siguiente balance de masa (1):

$$Q_{CO_2} = \frac{m_i - m_o}{(PM)(m_o)} \quad (1)$$

donde  $Q_{CO_2}$  es la capacidad de captura (mmol de CO<sub>2</sub>/g de material),  $m_i$  y  $m_o$  es la diferencia de masa (mg), PM es el peso molecular del gas (mg/mmol) y  $m_o$  es la masa total de material (g). La determinación de la cinética de sorción del gas se obtuvo mediante el registro de la ganancia de masa en función del tiempo. Bajo las mismas condiciones analíticas se evaluó la capacidad de captura de N<sub>2</sub> puro sobre los materiales para determinar el grado de afinidad del CO<sub>2</sub> sobre N<sub>2</sub> mediante el cálculo de relación molar reportado por Saunab Ghosh et al. (2016):

$$Selectividad = \frac{Q_{CO_2}}{Q_{N_2}} \quad (2)$$

Donde  $Q_{CO_2, N_2}$  representa la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> o N<sub>2</sub> puros.

## 7.6 Cinética y capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a alta presión

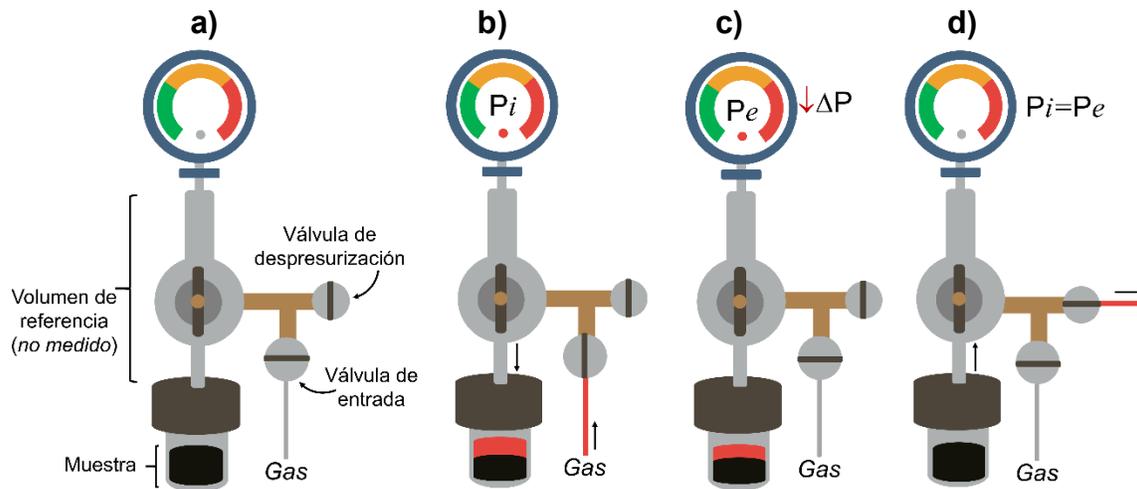
Los experimentos de cinética y capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente y en condiciones de alta presión se realizaron en un reactor de alta presión de 25 ml (4704, Parr Instrument), adaptado con un manómetro digital (ASHCROFT DG25), cuya configuración se muestra en la Figura 10. Se realizaron pruebas en lote a 15, 30, 50, 100 y 120 psi de CO<sub>2</sub> (equivalente a 1, 2, 3.5, 7 y 8.5 bar, respectivamente) para la determinación de isotermas y cinéticas de sorción de CO<sub>2</sub> sobre las fibras de carbono prístinas (FC<sub>LA</sub>), impregnadas (FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup> y FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075), LI puro y un carbón activado comercial (F-400) previamente estudiado (Gutiérrez-Martínez, 2016). Una masa de ≈0.4 g fue añadida al reactor de acero inoxidable para su posterior sellado mediante una llave octogonal. La cantidad de gas capturado se evaluó mediante un cambio de presión, observándose una



disminución de la presión cuando el material fue expuesto al gas. Esta diferencia de presión se midió y registró continuamente en función del tiempo hasta el equilibrio. La capacidad de captura de CO<sub>2</sub> se determinó utilizando la ley de gases ideales y con base en la siguiente ecuación (3):

$$Q_{CO_2} = \frac{(V)(\Delta P)}{(R)(T)(m_o)} \quad (3)$$

donde  $Q_{CO_2}$  es la capacidad de captura (mmol de CO<sub>2</sub>/g de material),  $\Delta P$  es la diferencia entre la presión inicial y de equilibrio (bar),  $R$  es la constante de los gases ideales (0.0831 bar L/mol K),  $V$  es el volumen del gas (considerando el volumen del reactor más el volumen total de poros del material adsorbente) (L),  $T$  es la temperatura (K) y  $m_o$  es la masa inicial del material (g). El volumen que incluye el volumen vacío de válvulas y del transductor de presión no fue estimado, por lo tanto, el efecto sobre el cálculo fue el mismo en todos materiales evaluados. Para cada presión estudiada, se propuso la determinación de una capacidad acumulada de captura mediante la dosificación de gas a la presión inicial cuando se alcanzaba el equilibrio en un periodo de tiempo de 10 a 20 min. El experimento finalizó cuando se alcanza una  $\Delta P \leq 0.1$  psi, que indicaba la saturación del material.

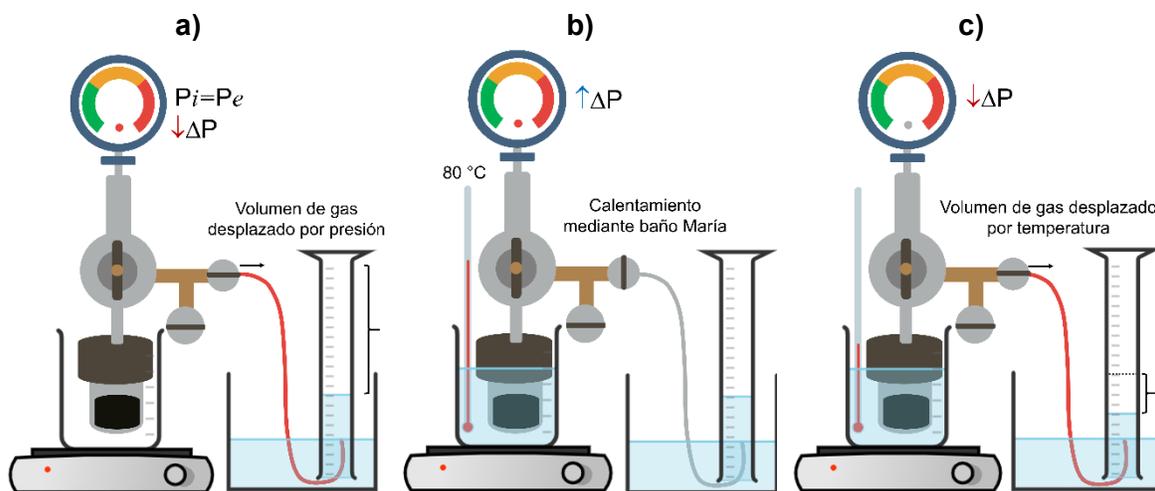


**Figura 10.** Configuración del sistema de alta presión para las mediciones de captura de CO<sub>2</sub> (a): entrada del gas a cierta presión ( $P_i$ ) y transferencia hacia la muestra (b); cierre de la válvula de entrada e inicio del proceso de sorción hasta una presión de equilibrio ( $P_e$ ) (c). Las etapas b) y c) se repiten hasta que  $P_i=P_e$ , para la posterior despresurización del sistema (d).



## 7.7 Ciclos de sorción-desorción

La evaluación de la reversibilidad se llevó a cabo en un reactor de alta presión (4704, Parr Instrument) mediante ciclos de sorción y desorción de  $\text{CO}_2$  sobre las fibras de carbono prístinas ( $\text{FC}_{\text{LA}}$ ), impregnadas ( $\text{FC}_{\text{LA-LI}} 1:1 \times 10^{-3}$  y  $\text{FC}_{\text{LA-LI}} 1:0.075$ ), LI puro y carbón activado F-400. Los experimentos se fundamentaron en el arreglo de PSA, a través de la sorción del gas a alta presión y desorción a baja presión, cuyo arreglo se presenta en la Figura 11.



**Figura 11.** Configuración del sistema de alta presión durante los ciclos de sorción-desorción: después de alcanzar el equilibrio ( $P_i = P_e$ ), el sistema se despresuriza hasta 1 bar determinando el volumen de gas desplazado por variación de presión (a); la válvula de despresurización se cierra e inicia el calentamiento del sistema a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min mediante un baño María (b); el sistema se despresuriza y se determina el volumen de gas desplazado por efecto de la temperatura (c).

La captura de  $\text{CO}_2$  se realizó a temperatura ambiente y a una presión de 8.5 bar durante 50 min, y posteriormente, se llevó a cabo la desorción hasta presión atmosférica mediante la válvula de despresurización (Figura 11-a). Adicionalmente se adaptó un sistema de calentamiento para el aumento de la temperatura desde  $20$  hasta  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min (García-Pérez, 2019) mediante una placa de calentamiento (Thermo Scientific) y un baño María, para favorecer la eficiencia de reversibilidad de los materiales estudiados. Por esta razón, se estudió el efecto de



la despresurización y el aumento de la temperatura durante la desorción del sistema mediante una prueba de desplazamiento del volumen de CO<sub>2</sub> mediante una probeta invertida (Figura 11-b y c). El porcentaje de la eficiencia de reversibilidad se determinó con base en la siguiente ecuación:

$$\text{Porcentaje de reversibilidad} = \frac{Q_{i+1}}{Q_i} (100\%) \quad (4)$$

donde Q es la capacidad de captura (mmol de CO<sub>2</sub>/g de material) obtenida a 8.5 bar en 50 min en el ciclo de sorción-desorción número  $i = 1, \dots, 3$ .



## VIII. Resultados y discusión

### 8.1 Caracterización fisicoquímica y morfológica

#### 8.1.1 Análisis elemental y de contenido mineral

El contenido elemental de las fibras de carbono prístinas se presenta en la Tabla 4. Como se observa, las fibras de carbono se componen principalmente de C y O como resultado del proceso de carbonización del bagazo de agave, que libera la mayoría de los elementos distintos al carbono en forma de gases y alquitrán (Brewer et al., 2009; Rodríguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1992), produciendo una estructura grafitica con porosidad inicial (Yahya et al., 2015). El contenido de C de FC y FC<sub>LA</sub> (55.6 y 68.1 %, respectivamente) es similar al reportado para otros precursores lignocelulósicos, que varía de 34-60 %, y es significativamente relevante respecto a los precursores convencionales de carbonos comerciales (carbón mineral, madera y concha de coco) que reportan valores de 40-90 % (Nieto-Delgado, 2010; Yahya et al., 2015). Asimismo, el rendimiento en masa de las fibras de carbono obtenidas después de la carbonización fue de 20.4±0.7 %, que coincide con los valores típicos para otros materiales lignocelulósicos (15-20 %) (Brewer et al., 2009).

**Tabla 4.** Análisis elemental de las fibras de carbono

Material	Porcentaje en masa (%)			
	C	N	O	H
FC	55.65	8.98	19.58	7.55
FC <sub>LA</sub>	68.15	5.00	18.18	5.15
Cambio %	22.5↑	44.3↓	7.2↓	31.8↓

Adicionalmente, se observa que el contenido de C aumenta 22.5 % en FC<sub>LA</sub>, al mismo tiempo que disminuye el contenido de N, H y O. Este comportamiento está relacionado con el porcentaje de cenizas y el contenido inorgánico, que se muestra en la Tabla 5. El contenido de cenizas en FC, correspondiente a 8.24 %, se ha asociado a óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, principalmente calcio (Ca). Después del lavado ácido, el contenido de cenizas disminuye 57 % debido a la disolución del contenido inorgánico y soluble presente en la fisiología natural del



bagazo de agave (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006), particularmente Ca, Sb, Na y Fe, promoviendo simultáneamente un enriquecimiento del contenido de C (Brewer et al., 2009; Han et al., 2019; Uc, 2017). Según lo reportado, el contenido de cenizas de un carbón vegetal varía de 0.5 a más de 5 % como resultado de la naturaleza del precursor y de las condiciones del suelo donde es cultivado (Uc, 2017). La fisiología del bagazo de agave está determinada por la presencia de cristales de oxalato de calcio ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) como producto mayoritario del metabolismo celular, así como de micronutrientes esenciales (como B y Fe) y elementos presentes en el suelo (como Sb y Si) que pueden acumularse en los tejidos vegetales y, algunos de estos, son menos solubles en medios ácidos, permaneciendo en la estructura de  $\text{FC}_{\text{LA}}$  (Brewer et al., 2009; Uc, 2017). Se ha descrito que el contenido inorgánico presente en los materiales de carbono debe ser mínimo, puesto que puede ocasionar efectos en la química superficial asociado al comportamiento ácido o básico y que podría interferir en los mecanismos de adsorción de  $\text{CO}_2$  (Bandosz & Ania, 2006; Melnichenko et al., 2009; Radliński et al., 2009).

**Tabla 5.** Cenizas y contenido inorgánico de las fibras de carbono

Material	Cenizas (%)	Concentración de elementos inorgánicos (%)						
		Ca	Sb	Mg	Na	Fe	B	Otros*
FC	8.24	1.40	0.098	0.046	0.012	0.007	0.393	0.025
$\text{FC}_{\text{LA}}$	3.52	0.65	0.058	0.044	0.005	0.001	0.615	0.021
Cambio %	57.3↓	53.6↓	40.8↓	-	58.3↓	85.7↓	56.5↑	-

\* Otros elementos: Si, Cd, Ba, Al y P.

### 8.1.2 Área específica y distribución del tamaño de poros

Las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K de las fibras de carbono prístinas (FC y  $\text{FC}_{\text{LA}}$ ) e impregnadas con la relación másica mínima de  $\text{FC}_{\text{LA}}$ -LI 1:1 $\times 10^{-3}$  se presentan en la Figura 12-a, con el objetivo de obtener información sobre la porosidad y las propiedades texturales. Como se observa, los materiales no presentan una estructura microporosa desarrollada, en cambio su comportamiento se asemeja a una isoterma del tipo II, según la clasificación establecida por la IUPAC, que sugiere la adsorción en multicapas en materiales no



porosos o macroporosos. No obstante, después del lavado ácido, FC<sub>LA</sub> desarrolla una ligera microporosidad que se presenta en la distribución del tamaño de poros de la Figura 12-b. Como se presenta, FC muestra una estructura mayormente mesoporosa y macroporosa con tamaños de poros de 35-65 nm y  $\geq 82$  nm. Por el contrario, FC<sub>LA</sub> desarrolla una estructura que contiene microporos  $\leq 1.8$  nm, así como mesoporos pequeños en el rango de 2-18 nm, y mesoporos y macroporos con tamaño de poros  $\geq 30$  nm. Del mismo modo, las propiedades texturales presentadas en la Tabla 6 indican que FC<sub>LA</sub> desarrolla la mayor área específica (348 m<sup>2</sup>/g), sin cambios significativos en el volumen total de poros, representado por 56 % de microporos  $\leq 1.8$  nm. Como se observa, el diámetro de poros de FC disminuye 73 % después del lavado ácido, mientras que el volumen atribuido a mesoporos y macroporos aumenta.

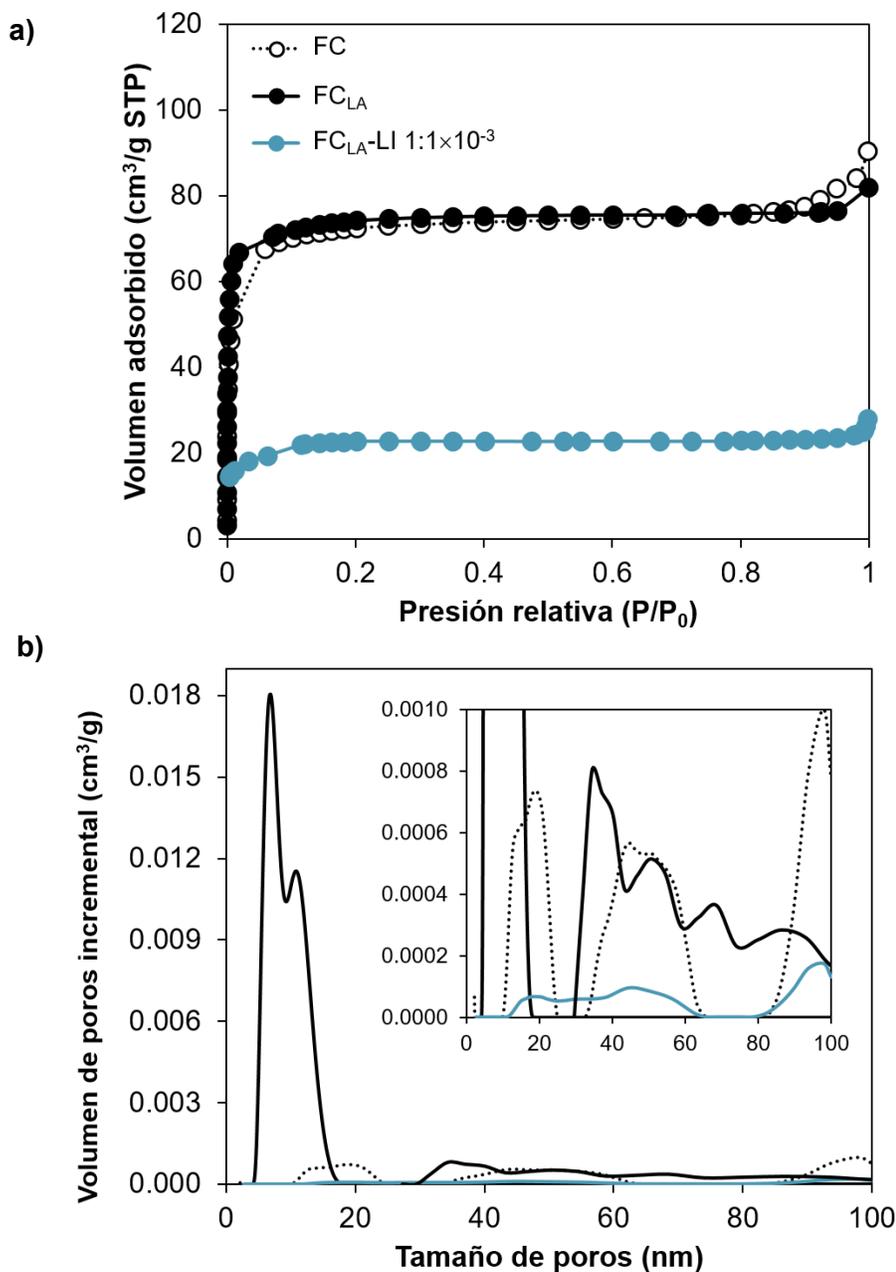
**Tabla 6.** Propiedades texturales de las fibras de carbono

Material	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>macro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)
FC	240	0.130	0.104	0.018	0.007	1.85
FC <sub>LA</sub>	348	0.129	0.042	0.064	0.022	1.47
FC <sub>LA</sub> -LI 1:1×10 <sup>-3</sup>	90	0.039	0.033	0.003	0.003	1.79

S<sub>BET</sub> –Área específica; V<sub>total</sub> –Volumen total de poros; V<sub>micro</sub> –Volumen de microporos calculado análisis NLDFT; V<sub>meso</sub> –Volumen de mesoporos; V<sub>macro</sub> –Volumen de macroporos; D<sub>p</sub> –Diámetro promedio de poros (4V/A, BET).

En general, el área específica de un carbón activado obtenido a partir de residuos lignocelulósicos es muy baja ( $\approx 970 \pm 400$  m<sup>2</sup>/g) en comparación a un carbón comercial (Yahya et al., 2015). Sin embargo, las fibras de carbono presentan valores menores debido a la porosidad inicial desarrollada durante la carbonización. Se ha reportado que la presencia de contenido inorgánico puede influir en el desarrollo y formación de porosidad en materiales carbonosos (Brewer et al., 2009; Ghosh et al., 2019), como sucede con FC. Con base en lo anterior, la estructura microporosa y mesoporosa desarrollada en FC<sub>LA</sub> puede atribuirse al efecto del lavado ácido, que facilita la disolución del contenido inorgánico en medio ácido y genera porosidad intrínseca en la superficie del material (Ghosh et al., 2019). En el caso específico de la impregnación de FC<sub>LA</sub> con una relación másica de 1:1×10<sup>-3</sup> de LI, se presenta una

disminución del área específica, el volumen de poros y la distribución del tamaño de poros (Tabla 6 y Figura 12).



**Figura 12.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K (a) y distribución del tamaño de poros (b) de las fibras de carbono prístinas e impregnadas.

La pérdida de porosidad de FC<sub>LA</sub> está relacionada con la impregnación de LI sobre la estructura, principalmente mesoporosos y macroporosos (Tabla 6), cuyo volumen



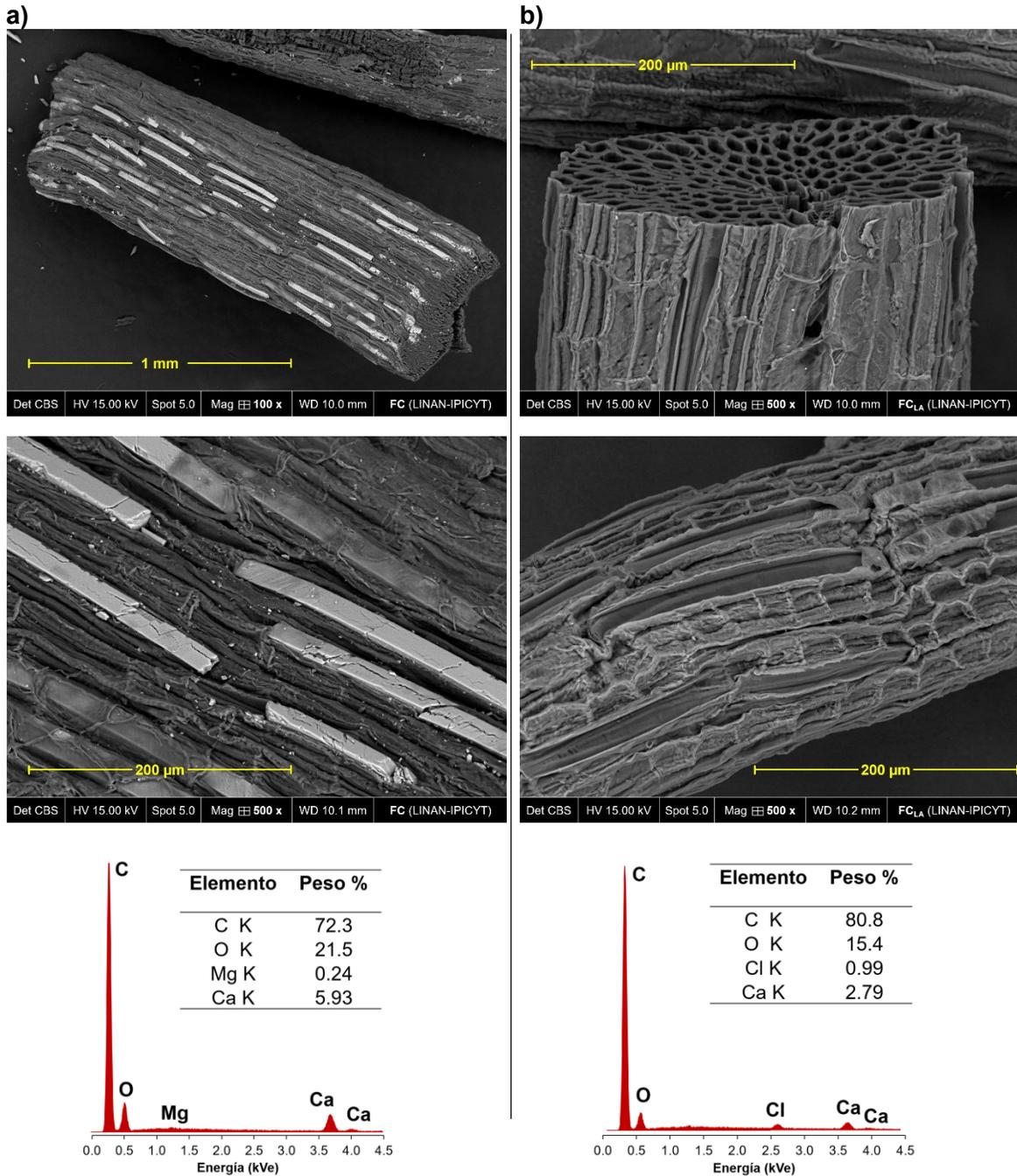
disminuye 95 y 86 %, respectivamente, y genera la reducción del área específica en un 74 %. Estudios realizados sobre materiales sólidos porosos como soporte de LIs reportan que la impregnación evidentemente resulta en una disminución de la estructura porosa. Mohamedali et al. (2020) reportan que la impregnación de 30 % en peso de [Bmim][Ac] sobre sílices mesoporosas (MCM-41 y SBA-15) resulta en la disminución del 65 y 70 % del área específica, así como del volumen de poros, que indican la incorporación de LI en la estructura. De la misma manera, Santiago et al. (2018) evaluaron el encapsulamiento de LIs en microcápsulas de carbono huecas con alta área específica (1304 m<sup>2</sup>/g), la cual se reduce a menos de 5 m<sup>2</sup>/g al impregnar 80 % en peso de un LI basado en [Bmim]; mientras que, Arellano et al. (2015) reportan que la microporosidad de un alúmino-silicato después de la impregnación con un LI funcionalizado con zinc al 25 % en peso, disminuye de 200 a 18 m<sup>2</sup>/g. Esta pérdida de porosidad se refiere al llenado y bloqueo de poros durante el proceso de impregnación y evaporación del solvente, ocasionado la pérdida de superficie disponible en el soporte que pueda interactuar con el CO<sub>2</sub> (Mohamedali et al., 2020) y que condiciona el rendimiento de captura del gas.

