



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

POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

**Síntesis y Control Estructural de Adsorbentes de
Óxido de Grafeno y Quitosano Aplicados a la
Captura de Dióxido de Carbono**

Tesis que presenta

Mercedes Quijano Meza

Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias Ambientales

Director de la Tesis:

Dr. José René Rangel Méndez

San Luis Potosí, S.L.P., 14 de diciembre de 2021



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Síntesis y Control Estructural de Adsorbentes de Óxido de Grafeno y Quitosano Aplicados a la Captura de Dióxido de Carbono**” presentada para obtener el Grado de Maestra en Ciencias Ambientales fue elaborada por **Mercedes Quijano Meza** y aprobada el **14 de diciembre de 2021** 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

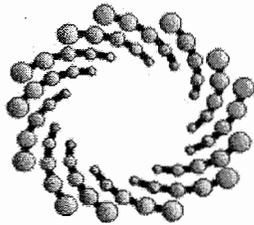


Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Isotopos Estables y 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 967600) 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 Internacional.



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 096 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 14 días del mes de diciembre del año 2021, se reunió a las 09:30 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz	Presidente	IPICYT
Dr. César Nieto Delgado	Secretario	IPICYT
Dr. José René Rangel Méndez	Sinodal	IPICYT

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

MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

sustentó la C.

Mercedes Quijano Meza

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis y Control Estructural de Adsorbentes de Óxido de Grafeno y Quitosano Aplicados a la Captura de Dióxido de Carbono

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 12:15 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 14 días del mes de diciembre de 2021.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



IPICYT
SECRETARÍA ACADÉMICA
INSTITUTO POTOSINO DE
INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
Y TECNOLÓGICA, A.C.

Dedicatorias

A todas las personas que han inspirado mi camino.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el recurso financiero otorgado para la realización de este posgrado.

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. (IPICYT); en especial, a la División de Ciencias Ambientales por la facilidad para hacer uso de sus instalaciones, recursos materiales y humanos. Gracias por toda la retroalimentación otorgada a lo largo de los cursos y seminarios.

Al Dr. José René Rangel Méndez por creer en mí y en el proyecto. Gracias por toda la enseñanza, la motivación, la orientación y la paciencia.

Al Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz y al Dr. César Nieto Delgado por sus invaluable comentarios que le dieron forma al proyecto.

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, a la Dra. Elizabeth Isaacs por su incondicional apoyo para la elaboración de este trabajo, sus enseñanzas, paciencia y consejos. Gracias por acompañarme durante todo el proceso experimental.

A los técnicos del LANBAMA, LINAN y CIIDZA del IPICYT por los recursos facilitados durante la parte experimental de este trabajo. Gracias por los consejos antes, durante y posterior a la caracterización de todas las muestras. En especial, gracias a Karime por todo el apoyo en el secado de las muestras.

Al grupo de adsorción: Charly, Paola, Esmeralda, Joel, David, Mario, Luis Eduardo, Andrea, Jessica, Aries y a la Dr. Aura por los conocimientos y consejos compartidos. Gracias a todos los que con su gran trabajo me brindaron las bases para este proyecto.

A mis compañeros y amigos de IPICYT, por su apoyo y compañía. Gracias por los momentos compartidos, las discusiones productivas y por compartir conmigo su experiencia.