### **8.1.3 Análisis morfológico**

Los estudios mediante SEM se realizaron con la finalidad de obtener información adicional sobre las propiedades texturales de las fibras de carbono prístinas e impregnadas. La Figura 13 muestran las micrografías de FC y FC<sub>LA</sub>, así como su respectivo análisis EDS. Como se observa, hay un notable cambio en la morfología de las fibras de carbono después del lavado ácido, sin mayores daños en la estructura inicial. Las FC muestra una estructura demasiado compacta, significativamente dominada por barras rectangulares paralelas y distribuidas sobre la superficie externa (Figura 13-a); así como la presencia mayoritaria de C, O, Ca y Mg mediante el análisis EDS. Después del lavado ácido, se genera una mayor porosidad en FC<sub>LA</sub>, con cavidades de mayor diámetro y profundidad en comparación a FC (Figura 13-b), y que coincide con la estructura macroporosa previamente obtenida por Nieto-Delgado (2010) y García-Pérez (2019). Se observan cavidades regulares sobre la superficie de FC<sub>LA</sub> que pertenecían a las barras de Ca, las cuales



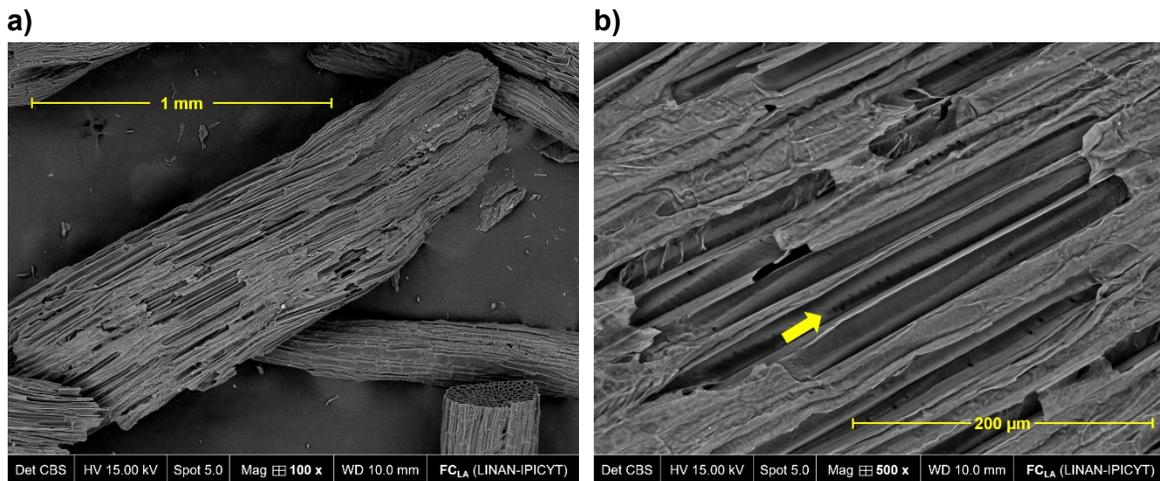
se disolvieron después del lavado ácido. Este efecto se presenta en el análisis EDS, que muestra una disminución de la intensidad de los picos de Ca y O, de 53 y 28 %, respectivamente, en comparación a FC; así como el aumento de la señal de Cl (0.99 %) por el lavado con HCl.



**Figura 13.** Imágenes SEM y análisis EDS de las fibras de carbono: FC (a) y FC<sub>LA</sub> (b).



Con lo anterior, el desarrollo de la estructura porosa de las FC<sub>LA</sub> respecto a FC se atribuye a la disolución del contenido inorgánico como consecuencia del lavado ácido. Debido a su disposición paralela y regular, la remoción de las barras de Ca resulta en el aumento del volumen de poros, atribuido a mesoporos y macroporos como ya se discutió. Lo anterior se observa claramente en la Figura 14, donde FC<sub>LA</sub> desarrolla porosidad sobre la superficie de las fibras, que favorece la formación de microporos y mesoporos pequeños distribuidos sobre las paredes de los canales.

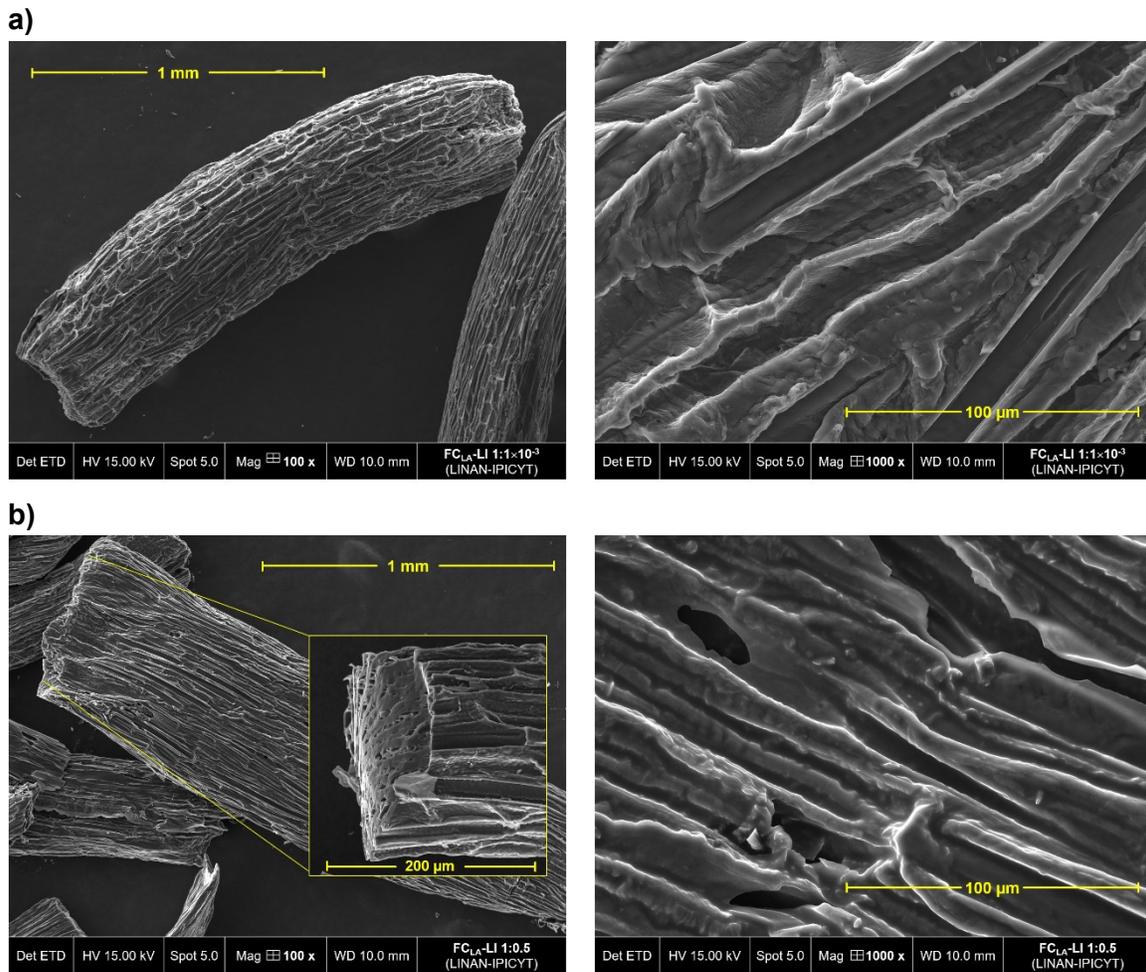


**Figura 14.** Imágenes SEM de la superficie FC<sub>LA</sub> con aumentos de 100x (a) y 500x (b).

Adicionalmente se analizó la morfología de FC<sub>LA</sub> después de la impregnación con el LI, específicamente para los grados de impregnación mínimo (FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup>) y máximo (FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.5). Como se observa en la Figura 15-a, la morfología de FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup> no muestra un cambio significativo y notable relacionado a la formación de una película sobre la estructura del soporte, sólo se evidencian pequeños residuos atribuidos a las barras de Ca removidas. En cambio, una relación másica de FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.5 (Figura 15-b) evidencia la formación de una capa líquida sobre la superficie de las fibras de carbono, misma que cubre los canales y cavidades de la estructura macroporosa y que coincide con lo presentado por García-Pérez (2019). Este análisis sugiere que la impregnación de LI sobre las fibras de carbono forma una película homogénea en dirección longitudinal a los canales de la estructura macroporosa; sin embargo, las cavidades transversales pueden verse obstruidas al aumentar la carga de LI impregnada, dificultando la difusión hacia los canales



internos (Figura 15-b). Por el contrario,  $FC_{LA-LI} 1:1 \times 10^{-3}$  sugiere la impregnación no homogénea de LI sobre el soporte, que disminuyó el área específica y el volumen de poros (Tabla 6), y que no cubrió todo el sólido, promoviendo la interacción del gas tanto con la fase líquida como con la sólida.



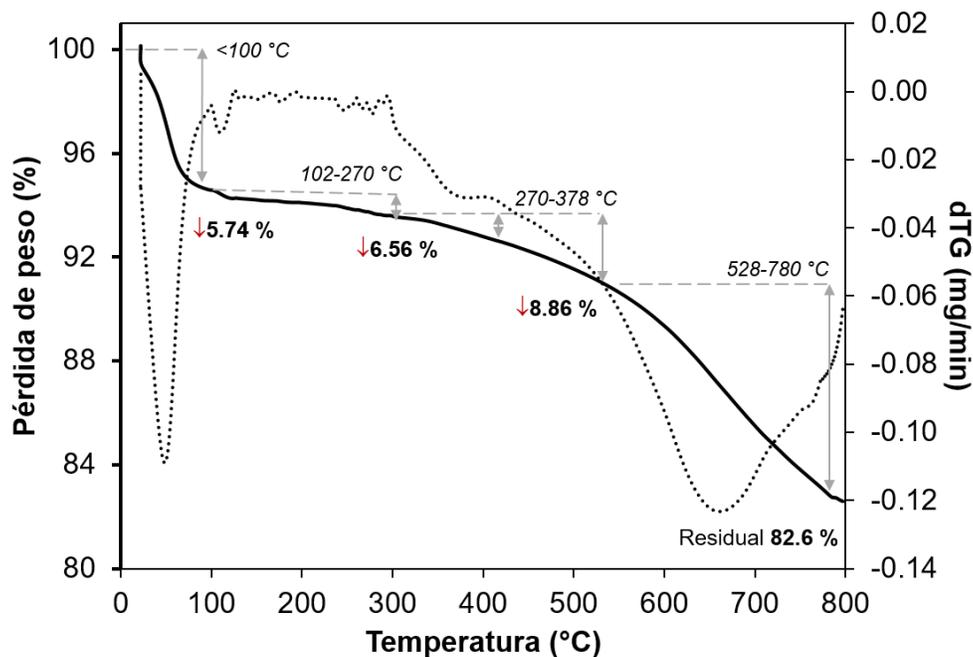
**Figura 15.** Imágenes SEM de la superficie de las fibras de carbono impregnadas:  $FC_{LA-LI} 1:1 \times 10^{-3}$  (a) y  $FC_{LA-LI} 1:0.5$  (b) con aumentos de 100x y 1000x.

#### 8.1.4 Estabilidad térmica y grado de impregnación

La curva de pérdida de masa en función de la temperatura de  $FC_{LA}$  se muestra en la Figura 16. Se observan tres zonas principales en diferentes intervalos de temperatura que corresponde a la degradación térmica de los componentes lábiles de las fibras de carbono. La primera pérdida de masa se presenta por debajo de los 100 °C, y que se atribuye al contenido de humedad dentro de la estructura porosa.

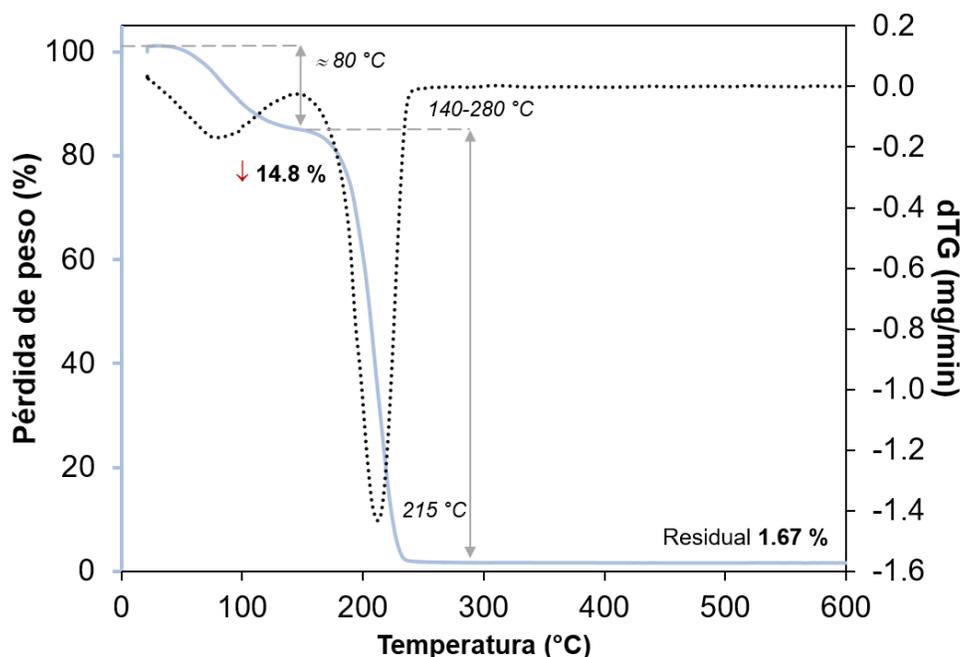


En el rango de 100-378 °C hay una pérdida de masa de 8.86 % que se atribuye a la descomposición de extraíbles y de grupos oxigenados en forma de CO<sub>2</sub>, como grupos carboxílico y lactona (Huang et al., 2017; Shafeeyan et al., 2010); mientras que, a partir de 528 °C, la pérdida de masa se relaciona con la degradación térmica de grupos del tipo fenol, carbonilo, quinona y éter en forma de CO, así como el inicio de la gasificación de la lámina gráfica y el rompimiento de enlaces sp<sup>2</sup> (Hidayu & Muda, 2016).



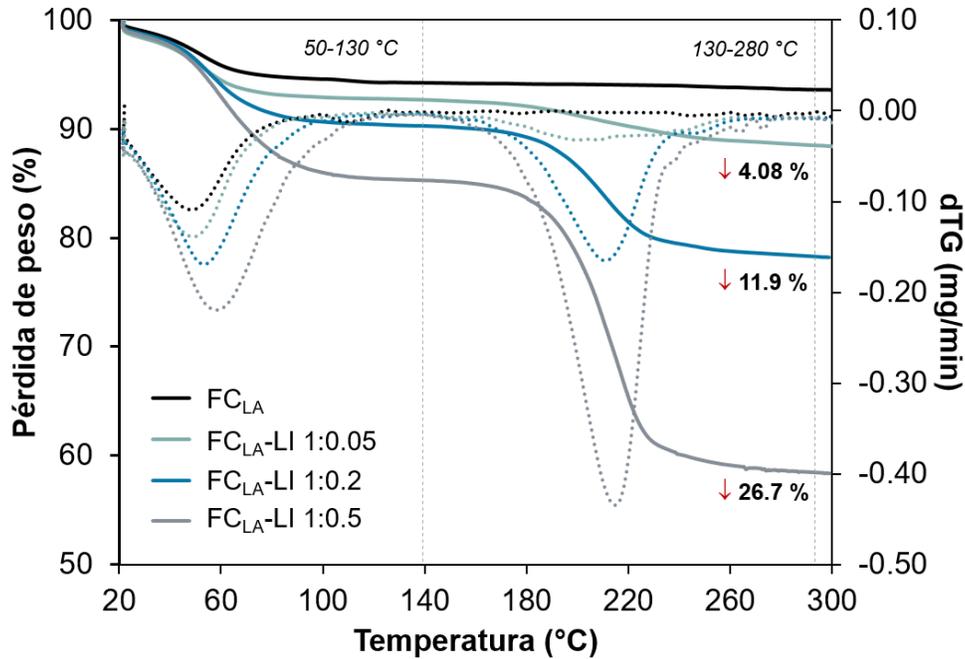
**Figura 16.** Curva termogravimétrica (línea sólida) y termogravimétrica diferencial (dTG, línea discontinua) de las fibras de carbono.

El LI, [Bmim][Ac], muestra una menor estabilidad térmica que las fibras de carbono (Figura 17). Como se observa, se presenta una pérdida de 14.8 % de masa por debajo de 100 °C, asociado al contenido de humedad propio del LI (Almeida et al., 2012); no obstante, Mohamedali et al. (2020) sugieren la posible liberación de CH<sub>3</sub>COOH a 118 °C por la interacción del H<sup>+</sup> de [Bmim], sin mostrar evidencia significativa sobre este mecanismo involucrado. Asimismo, el LI comienza a degradarse a 140 °C presentando el mayor cambio en 215 °C. La masa residual es de 1.67 % a 280 °C, misma que coincide con valores previamente reportados (<2 % a 287 °C) (Moya et al., 2016).



**Figura 17.** Curva termogravimétrica (línea sólida) y termogravimétrica diferencial (dTG, línea discontinua) del líquido iónico [Bmim][Ac].

Cuando diferentes relaciones másicas de LI ( $FC_{LA-LI}$  1:0.05,  $FC_{LA-LI}$  1:0.2 y  $FC_{LA-LI}$  1:0.5) son impregnadas sobre las fibras de carbono, la estabilidad térmica de estas es relativamente más baja que el soporte prístino (Figura 18). Como se presenta en la Figura 18, se muestra una pérdida de masa por debajo de los 100 °C debido a la evaporación del agua, que se usa como solvente del LI durante el proceso de impregnación. La pérdida de masa más relevante se observa en el rango de 130-280 °C en donde, a medida que aumenta la cantidad de LI impregnado en el soporte, la estabilidad térmica se asemeja más al LI puro. Mohamedali et al. (2020) atribuyen este comportamiento al aumento del grosor de la película de LI sobre el soporte poroso a medida que la relación másica aumenta, ocasionando que las interacciones entre  $FC_{LA}:LI$  disminuyan y que la estabilidad térmica siga la tendencia del LI. Por esta razón, se ha propuesto que la formación de una capa delgada sobre el soporte, con bajas relaciones másicas de LI, produce un mayor impacto en la estabilidad térmica del material híbrido (Mohamedali et al., 2020).



**Figura 18.** Curva termogravimétrica (línea sólida) y termogravimétrica diferencial (dTG, línea discontinua) de las fibras de carbono impregnadas con diferente grado de impregnación de líquido iónico.

Adicionalmente, las curvas termogravimétricas y termogravimétricas diferenciales (dTG) permitieron estimar la cantidad real de LI impregnado en las FC<sub>LA</sub> (Tabla 7).

**Tabla 7.** Degradación térmica de las fibras de carbono impregnadas con líquido iónico y estimación del grado de impregnación

Material	Temperatura de pérdida de masa*		Grado de impregnación (%) 140 a 280 °C			Contenido de humedad (%) 50 a 140 °C
	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	LI exp	LI real	Error	
	FC <sub>LA</sub> -LI 1:0.05	50	209	5.09	4.08	
FC <sub>LA</sub> -LI 1:0.2	55	210	20.4	11.9	41.7	5.40
FC <sub>LA</sub> -LI 1:0.5	60	215	50.3	26.7	46.9	10.5

\* Con base en los picos de temperatura máxima de la derivada de la curva termogravimétrica dTG; LI exp – Relación másica de LI experimental; LI real – Relación másica calculada a partir de la curva dTG.

Como se observa, con base en la relación másica experimental de LI impregnado (LI exp), cerca del 63.8 % corresponde a la relación másica real de impregnación (LI real), obtenida a partir de la pérdida de masa en el rango de 140 a 280 °C, y cuyo error de impregnación aumenta conforme la relación de LI en el soporte aumenta.



Moya et al. (2016) describen que estas desviaciones pueden atribuirse a los errores de medición de peso o a las pérdidas de LI en el proceso de síntesis. Asimismo, en la Tabla 7 destaca el alto contenido de humedad en las fibras impregnadas con el LI, en el rango de temperatura de 50-140 °C, como resultado del proceso de impregnación, y que presenta una pérdida mayor de masa en función del grado de impregnación del soporte.

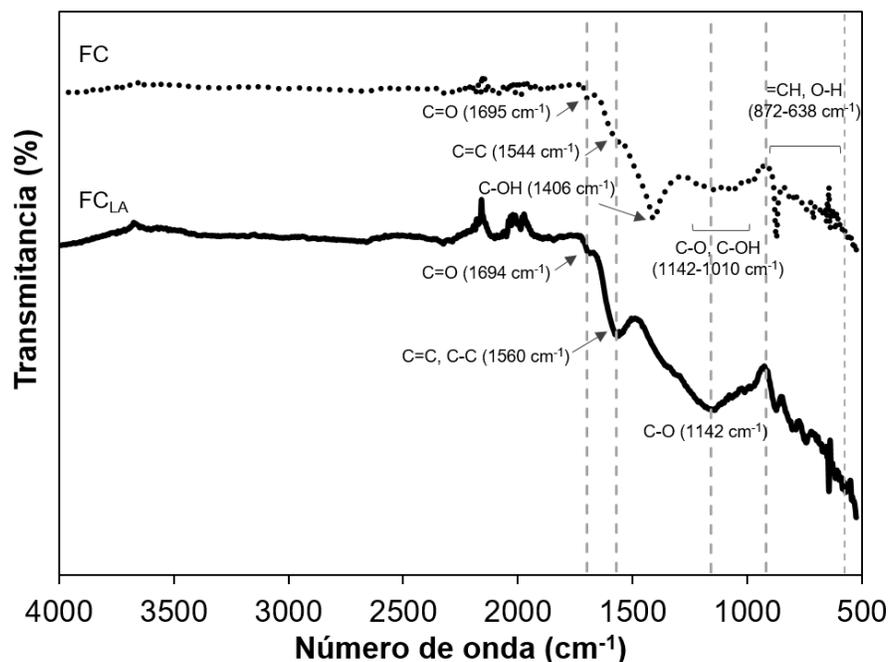
A pesar de que [Bmim][Ac] se ha descrito como un LI de naturaleza hidrófoba (Bogolitsyn et al., 2009), se ha reportado que puede absorber agua del ambiente (Chen et al., 2014); incluso, se ha investigado que [Bmim][Ac] puede interactuar con el agua para formar un enlace débil, absorbiendo de 15 a 63 % g H<sub>2</sub>O/g LI (Chinn et al., 2005) y condicionando la eficiencia de captura de CO<sub>2</sub>. Adicionalmente, Kaar et al. (2003) reportaron que [Bmim][Ac] presenta un coeficiente octanol-agua (LogK<sub>ow</sub>) de  $-2.77 \pm 0.11$ , catalogándolo como un LI hidrófilo (LogK<sub>ow</sub> < 2). García-Pérez (2019) estudió la naturaleza hidrofóbica de las fibras de carbono prístinas (FC) impregnadas con [Bmim][Ac] mediante la medición del ángulo de contacto, concluyendo que la superficie de FC es hidrofóbica ( $\theta=110.73^\circ$ ). Cuando [Bmim][Ac] puro fue soportado en FC, presentó una alta afinidad por el sólido al mostrar un ángulo de contacto menor ( $\theta=40.68^\circ$ ), favoreciendo la incorporación del LI en el soporte; sin embargo, cuando FC se impregnaron con una relación másica de FC:LI de 1:1 con [Bmim][Ac], la superficie presentó un comportamiento menos hidrófobo ( $\theta=37.91^\circ$ ), atribuido al efecto del solvente durante la impregnación y que explica su inconsistente estabilidad térmica frente a la humedad (Tabla 7). A partir del análisis anterior, se considera que la relación másica mínima de FC<sub>LA</sub>-LI  $1:1 \times 10^{-3}$  conservará la estabilidad térmica del soporte en las condiciones de captura y desorción de CO<sub>2</sub> propuestas, debido a la baja cantidad de LI sobre el soporte.