A mi familia y amigos, por siempre brindarme su apoyo.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos Institucionales	iii
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Lista de Tablas	x
Lista de Figuras	xi
Resumen	xv
Abstract	xvi
I. Introducción	17
II. Marco Teórico	20
2.1 <i>Efecto invernadero y calentamiento global</i>	20
2.2 <i>Dióxido de carbono</i>	23
2.2.1 Propiedades del dióxido de carbono	24
2.3 <i>Captura de CO₂</i>	26
2.3.1 Sistemas de captura de CO ₂	26
2.3.2 Tecnologías para capturar CO ₂ directo de la fuente.	28
2.4 <i>Óxido de Grafeno</i>	29
2.4.1 Estructuras abiertas y jerárquicas para la captura de gases	32
2.4.2 Interacción OG-CO ₂	33
2.5 <i>Quitosano</i>	34
2.5.1 Interacción QS-CO ₂	36
2.5.2 Mecanismo de unión QS-OG	37
2.6 <i>Materiales a base de OG-QS</i>	38
2.7 <i>Influencia de diversos factores en la estructura de compositos QS-OG</i>	41
2.7.1 Temperatura y concentración de los reactivos en el medio de síntesis	41
2.7.2 Relación QS/OG	42
2.7.3 Efecto del pH de la solución de síntesis	42
2.7.4 Otros factores	43
2.8 <i>Efecto de la presión y temperatura en el proceso de captura de CO₂</i>	44
III. Justificación	46
IV. Propuesta de investigación	47

V.	Hipótesis	48
VI.	Objetivos	49
6.1.	<i>Objetivo general</i>	49
6.2.	<i>Objetivos específicos</i>	49
VII.	Materiales y métodos	50
7.1.	<i>Materiales y reactivos</i>	50
7.2.	<i>Síntesis del composito QS-OG</i>	50
7.3.	<i>Caracterización fisicoquímica y morfológica</i>	52
7.3.1	Análisis elemental	52
7.3.2	Área específica y distribución de tamaño de poros	52
7.3.3	Análisis morfológico y difracción de rayos X	52
7.3.4	Análisis termogravimétrico	53
7.3.5	Caracterización de la química superficial	53
7.3.6	Distribución de carga superficial y punto de carga cero	53
7.4	<i>Captura y velocidad a presión atmosférica</i>	54
7.4.1	Selectividad	55
7.5	<i>Captura y velocidad a alta presión</i>	55
7.5.1	Ciclos de adsorción-desorción	57
7.5.2	Efecto de la temperatura	58
VIII.	Resultados y discusión	59
8.1.	<i>Caracterización de los materiales prístinos</i>	59
8.1.1.	Área específica y distribución de tamaño de poro	59
8.1.2.	Caracterización morfológica	60
8.1.3.	Difracción de Rayos X	61
8.1.4.	Análisis termogravimétrico	62
8.1.5.	Identificación de grupos funcionales	63
8.1.6.	Raman	66
8.2.	<i>Mecanismo de formación del composito</i>	67
8.2.1.	Efecto de la relación másica QS/OG en la síntesis del material	67
8.2.1.1.	Análisis elemental	68
8.2.1.2.	Propiedades de textura y caracterización morfológica	69
8.2.1.3.	Difracción de rayos X	72
8.2.1.4.	Identificación de grupos funcionales	73
8.2.1.5.	Espectroscopía Raman	75
8.2.2.	Efecto de la concentración de los reactivos en el medio de síntesis en la síntesis de compositos	76
8.2.2.1.	Caracterización morfológica	77
8.2.2.2.	Identificación de grupos funcionales	78
8.2.3.	Efecto del pH en la síntesis de los compositos	79
8.2.3.1.	Propiedades de textura y caracterización morfológica	80
8.2.3.2.	Difracción de rayos X	83
8.2.3.3.	Análisis termogravimétrico	83