### **8.1.5 Identificación de grupos funcionales**

Con el objetivo de identificar los grupos funcionales que podrían interferir en el mecanismo de captura del CO<sub>2</sub>, el espectro FTIR de las fibras de carbono prístinas (FC y FC<sub>LA</sub>) se muestra en la Figura 19. Las FC presentan una banda débil en 1694



$\text{cm}^{-1}$  atribuida a estiramientos  $\text{C}=\text{O}$  de grupos carbonilo en cetona, éster, lactona y quinona (Aylas-Orejón et al., 2016; Figueiredo et al., 1999; Íñiguez et al., 2011); así como vibraciones en  $1406 \text{ cm}^{-1}$  y alrededor de  $1142\text{-}1010 \text{ cm}^{-1}$  asociadas a los modos de estiramiento  $\text{C}-\text{O}$  y flexión  $\text{C}-\text{OH}$  en grupos éter (Seredych et al., 2008; Shafeeyan et al., 2010), y bandas de baja intensidad  $876\text{-}638 \text{ cm}^{-1}$  asociadas a estiramientos  $-\text{OH}$  y  $=\text{CH}$  de grupos fenólicos y estructuras aromáticas sustituidas (Odeh, 2015; Singh et al., 2017; Yang et al., 2020). Después del lavado ácido, la intensidad de la banda en  $1406 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{OH}$ ) disminuye; mientras que la banda en  $1560 \text{ cm}^{-1}$  aumenta considerable, asociada a estiramientos  $\text{C}=\text{C}$  y  $\text{C}-\text{C}$  del anillo aromático (Guo et al., 2017; Saleh, et al., 2013); además, la banda en  $1142 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}$ ) se presenta con mayor intensidad. Lo anterior indica un aumento del carácter aromático de las fibras de carbono después del lavado ácido, asociado con la pérdida del contenido inorgánico en forma de óxidos.

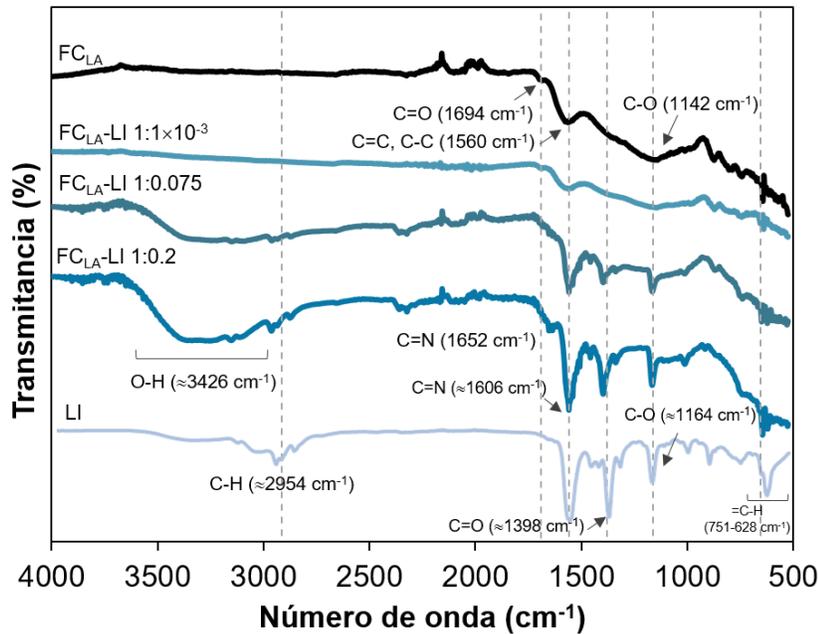


**Figura 19.** Espectro FTIR de las fibras de carbono prístinas.

Para comprender las interacciones entre el LI y  $\text{FC}_{\text{LA}}$ , en la Figura 20 se presenta el espectro FTIR de la impregnación de  $[\text{Bmim}][\text{Ac}]$  en el soporte sólido. Las principales bandas asociadas al LI se presentan en  $1652$ ,  $1558$  y  $1398 \text{ cm}^{-1}$ ,



atribuidas a estiramientos C=N incorporados al anillo imidazolio, y C—O y C=O relacionados al anión [Ac]<sup>-</sup> (Bogolitsyn et al., 2009; Mohamedali et al., 2020; Shiflett et al., 2008). Adicionalmente se observan bandas en 2954 y 1164 cm<sup>-1</sup>, y alrededor de 628-751 cm<sup>-1</sup> que se asocian a vibraciones de estiramientos C—H y C—H<sub>3</sub> de las cadenas alifáticas del catión (Bogolitsyn et al., 2009; Shiflett et al., 2010).



**Figura 20.** Espectro FTIR de las fibras de carbono impregnadas con diferente relación másica de líquido iónico.

Como se observa en la Figura 20, las bandas correspondientes al LI son más pronunciadas conforme la relación másica impregnada en el soporte aumenta, principalmente en 1558, 1385 y 1164 cm<sup>-1</sup>. Además, se observa que, FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075 y FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.2 presentan bandas en 3426 cm<sup>-1</sup> asociadas a estiramientos —OH por la presencia de humedad, al utilizar agua como solvente del LI durante el proceso de impregnación. Bogolitsyn et al. (2009) reportan una vibración similar y más pronunciada en [Bmim][Ac] puro, que relacionan con el contenido humedad y a la pureza del LI. Cuando la relación másica de LI impregnada es mínima (FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup>), no se observan bandas características de [Bmim][Ac], sino que presenta un espectro FTIR semejante al soporte. Lo anterior especula a la teoría de que FC<sub>LA</sub>-

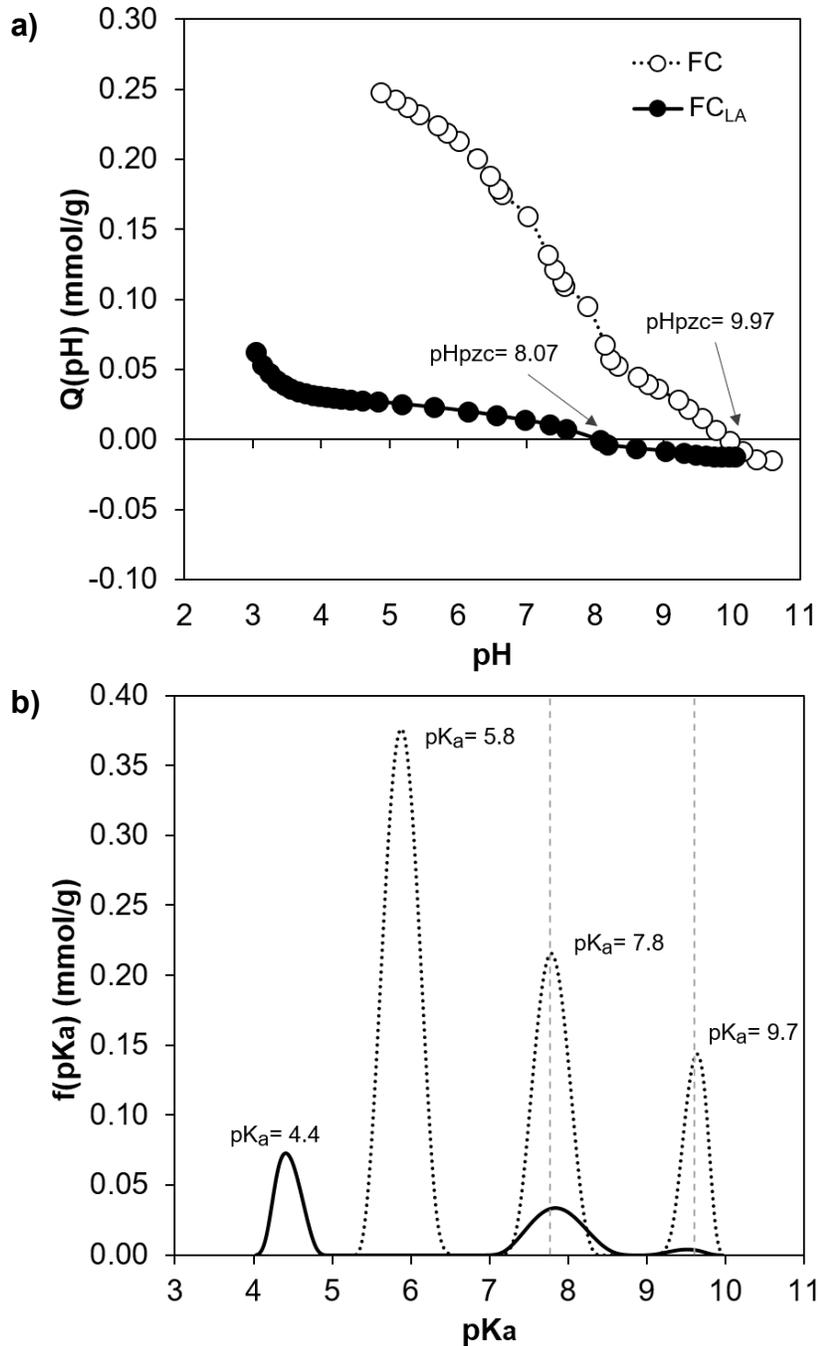


LI  $1:1 \times 10^{-3}$  presenta poca densidad de regiones ricas en LI, distribuidas en la superficie  $FC_{LA}$ , que podría favorecer la capacidad de captura de  $CO_2$ .

### 8.1.6 Distribución de carga superficial y punto de carga cero

Con el propósito de conocer la carga superficial de los materiales, se determinó el pH<sub>pzc</sub> de las fibras de carbono prístinas (FC y  $FC_{LA}$ ), definido como el “*pH donde la carga neta (interna y externa) de la superficie es cero*” (Seredych et al., 2008), y se ha asociado al pH en el que la carga superficial, resultante de la adsorción de iones  $H^+$  y  $OH^-$ , es cero (Bandosz & Ania, 2006). A pesar de que los materiales estudiados están encaminados a la sorción en fase gaseosa, la determinación del pH<sub>pzc</sub> es un indicativo útil de la afinidad del  $CO_2$  con la carga superficial de las fibras de carbono. Como se observa en la Figura 21-a, FC y  $FC_{LA}$  presentan un carácter alcalino y tienen un bajo contenido de grupos oxigenados. Cuando FC se somete a un lavado ácido, el pH<sub>pzc</sub> disminuye de 9.97 a 8.07, acidificando ligeramente la superficie de  $FC_{LA}$ ; así como una disminución notable de la cantidad de  $H^+$  disociados en todo el rango de pH estudiado. Montes-Morán et al. (2004) reportan que el pH de un carbón básico se puede reducir de 10.6 a 9.8 después de un proceso de lavado, acompañado de una disminución del contenido de cenizas. Skodras & Sakellaropoulos (2002) describen que una gran proporción de Ca y otros metales alcalinotérreos se combinan con grupos que contienen O de la estructura carbonosa, los cuales, al tratarse con soluciones ácidas, se disuelven y son remplazados por  $H^+$  que contribuyen a la acidez. De esta manera, el lavado ácido contribuye al desplazamiento del pH<sub>pzc</sub>, generando una superficie con propiedades más neutras debido a la disolución del contenido inorgánico.

Los resultados obtenidos permitieron determinar la distribución de grupos funcionales en función de su  $pK_a$  (Figura 21-b). Esta función asume que el material se conforma de sitios de naturaleza ácida, mostrando picos asociados a estos a lo largo del rango de pH (Bandosz & Ania, 2006). Como se observa en la Figura 21-b, la distribución de  $pK_a$  de las fibras de carbono sugiere la presencia de grupos ácidos débiles en mayor proporción, presentes en el rango  $7 < pK_a < 11$ .



**Figura 21.** Determinación del  $pH_{pzc}$  (a) y distribución de  $pK_a$  (b) de las fibras de carbono prístinas (FC y  $FC_{LA}$ ).

FC presenta un pico amplio en  $pK_a = 5.8$ , atribuido al grupo carboxilo ( $3 < pK_a < 6$ ), seguido de un pico medio en  $pK_a = 7.8$  característico del grupo lactónico ( $7 < pK_a < 9$ ) y un pico pequeño en  $pK_a = 9.7$  atribuido al grupo fenol ( $9 < pK_a < 10$ ) (León y León & Radovic, 1993). Después del tratamiento ácido, la distribución de  $pK_a$  en  $FC_{LA}$

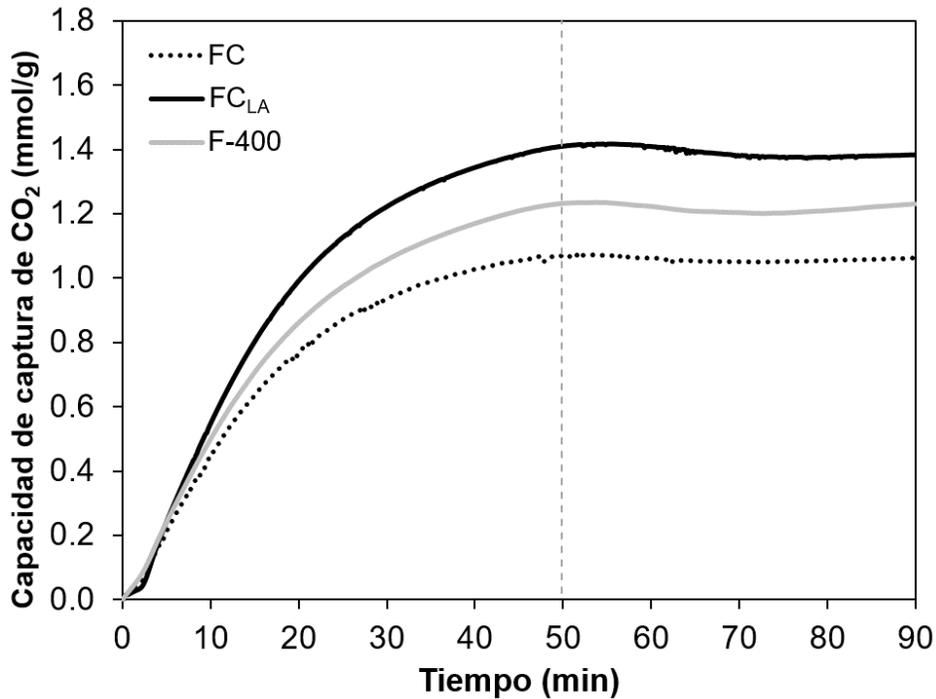


presenta un desplazamiento del pico característico del grupo carboxilo hacia pH ácido, así como una disminución del 80-95 % de la concentración  $f(pK_a)$  de grupos ácidos en todo el rango de pH. Así, los grupos predominantes en  $FC_{LA}$  son asignados a carboxílicos en  $pK_a = 4.4$  y lactónicos  $pK_a = 7.8$ . Sin embargo, con base en los resultados obtenidos, la distribución de  $pK_a$  puede estar asociada no solo con los grupos funcionales de las fibras de carbono, sino con el contenido inorgánico, presente en forma de óxidos e hidróxidos (Liu et al., 2019), mismo que se disocia después del lavado ácido y se traduce en una menor densidad de estos.

Aún con lo anterior, la química superficial de las fibras de carbono podría estudiarse con mayor detalle mediante otras técnicas de caracterización, tales como titulaciones Boehm, desorción programada por temperatura (TPD), espectroscopia fotoeléctrica de rayos X (XPS), entre otras (Figueiredo et al., 1999; Shafeeyan et al., 2010; Zhang & Flaherty, 2020).

## **8.2 Cinética y capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a 25 °C y 1 bar**

La cinética y la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> sobre las fibras de carbono como adsorbente y soporte de [Bmim][Ac] se evalúa gravimétricamente a 25 °C y 1 bar. La Figura 22 muestra la cinética de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre las fibras de carbono prístinas (FC y  $FC_{LA}$ ). Como se observa, FC presenta una capacidad máxima de 1.073 mmol/g en 50 min; mientras que  $FC_{LA}$  presenta valores 30 % mayores, correspondientes a 1.417 mmol de CO<sub>2</sub>/g en el mismo tiempo. Es evidente que, además de mostrar mayores capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub>,  $FC_{LA}$  presenta una cinética relativamente más rápida sobre FC después de 10 min. Como se muestra, la velocidad promedio aumenta 37 % en  $FC_{LA}$ , 0.026 mmol/g·min respecto a 0.019 mmol/g·min en FC en 50 min, que coincide con lo reportado por García-Pérez (2019). Este comportamiento puede atribuirse a la estructura porosa desarrollada en  $FC_{LA}$ , que presenta una mayor área específica y una mayor distribución del tamaño de poros respecto a FC, y que condiciona la cinética y la capacidad de adsorción.



**Figura 22.** Cinética de captura de CO<sub>2</sub> puro sobre fibras de carbono (FC y FC<sub>LA</sub>) y un carbón activado comercial a 25 °C y 1 bar, mediante TGA.

Se ha reportado que el contenido inorgánico en materiales a base de carbono puede afectar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, obteniendo valores mayores en regiones donde este contenido es limitado (Radliński et al., 2009; Ramadass et al., 2019). Skodras y Sakellariopoulos (2002) describen que este comportamiento está directamente relacionado con la alteración de la distribución del tamaño de poros en la matriz carbonosa producido durante el lavado ácido. Por lo tanto, la remoción del contenido inorgánico ocasiona cambios estructurales y de la química superficial (Bandosz & Ania, 2006; Skodras & Sakellariopoulos, 2002) que favorecieron la cinética y la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en FC<sub>LA</sub>, y que pueden relacionarse con el desarrollo porosidad intrínseca y el desplazamiento del pH<sub>pzc</sub> hacia valores más neutros (9.97 a 8.07).

Con el objetivo de determinar la eficiencia del proceso de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre las fibras de carbono, se evaluó la cinética y la capacidad de captura del gas en un carbón activado bituminoso comercial (F-400) con un área específica de 776 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros de 0.42 cm<sup>3</sup>/g, representado por 29 % de ultramicroporos y 36



% de microporos (Gutiérrez-Martínez, 2016). Como se presenta en la Figura 22, el carbón activado F-400 presenta una velocidad promedio rápida y comparable con  $FC_{LA}$  (0.025 mmol/g·min) en 50 min, mientras que la capacidad de adsorción de  $CO_2$  es 13 % menor que  $FC_{LA}$  (1.234 mmol/g). Se ha reportado que las matrices carbonosas con estructuras de microporosos y ultramicroporos con diámetros de poros  $\leq 2$  nm han mostrado capacidades 15 y 40 % mayores que una estructura mesoporosa (Liu & Wilcox, 2012); sin embargo, este comportamiento no se presenta en F-400 a pesar de su alta área específica y diámetros de poros entre 0.5 y 0.9 nm (Gutiérrez-Martínez, 2016). Por el contrario, Vorokhta et al. (2019) aseguran que la coexistencia de una estructura mayormente microporosa y mesoporosa permite una difusión más rápida dentro del material de carbono, mejorando la cinética y la capacidad de adsorción del  $CO_2$ . Esto sugiere que la difusión del gas en  $FC_{LA}$  se presenta a lo largo de la red de macroporos y mesoporos ( $\geq 30$  nm) para la adsorción de  $CO_2$  en los microporos ( $\leq 1.8$  nm) y mesoporos pequeños (2-18 nm) desarrollados en las paredes de los canales debido a la porosidad intrínseca generada durante el lavado ácido, donde el gas puede acceder con relativa facilidad a ellos. No obstante, debido a las diferencias entre los valores de adsorción de  $CO_2$  en  $FC_{LA}$  y F-400, la capacidad podría no solo estar relacionada con la estructura porosa, sino también con la química superficial de los materiales.

La adsorción de  $CO_2$  en materiales de carbono está asociada con la presencia de grupos funcionales y superficies de naturaleza básica, y el pH<sub>pzc</sub> podría ser un indicio de la afinidad del  $CO_2$  con  $FC_{LA}$  al mostrar una superficie relativamente positiva con pocas funcionalidades ácidas. No obstante, se ha estudiado que la interacción con grupos funcionales oxigenados de naturaleza ácida, tales como grupos carbonilo, hidroxilo y carboxilo, y sitios de borde altamente reactivos pueden mejorar la capacidad de adsorción de  $CO_2$  (Lee et al., 2017; Liu et al., 2019; Ramadass et al., 2019; Shafeeyan et al., 2010). A pesar de que el  $CO_2$  es un gas no polar, puede interactuar con grupos polares a través de su momento cuadrupolar (Taifan et al., 2016), tales como grupos oxigenados que, por la alta electronegatividad del O, pueden servir como sitios de adsorción en el plano basal



o en los bordes (Liu & Wilcox, 2012; Yoon et al., 2020). Además, a través de un modelado computacional se ha investigado que las láminas grafiticas con vacancias en la superficie (eliminando un átomo de C) presentan un aumento notable de la reactividad hacia el CO<sub>2</sub> mediante interacciones de Van der Waals (del Castillo et al., 2018). Asimismo, las interacciones  $\pi$ - $\pi$  en la superficie del carbono derivadas de las láminas grafiticas y de los anillos bencénicos en la estructura, figuran como sitios altamente reactivos que facilitan la adsorción de CO<sub>2</sub> mediante interacciones electrostáticas (Yoon et al., 2020).

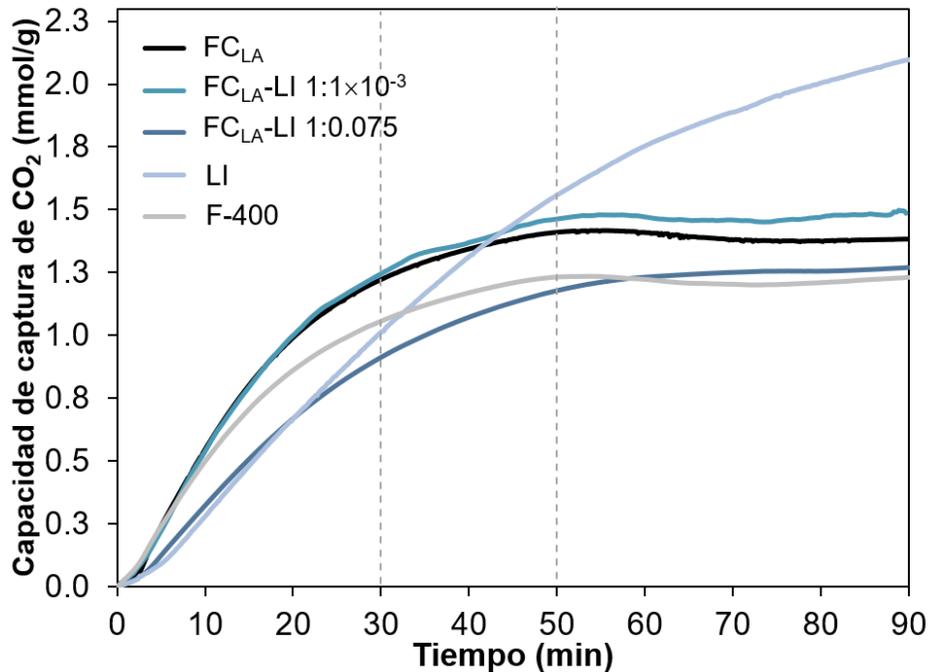
Por consiguiente, se sugiere que la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre las fibras de carbono está relacionada con la interacción del gas con funcionalidades del tipo C=O, C—O, y C—OH de grupos carbonilos en cetonas, ésteres, éteres, lactonas y quinonas en la superficie y en los bordes del material; especialmente con grupos oxigenados polares que podrían inducir una distorsión en la nube electrónica de la molécula de CO<sub>2</sub>, generando un dipolo inducido que permite la interacción débil de los electrones libres del O con el gas, por fuerzas de Van der Waals. Del mismo modo y como se mencionó previamente, los electrones  $\pi$  deslocalizados, la presencia de vacancias y los electrones desapareados en los sitios de borde de la lámina grafitica, así como la presencia de elementos inorgánicos residuales (como B) podrían favorecer el mecanismo de adsorción de CO<sub>2</sub> en FC<sub>LA</sub> (del Castillo et al., 2018; X. Liu et al., 2019; Shafeeyan et al., 2010; Yoon et al., 2020).

### **8.2.1 Grado de impregnación de las fibras de carbono en la captura de CO<sub>2</sub>**

Debido a su evidente capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, las FC<sub>LA</sub> se utilizaron como soporte del LI en los estudios posteriores. La Figura 23 muestra la cinética y la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> sobre las fibras de carbono impregnadas con [Bmim][Ac]. Los resultados muestran que FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup> presenta un aumento significativo en la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en 50 min respecto a FC<sub>LA</sub>, de 1.417 a 1.466 mmol/g, con tendencia a aumentar después del periodo de tiempo determinado. Además, se observa que FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup> sigue la misma cinética de FC<sub>LA</sub> (0.027 mmol/g·min) con una mejora de la capacidad, aproximadamente 3.4 y



3.7 % mayor en 50 y 90 min, respectivamente. Sin embargo, conforme la relación másica de LI aumenta, la cinética de captura de CO<sub>2</sub> se vuelve más lenta, como lo reporta García-Pérez (2019).



**Figura 23.** Cinética de captura de CO<sub>2</sub> puro a 25 °C y 1 bar sobre fibras de carbono impregnadas con líquido iónico, mediante TGA.