8.2.3.4.	Identificación de grupos funcionales	85
8.2.3.5.	Espectroscopía Raman	88
8.2.4.	Efecto de la temperatura en la síntesis de los compositos	89
8.2.4.1.	Análisis termogravimétrico	90
8.2.4.2.	Caracterización morfológica	91
8.2.4.3.	Difracción de rayos X	93
8.2.4.4.	Identificación de grupos funcionales	93
8.3.	<i>Captura de CO₂ a presión atmosférica</i>	96
8.3.1.	Efecto de la relación QS/OG en la capacidad de captura de CO ₂	97
8.3.2.	Efecto de la concentración en el medio de síntesis en la capacidad de captura de CO ₂	98
8.3.3.	Efecto del pH de síntesis en la capacidad de captura de CO ₂	98
8.3.4.	Efecto la temperatura de síntesis en la capacidad de captura de CO ₂	99
8.3.5.	Selección de parámetros	99
8.3.6.	Velocidad de captura de CO ₂ a presión atmosférica	100
8.3.7.	Selectividad	102
8.4.	<i>Captura y velocidad de CO₂ a alta presión</i>	103
8.4.1.	Ciclos adsorción-desorción	107
8.4.2.	Efecto de la temperatura en el proceso de adsorción de CO ₂	114
8.5.	<i>Mecanismo de captura de CO₂</i>	116
8.6.	<i>Mecanismo de formación del composito</i>	119
8.6.1.	<i>Efecto de las condiciones de síntesis</i>	121
IX.	Conclusiones	124
X.	Perspectivas	127
XI.	Trabajos presentados	128
XII.	Referencias	129
XIII.	Anexos	142

Lista de Tablas

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del CO ₂ .	25
Tabla 2. Condiciones típicas en los sistemas de captura.	27
Tabla 3. Condiciones para la síntesis del composito.	51
Tabla 4. Propiedades de textura de los materiales prístinos.	60
Tabla 5. Análisis elemental de los compositos sintetizados a diferente relación másica QS/OG.	69
Tabla 6. Propiedades de textura de los compositos sintetizados a diferente relación QS/OG.	70
Tabla 7. Propiedades de textura de los compositos sintetizados a diferente pH.	81
Tabla 8. Capacidades de captura de CO ₂ de compositos sintetizados bajo distintas condiciones.	96
Tabla 9. Condiciones de síntesis de los compositos con mayor capacidad de captura a temperatura y presión atmosférica.	99
Tabla 10. Selectividad de captura de CO ₂ respecto a N ₂ de los compositos y los materiales prístinos.	102

Lista de Figuras

Figura 1. Equilibrio térmico de la Tierra.	21
Figura 2. Ciclo del carbono.	23
Figura 3. Estructura del CO ₂ .	25
Figura 4. Estructura del óxido de grafeno.	31
Figura 5. Estructura del quitosano y la quitina.	35
Figura 6. Reacciones de QS-OG.	38
Figura 7. Estructura pilariada de compositos QS-GO.	41
Figura 8. Resumen gráfico de la propuesta de investigación.	47
Figura 9. Configuración del sistema de alta presión para la captura de CO ₂ .	56
Figura 10. Configuración del sistema de alta presión para los ciclos de adsorción-desorción.	57
Figura 11. Configuración del sistema de alta presión para la adsorción de CO ₂ a temperatura controlada.	58
Figura 12. Isotermas de adsorción de N ₂ y 77 K de los materiales prístinos.	59
Figura 13. Micrografías ópticas de los materiales prístinos.	61
Figura 14. Microscopía electrónica de los materiales prístinos.	61
Figura 15. Espectro DRX de los materiales prístinos.	62
Figura 16. Análisis termogravimétrico de los materiales prístinos.	63
Figura 17. Espectro FTIR de los materiales prístinos.	64
Figura 18. Determinación del pH _{PZC} y distribución de pKa de los materiales prístinos.	65
Figura 19. Espectro Raman de los materiales prístinos.	67
Figura 20. Porcentaje de recuperación de los compositos sintetizados a diferente relación másica QS/OG.	68
Figura 21. Micrografías electrónicas de los compositos sintetizados a diferente relación másica QS/OG.	71

Figura 22. Espectro de difracción de rayos X de los compositos sintetizados a diferente relación másica QS/OG.	73
Figura 23. Espectro FTIR de los compositos sintetizados a diferente relación másica QS/OG.	74
Figura 24. Distribución de pK_a de los compositos sintetizados a diferente relación másica QS/OG.	75
Figura 25. Espectro Raman de los compositos sintetizados a diferente relación másica QS/OG.	76
Figura 26. Micrografías electrónicas de los compositos sintetizados a diferente concentración de los reactivos en el medio de reacción.	77
Figura 27. Espectro FTIR de los compositos sintetizados a diferente concentración de los reactivos en el medio de reacción.	79
Figura 28. Isotermas de adsorción de N_2 y 77 K de los compositos sintetizados a diferente pH.	80
Figura 29. Micrografías de los compositos sintetizados a diferente pH.	82
Figura 30. Espectro de difracción de rayos X de los compositos sintetizados a diferente pH.	83
Figura 31. Análisis termogravimétrico de los compositos sintetizados a diferente pH.	84
Figura 32. Espectro FTIR de los compositos sintetizados a diferente pH.	85
Figura 33. Determinación del pH_{PZC} y distribución de pK_a de los compositos sintetizados a diferente pH.	87
Figura 34. Espectro Raman de los compositos sintetizados a diferente pH.	88
Figura 35. Anillo piranósico e interconversiones silla-silla.	89
Figura 36. Análisis termogravimétrico de los compositos sintetizados a diferente temperatura.	90
Figura 37. Micrografías de los compositos sintetizados a diferente temperatura.	91
Figura 38. Propuesta del efecto de la temperatura en la formación de los compositos.	92

Figura 39. Espectro de difracción de rayos X de los compositos sintetizados a diferente temperatura.	93
Figura 40. Espectro FTIR de los compositos sintetizados a diferente temperatura.	94
Figura 41. Determinación del pH_{PZC} y distribución de pK_a de los compositos sintetizados a diferente temperatura.	94
Figura 42. Velocidad de captura de CO_2 de los compositos con mayor capacidad de adsorción y de los materiales prístinos.	100
Figura 43. Efecto de la presión en la capacidad de captura de CO_2 en los compositos y los materiales prístinos.	105
Figura 44. Velocidad de adsorción de CO_2 a alta presión.	106
Figura 45. Capacidad de adsorción de CO_2 en diferentes ciclos de sorción-desorción de los compositos y los materiales prístinos.	108
Figura 46. Reversibilidad del proceso de adsorción en función del ciclo de sorción-desorción.	109
Figura 47. Velocidad de adsorción-desorción en ciclos.	110
Figura 48. Efecto de la despresurización y el aumento de temperatura en la desorción de CO_2 a 5 y 8 bar.	112
Figura 49. Efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción de CO_2 de los compositos y los materiales prístinos.	113
Figura 50. Velocidad de captura de CO_2 de los compositos y los materiales prístinos a diferente temperatura en el sistema de adsorción.	114
Figura 51. Propuesta del mecanismo de captura de CO_2 en los compositos.	116
Figura 52. Efecto de la presión en la captura de CO_2 .	117
Figura 53. Mecanismo de formación de las partículas de QS.	119
Figura 54. Mecanismo de formación del composito a partir de la interacción QS-OG.	120
Figura 55. Efecto del pH de síntesis, la relación másica QS/OG, la concentración de los reactivos en el medio de síntesis y la temperatura de síntesis en la formación de los compositos.	121

Figura 56. Formación de dominios y adsorbentes macroscópicos. 122

Anexos

Figura A-1. Dispersión de materiales en el proceso de síntesis. 141

Figura A-2. Análisis de los espectros para la obtención de datos. 142

Resumen

Síntesis y Control Estructural de Adsorbentes de Óxido de Grafeno y Quitosano Aplicados a la Captura de Dióxido de Carbono.

El incremento de la concentración antropogénica de dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera ha sido considerado como el problema de mayor impacto en el cambio climático, el calentamiento global y la acidificación de los océanos. La importancia de reducir las emisiones ha sido ampliamente reconocida y con ello la necesidad de crear materiales y estrategias para la captura, uso y almacenamiento de este gas.

La adsorción en materiales sólidos porosos ha sido considerada como la forma más eficiente de captura. En este sentido, el óxido de grafeno (OG) ha captado gran interés debido a su alta área específica, estabilidad térmica y la facilidad de modificar su superficie. Adicionalmente, la incorporación de grupos amino en los adsorbentes mejora la capacidad y selectividad del proceso.