En este estudio, la relación másica de FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075 presenta una velocidad promedio 17.5 % más lenta (0.024 mmol/g·min) y una capacidad menor (1.212 mmol/g) en comparación a FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup> en 50 min, pero con tendencia a seguir aumentando con el tiempo. Asimismo, como se observa en la Figura 23, el LI muestra una capacidad de captura notablemente mayor que las fibras de carbono prístinas e impregnadas, correspondiente a 1.660 mmol/g en 50 min. Por el contrario, en tiempos menores de 40 min, la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> sobre FC<sub>LA</sub> y FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup> es hasta 21 y 23 % mayor en comparación al LI puro (1.013 mmol/g) en 30 min, respectivamente. Del mismo modo, la velocidad promedio de captura del LI es 17 % más lenta que FC<sub>LA</sub> (0.041 mmol/g·min) y FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup> (0.042 mmol/g·min) en el mismo tiempo. Adicionalmente, el tiempo para que el LI



alcance el equilibrio es mucho más largo debido a su alta viscosidad ( $\approx 393.3$  cP). García-Pérez (2019) reportó cinéticas de captura del [Bmim][Ac] por 230 min sin obtener una tendencia asintótica; incluso, Moya et al. (2016), quienes estudiaron el mismo LI por 20 h, no lograron obtener una caída de la pendiente y alcanzar el equilibrio. Mohamedali et al. (2020) describen que la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  en LIs soportados en materiales porosos es relativamente menor que la del LI puro, y cuyo valor está en función de la disminución del espesor de la película de LI. Asimismo concluyen que, a medida que el espesor de la película disminuye, las interacciones entre el LI y el soporte aumentan (Mohamedali et al., 2020) promoviendo un efecto sinérgico para la captura de  $\text{CO}_2$ . Con base en los cálculos propuestos por los mismos autores, el espesor de la película de LI formado sobre  $\text{FC}_{\text{LA}}$  (calculado a partir de la diferencia del volumen de poros del soporte sólido e impregnado respecto al área específica del soporte) es relativamente pequeño en comparación con grados de impregnación mayores, con un valor aproximado de 0.26 nm (Mohamedali et al., 2020). Estos resultados sugieren que, en  $\text{FC}_{\text{LA}}\text{-LI}$  1:1 $\times 10^{-3}$ , el [Bmim][Ac] podría estar impregnado a lo largo de los canales de las fibras de carbono formando una película muy delgada, que origina una fuerte interacción entre el sólido y el líquido, y que resulta en una cinética rápida y una capacidad mejorada al disponer de más sitios activos accesibles para la difusión y la captura de  $\text{CO}_2$ .

Los valores de capacidad obtenidos en este estudio son comparables a otras investigaciones que utilizan diferentes materiales sólidos y porosos como soporte del [Bmim][Ac] y de otros LIs o aminas. Como se observa en la Tabla 8, evidentemente la mayoría de los materiales sólidos impregnados muestran aumentos significativos en la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  en comparación al soporte prístino, que sugieren un efecto sinérgico entre el soporte y la película de LI soportada y mejora la eficiencia del sistema (Arellano et al., 2015). Wu et al. (2017) estudiaron la inmovilización de [Bmim][Ac] y otros LIs sobre dióxido de titanio comercial (P25), obteniendo una capacidad de 0.771 mol/mol LI ( $\approx 1.27$  mmol/g) mediante la formación de una película de 63.5 nm de espesor de [Bmim][Ac] al 32.6



% sobre el soporte. Los autores reportaron que la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> aumenta a medida que el espesor de la película de LI disminuye, por lo que concluyeron que el efecto del soporte fue dominante en la captura del gas (Wu et al., 2017). Sin embargo, la mayoría de los estudios que impregnan o encapsulan [Bmim][Ac] reportan relaciones máxicas elevadas de LI, obteniendo valores muy cercanos a los obtenidos con una relación de LI mínima en FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup>.

**Tabla 8.** Cinética y capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a 25 °C y 1 bar en materiales sólidos porosos como soporte de líquidos iónicos

Material	Área específica (m <sup>2</sup> /g)		Capacidad (mmol/g)		Tiempo de equilibrio (min)	Autor(es)
	Soporte	Soporte + LI	Soporte	Soporte + LI		
<b>FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup></b>	<b>348</b>	<b>90</b>	<b>1.42</b>	<b>1.47</b>	<b>50</b>	<b>Este estudio</b>
FC <sub>LA</sub> -LI 1:1×10 <sup>-3</sup>	2	2	1.29	1.38	50	García-Pérez (2019)
MCM-41 / [Bmim][Ac] 60%	1073	1.2	0.42	1.18	30	Mohamedali et al. (2020)
SBA-15 / [Bmim][Ac] 60%	863	7.3	0.59	0.89	30	Mohamedali et al. (2020)
P25 / [Bmim][Ac] 32.6%	-	4.9	-	≈0.771 <sup>a,b</sup>	90	Wu et al. (2017)
CAP / [Bmim][Ac] 70.4%	1750	<5	-	≈1.20 <sup>a</sup>	30	Moya et al. (2016)
<b>Otros Lis</b>						
CAP / [Bmim][TCM] 80%	1304	<5	-	0.07 <sup>a</sup>	≈10	Santiago et al. (2018)
SBA12 / EZT3 25%	180	82	0.21	3.38	330	Arellano et al. (2015)
<b>Aminas</b>						
CA / MEA 10%	1727	749	1.202	0.59	-	Bezerra et al. (2014)

<sup>a</sup> – 30°C; <sup>b</sup> – mol / mol LI; Símbolo (-): Dato no reportado.

Mohamedali et al. (2020) estudiaron dos tipos de sílices mesoporosas (MCM-41 y SBA-15) impregnadas con [Bmim][Ac] al 60 %, reportando cinéticas de sorción

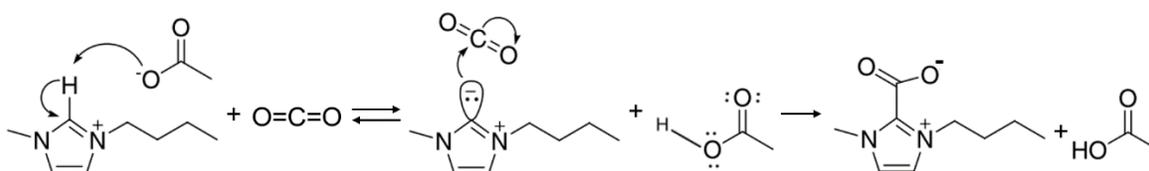


rápidas y un aumento en la capacidad de sorción de CO<sub>2</sub> de hasta 6 veces respecto a las sílices prístinas, especialmente en la región de baja presión ( $\approx 0.2$  bar) a 30 °C. Por otro lado, Moya et al. (2016) y Santiago et al. (2018) estudiaron microcápsulas de carbono hueco (CAP) para el encapsulamiento de los LIs [Bmim][Ac] al 70 % y [Bmim] de triclanometanuro (TDM) al 80 %, respectivamente, obteniendo altas capacidades de sorción y una mejora significativa de la cinética respecto a los LIs puros debido al aumento del área de contacto gas-líquido mediante la “discretización en gotas submicroscópicas encapsuladas”, y que se ha propuesto como una alternativa prometedora para aplicaciones basadas en LIs.

Adicionalmente, el soporte o el encapsulamiento de LIs se asocia a una reducción del área específica y del volumen de poros (Tabla 8), relacionado con el fenómeno de llenado de poros que provoca la disminución de la capacidad de sorción de CO<sub>2</sub> en comparación al LI puro. Bezerra et al. (2014) estudiaron un carbón activado funcionalizado con MEA al 10 % y concluyeron que la reducción del área específica afecta la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> al obtener capacidades menores en el soporte impregnado. Con base en los cálculos propuestos por Mohamedali et al. (2020), la fracción del volumen de poros de FC<sub>LA</sub> llenado por [Bmim][Ac] (a partir de la relación entre los volúmenes de poros del soporte prístino e impregnado) fue de 57 % para FC<sub>LA</sub>-LI 1:1 $\times 10^{-3}$ , valor significativamente menor en comparación al llenado de poros de sílices mesoporosas impregnadas con [Bmim][Ac] al 60 % en peso, correspondiente a 98 % (Mohamedali et al., 2020). Vorokhta et al. (2019) describen que cuando se utilizan materiales mesoporosos, al presentar diámetros de poros más grandes, los efectos de llenado o bloqueo de poros no son tan relevantes. Arellano et al. (2015) reportaron capacidades máximas de 3.38 mmol/g y cinéticas mejoradas hasta 10 veces utilizando un alúmino-silicato poroso como soporte de un LI funcionalizado con zinc (EZT3); sin embargo, resaltan los largos periodos de tiempo para alcanzar el equilibrio (de aproximadamente 330 min).

La mejora de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en soportes impregnados con [Bmim][Ac] está asociada con la reacción espontánea, selectiva y reversible del LI

con el gas. El mecanismo de reacción sugerido propone la reacción del CO<sub>2</sub> con el carbono 2 (C2–H) del anillo imidazolio del catión, para formar el complejo [Bmim]-2-carboxilato (Figura 24) (Besnard et al., 2012; Cabaço et al., 2012; Moya et al., 2016). Se ha reportado que el hidrógeno unido al C2 en el anillo imidazolio es ácido y tiene una carga positiva relativamente grande, presentando una superficie electrostática máxima y un sitio preferido para un ataque nucleofílico (Li et al., 2018). El mecanismo ha sido estudiado por diferentes técnicas experimentales y modelos computacionales (Cabaço et al., 2012; X. Li et al., 2018). De manera particular, García-Pérez (2019) estudió la reacción entre el CO<sub>2</sub> y el [Bmim][Ac] mediante espectroscopia FTIR, reportando la aparición de una banda en 2334 cm<sup>-1</sup> después de la captura de CO<sub>2</sub> sobre fibras de carbono prístinas e impregnadas, así como bandas vibracionales en 1393 y 1554 cm<sup>-1</sup> asociadas al [Ac]<sup>-</sup>, y que se atribuyen al CO<sub>2</sub> capturado. Sin embargo, Besnard et al. (2012) y Shiflett et al. (2010, 2008) reportaron que la interacción entre [Bmim][Ac] + CO<sub>2</sub> presenta otras vibraciones alrededor de 1665, 1323 y 792 cm<sup>-1</sup> asociadas a la formación del complejo [Bmim]-2-carboxilato (C–O, C=O); así como bandas de mayor intensidad en 2349, 1323 y 667 cm<sup>-1</sup> del CO<sub>2</sub>. Lo anterior indica las fuertes interacciones intermoleculares y lo complejo del sistema [Bmim][Ac] + CO<sub>2</sub>.



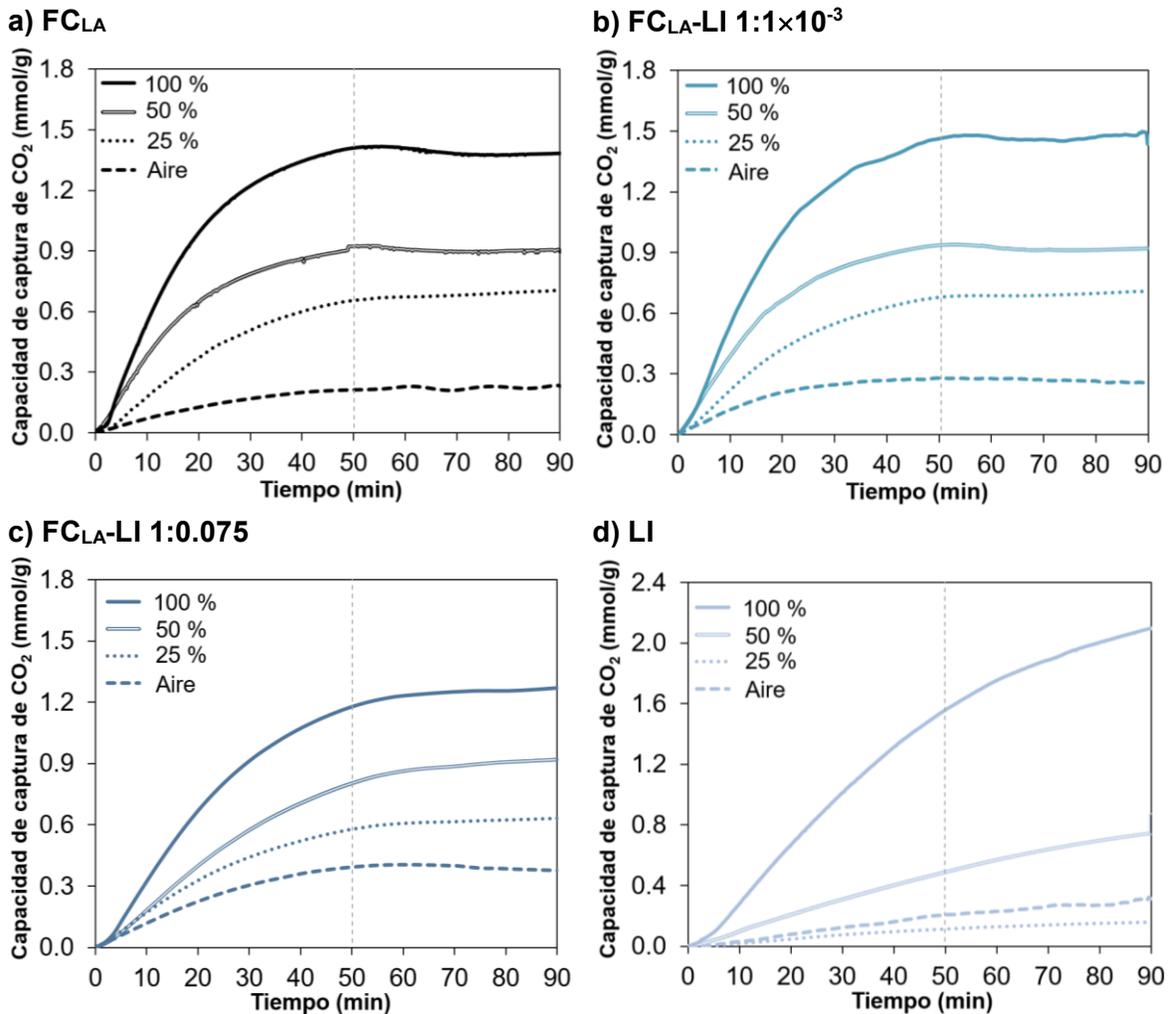
**Figura 24.** Mecanismo de reacción entre CO<sub>2</sub> y [Bmim][Ac] a 25 °C y 1 bar (Adaptado de Maginn (2006) y Shiflett et al. (2010)).

### 8.2.2 Efecto de la concentración del adsorbato en la captura de CO<sub>2</sub>

Para estudiar el rendimiento de las fibras de carbono como soporte de [Bmim][Ac], se evaluó el efecto de la concentración del adsorbente mediante mezclas en volumen de CO<sub>2</sub> y aire a 25 °C y 1 bar: 100 % de CO<sub>2</sub>, 50 % de CO<sub>2</sub> / 50 % de aire, 25 % de CO<sub>2</sub> / 75 % de aire y 100 % de aire. La Figura 25 muestra las cinéticas de captura de CO<sub>2</sub> sobre las fibras de carbono prístinas (FC<sub>LA</sub>) e impregnadas (FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup> y FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075), y sobre el LI puro, a diferentes concentraciones del

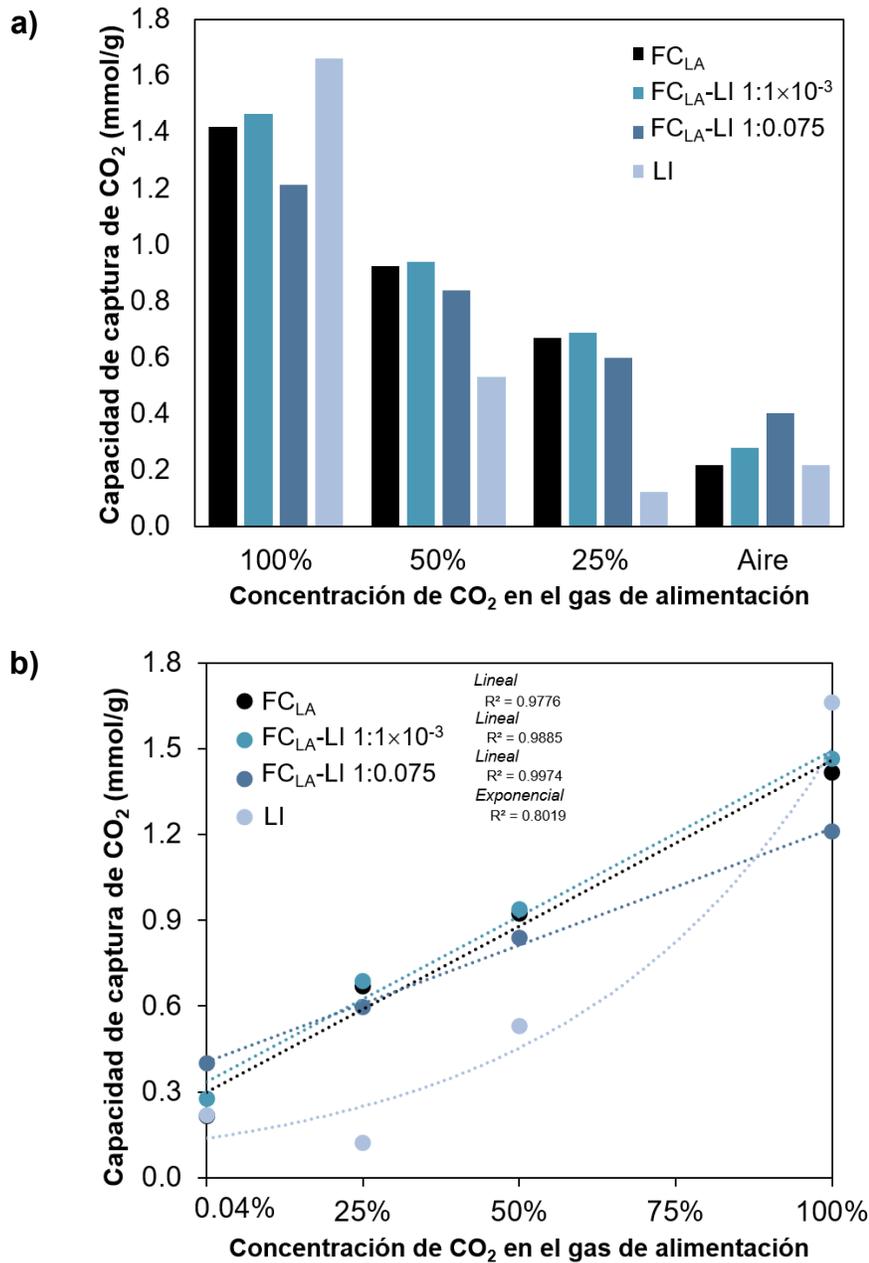


gas de alimentación. Como se observa, en condiciones de mayor concentración de  $\text{CO}_2$ , se obtienen capacidades mayores debido a la diferencia del gradiente de concentraciones de la mezcla de gases (Yusuf et al., 2019). El tiempo para llegar al equilibrio es más corto en las fibras de carbono prístinas e impregnadas en condiciones de mayor concentración de  $\text{CO}_2$ , en donde  $\text{FC}_{\text{LA}}$  y  $\text{FC}_{\text{LA-LI}} 1:1 \times 10^{-3}$  siguen presentando cinéticas más rápidas que  $\text{FC}_{\text{LA-LI}} 1:0.075$  y el LI.



**Figura 25.** Cinética de captura de  $\text{CO}_2$  en función de la concentración de adsorbato en el gas de alimentación en mezcla con aire sobre fibras de carbono (a), fibras impregnadas  $\text{FC}_{\text{LA-LI}} 1:1 \times 10^{-3}$  (b),  $\text{FC}_{\text{LA-LI}} 1:0.075$  (c) y líquido iónico (d), mediante TGA.

La capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  bajo diferentes condiciones de concentración en el gas de alimentación, en 50 min, se presenta en la Figura 26-a.



**Figura 26.** Capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en función de la concentración del adsorbato en el gas de alimentación a los 50 min (a) y análisis de su correlación (b).

Evidentemente la capacidad de captura es mayor en condiciones de mayor concentración de CO<sub>2</sub> en todos los materiales estudiados; sin embargo, se observa que la impregnación de LI sobre las fibras de carbono (FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup> y FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075) muestra una mejora en la cinética y en la capacidad de captura en gases

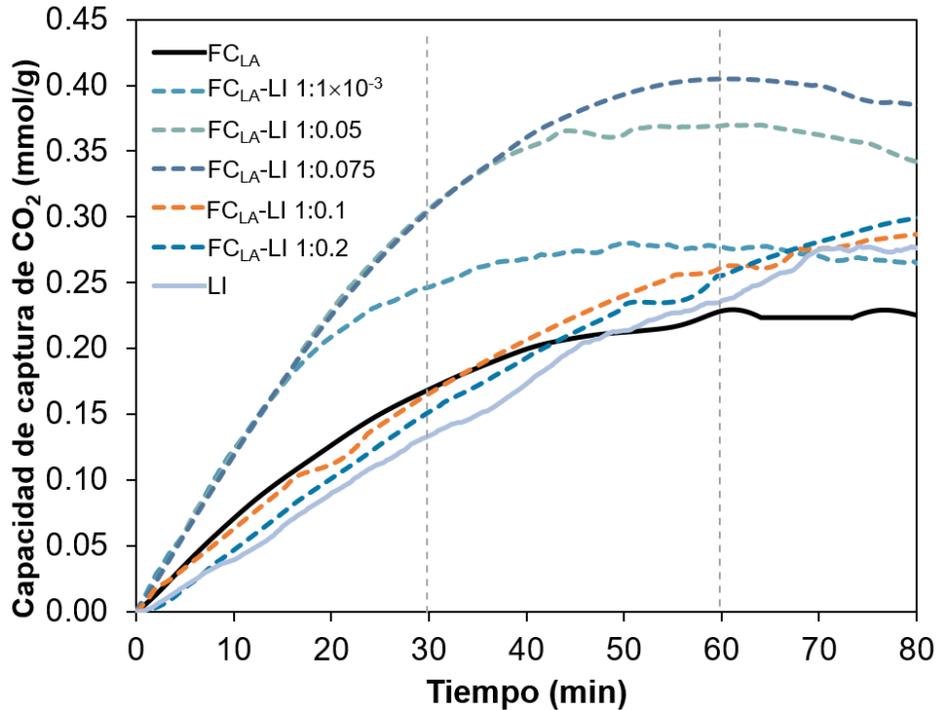


con bajo contenido de CO<sub>2</sub>. No obstante, con LI puro, la cinética y la capacidad de sorción de CO<sub>2</sub> en 50 min caen drásticamente en condiciones de menor concentración del gas, reportando una capacidad 55 % menor en una atmósfera de 25 % de CO<sub>2</sub> en comparación a una corriente de 100 % aire. Este comportamiento podría sugerir que el LI presenta un valor bajo de selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, al ser el N<sub>2</sub> el gas que se encuentra en mayor proporción en el aire (≈78 %). Para complementar este análisis, la Figura 26-b presenta la correlación de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en función de su concentración en el gas de alimentación. Como se muestra, ambos parámetros se relacionan linealmente en FC<sub>LA</sub> (R<sup>2</sup>=0.978), FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup> (R<sup>2</sup>=0.990) y FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075 (R<sup>2</sup>=0.997); sin embargo, el comportamiento en LI se ajusta a una correlación exponencial (R<sup>2</sup>=0.802) que evidencia la baja afinidad por el CO<sub>2</sub> a bajas concentraciones. Sin duda, FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup> presenta las cinéticas más rápidas y los valores de capacidad máxima en condiciones de 100 %, 50 % y 25 % de CO<sub>2</sub>; mientras que, en una atmósfera de aire (≈0.04 % de CO<sub>2</sub>), FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075 muestra una mejora significativa en el rendimiento de captura a CO<sub>2</sub>.

Con el propósito de evaluar este efecto, se estudió el comportamiento de las fibras de carbono impregnadas con diferente grado de impregnación en una corriente de 100 % de aire (Figura 27). De manera general, se distingue una cinética más lenta en todos los materiales en comparación a una corriente de mayor concentración de CO<sub>2</sub>, mostrando tiempos más largos para alcanzar el equilibrio y que puede atribuirse a la dilución de CO<sub>2</sub> en el aire, como se discutió previamente. Destaca que las FC<sub>LA</sub> muestran una capacidad relativamente baja en comparación con las fibras impregnadas, sugiriendo que estos materiales híbridos podrían ser adecuados para la captura de CO<sub>2</sub> del aire. Las fibras de carbono impregnadas FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup>, FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.05 y FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075 presentan una mejora en el rendimiento de la captura de CO<sub>2</sub> del aire, al obtener velocidades promedio 85 % más rápidas que FC<sub>LA</sub> en menos de 20 min. En particular, FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075 muestra una capacidad de 0.405 mmol/g, 10, 48 y 77 % mayor que FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.05 (0.37 mmol/g), FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup> (0.28 mmol/g) y FC<sub>LA</sub> (0.23 mmol/g) en 60 min, respectivamente. Como se observa, a relaciones másicas mayores (FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.1 y



FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.2), la cinética y la capacidad disminuyen en los primeros 30 min, siguiendo la tendencia del [Bmim][Ac] puro, que presenta una capacidad de 0.236 mmol/g, 42 % menor que FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075 en 60 min.



**Figura 27.** Cinética de captura de CO<sub>2</sub> en una corriente de 100 % de aire sobre fibras de carbono impregnadas con líquido iónico a 25 °C y 1 bar, mediante TGA.

Uno de los principales desafíos para la captura directa de CO<sub>2</sub> del aire ambiente es el diseño de sorbentes con buenas capacidades de captura de CO<sub>2</sub> en condiciones diluidas. Entre los diferentes materiales propuestos, los materiales sólidos porosos como zeolitas, sílices, carbón activado y MOF (Choi et al., 2011; Sanz-Pérez et al., 2016) se han caracterizado por presentar rendimientos deficientes a bajas presiones de CO<sub>2</sub>, dando como resultado capacidades muy pequeñas y selectividades CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bajas. Puesto que las concentraciones de CO<sub>2</sub> en el aire son muy bajas (400 ppm≅0.04 %), se ha sugerido que los materiales porosos como soportes de aminas pueden ser candidatos potenciales para la captura directa de CO<sub>2</sub> del aire, puesto que la quimisorción juega un papel crítico en el rendimiento de captura a concentraciones <1 % en volumen (Sanz-Pérez et al., 2016). Choi et al. (2011) reportan una sílice mesoporosa como soporte de poli etilamina (PEI) (en una



relación de 10.5 mmol<sub>N</sub>/g), obteniendo valores de capacidad de 2.36 mmol/g en tiempos de 300 min. De igual manera, Choi et al. (2011) obtuvieron valores de 0.16 mmol/g de CO<sub>2</sub> mediante aminosílices hiperramificadas en tiempos de 100 min. Basado en lo anterior, las fibras de carbono impregnadas FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075 podrían ser materiales adecuados para la captura de CO<sub>2</sub> directamente del aire.

### 8.2.3 Selectividad de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

Además de presentar cinéticas rápidas y buenas capacidades de captura de CO<sub>2</sub>, los materiales deben presentar altos valores de selectividad. Saunab Ghosh et al. (2016) definen esta propiedad como “*el cociente entre la capacidad adsorbida de CO<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub> para una cierta presión*”: mientras mayor sea el valor, mayor es la afinidad por el CO<sub>2</sub> y menor por el N<sub>2</sub>. A pesar de que la selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> se obtiene mediante experimentos de *sorción multicomponente* o a través de la teoría IAST, que predice los equilibrios de sorción en mezclas a partir de las isothermas de un solo componente (J. Li et al., 2019), la determinación *a priori* a partir de los datos de equilibrio de los componentes puros es una estimación válida para su potencial aplicación en sistemas con baja concentración de CO<sub>2</sub> en el gas de alimentación (Álvarez-Gutiérrez, 2016; Belmabkhout et al., 2016). La Tabla 9 resume los datos de capacidad de captura de CO<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub> puros, en 50 min, y el valor de selectividad estimado para los materiales de estudio.

**Tabla 9.** Capacidad de captura CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> (25 °C y 1 bar) puros y estimación de la selectividad

Material	Capacidad de captura (mmol/g)		Relación de captura (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )
	CO <sub>2</sub> *	N <sub>2</sub> *	
FC <sub>LA</sub>	1.417	0.617	2.295
FC <sub>LA</sub> -LI 1:1×10 <sup>-3</sup>	1.466	0.489	2.998
FC <sub>LA</sub> -LI 1:0.075	1.211	0.436	2.780
LI	1.939	0.763	2.176
F-400	1.212	0.348	3.484

\* Valor correspondiente a 50 min.

Como se observa, F-400 muestra el valor de selectividad más elevado (3.48), seguido de las fibras de carbono impregnadas FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup> y FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075. Las FC<sub>LA</sub> presenta una selectividad 50 y 30 % menor que F-400 y FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup>,



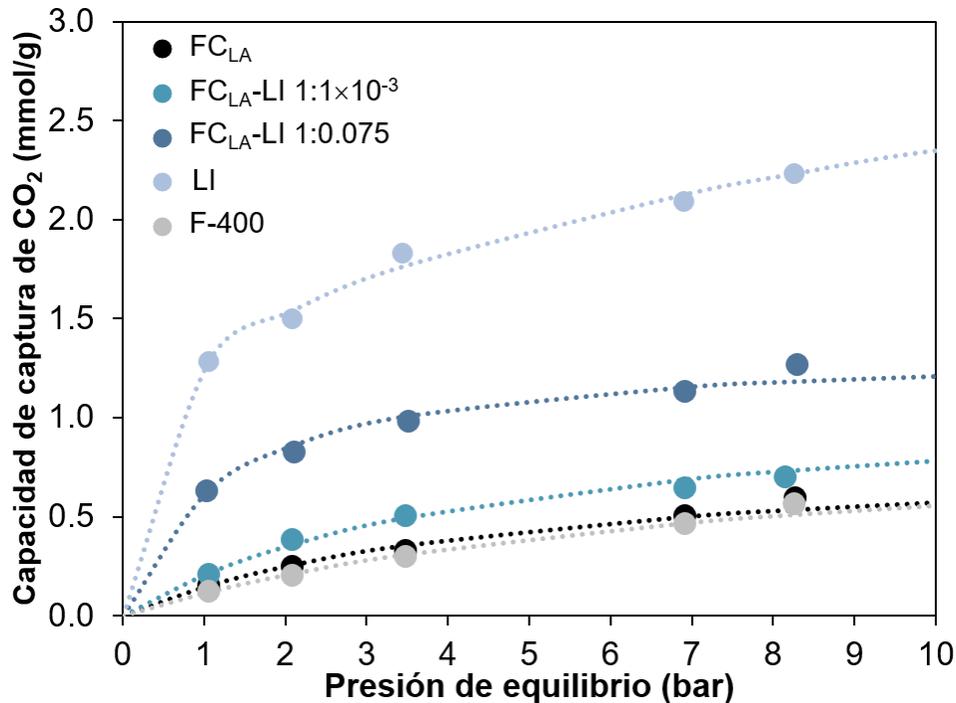
respectivamente; mientras que el LI muestra el valor de selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  más bajo. Con base en lo anterior, se sugiere que la afinidad del  $\text{CO}_2$  es mayor cuando  $\text{FC}_{\text{LA}}$  se impregna con LI debido a la formación de la película de líquido en la superficie del soporte, puesto que las  $\text{FC}_{\text{LA}}$  y el LI muestran los menores valores de selectividad y, al mismo tiempo, las cinéticas más rápidas y las capacidades más altas de sorción de  $\text{N}_2$  (Figura A.1). Keller et al. (2019) reportaron un aumento de la selectividad de fibras de sílice huecas y nanotubos de carbono al aumentar el contenido de PEI en el soporte. Por el contrario, Perdikaki et al. (2012) aseguran que la cantidad de LI es un factor determinante para la selectividad puesto que, cuando el valor de selectividad de los materiales impregnados disminuye en relación al soporte, puede relacionarse al bloqueo de los poros. Belmabkhout et al. (2016) reportaron que algunos adsorbentes con tamaños de poros pequeños (0.35-0.8 nm), volumen de poros pequeños y capacidades bajas de adsorción de  $\text{CO}_2$  a 1 bar, pueden presentar una buena selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , como sucede con F-400. Lo anterior se ha atribuido al efecto del tamizado molecular que permite la exclusión o la difusión lenta de moléculas con diámetros cinéticos más grandes que el  $\text{CO}_2$  (3.3 Å respecto a 3.64 y 3.45 Å  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ , respectivamente), pero que no muestran una alta eficiencia de adsorción debido a los bajos valores de capacidad (Belmabkhout et al., 2016). En cambio, las  $\text{FC}_{\text{LA}}$  muestran una menor selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  que podría estar relacionada con la estructura porosa, al presentar tamaños de poros más grandes que no crean un efecto de tamizado. No obstante, al impregnar las  $\text{FC}_{\text{LA}}$  con LI, la selectividad incrementa considerablemente en  $\text{FC}_{\text{LA}}\text{-LI } 1:1 \times 10^{-3}$  y  $\text{FC}_{\text{LA}}\text{-LI } 1:0.075$  (30 y 21 % en comparación a  $\text{FC}_{\text{LA}}$ , respectivamente), obteniendo valores muy cercanos al mostrado para F-400.

### **8.3 Cinética y capacidad de captura de $\text{CO}_2$ a alta presión**

Los experimentos de captura de  $\text{CO}_2$  en condiciones de alta presión y temperatura ambiente se realizaron en un reactor en lote adaptado con un manómetro mediante la medición de la caída de la presión cuando el gas está en contacto con el sólido poroso. El uso de este tipo de configuraciones, que definen como *mediciones manométricas*, ha sido reportado por pocos autores que estudiaron la capacidad de



captura de CO<sub>2</sub> sobre un carbón mineral (Weniger, Kalkreuth, Busch, & Krooss, 2010), carbón activado (Gensterblum et al., 2009) y soluciones acosas de [Bmim][Ac] al 14 % en peso (Chinn et al., 2005), por lo que los datos reportados son difícilmente comparables a los obtenidos por sistemas continuos, como los métodos gravimétricos o volumétricos.



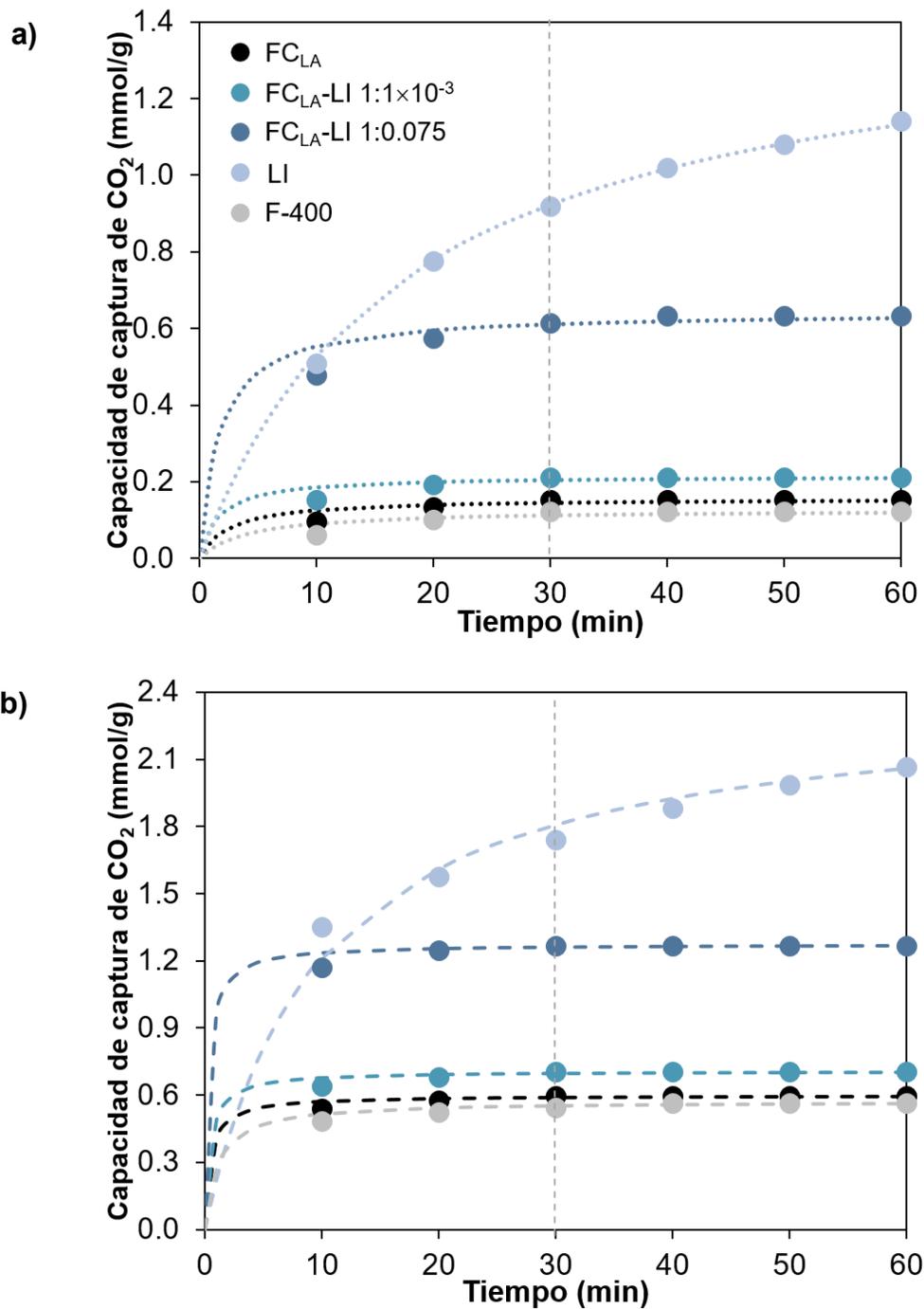
**Figura 28.** Isotermas de captura de CO<sub>2</sub> puro en el rango de presión de 1 a 8.5 bar y temperatura ambiente, obtenidas mediante un reactor de alta presión.

La Figura 28 presenta las isotermas de captura de CO<sub>2</sub> evaluadas de 1 a 8.5 bar a temperatura ambiente sobre las fibras de carbono prístinas (FC<sub>LA</sub>) e impregnadas (FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup> y FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075), así como el LI y carbón activado F-400 para fines comparativos, las cuales se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich (Vorokhta et al., 2019). La isoterma de FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup> se ajusta mejor al modelo de Langmuir ( $R^2=0.992$ ), que sugiere la sorción del gas en una monocapa sobre una superficie homogénea y sin interacción entre las moléculas sorbidas; mientras que, las isotermas de FC<sub>LA</sub> ( $R^2=0.997$ ), FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075 ( $R^2=0.988$ ), LI ( $R^2=0.988$ ) y F-400 ( $R^2=0.998$ ) se ajustaron al modelo de Freundlich, que puede aplicarse a la sorción en superficies heterogéneas y en multicapa (Sarker et al., 2017; Vorokhta



et al., 2019). Los parámetros de ajuste y las isothermas de los modelos de Langmuir y Freundlich se presentan en el Anexo A-2.

Como se observa en la Figura 28, la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> es proporcional al aumento de la presión del gas, registrando incrementos significativos sobre los materiales porosos e impregnados a medida que la presión aumenta. Resaltan las buenas capacidades de captura de CO<sub>2</sub> del [Bmim][Ac], que presentan los mayores valores en el rango de presión estudiado. Evidentemente, la impregnación del LI en las fibras de carbono muestra un aumento significativo de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, especialmente en la región de baja presión. A baja presión ( $\approx 1$  bar), FC<sub>LA</sub>-LI 1:1 $\times 10^{-3}$  presenta un valor 37 % mayor que el soporte prístino (0.154 mmol/g), mientras que la capacidad de FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075 es 4 veces mayor que FC<sub>LA</sub>. Wu et al. (2017) reportan que la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en los materiales impregnados es menor a medida que disminuye el espesor de la película de LI sobre el soporte, como sucede en FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075, que se atribuye a la fuerte interacción del CO<sub>2</sub> con [Bmim][Ac] incorporado. Como se presenta en la Figura 28, las isothermas de adsorción de FC<sub>LA</sub> y F-400 muestran un comportamiento muy similar a pesar de sus diferencias texturales; sin embargo, tienden a aumentar su capacidad de captura a presiones mayores. Se ha descrito que la sorción de CO<sub>2</sub> a alta presión está dominada por el área específica y el volumen de poros; sin embargo, a pesar de que FC<sub>LA</sub>-LI 1:1 $\times 10^{-3}$  muestra un valor mucho menor de área y volumen de poros, su capacidad es relativamente mayor a 8.5 bar (0.703 mmol/g), 18 y 24 % mayor respecto a FC<sub>LA</sub> y F-400. Ghosh et al. (2019) atribuyen lo anterior a que, con el aumento de la presión, la estructura microporosa se satura rápidamente, pero la fracción de mesoporos disponible se llena progresivamente, aumentando su capacidad paulatinamente. En este caso, los ultramicroporos y microporos ( $\leq 1.8$  nm) de F-400 y de FC<sub>LA</sub>, respectivamente, se van saturando lentamente a una presión de 8.5 bar; mientras que, los microporos y mesoporos pequeños podrían favorecer la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a presiones mayores.



**Figura 29.** Cinética de captura de CO<sub>2</sub> puro a 1 (a) y 8.5 bar (b) y 25 °C, mediante un reactor de alta presión.

La cinética de captura de CO<sub>2</sub> a la presión más baja y más alta, 1 y 8.5 bar respectivamente, se presenta en la Figura 29. Como se observa, en condiciones de alta presión la cinética de captura de CO<sub>2</sub> es más rápida, alcanzando el equilibrio

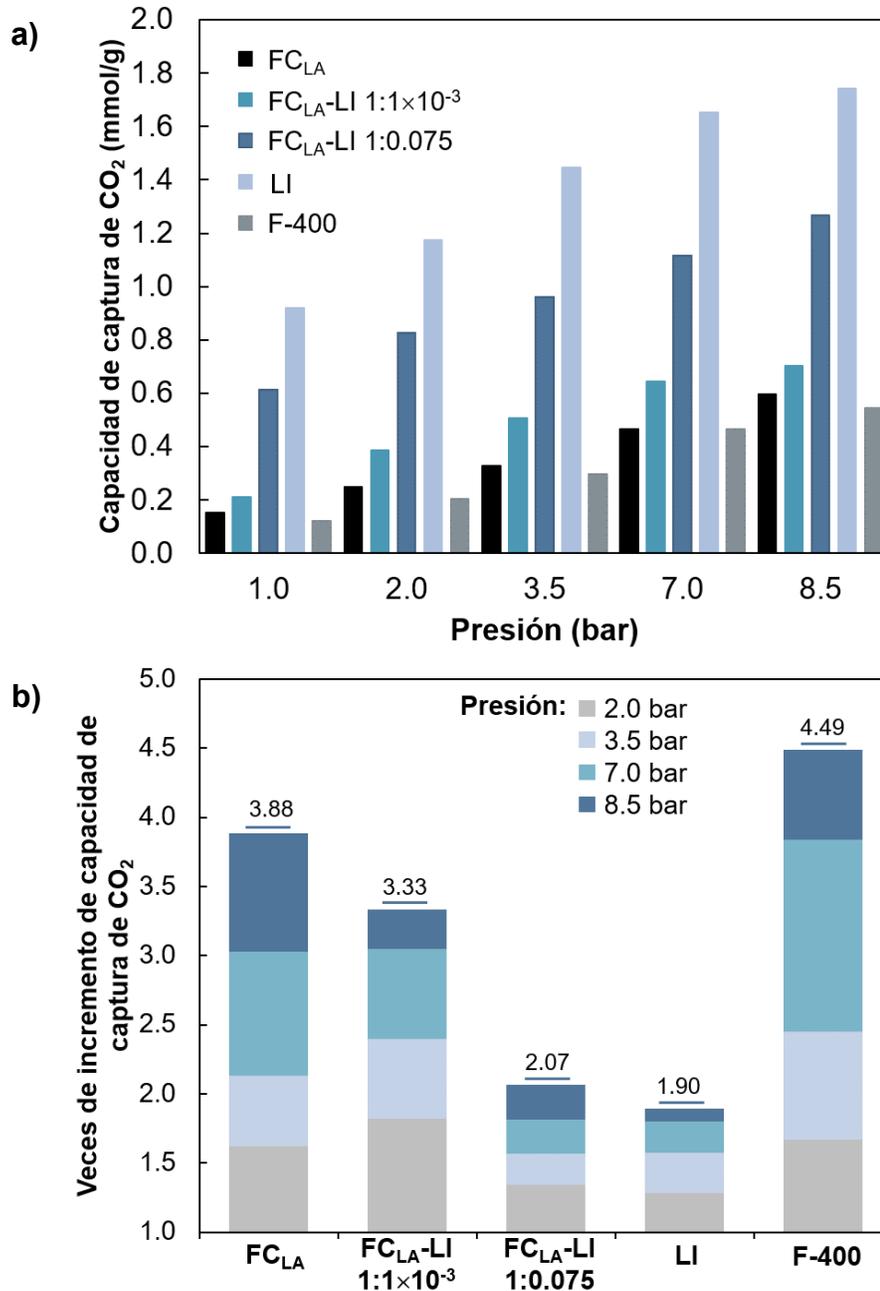


en un periodo de tiempo más corto en comparación a bajas presiones. Esto sugiere que un aumento de la presión mejora la cinética de captura de CO<sub>2</sub>, como lo describen Sarker et al. (2017). Entre todos los materiales porosos e impregnados, FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075 presentan una cinética más rápida y una buena capacidad de captura del gas a 1 y 8.5 bar, de 2 a 4 veces mayor que FC<sub>LA</sub>, F-400 y FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup>, respectivamente. Lo anterior se atribuye a la presencia de regiones de alta densidad de [Bmim][Ac] en la superficie del soporte que actúan como sitios activos e “instantáneos” para la captura de CO<sub>2</sub>. A pesar de que el LI muestra una cinética notable, la capacidad de captura máxima a 8.5 bar se alcanza en el triple de tiempo de FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075, reportando una capacidad de 1.268 mmol/g en menos de 20 min y que representa el 57 % de la capacidad alcanzada por el LI en 140 min.

En la Figura 30-a se presentan los valores de capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de los materiales de estudio, obtenidos en 30 min; así como los incrementos de los valores de la capacidad respecto al valor obtenido a 1 bar (Figura 30-b). Como se observa, los materiales sólidos porosos, FC<sub>LA</sub> y F-400, presentan valores mínimos y similares de captura de CO<sub>2</sub>; sin embargo, ambos adsorbentes registran incrementos de capacidad mayores con el aumento de la presión, obteniendo capacidades de captura de CO<sub>2</sub> hasta de 4 a 5 veces mayores a 8.5 bar respecto a 1 bar. En el caso del LI, a pesar de que muestra capacidades notablemente mayores en comparación con los otros materiales, los valores incrementan menos de 2 veces al aumentar la presión; un comportamiento similar se presenta en FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075. Por el contrario, FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup> muestra incrementos de capacidad de captura notables, obteniendo una capacidad 3 veces mayor a 8.5 bar respecto a 1 bar. Mediante una simulación computacional, Muldoon et al. (2007) reportan que, a altas presiones, el CO<sub>2</sub> puede mostrar interacciones adicionales con los grupos nitrogenados del anillo imidazolio del [Bmim]<sup>+</sup>, proporcionando sitios secundarios con los que CO<sub>2</sub> puede interactuar. Sin embargo, Carvalho et al. (2009) y Shiflett et al. (2010) reportan que, a medida que la presión de CO<sub>2</sub> incrementa, la solubilidad en el [Bmim][Ac] disminuye exponencialmente debido a la formación del complejo [Bmim]-2-



carboxilato por quimisorción a baja presión; el cual, a medida que la presión aumenta, los sitios de solvatación se saturan y la capacidad disminuye.



**Figura 30.** Capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a alta presión (a) y veces que incrementa la capacidad de sorción respecto a 1 bar (b) en 30 min, mediante un reactor de alta presión.

Se han estudiado diferentes materiales sólidos porosos como adsorbentes y/o soportes de LIs o aminas para la captura de CO<sub>2</sub> a alta presión (Tabla 10), todos con propiedades texturales y/o grados de impregnación diferentes.



**Tabla 10.** Capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a alta presión sobre materiales porosos e impregnados

Material	Área específica (m <sup>2</sup> /g)		Presión (bar)	Capacidad (mmol/g)		Tiempo de equilibrio (min)	Autor(es)
	Soporte	Soporte + LI		Soporte	Soporte + LI		
<b>Lis</b>							
FC <sub>LA</sub> -LI 1:1×10 <sup>-3</sup>	348	90	8.5	0.597 <sup>*</sup>	0.708 <sup>*</sup>	30	Este estudio
FC <sub>LA</sub> -LI 1:0.075	335	-	8.5	0.597 <sup>*</sup>	1.268 <sup>*</sup>	30	Este estudio
NMC/ MgO 20%	1320	903	20	17.2	23.1	-	Ghosh et al. (2019)
MCMRH / [Tmspim] [Cl] 20%	880	119.9	4	1.93 <sup>*</sup>	1.25 <sup>*</sup>	30	Duczinski et al. (2018)
<b>Aminas</b>							
CA / MEA 10%	1727	749	10	6.57	3.07	-	Bezerra et al. (2014)
<b>Otros materiales sólidos porosos</b>							
CA	1370	N.A.	10	6.94	N.A.	-	Garcés-Polo et al. (2018)
Carbón mineral F-400	-	N.A.	1 - 60	0.25-0.81 <sup>b</sup>	N.A.	-	Weniger et al. (2010)
Carbón jerárquico	1063	N.A.	50	8.00 <sup>b</sup>	N.A.	120	Gensterblum et al. (2009)
	2200	N.A.	10	7.00 <sup>c</sup>	N.A.	-	Montiel-Centeno et al. (2019)

<sup>\*</sup> Calculado en sistemas manométricos; <sup>a</sup> 40 °C; <sup>b</sup> 45 °C; <sup>c</sup> 35 °C; Símbolo (-): Dato no reportado; N.A. No aplica.