En este trabajo se reporta la síntesis de compositos pilariados a base de óxido de grafeno y quitosano (QS) en donde, las condiciones de pH, temperatura, concentración de los reactivos en el medio de síntesis y relación másica QS/OG se modificaron para identificar su influencia en el mecanismo de formación de los materiales, así como en sus propiedades texturales y capacidad de captura.

Los materiales obtenidos presentaron una estructura abierta con propiedades sinérgicas, lo que favorece la velocidad de adsorción, mejora la selectividad e incrementa la capacidad de captura de CO_2 . Adicionalmente, se evaluó el efecto de la presión y temperatura en el proceso de adsorción. A 8 bar y 25 °C se reportan capacidades de hasta 8.17 mmol/g, lo cual representa un incremento significativo (20 %) respecto a materiales de naturaleza similar, debido a la presencia de poros expandibles. A pesar del decremento en la capacidad de captura derivado del incremento en la temperatura, los compositos muestran capacidades de hasta 3.6 mmol/g las cuales son muy satisfactorias para su aplicación en sistemas postcombustión.

PALABRAS CLAVE: CO_2 , captura, óxido de grafeno, quitosano, compositos, temperatura, relación másica, presión, mecanismo.

Abstract

Pillared Graphene Oxide- Chitosan composites applied in carbon dioxide capture: synthesis and structural control

Increasing concentration of anthropogenic carbon dioxide (CO₂) in the atmosphere has the largest impact on climate change, global warming, and the increasing oceans acidity. The importance and urgency of carbon emission reduction have been broadly recognized. Therefore, it is required to capture and convert the atmospheric CO₂ to decrease its concentration so that the global warming process can be mitigated to some extent.

In retort to this, it is a current necessity to design low-cost and environmentally friendly CO₂ capture methods or materials. Adsorption on porous solid adsorbents has been considered the most efficient way for CO₂ capture. Graphene oxide (GO) has various applications as adsorbent due to its high surface area (2630 m²/g), thermal stability, and high amenability for surface functionalization. Additionally, the incorporation of basic amine functional groups inside the porous adsorbents can remarkably enhance the capacity and selectivity of CO₂ adsorption.

In this work, the synthesis of a pillared GO-chitosan (CS) composite is reported. pH, temperature, concentration and QS/OG mass ratio were modified to identify the reaction mechanisms and the effect on textural properties and consequently on the CO₂ capture capacity of the composites.

The obtained material has an open structure with hierarchical pore distributions as well as synergic properties with an enhanced rate, selectivity, and adsorption capacity. In addition, pressure and temperature were evaluated in the sorption process. CO₂ capture capacities of 8.17 mmol/g were reached at 8 bar and 25 °C, which represents a significant increment (20 %) compared with materials of similar nature, due to the presence of mechanically flexible pores. Although the decrease in capacity derived by temperature, adsorption capacities at 80 °C (3.6 mmol/g) are efficient and enough for the use of the composites in post-combustion processes.

KEY WORDS: CO₂, capture, graphene oxide, chitosan, pH, temperature, mass ratio, pressure, mechanism.

I. Introducción

El acelerado aumento de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera, cuyas principales contribuciones son la quema de combustibles fósiles y el cambio de uso de suelo, ha sido catalogado como el factor de mayor impacto en el cambio climático, el calentamiento global y la acidez creciente de los océanos lo que a su vez repercute en seguridad alimentaria y supervivencia de las especies, por mencionar algunos factores (Doney et al., 2009; Petit et al., 1999; Sanz-Pérez et al., 2016; Alhwaige et al., 2013; Hsan et al., 2019; M. Yang et al., 2019).