En función al sistema de alta presión utilizado basado en *mediciones manométricas*, Weniger et al. (2010) estudiaron la captura de CO<sub>2</sub> sobre carbones minerales con capacidades máximas entre 0.25 y 0.81 mmol/g en el rango de presión de 50 a 80 bar, para después presentar una disminución continua de la capacidad. Un comportamiento similar presenta Gensterblum et al. (2009), que reporta un aumento continuo de la capacidad de F-400 de 1 a 20 bar, hasta alcanzar una capacidad máxima de 8 mmol/g a 50 bar en un tiempo de 120 min, para su posterior disminución gradual. Este comportamiento puede sugerir que las fibras de carbono prístinas e impregnadas, así como F-400, pueden mostrar capacidades mayores a presiones  $\geq 20$  bar hasta alcanzar su saturación, ya que 8.5 bar puede considerarse un rango bajo de presión con base en estos estudios. Por otro lado, Duczinski et al. (2018) estudiaron la separación de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mediante sílices obtenidas a partir de cáscara de arroz (MCMR) como soporte del LI cloruro de 1,3-bis(3-



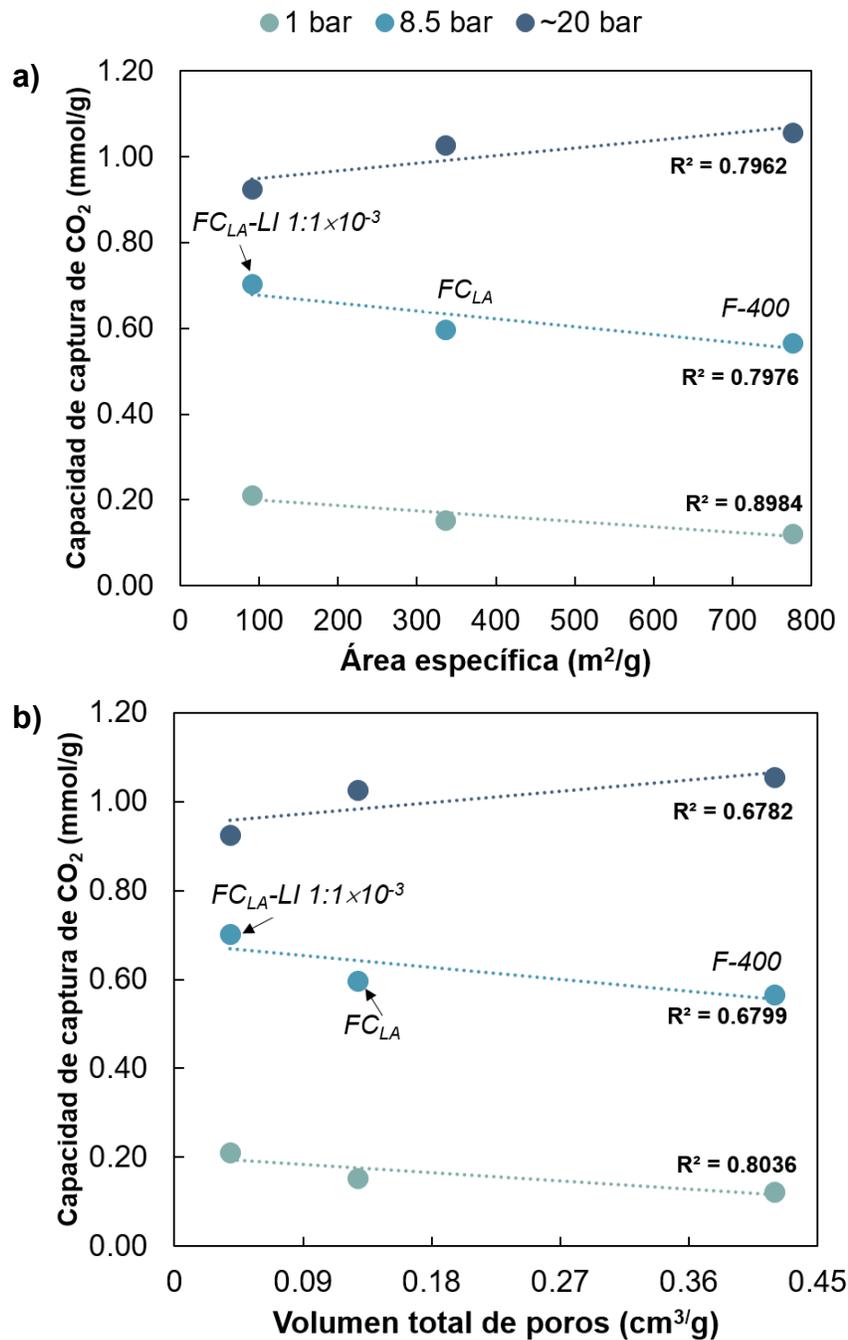
trimetoxisililpropil)-imidazolio [Tmspim][Cl] al 20 %, obteniendo valores de 1.25 mmol/g de CO<sub>2</sub> a 4 bar en el soporte impregnado, 35 % menor que el soporte prístino y que se atribuye a la reducción del área específica y del tamaño de poros. Bezerra et al. (2014) reportan que, al aumentar la presión de 1 a 10 bar, se presenta una capacidad hasta 5 veces mayor respecto a 1 bar (0.59 mmol/g) en un carbón activado funcionalizado con MEA 10 %; sin embargo, a presiones más altas, el soporte prístino muestra una capacidad de captura 2 veces mayor que el soporte impregnado. El mismo comportamiento se presenta en un carbón activado estudiado por Garcés-Polo et al. (2018), mostrando capacidades 4 veces mayores a 10 bar en relación a 1 bar (1.71 mmol/g). Estos incrementos de capacidad de captura de CO<sub>2</sub> respecto 1 bar son similares a los obtenidos para FC<sub>LA</sub> y F-400 (Figura 30-b) y que son atribuidos a sus propiedades texturales.

Se ha reportado que, a presiones mayores a 1 bar, el CO<sub>2</sub> tiende a adsorberse preferentemente en microporos y en mesoporos pequeños (Cazorla-Amorós et al., 1998; Ravikovitch et al., 2000). Montiel-Centeno et al. (2019) reportan que la captura de CO<sub>2</sub> a baja presión sobre un carbono jerárquico muestra una fuerte correlación con el volumen de microporos y, a medida que la presión aumenta (hasta 10 bar), la capacidad también depende de mesoporos pequeños. A través de un modelado computacional, Liu & Wilcox (2012) describen que, a bajas presiones, las moléculas de CO<sub>2</sub> tienden a adsorberse en sitios cercanos a las paredes de los poros más pequeños de un material de carbono, donde la interacción CO<sub>2</sub>-superficie es mayor; mientras que, en poros más grandes, debido a que las interacciones entre las paredes de los poros son más débiles, las interacciones CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> dictan la adsorción (Liu & Wilcox, 2012). A medida que la presión aumenta, los sitios cerca de las paredes de los poros se satura y las interacciones CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> incrementan formando “grupos” mediante interacciones electrostáticas (Liu & Wilcox, 2012; Meconi et al., 2019).

Con base en lo anterior, se analizó la correlación entre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> (a 1, 8.5 y 20 bar, este último estimado con el modelo de Langmuir y Freundlich)



y las propiedades de textura (área específica y volumen total de poros) de  $FC_{LA}$ ,  $FC_{LA-LI} 1:1 \times 10^{-3}$  y F-400 (Figura 31).



**Figura 31.** Correlación entre la capacidad de captura de  $CO_2$  y el área específica (a) y el volumen de poros (b) de  $FC_{LA}$ ,  $FC_{LA-LI} 1:1 \times 10^{-3}$  y F-400.

De acuerdo con la Figura 31, a bajas presiones, la capacidad no presenta una correlación positiva ni con el área específica ni con el volumen de poros; mientras

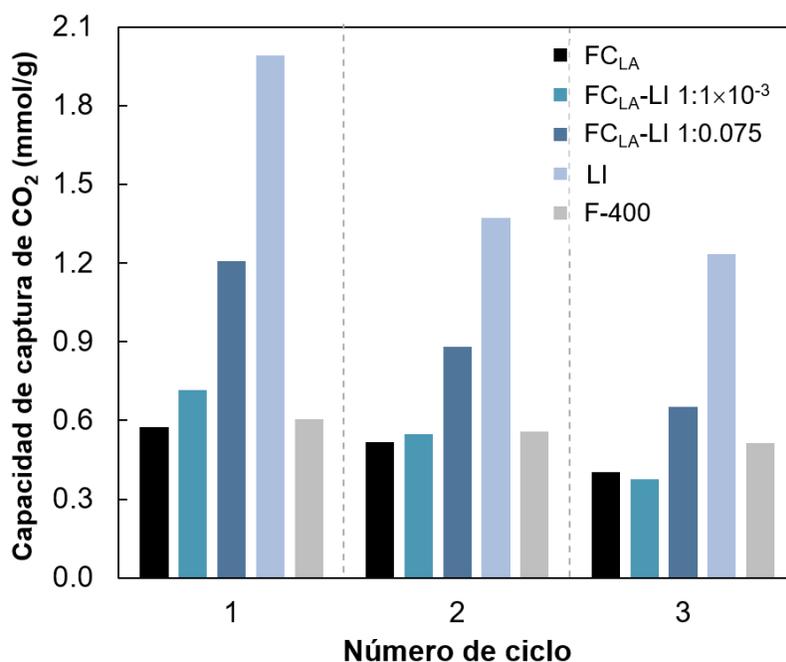


que, a presiones  $\geq 8.5$  bar, la correlación se vuelve ligeramente notable y positiva, principalmente con el área específica ( $R^2=0.7962$ ). Esto sugiere que la captura de  $\text{CO}_2$  a bajas presiones está fuertemente influenciada por la presencia de regiones de LI en la superficie de  $\text{FC}_{\text{LA-LI}} 1:1 \times 10^{-3}$  que favorecen la capacidad de sorción; incluso a una presión de 8.5 bar, el efecto de la impregnación de LI y los sitios reactivos en  $\text{FC}_{\text{LA}}$  contribuyen mayormente a la sorción del gas. En cambio, a presiones  $\geq 20$  bar, la capacidad de  $\text{FC}_{\text{LA-LI}} 1:1 \times 10^{-3}$  podría disminuir debido a la estructura porosa menos desarrollada, en comparación con  $\text{FC}_{\text{LA}}$  y F-400. Estas propiedades de textura en los materiales favorecen la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  a alta presión mediante el llenado progresivo de microporos y mesoporos pequeños.

#### **8.4 Ciclos de sorción-desorción**

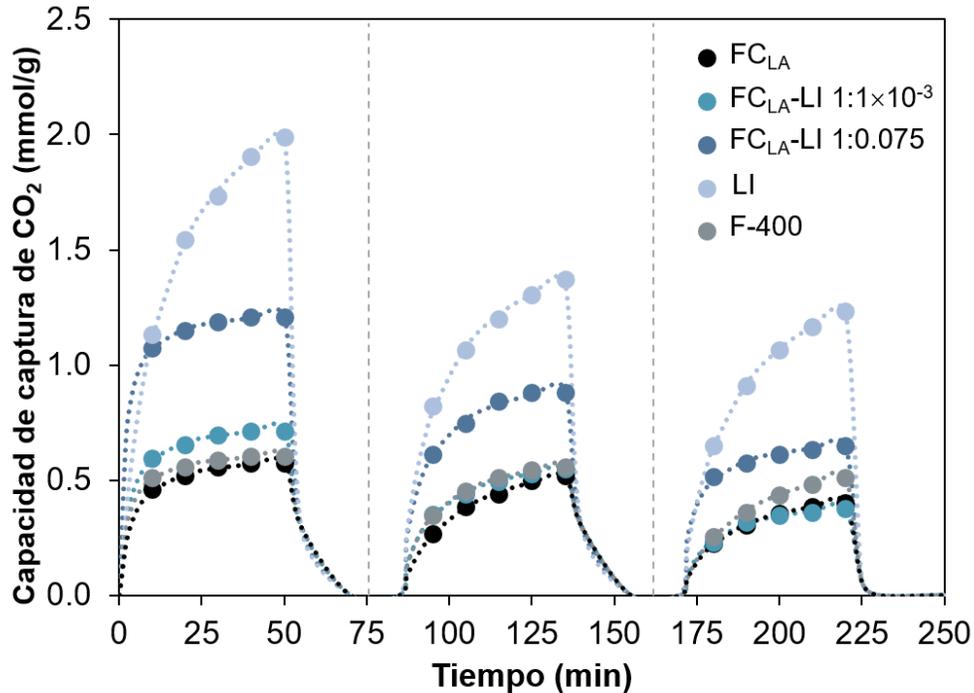
Para evaluar la reversibilidad sistema de captura de  $\text{CO}_2$  sobre las fibras de carbono prístinas ( $\text{FC}_{\text{LA}}$ ) e impregnadas ( $\text{FC}_{\text{LA-LI}} 1:1 \times 10^{-3}$  y  $\text{FC}_{\text{LA-LI}} 1:0.075$ ), así como LI y carbón activado F-400, se realizaron ciclos “continuos” de sorción y desorción. Se estudiaron tres ciclos de sorción de  $\text{CO}_2$  evaluados en el reactor de alta presión (Parr 4704) a una presión de 8.5 bar durante 50 min, con base en los resultados de cinética y capacidad obtenidos previamente. El proceso de desorción se basó en la teoría de PSA, a través de la variación de la presión mediante la despresurización del sistema hasta presión atmosférica. Este arreglo reportó eficiencias de regeneración muy bajas en el segundo y tercer ciclo para  $\text{FC}_{\text{LA}}$  (33 y 19 %, respectivamente) y F-400 (54 y 39 %, respectivamente), que sugería la desorción parcial del gas. García Pérez (2019) evaluó la reversibilidad de las fibras de carbono impregnadas mediante ciclos continuos de sorción-desorción a través de mediciones termogravimétricas, obteniendo una eficiencia de reversibilidad de 90.95 % mediante un calentamiento de 25 a 80 °C por 30 min. Con base en estas condiciones, un aumento de la temperatura (hasta 80 °C) podría favorecer la desorción de  $\text{CO}_2$ .

En la Figura 32 se observan las capacidades de captura de  $\text{CO}_2$  en función del número de ciclo de sorción y desorción sobre los diferentes materiales de estudio.



**Figura 32.** Capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en función del ciclo de sorción-desorción a 8.5 bar y temperatura ambiente, mediante un reactor a alta presión.

Como se observa, el valor de capacidad de captura disminuye en cada ciclo, que podría sugerir una baja reversibilidad de los materiales. Sin embargo, FC<sub>LA</sub> y F-400 muestran eficiencias de reversibilidad de 90 y 70 %, y de 93 y 85 % en el segundo y tercer ciclo, respectivamente; que son relativamente altas en comparación a los otros materiales y que favorece su aplicación en ciclos continuos para la captura de CO<sub>2</sub>. A pesar de que el LI presenta las mayores capacidades de captura de CO<sub>2</sub>, su eficiencia resulta en valores de 69 y 62 % en el segundo y tercer ciclo, respectivamente, que sugieren interacciones fuertes con el CO<sub>2</sub> que no se rompieron durante el proceso de desorción, permaneciendo gas remanente disuelto en el LI. El mismo comportamiento se presenta en FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup> y FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075, que muestran eficiencias promedio de 77 y 54 % después del primer ciclo de sorción-desorción. Cabaço et al. (2012) reportaron que, debido a la formación de complejos en la reacción entre CO<sub>2</sub> y el LI, la regeneración del solvente puede presentar dificultades, sugiriendo una interacción fuerte y parcialmente reversible con el gas (Shiflett et al., 2010, 2008).



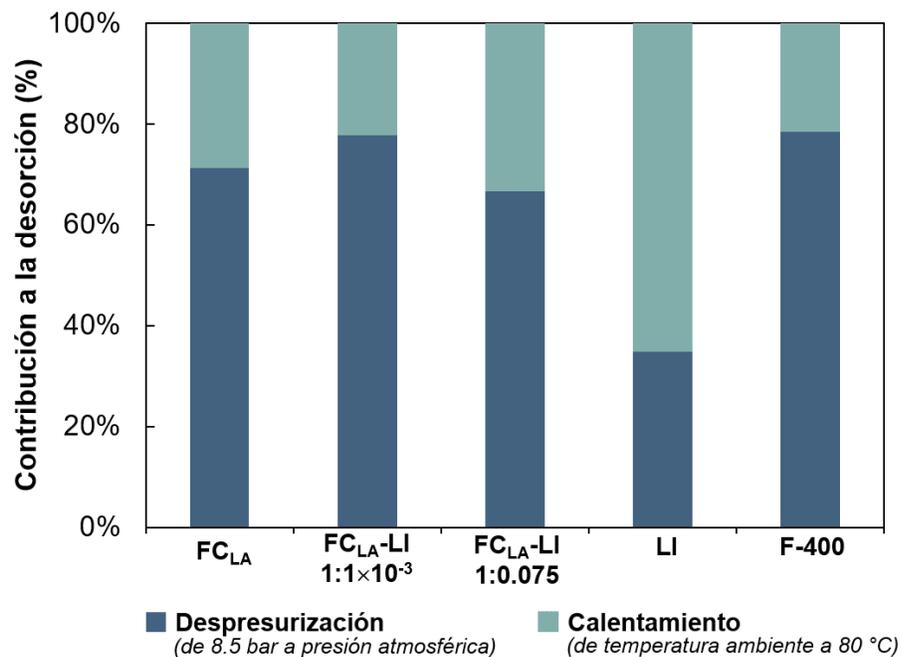
**Figura 33.** Cinéticas de sorción-desorción de CO<sub>2</sub> a 8.5 bar y 25 °C simulando ciclos continuos, en un reactor de alta presión.

A partir de los valores obtenidos de las cinéticas de captura de CO<sub>2</sub> a 8.5 bar en lote y de los tiempos de sorción y desorción determinados durante la experimentación, se simuló el comportamiento considerando “ciclos continuos” de sorción-desorción (Figura 33). Evidentemente se observa que la cinética de captura de CO<sub>2</sub> se vuelve más lenta en cada ciclo, condicionando la capacidad de captura del gas y, por consiguiente, la eficiencia de reversibilidad del sistema. Las fibras de carbono prístinas (FC<sub>LA</sub>) e impregnadas (FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup> y FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075) muestran cinéticas relativamente rápidas, alcanzando el equilibrio en tiempos menores en comparación al LI. No obstante, como se observa en la Figura 33, después del primer ciclo, la cinética de FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup> cae 22 y 43 % en el segundo y tercer ciclo, respectivamente, condicionando la capacidad de sorción del gas hasta seguir la tendencia de FC<sub>LA</sub> (≈0.4 mmol/g). Lo anterior se atribuye a que los sitios activos del LI en el soporte se saturan con moléculas remanentes de CO<sub>2</sub>, de manera que la captura del gas es dictada por el soporte poroso a partir del tercer ciclo de sorción-desorción. Por el contrario, F-400 presenta una velocidad promedio constante (0.012 mmol/g·min) durante los tres ciclos de sorción-desorción, destacando



principalmente en el tercer ciclo al obtener una velocidad promedio 50 % más rápida y una capacidad 36 % mayor que  $FC_{LA-LI} 1:1 \times 10^{-3}$ . Este resultado sugiere que la elevada eficiencia de regeneración de F-400 podría estar relacionada a las interacciones débiles entre el  $CO_2$  y su superficie, resultado de las bajas capacidades de captura obtenidas y la facilidad para su desorción.

Considerando las eficiencias de reversibilidad obtenidas, se analizó el efecto de la despresurización (de 8.5 bar a presión atmosférica) y el aumento de la temperatura (de temperatura ambiente a 80 °C) en el sistema sobre los ciclos de sorción y desorción de  $CO_2$ , mediante experimentos de desplazamiento del volumen de gas.



**Figura 34.** Efecto de la despresurización (hasta presión atmosférica) y el aumento de temperatura (de 25 a 80 °C) sobre la desorción de  $CO_2$  a alta presión en un reactor de alta presión.

Como se observa en la Figura 34, más del 70 % del volumen de gas desplazado es atribuido a la despresurización del sistema para  $FC_{LA}$ ,  $FC_{LA-LI} 1:1 \times 10^{-3}$  y F-400; sin embargo, a medida que la relación másica de LI impregnada en el soporte incrementa, el aporte del desplazamiento del volumen de gas por la



despresurización del sistema disminuye y el efecto del aumento de temperatura se vuelve más relevante. Alrededor del 67 % del volumen desplazado por FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075 está asociado a la disminución de la presión en comparación con el LI, que atribuye 65 % del volumen al aumento de la temperatura durante la desorción de CO<sub>2</sub>. Este análisis proporciona una base para deducir los mecanismos involucrados durante la captura de CO<sub>2</sub>, los cuales sugieren que el gas exhibe interacciones débiles con FC<sub>LA</sub>, FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup> y F-400 al presentar sitios activos e instantáneos por la impregnación de LI o los grupos funcionales superficiales propios del soporte, así como su estructura porosa; sin embargo, una interacción “demasiado débil”, resulta en bajas capacidades y buenas eficiencias de reversibilidad, como ocurre con F-400. En comparación, la interacción del CO<sub>2</sub> con el LI es más fuerte, especialmente cuando la relación másica de LI impregnada sobre el soporte es mayor, lo que apunta a requerimientos energéticos adicionales o tiempos más largos para lograr una mejora de la reversibilidad.

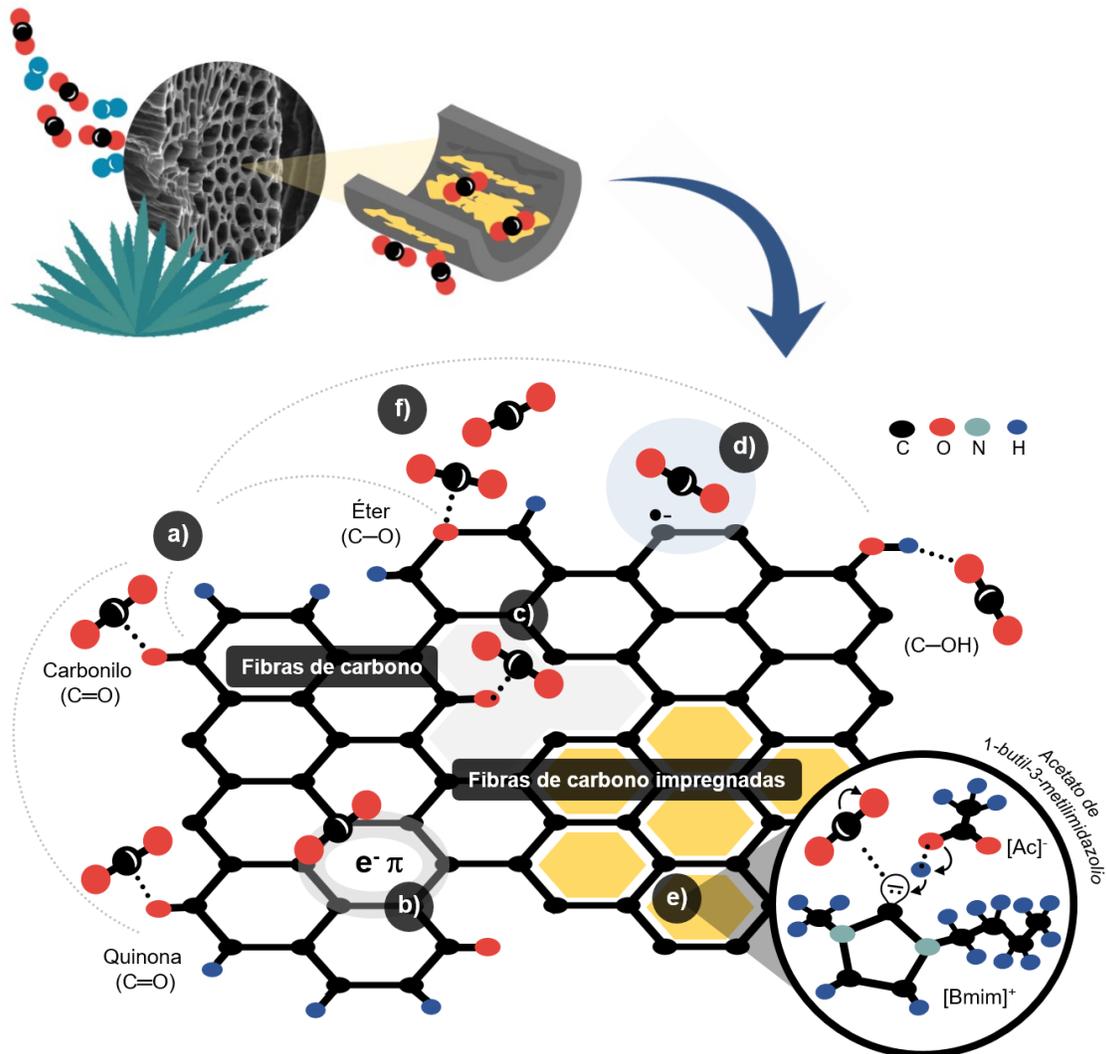
### **8.5 Mecanismos de captura de CO<sub>2</sub> involucrados**

La captura de CO<sub>2</sub> sobre fibras de carbono como adsorbente y soporte de un LI, ha mostrado cinéticas rápidas y buenas capacidades de sorción del gas, resultando en una mejora sinérgica del rendimiento del sistema. Como se ha mostrado, el mecanismo de sorción propuesto sugiere interacciones entre el CO<sub>2</sub> y *i*) la estructura microporosa y mesoporosa de las FC<sub>LA</sub>; *ii*) los grupos funcionales superficiales; *iii*) los sitios reactivos del plano basal de la superficie de carbono; *iv*) las interacciones con el [Bmim][Ac], y *iv*) las moléculas de CO<sub>2</sub> vecinas. Sobre todo, la contribución que favorece a la mejora de la cinética y la capacidad de captura del gas está en función de las condiciones de presión de CO<sub>2</sub>.

La estructura desarrollada en las FC<sub>LA</sub> formada por canales macroporosos, paralelos y de punta a punta, favorece la difusión rápida del CO<sub>2</sub> hacia los microporos y mesoporos pequeños distribuidos sobre las paredes de los canales longitudinales, como resultado de los deterioros texturales originados durante el proceso de síntesis del material de carbono. Esta distribución de tamaño de poros



( $\geq 30$  nm) facilita la impregnación de una película delgada de [Bmim][Ac] de aproximadamente 0.26 nm de espesor, que aparenta estar distribuida sobre los poros de mayor tamaño, llenando 57 % del volumen de poros y reduciendo 74 % el área específica del soporte, permaneciendo una superficie de carbono prístina que puede favorecer la interacción gas-sólido.



**Figura 35.** Mecanismo de captura de CO<sub>2</sub> sugerido sobre fibras de carbono como adsorbente y soporte de un líquido iónico: interacciones del gas con grupos funcionales oxigenados (a), electrones  $\pi$  deslocalizados (b), vacancias en el plano basal (c), sitios de borde (d), líquido iónico (e) y moléculas de CO<sub>2</sub> vecinas (f).

El mecanismo de adsorción del CO<sub>2</sub> en las fibras de carbono (Figura 35) se relaciona con la interacción del gas con funcionalidades del tipo  $-C=O$ ,  $-C-O$ ,



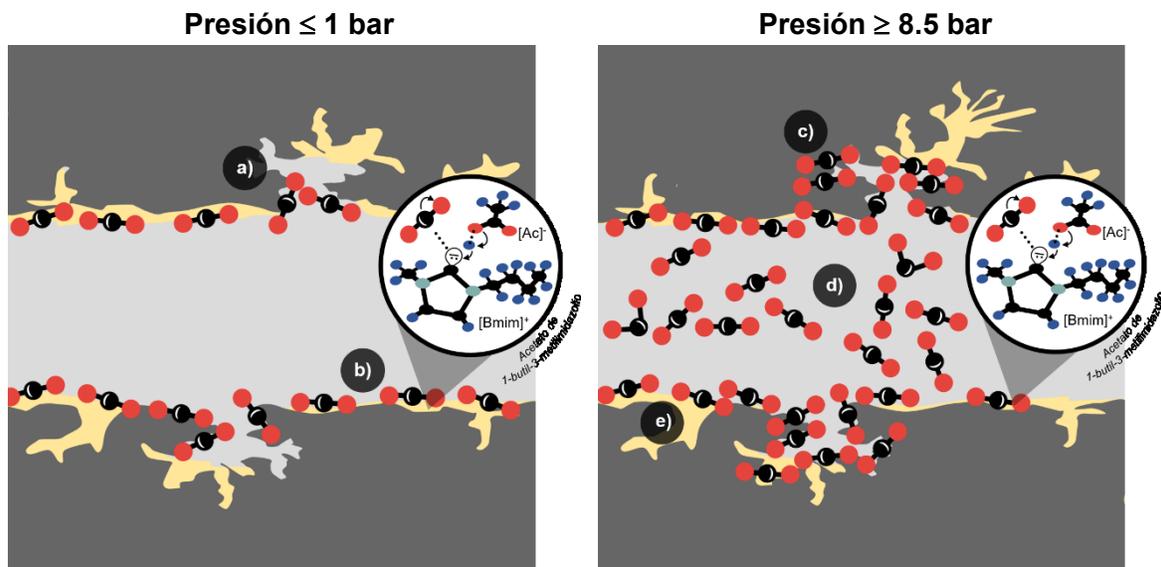
—C—OH y =C—H de grupos carbonilo en cetonas, quinonas, ésteres, éteres y lactonas, por medio de procesos de fisorción que involucran fuerzas débiles de Van der Waals y/o de interacciones dipolares débiles de los grupos polares con la molécula de CO<sub>2</sub> (Figura 35-a). Adicionalmente, los electrones  $\pi$  deslocalizados (Figura 35-b) y los sitios de defectos o vacancias en el plano basal (Figura 35-c), así como sitios de borde (—C•) con electrones desapareados altamente reactivos (Figura 35-d), pueden favorecer la adsorción de CO<sub>2</sub> al incrementar la densidad electrónica en la superficie prístina de las FC<sub>LA</sub>. La interacción del CO<sub>2</sub> con el [Bmim][Ac] es responsable del aumento de la capacidad de captura del gas, aun cuando la relación másica impregnada es mínima. El gas reacciona reversiblemente con el C2 del anillo [Bmim]<sup>+</sup> para formar un complejo de carboxilato mediante quimisorción (Figura 35-e); mientras que el anión [Ac]<sup>-</sup>, al mostrar una alta capacidad como aceptor de enlaces hidrógeno, puede coordinar con el H<sup>+</sup> liberado para formar CH<sub>3</sub>COOH.

En condiciones de baja presión (1 bar), se sugiere que las moléculas de CO<sub>2</sub> se adsorben inicialmente en las FC<sub>LA</sub>, puesto que la cinética de captura no se ve alterada cuando el LI es impregnado con una relación másica mínima de FC<sub>LA</sub>-LI 1:1×10<sup>-3</sup>. Por lo tanto, el CO<sub>2</sub> puede adsorberse en las paredes de los microporos y mesoporosos pequeños más accesibles y cercanos a los canales macroporos (Figura 36-a). Puesto que la reacción entre CO<sub>2</sub> y [Bmim][Ac] ha mostrado ser favorable a bajas presiones parciales de CO<sub>2</sub>, la impregnación de [Bmim][Ac] sobre las FC<sub>LA</sub> mejora notablemente la capacidad de sorción a 1 bar respecto a FC<sub>LA</sub> (Figura 36-b), figurando como materiales prometedores para la captura de CO<sub>2</sub> directamente del aire.

En condiciones de alta presión ( $\geq 8.5$  bar), el mecanismo determinante para la sorción de CO<sub>2</sub> depende mayormente de las propiedades texturales del soporte. Cuando la presión de CO<sub>2</sub> aumenta, las moléculas del gas pueden saturar rápidamente las paredes de los microporos y mesoporos pequeños más accesibles, por lo que tendrán que ocupar el volumen de poros disponible (Figura 36-b). Dado



que la estructura de las FC<sub>LA</sub> presenta mesoporos y macroporos con diámetros de poros de 2-18 nm y  $\geq 30$  nm, estos pueden promover la captura del gas de manera paulatina, aumentando su capacidad. Con base en lo propuesto por Liu & Wilcox (2012), al presentar poros de mayor diámetro, las interacciones entre las paredes de estos en las FC<sub>LA</sub> son más débiles, por lo que las interacciones entre las moléculas de CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> son favorecidas dentro de los poros disponibles (Figura 35-f), aportando un efecto pequeño a la capacidad de adsorción del gas (Figura 36-d). Cuando las fibras de carbono se impregnan con [Bmim][Ac] generan sitios activos e instantáneos que mejoran la capacidad de captura del CO<sub>2</sub>, especialmente cuando la relación másica es FC<sub>LA</sub>-LI 1:0.075. A pesar de que el LI puede interactuar con el CO<sub>2</sub> mediante sitios de solvatación no específicos a altas presiones (Meconi et al., 2019; Shiflett et al., 2010), el aumento de la presión incrementará la solubilidad de CO<sub>2</sub> en [Bmim][Ac] hasta la saturación de los sitios activos (Figura 36-e), resultando en rendimientos bajos de reversibilidad debido a las fuertes interacciones.



**Figura 36.** Efecto de la presión en la captura de CO<sub>2</sub> sobre fibras de carbono impregnadas con un líquido iónico: efecto de llenado de poros pequeños del soporte (a) e interacciones fuertes con el líquido iónico (b) a 1 bar; mientras que a presiones  $\geq 8.5$  bar, llenado de poros paulatinamente (c), interacciones intermoleculares de CO<sub>2</sub> (d) y saturación de sitios activos el líquido iónico (e).



## IX. Conclusiones

Las fibras de carbono (FC) presentan una estructura macroporosa en forma de canales paralelos con alto contenido mineral (8.24 %), el cual disminuye 57 % después de un lavado ácido ( $FC_{LA}$ ) y que favorece el desarrollo de microporos ( $\leq 1.8$  nm) y mesoporos (2-18 nm), generando un área específica de 348  $m^2/g$  con propiedades más neutras ( $pH_{pzc}=8.07$ ). La impregnación de las  $FC_{LA}$  con un líquido iónico (LI) a una relación másica mínima de  $1:1 \times 10^{-3}$ , además de reducir 74 % el área específica y el volumen de poros, mejora la cinética y la capacidad de captura de  $CO_2$  a 25 °C y 1 bar, obteniendo valores de 1.466 mmol/g en 50 min. Asimismo, la selectividad de  $CO_2/N_2$  de las  $FC_{LA}$  aumenta con la impregnación de LI, obteniendo cinéticas rápidas y buenas capacidades de sorción en corrientes de 25 y 50 % de  $CO_2$  en aire, lo cual sugiere su potencial aplicación en sistemas post-combustión. En una atmósfera de aire (0.04 % de  $CO_2$ ) a 25 °C y 1 bar, la impregnación de una relación másica de 1:0.075 de LI presenta una capacidad de 0.405 mmol/g en 60 min, 76 y 72 % mayor que el soporte y el LI, respectivamente, obteniendo un material atractivo para la captura de  $CO_2$  directamente del aire.

El aumento de la presión de  $CO_2$  en un sistema manométrico discontinuo mejora la cinética y la capacidad de sorción del gas sobre las  $FC_{LA}$  prístinas e impregnadas, con capacidades de 3 a 5 veces mayores a 8.5 bar (respecto a 1 bar). Las  $FC_{LA}$ -LI 1:0.075 muestran una capacidad de 1.268 mmol/g a 25 °C y 8.5 bar en 30 min, 2 veces mayor que las  $FC_{LA}$  y equivalente al 57 % de la capacidad del LI en 140 min. La evaluación de ciclos de sorción-desorción muestra eficiencias de reversibilidad de 90 y 70 % en las  $FC_{LA}$ , y de 77 y 54 % en las fibras impregnadas después del primer y el segundo ciclo, respectivamente, y que se atribuye a la desorción parcial del gas en estas condiciones. Por lo tanto, un requerimiento energético adicional o tiempos más largos favorecerán la desorción completa y el incremento de la reversibilidad.

El mecanismo de sorción implicado indica un efecto sinérgico entre las interacciones gas-sólido y gas-líquido por fisisorción y quimisorción, respectivamente. A baja presión, la impregnación de una cantidad mínima de LI en las  $FC_{LA}$ , favorece la



capacidad de sorción al disponer de sitios activos para la quimisorción del CO<sub>2</sub> y, al mismo tiempo, contribuye a la rápida difusión del gas a través de la estructura porosa del soporte, para su interacción con grupos funcionales y sitios reactivos del plano basal. En cambio, a mayor presión ( $\geq 8.5$  bar), las propiedades texturales del material, tales como el área específica y el volumen de poros, pueden ser más relevantes para la sorción de CO<sub>2</sub>.

En conclusión, este trabajo demuestra que la impregnación de fibras carbonizadas de bagazo de agave con un líquido iónico mejora sinérgicamente la cinética y la capacidad de sorción de CO<sub>2</sub>, y cuyo rendimiento de captura está en función de las propiedades fisicoquímicas y morfológicas del soporte, y de las condiciones de presión y concentración del adsorbato en el gas de alimentación. El bajo costo del soporte, la facilidad de síntesis, las rápidas cinéticas y las altas capacidades de sorción hacen que los materiales propuestos sean una alternativa potencial para la captura de CO<sub>2</sub> desde gases de combustión o directamente del aire, de modo que se podrían aplicar en sistemas productivos diversos para su reutilización y valorización.



## **X. Perspectivas**

Estudiar la química superficial de las fibras de carbono mediante técnicas analíticas que permitan caracterizar e identificar los grupos funcionales de carácter ácido y básico, con el objetivo de deducir los mecanismos de adsorción de CO<sub>2</sub> involucrados.

Optimizar el método de impregnación húmeda incipiente para el soporte de líquidos iónicos empleando diferentes disolventes y periodos de tiempo de contacto, con el propósito de disminuir el contenido de humedad y favorecer la cantidad másica real de líquido iónico soportado.

Optimizar la evaluación de la captura de CO<sub>2</sub> en el reactor de alta presión mediante la determinación de volúmenes vacíos y/o de referencia que pueda influir en el valor de capacidad real y el error experimental; así como el estudio del rendimiento de sorción a condiciones de presión más altas ( $\geq 20$  bar) para deducir un mecanismo completo. De la misma manera, se propone mejorar las condiciones experimentales durante los ciclos de sorción-desorción mediante la evaluación a diferentes temperaturas y periodos de tiempo, con el objetivo de obtener condiciones óptimas para una favorecer la reversibilidad.

Estudiar la cinética y la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de las fibras de carbono como soporte de líquido iónico en atmósfera de aire ambiente en condiciones de baja y alta presión ( $\geq 20$  bar), así como dar seguimiento a la captura del gas antes y después de la sorción mediante técnicas analíticas diversas con el objetivo de deducir los mecanismos de adsorción involucrados.

Evaluar la cinética y la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> sobre otros materiales adsorbentes con propiedades texturales y de química superficial diferentes, particularmente aquellos con alta densidad de grupos funcionales oxigenados o sitios de alta polaridad, para comprender su papel en los mecanismos de sorción.



## **XI. Contribución científica**

### **Presentación de Póster**

Arjona-Jaime, A.P., Rangel-Méndez, J.R. **(2019)** *Efecto de la presión en la captura de CO<sub>2</sub> sobre fibras de carbono modificadas químicamente*. Tercer Congreso de la Asociación Mexicana del Carbono (AMEXCarb). San Luis Potosí, S.L.P., México. Noviembre, 2019.

### **Reconocimiento de Primer Lugar en Presentación de Póster**

Arjona-Jaime, A.P., Rangel-Méndez, J.R. **(2019)** *Efecto de la presión en la captura de CO<sub>2</sub> sobre fibras de carbono modificadas químicamente*. Tercer Congreso de la Asociación Mexicana del Carbono (AMEXCarb). San Luis Potosí, S.L.P., México. Noviembre, 2019.



## XII. Referencias bibliográficas

- AGARED, & CIATEJ. (2017). *Panorama del Aprovechamiento de los Agaves en México*.
- Aghaie, M., Rezaei, N., & Zendejboudi, S. (2018). A systematic review on CO<sub>2</sub> capture with ionic liquids: Current status and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 96, 502–525. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.004>
- Aki, S. N., Mellein, B. R., Saurer, E. M., & Brennecke, J. F. (2004). High-pressure phase behavior of carbon dioxide with ionic liquids: 1-alkyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 108(52), 2728–2734. <https://doi.org/10.1021/je8000443>
- Almeida, H. F., Passos, H., Lopes-Da-Silva, J. A., Fernandes, A. M., Freire, M. G., & Coutinho, J. A. (2012). Thermophysical properties of five acetate-based ionic liquids. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 57(11), 3005–3013. <https://doi.org/10.1021/je300487n>
- Álvarez-Gutiérrez, N. (2016). *Procesos de adsorción para la captura de CO<sub>2</sub> en corrientes de biogás* (Tesis doctoral). Universidad de Oviedo.
- Antón, A. et al. (2011). *Manual del aplicador de CO<sub>2</sub> en cultivos hortícolas. Programa Horticultura Ambiental*. Recuperado de <http://www.recercat.cat>
- Arellano, I. H., Huang, J., & Pendleton, P. (2015). High capacity CO<sub>2</sub> sorbents based on zinc-functionalized ionic liquid confined in morphologically diverse porous matrices. *RSC Advances*, 5(80), 65074–65083. <https://doi.org/10.1039/c5ra12738f>
- Arellano, I. H., & Pendleton, P. (2016). Phenomenological analyses of carbon dioxide adsorption kinetics on supported zinc-functionalized ionic liquid hybrid sorbents. *Chemical Engineering Journal*, 288, 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.054>
- Armenta, G. A., Eugenia, M., & Iglesias, P. (2002). Influencia del intercambio iónico de clinoptilolita natural en la cinética de adsorción de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 20 °C. *Revista de La Sociedad Química de México*, 46(004), 324–329.
- Aylas-Orejón, E. J., Picasso-Escobar, G., & Sun-Kou, M. del R. (2016). Modificación ácida del carbón activado y la Influencia del grupo sustituyente en la adsorción de compuestos fenólicos. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 82(3), 339–351. <https://doi.org/10.37761/rsqp.v82i3.94>
- Bai, L., Shang, D., Li, M., Dai, Z., Deng, L., & Zhang, X. (2017). CO<sub>2</sub> absorption with ionic liquids at elevated temperatures. *Journal of Energy Chemistry*, 26(5), 1001–1006. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.07.009>
- Bandosz, T. J., & Ania, C. O. (2006). Surface chemistry of activated carbons and its characterization. In *Activated Carbon Surface in Environmental Remediation* (Vol. 7, pp. 159–229). [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80013-X](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80013-X)
- Bandosz, T. J., Jagiello, J., Contescu, C., & Schwarz, J. A. (1993). Characterization of the surfaces of activated carbons in terms of their acidity constant distributions. *Carbon*, 31(7), 1193–1202. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90072-I](https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90072-I)
- Belmabkhout, Y., Guillerm, V., & Eddaoudi, M. (2016). Low concentration CO<sub>2</sub> capture using



- physical adsorbents: Are metal-organic frameworks becoming the new benchmark materials? *Chemical Engineering Journal*, 296, 386–397. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.124>
- Ben-Mansour, R., Habib, M. A., Bamidele, O. E., Basha, M., Qasem, N. A. A., Peedikakkal, A., ... Ali, M. (2016). Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations - A review. *Applied Energy*, 161, 225–255. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.011>
- Besnard, M., Cabaço, M. I., Chávez, F. V., Pinaud, N., Sebastião, P. J., Coutinho, J. A. P., & Danten, Y. (2012). On the spontaneous carboxylation of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate by carbon dioxide. *Chemical Communications*, 48(9), 1245–1247. <https://doi.org/10.1039/c1cc16702b>
- Bezerra et al. (2014). Adsorption of CO<sub>2</sub> on amine-grafted activated carbon. *Adsorption Science and Technology*, 32(2–3), 141–151. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.32.2-3.141>
- Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759–769. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0)
- Bogolitsyn, K. G., Skrebets, T. E., & Makhova, T. A. (2009). Physicochemical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate. *Russian Journal of General Chemistry*, 79(1), 125–128. <https://doi.org/10.1134/S1070363209010198>
- Brewer, C. E., Schmidt-Rohr, K., Satrio, J. A., & Brown, R. C. (2009). Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification system. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28(3), 386–396. <https://doi.org/10.1002/ep>
- Cabaço, M. I., Besnard, M., Danten, Y., & Coutinho, J. A. P. (2012). Carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate. I. Unusual solubility investigated by Raman spectroscopy and DFT calculations. *Journal of Physical Chemistry A*, 116(6), 1605–1620. <https://doi.org/10.1021/jp211211n>
- Cadena, C., Anthony, J. L., Shah, J. K., Morrow, T. I., Brennecke, J. F., & Maginn, E. J. (2004). Why is CO<sub>2</sub> so soluble in imidazolium-based ionic liquids? *Journal of the American Chemical Society*, 126(16), 5300–5308. <https://doi.org/10.1021/ja039615x>
- Carvalho, P. J., Álvarez, V. H., Schröder, B., Gil, A. M., Marrucho, I. M., Aznar, M., ... Coutinho, J. A. P. (2009). Specific solvation interactions of CO<sub>2</sub> on acetate and trifluoroacetate imidazolium based ionic liquids at high pressures. *Journal of Physical Chemistry B*, 113(19), 6803–6812. <https://doi.org/10.1021/jp901275b>
- Casco, M. E., Martínez-Escandell, M., Silvestre-Albero, J., & Rodríguez-Reinoso, F. (2014). Effect of the porous structure in carbon materials for CO<sub>2</sub> capture at atmospheric and high-pressure. *Carbon*, 67, 230–235. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.086>
- Castillo Borja, F. (2015). Líquidos iónicos: métodos de síntesis y aplicaciones. *ConCiencia Tecnológica*, (49), 52–56.
- Cazorla-Amorós, D., Alcañiz-Monge, J., De La Casa-Lillo, M. A., & Linares-Solano, A. (1998). CO<sub>2</sub> as an adsorptive to characterize carbon molecular sieves and activated carbons. *Langmuir*, 14(16), 4589–4596. <https://doi.org/10.1021/la980198p>
- Chang, R. (2002). Raymond Chang Química General 7Th Edición.pdf. McGrawHill.



- Chen, Y., Cao, Y., Yan, C., Zhang, Y., & Mu, T. (2014). The dynamic process of atmospheric water sorption in [BMIM][Ac]: Quantifying bulk versus surface sorption and utilizing atmospheric water as a structure probe. *Journal of Physical Chemistry B*, 118(24), 6896–6907. <https://doi.org/10.1021/jp502995k>
- Chinn, D., Vu, D., Driver, M. S., & Boudreaun, L. C. (2005). CO<sub>2</sub> Removal From Gas Using Ionic Liquid Absorbents.
- Choi, S., Drese, J. H., Eisenberger, P. M., & Jones, C. W. (2011). Application of amine-tethered solid sorbents for direct CO<sub>2</sub> capture from the ambient air. *Environmental Science and Technology*, 45(6), 2420–2427. <https://doi.org/10.1021/es102797w>
- Choi, S., Gray, M. L., & Jones, C. W. (2011). Amine-tethered solid adsorbents coupling high adsorption capacity and regenerability for CO<sub>2</sub> capture from ambient air. *ChemSusChem*, 4(5), 628–635. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000355>
- C.R.M., Consejo Regulador del Mezcal (2020). El mezcal. <http://www.crm.org.mx/>
- C.R.T., Consejo Regulador del Tequila (2020). Estadísticas. <https://www.crt.org.mx>
- D'Alessandro, D. M., Smit, B., & Long, J. R. (2010). Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angewandte Chemie - International Edition*, 49(35), 6058–6082. <https://doi.org/10.1002/anie.201000431>
- del Castillo, R. M., Calles, A. G., Espejel-Morales, R., & Hernández-Coronado, H. (2018). Adsorption of CO<sub>2</sub> on graphene surface modified with defects. *Computational Condensed Matter*, 16. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2018.e00315>
- Duczinski, R., Bernard, F., Rojas, M., Duarte, E., Chaban, V., Vecchia, F. D., ... Einloft, S. (2018). Waste derived MCMRH- supported IL for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 54, 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.03.028>
- Dutta, B.K. (2007). Principles of Mass Transfer and Separation Processes. PHI Learning Private Limited.
- Elder, W. (2019). What is Climate Change? *National Park Service*. Recuperado de <https://www.nps.gov>
- FAO (2015). Soils and The Carbon Cycle. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Recuperado de <http://www.fao.org>
- Farahipour, R., & Karunanithi, A. T. (2014). Life cycle environmental implications of CO<sub>2</sub> capture and sequestration with ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium acetate. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2(11), 2495–2500. <https://doi.org/10.1021/sc400274b>
- Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., & Órfão, J. J. M. (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37(9), 1379–1389. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00333-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00333-9)
- Freemantle, M. (1998). Designer Solvents: Ionic liquids may boost clean technology development. *Chemical & Engineering News*, 76(13), 32–37. <https://doi.org/10.1021/cen-v076n013.p032>
- Garcés-Polo, S. I., Villarroel-Rocha, J., Sapag, K., Korili, S. A., & Gil, A. (2018). Adsorption



- of CO<sub>2</sub> on mixed oxides derived from hydrotalcites at several temperatures and high pressures. *Chemical Engineering Journal*, 332, 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.056>
- García-Pérez, A.J. (2019). *Cinética de captura de CO<sub>2</sub> en fibras de bagazo de agave carbonizadas e impregnadas con el líquido iónico acetato de 1-butil-3-metilimidazol* (Tesis de maestría). Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, IPICYT. San Luis Potosí, México.
- Gensterblum, Y., van Hemert, P., Billefont, P., Busch, A., Charrière, D., Li, D., ... Wolf, K. H. A. A. (2009). European inter-laboratory comparison of high pressure CO<sub>2</sub> sorption isotherms. I: Activated carbon. *Carbon*, 47(13), 2958–2969. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.06.046>
- Ghosh, Saunab, & Barron, A. (2016). Is the Formation of Poly-CO<sub>2</sub> Stabilized by Lewis Base Moieties in N- and S-Doped Porous Carbon? *C*, 2(1), 5. <https://doi.org/10.3390/c2010005>
- Ghosh, Saunab, Sevilla, M., Fuertes, A. B., Andreoli, E., Ho, J., & Barron, A. R. (2016). Defining a performance map of porous carbon sorbents for high-pressure carbon dioxide uptake and carbon dioxide-methane selectivity. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(38), 14739–14751. <https://doi.org/10.1039/c6ta04936b>
- Ghosh, Sreetama, Sarathi, R., & Ramaprabhu, S. (2019). Magnesium oxide modified nitrogen-doped porous carbon composite as an efficient candidate for high pressure carbon dioxide capture and methane storage. *Journal of Colloid and Interface Science*, 539, 245–256. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.12.063>
- Gimeno, M., Mayoral, M., & Andrés, J. (2013). Los líquidos iónicos como una alternativa a la captura de CO<sub>2</sub> en postcombustión. *Boletín Del Grupo Español Del Carbón*, (30), 2–5.
- Gutiérrez-Martínez, J.J. (2016). *Efecto del Mn en el hábito cristalino de los (oxi)hidróxidos de hierro anclados en carbón activado: adsorción de As(V)* (Tesis de maestría). Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. San Luis Potosí, México.
- Guo, Y., Wang, Z., Zhou, X., & Bai, R. (2017). Removal of mercury (II) from aqueous solution with three commercial raw activated carbons. *Research on Chemical Intermediates*, 43(4), 2273–2297. <https://doi.org/10.1007/s11164-016-2761-y>
- Haider, J., Saeed, S., Qyyum, M. A., Kazmi, B., Ahmad, R., Muhammad, A., & Lee, M. (2020). Simultaneous capture of acid gases from natural gas adopting ionic liquids: Challenges, recent developments, and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 123, 109771. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109771>
- Han, J., Zhang, L., Zhao, B., Qin, L., Wang, Y., & Xing, F. (2019). The N-doped activated carbon derived from sugarcane bagasse for CO<sub>2</sub> adsorption. *Industrial Crops and Products*, 128, 290–297. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.11.028>
- Hasani, A., Teklagne, M. A., Do, H. H., Hong, S. H., Van Le, Q., Ahn, S. H., & Kim, S. Y. (2020). Graphene-based catalysts for electrochemical carbon dioxide reduction. *Carbon Energy*, 2(2), 158–175. <https://doi.org/10.1002/cey2.41>
- Hidayu, A. R., & Muda, N. (2016). Preparation and Characterization of Impregnated Activated Carbon from Palm Kernel Shell and Coconut Shell for CO<sub>2</sub> Capture. *Procedia*



*Engineering*, 148, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.463>

- Hospital-Benito, D., Lemus, J., Moya, C., Santiago, R., & Palomar, J. (2020). Process analysis overview of ionic liquids on CO<sub>2</sub> chemical capture. *Chemical Engineering Journal*, 390, 124509. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124509>
- Huang, L., Jin, Y., Sun, L., Chen, F., Fan, P., Zhong, M., & Yang, J. (2017). Graphene oxide functionalized by poly(ionic liquid)s for carbon dioxide capture. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(11), 1–8. <https://doi.org/10.1002/app.44592>
- Inagaki, M. (2013). *Advanced Carbon Materials. Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties: Second Edition*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00002-2>
- INEEC, Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (2017). *Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero*. Recuperado de <https://datos.gob.mx/-inegycei>
- Íñiguez, G., Valadez, A., Manríquez, R., & Moreno, M. V. (2011). Utilization of by-product from tequila industry: Part 10. Characterization of different decomposition stages of Agave tequilana Webber bagasse using FTIR spectroscopy, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. *Revista Internacional de Contaminación*, 27(1), 61–74.
- IPCC. (2001). *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Intergovernment Panel on Climate Change*. [https://doi.org/10.1016/S1058-2746\(02\)86826-4](https://doi.org/10.1016/S1058-2746(02)86826-4)
- IPCC. (2005). *Carbon dioxide capture and storage. Intergovernment Panel on Climate Change* (Vol. 33). <https://doi.org/10.1557/mrs2008.63>
- IPCC. (2013). Glosario. En *Cambio Climático 2013. Bases físicas*. (p. 22).
- IPCC. (2014). *Cambio climático 2014: Informe de Síntesis. Intergovernment Panel on Climate Change*.
- Jones, C. W. (2011). CO<sub>2</sub> capture from dilute gases as a component of modern global carbon management. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2, 31–52. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-061010-114252>
- Kaar, J. L., Jesionowski, A. M., Berberich, J. A., Moulton, R., & Russell, A. J. (2003). Impact of ionic liquid physical properties on lipase activity and stability. *Journal of the American Chemical Society*, 125(14), 4125–4131. <https://doi.org/10.1021/ja028557x>
- Keller, L., Ohs, B., Abduly, L., & Wessling, M. (2019). Carbon nanotube silica composite hollow fibers impregnated with polyethylenimine for CO<sub>2</sub> capture. *Chemical Engineering Journal*, 359, 476–484. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.100>
- Khraisheh, M., Almomani, F., & Walker, G. (2020). Solid Sorbents as a Retrofit Technology for CO<sub>2</sub> Removal from Natural Gas Under High Pressure and Temperature Conditions. *Scientific Reports*, 10(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-57151-x>
- Lee, J. H., Lee, H. J., & Choi, J. W. (2017). Unveiling anomalous CO<sub>2</sub>-to-N<sub>2</sub> selectivity of graphene oxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(34), 22743–22748. <https://doi.org/10.1039/c7cp04318j>
- Lee, S. Y., & Park, S. J. (2015). A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture.

- Lemus, J., Palomar, J., Gilarranz, M. A., & Rodriguez, J. J. (2011). Characterization of Supported Ionic Liquid Phase (SILP) materials prepared from different supports. *Adsorption*, 17(3), 561–571. <https://doi.org/10.1007/s10450-011-9327-5>
- León y León, C., Solar, J., Calemma, V., & Radovic, L. R. (1992). Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. *Carbon*, 30(5), 797–811. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(92\)90164-R](https://doi.org/10.1016/0008-6223(92)90164-R)
- León y León, C. A., & Radovic, L. R. (1993). Interfacial Chemistry and Electrochemistry of Carbon Surfaces. In *Chemistry & Physics of Carbon* (pp. 213–285).
- Li, J., et al. (2019). Selective preparation of biomass-derived porous carbon with controllable pore sizes toward highly efficient CO<sub>2</sub> capture. *Chemical Engineering Journal*, 360(September 2018), 250–259. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.204>
- Li, X., Guo, W., Wu, Y., Li, W., Gong, L., Zhang, X., ... Wang, H. (2018). Investigation of the interactions between 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids and isobutylene using density functional theory. *Journal of Molecular Modeling*, 24(4). <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3586-y>
- Liu, X., Sun, C., Liu, H., Tan, W. H., Wang, W., & Snape, C. (2019). Developing hierarchically ultra-micro/mesoporous biocarbons for highly selective carbon dioxide adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 361, 199–208. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.062>
- Liu, Y., & Wilcox, J. (2012). Molecular simulation of CO<sub>2</sub> adsorption in micro- and mesoporous carbons with surface heterogeneity. *International Journal of Coal Geology*, 104, 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.04.007>
- Lu, J.G., et al. (2018). CO<sub>2</sub> capture by ionic liquid membrane absorption for reduction of emissions of greenhouse gas. *Environmental Chemistry Letters*. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00822-4>
- Maginn, E.J. (2006). Design and evaluation of ionic liquids as novel CO<sub>2</sub> absorbents, Quarterly Technical Report to DOE. December 31, 2004; January 31, 2005; May 31, 2005; August 16, 2005; November 20, 2005; January 12, 2006.
- Martín-Chivelet. (2010). Ciclo del carbono y clima. *Enseñanza de Las Ciencias de La Tierra*, 1(18), 33–46.
- Meconi, G. M., Tomovska, R., & Zangi, R. (2019). Adsorption of CO<sub>2</sub> gas on graphene-polymer composites. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 32(February), 92–105. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.03.005>
- Melnichenko, Y. B., Radlinski, A. P., Mastalerz, M., Cheng, G., & Rupp, J. (2009). Characterization of the CO<sub>2</sub> fluid adsorption in coal as a function of pressure using neutron scattering techniques (SANS and USANS). *International Journal of Coal Geology*, 77(1–2), 69–79. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.09.017>
- Menéndez-Díaz, J. A., & Martín-Gullón, I. (2006). *Types of carbon adsorbents and their production. Activated carbon surfaces in environmental remediation. Interface Science and Technology* (Vol. 7). [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80010-4](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80010-4)



- Menéndez, J. A., Phillips, J., Xia, B., & Radovic, L. R. (1996). On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: In the search of carbons with stable basic properties. *Langmuir*, 12(18), 4404–4410. <https://doi.org/10.1021/la9602022>
- Mohamedali, M., Ibrahim, H., & Henni, A. (2020). Imidazolium based ionic liquids confined into mesoporous silica MCM-41 and SBA-15 for carbon dioxide capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 294. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109916>
- Montes-Morán, M. A., Suárez, D., Menéndez, J. A., & Fuente, E. (2004). On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. *Carbon*, 42(7), 1219–1225. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.023>
- Montiel-Centeno, K., Barrera, D., Villarroel-Rocha, J., Moreno, M. S., & Sapag, K. (2019). Hierarchical nanostructured carbons as CO<sub>2</sub> adsorbents. *Adsorption*, 1287–1297. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00089-3>
- Moya, C., Alonso-Morales, N., Gilarranz, M. A., Rodriguez, J. J., & Palomar, J. (2016). Encapsulated Ionic Liquids for CO<sub>2</sub> Capture: Using 1-Butyl-methylimidazolium Acetate for Quick and Reversible CO<sub>2</sub> Chemical Absorption. *ChemPhysChem*, 17(23), 3891–3899. <https://doi.org/10.1002/cphc.201600977>
- Muldoon, M. J., Aki, S. N. V. K., Anderson, J. L., Dixon, J. K., & Brennecke, J. F. (2007). Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(30), 9001–9009. <https://doi.org/10.1021/jp071897q>
- Nieto-Delgado, C. (2010). *Production of Activated Carbon from Agave salmiana Bagasse and its Modification to Remove Arsenic from Water*. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. (IPICIT).
- Nieto-Delgado, C., Terrones, M., Rangel-Méndez, J.R. (2011). Development of Highly Microporous Activated Carbon from the Alcoholic Beverage Industry Organic By-products. *Biomass and Bioenergy* 35(1): 103-112. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.025>
- NOAA (2020). Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. Earth System Research Laboratories. Recuperado de <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>
- Odeh, A.O. (2015). Qualitative and quantitative ATR-FTIR analysis and its application to coal char of different ranks. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 43(2), 129-137. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(15\)30001-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(15)30001-3)
- Oh, T. H. (2010). Carbon capture and storage potential in coal-fired plant in Malaysia - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(9), 2697. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.06.003>
- Perdikaki, A. V., Vangeli, O. C., Karanikolos, G. N., Stefanopoulos, K. L., Beltsios, K. G., Alexandridis, P., ... Romanos, G. E. (2012). Ionic liquid-modified porous materials for gas separation and heterogeneous catalysis. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(31), 16398–16411. <https://doi.org/10.1021/jp300458s>
- Radliński, A. P., Busbridge, T. L., Gray, E. M. A., Blach, T. P., Cheng, G., Melnichenko, Y. B., ... Esterle, J. (2009). Dynamic micromapping of CO<sub>2</sub> sorption in coal. *Langmuir*, 25(4), 2385–2389. <https://doi.org/10.1021/la801925k>
- Ramadass et al. (2019). Halloysite nanotubes: Novel and eco-friendly adsorbents for high-



- pressure CO<sub>2</sub> capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 277, 229–236. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.10.035>
- Ramdin, M., de Loos, T. W., & Vlucht, T. J. H. (2012). State-of-the-Art of CO<sub>2</sub> with Ionic Liquids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(24), 8149–8177. <https://doi.org/10.1021/ie3003705>
- Rangel-Mendez, J. R., Vences-Alvarez, E., Arcibar-Orozco, J. A., & Velazquez-Jimenez, L. H. (2015). Adsorbentes híbridos oxihidróxidos metálicos-carbón para remover contaminantes prioritarios del agua : fluoruro y arsénico. *Boletín Del Grupo Español Del Carbón*, 16, 11–16.
- Ravikovitch, P. I., Vishnyakov, A., Russo, R., & Neimark, A. V. (2000). Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N<sub>2</sub>, Ar, and CO<sub>2</sub> adsorption isotherms. *Langmuir*, 16(5), 2311–2320. <https://doi.org/10.1021/la991011c>
- Rodríguez-Becerra, M., Mance, H., Barrera-Rey, X., & García-Arbeláez, C. (2015). *Cambio climático: lo que está en juego. Universidad de los Andes* (Vol. 2).
- Rodríguez-Mosqueda, R., Bramer, E. A., & Brem, G. (2018). CO<sub>2</sub> capture from ambient air using hydrated Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> supported on activated carbon honeycombs with application to CO<sub>2</sub> enrichment in greenhouses. *Chemical Engineering Science*, 189, 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.05.043>
- Rodríguez-Reinoso, F., & Molina-Sabio, M. (1992). Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon*, 30(7), 1111–1118. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(92\)90143-K](https://doi.org/10.1016/0008-6223(92)90143-K)
- Ruckart et al. (2015). Porous Solids Impregnated with Task-Specific Ionic Liquids as Composite Sorbents. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(35), 20681–20697. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04646>
- Rufete, M., Román, M. C., & Linares, A. (2014). Insight into the immobilization of ionic liquids on porous carbons. *Carbon*, 77, 947–957. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.06.009>
- Saleh et al. (2013). Highly selective and stable carbon dioxide uptake in polyindole-derived microporous carbon materials. *Environmental Science and Technology*, 47(10), 5467–5473. <https://doi.org/10.1021/es3052922>
- Santiago, R., Lemus, J., Moreno, D., Moya, C., Larriba, M., Alonso-Morales, N., ... Palomar, J. (2018). From kinetics to equilibrium control in CO<sub>2</sub> capture columns using Encapsulated Ionic Liquids (ENILs). *Chemical Engineering Journal*, 348(March), 661–668. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.029>
- Santos et al. (2019). Effect of high pressure CO<sub>2</sub> sorption on the stability of metalorganic framework MOF-177 at different temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*, 269, 320–327. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.09.046>
- Sanz-Pérez, E. S., Murdock, C. R., Didas, S. A., & Jones, C. W. (2016). Direct Capture of CO<sub>2</sub> from Ambient Air. *Chemical Reviews*, 116(19), 11840–11876. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00173>
- Sarker, A. I., Aroonwilas, A., & Veawab, A. (2017). Equilibrium and Kinetic Behaviour of CO<sub>2</sub> Adsorption onto Zeolites, Carbon Molecular Sieve and Activated Carbons. *Energy Procedia*, 114, 2450–2459. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1394>



- Selvam, T., MacHoke, A., & Schwieger, W. (2012). Supported ionic liquids on non-porous and porous inorganic materials - A topical review. *Applied Catalysis A: General*, 445–446, 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.08.007>
- Seredych, M., Hulicova-Jurcakova, D., Lu, G. Q., & Bandosz, T. J. (2008). Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance. *Carbon*, 46(11), 1475–1488. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.06.027>
- Shafeeyan, M. S., Mohd, W., Wan, A., Houshmand, A., & Shamiri, A. (2010). A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(2), 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>
- Shi, J., Yan, N., Cui, H., Liu, Y., & Weng, Y. (2017). Sulfur doped microporous carbons for CO<sub>2</sub> adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4605–4611. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.002>
- Shiflett, M. B., Drew, D. W., Cantini, R. A., & Yokozeki, A. (2010). Carbon dioxide capture using ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium acetate. *Energy and Fuels*, 24(10), 5781–5789. <https://doi.org/10.1021/ef100868a>
- Shiflett, M. B., Kasprzak, D. J., Junk, C. P., & Yokozeki, A. (2008). Phase behavior of {carbon dioxide + [bmim][Ac]} mixtures. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 40(1), 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.06.003>
- Silvestre-Albero, J., & Rodríguez-Reinoso, F. (2012). Novel carbon materials for CO<sub>2</sub> capture. *Boletín Grupo Español Carbón*, 24, 2–6.
- Singh et al. (2017). Highly Efficient Method for the Synthesis of Activated Mesoporous Biocarbons with Extremely High Surface Area for High-Pressure CO<sub>2</sub> Adsorption. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(35), 29782–29793. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08797>
- Sircar, S., Golden, T. C., & Rao, M. B. (1996). Activated carbon for gas separation and storage. *Carbon*, 34(1), 1–12. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00128-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00128-X)
- Skodras, G., & Sakellariopoulos, G. P. (2002). Mineral matter effects in lignite gasification. *Fuel Processing Technology*, 77–78, 151–158. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00063-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00063-2)
- Song, C. (2006). Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catalysis Today*, 115(1–4), 2–32. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.029>
- Taifan, W., Boily, J. F., & Baltrusaitis, J. (2016). Surface chemistry of carbon dioxide revisited. *Surface Science Reports*, 71(4), 595–671. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.09.001>
- Uc, N. (2017). *Caracterización de los productos obtenidos del proceso de pirólisis de residuos lignocelulósicos de agave y su uso como fuente de energía*. Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.
- Vorokhta et al. (2019). CO<sub>2</sub> capture using three-dimensionally ordered micromesoporous carbon. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 31, 124–134.

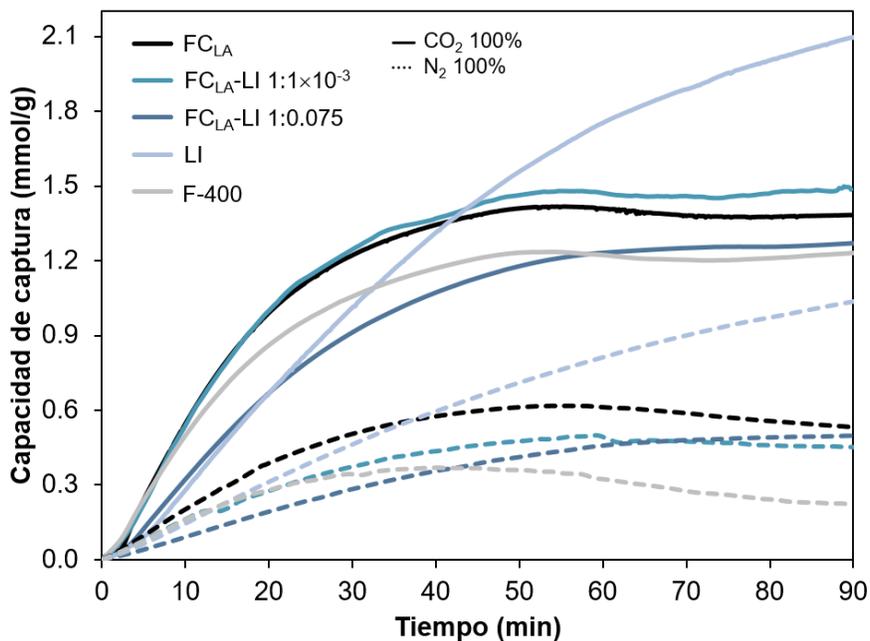


<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.03.001>

- Wang, B., Zhou, A., Liu, F., Cao, J., Wang, L., & Hu, Q. (2018). Carbon dioxide adsorption of two-dimensional carbide MXenes. *Journal of Advanced Ceramics*, 7(3), 237–245. <https://doi.org/10.1007/s40145-018-0275-3>
- Wang, Q., Luo, J., Zhong, Z., & Borgna, A. (2011). CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: Current status and new trends. *Energy and Environmental Science*, 4(1), 42–55. <https://doi.org/10.1039/c0ee00064g>
- Weniger, P., Kalkreuth, W., Busch, A., & Krooss, B. M. (2010). High-pressure methane and carbon dioxide sorption on coal and shale samples from the Paraná Basin, Brazil. *International Journal of Coal Geology*, 84(3–4), 190–205. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.08.003>
- WMO. (2019). Greenhouse Gas Bulletin. *World Meteorological Organization*, (15), 8.
- WMO. (2019). The Global Climate in 2015–2019. *World Meteorological Organization*, (1179), 32.
- Wu, N., Ji, X., Xie, W., Liu, C., Feng, X., & Lu, X. (2017). Confinement Phenomenon Effect on the CO<sub>2</sub> Absorption Working Capacity in Ionic Liquids Immobilized into Porous Solid Supports. *Langmuir*, 33(42), 11719–11726. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02204>
- Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., & Ngah, C. W. Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218–235. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>
- Yang, C., Florent, M., de Falco, G., Fan, H., & Bandosz, T. J. (2020). ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon as a regenerable adsorbent for catalytic removal of H<sub>2</sub>S from air at room temperature. *Chemical Engineering Journal*, 394, 124906. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124906>
- Yoon et al. (2020). Origin of CO<sub>2</sub>-philic Sorption by Graphene Oxide Layered Nanosheets and Their Derivatives. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(6), 2356–2362. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c00204>
- Yu, C. H., Huang, C. H., & Tan, C. S. (2012). A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption and adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, 12(5), 745–769. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0132>
- Yusuf et al. (2019). Impregnated carbon–ionic liquid as innovative adsorbent for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation from biohydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 4, 3414–3424. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.155>
- Zhang et al. (2012). Carbon capture with ionic liquids: Overview and progress. *Energy and Environmental Science*, 5(5), 6668–6681. <https://doi.org/10.1039/c2ee21152a>
- Zhang, Z., & Flaherty, D. W. (2020). Modified potentiometric titration method to distinguish and quantify oxygenated functional groups on carbon materials by pKa and chemical reactivity. *Carbon*, 166, 436–445. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.05.040>

### XIII. Anexos

#### A-1 Cinética y selectividad de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

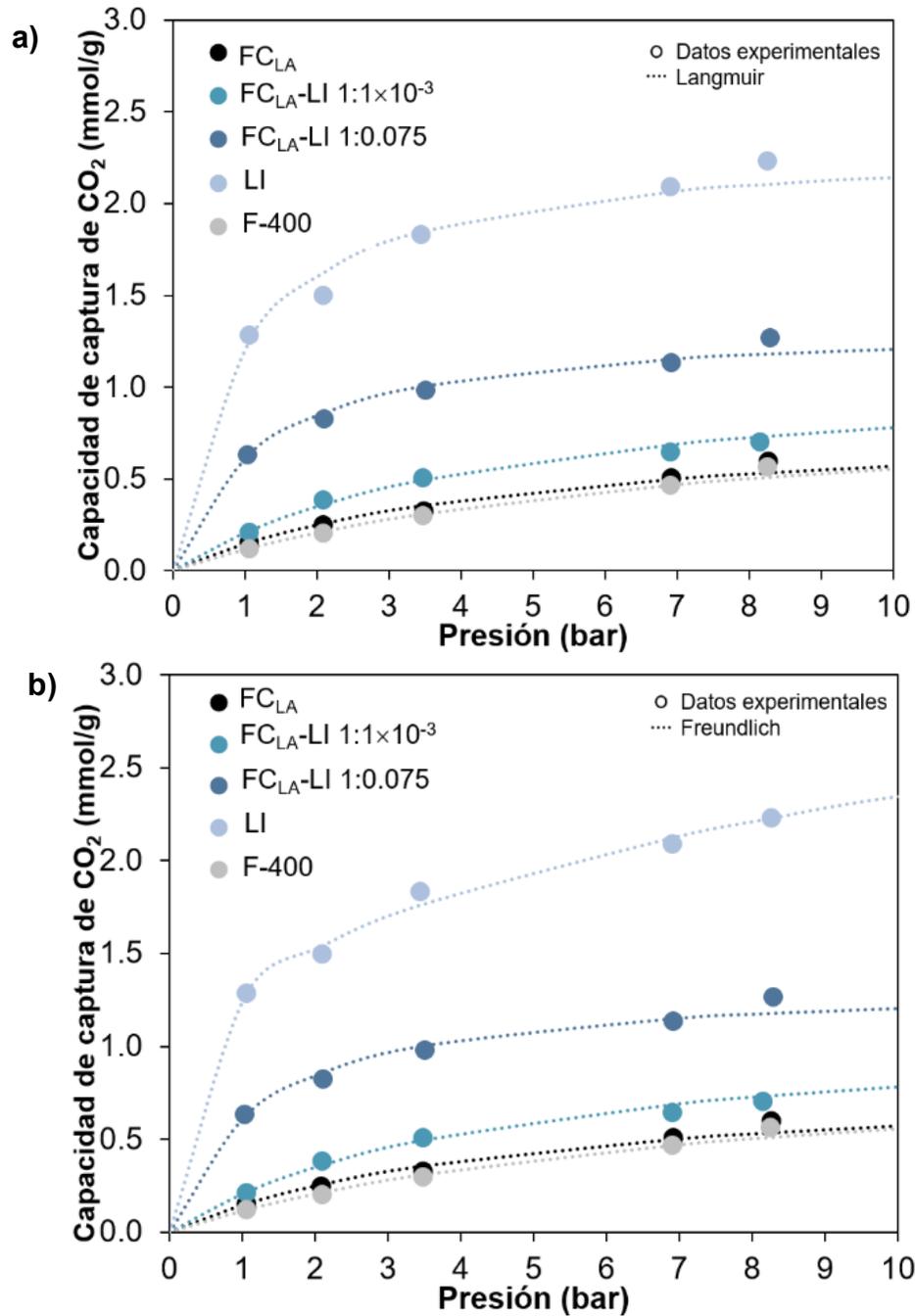


**Figura A-1.** Cinética de captura de CO<sub>2</sub> (línea sólida) y de N<sub>2</sub> (línea discontinua) puros a 25 °C y 1 bar, determinados mediante TGA.

#### A-2 Parámetros de la isoterma de Langmuir y de Freundlich

**Tabla A-1.** Parámetros del modelo de Langmuir y Freundlich para la captura de CO<sub>2</sub> de 1 a 8.5 bar

Material	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
	K <sub>L</sub>	b	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>
FC-Ac	0.8431	4.8024	0.9927	0.1504	1.5600	0.9973
FC-IL min	1.1337	4.5040	0.9924	0.2286	1.7858	0.9597
FC-IL 0.075	1.3515	1.2076	0.9821	0.6399	3.1544	0.9882
IL	2.3408	0.9227	0.9479	1.2632	3.7179	0.9881
F-400	0.9675	7.4504	0.9961	0.1177	1.3654	0.9985



**Figura A.2.** Isotermas de captura de CO<sub>2</sub> a alta presión ajustadas a los modelos de Langmuir (a) y Freundlich (b).