Por lo anterior, la captura, reutilización, almacenamiento geológico y transformación del CO₂ tanto en sistemas de emisión como en la captura directa del aire, han tomado fuerza en los últimos años como alternativas para reducir la concentración de este gas en la atmósfera y retardar, hasta cierto punto, los efectos del calentamiento global (Hsan et al., 2019; Shen et al., 2019). De entre estas tecnologías, la adsorción en materiales sólidos porosos, especialmente en materiales a base de carbono (Szczeńniak & Choma, 2020) ha sido considerada la forma más eficiente de captura de CO₂ (Chen et al., 2013; Perreault et al., 2015, Terracciano et al., 2017) debido a su eficiencia en el transporte de masa, mayor capacidad de captura, menor consumo de energía de regeneración, facilidad para modificar la química superficial y bajo costo (Gelles et al., 2020).

Un material novedoso es el óxido de grafeno (OG), el cual tiene alta área específica (2630 m²g⁻¹) y grupos funcionales oxigenados que le otorgan una alta reactividad y una química superficial ajustable. Además, posee afinidad hacia el CO₂ por fuerzas débiles y excelente estabilidad térmica y mecánica (Hsan et al., 2019; Lai et al., 2019; Shen et al., 2019). Sin embargo, la fuerte interacción interplanar hace que las láminas se aglomeren, lo que reduce en gran medida el área de superficie y limita su aplicación. La inserción de polímeros entre las láminas del OG surge como alternativa para la formación de macroestructuras con áreas específicas altas y estables (Guo et al., 2014; Lai et al., 2019). Además, una estructura abierta mejora la transferencia de masa (Lai et al., 2019; Shen et al., 2019; Q. Zhao et al.,

2018) y en consecuencia aumenta la cinética y la reversibilidad del proceso de adsorción.

Polímeros naturales como el quitosano (QS) han recibido especial atención, pues además de ser económico, abundante, renovable y biodegradable, las cadenas de QS tienen una gran cantidad de grupos amino que facilitan la adsorción de la molécula de CO₂ a partir de interacciones ácido-base, mejorando la selectividad del proceso (Hsan et al., 2019). De esta forma, la preparación de materiales porosos híbridos mediante la incorporación de láminas de OG y cadenas de QS es una alternativa atractiva para mejorar las propiedades físicas y mecánicas del QS y para evitar la aglomeración de las láminas de OG al mismo tiempo que mejora la selectividad hacia el CO₂ (Lai et al., 2019). No obstante, factores como el pH, la concentración de los reactivos en el medio de síntesis, la temperatura y la relación másica QS/OG no han sido reportados como variables de síntesis, a pesar de que juegan un papel fundamental en la distribución de los precursores y por consecuencia podrían afectar el mecanismo de formación del composito (Tkacz et al., 2014; Wade, 2012). De esta forma, al controlar las condiciones de pH, temperatura, concentración de los reactivos en el medio de síntesis y relación másica QS/OG, se esperaría una interacción más selectiva entre el óxido de grafeno y quitosano, lo que a su vez mejorará la difusión en el material, tendrá un mejor aprovechamiento del área específica, mayor disponibilidad de sitios, un aumento en la capacidad y cinética de adsorción, una desorción más eficiente y un aumento en el ciclo de vida del material (Naficy et al., 2014; Tkacz et al., 2014; Z. Xu & Gao, 2011).

Con lo anterior y en vista de que no existen estudios que evalúen las condiciones antes descritas, el presente trabajo tiene como objetivo sintetizar compositos de óxido de grafeno pilariados con quitosano de bajo peso molecular, bajo distintas condiciones de pH, temperatura, concentración de los reactivos en el medio de síntesis y relación másica QS/OG, y determinar el efecto de estos factores en la estructura y propiedades fisicoquímicas del material, así como en la capacidad, velocidad y mecanismo de adsorción de CO₂ bajo condiciones de presión

atmosférica y alta presión. Lo anterior con el fin de favorecer la reutilización del material en procesos de captura y del CO₂ como insumo industrial.

II. Marco Teórico

2.1 Efecto invernadero y calentamiento global

La Tierra es única en nuestro sistema solar porque tiene una atmósfera químicamente activa, la cual, a lo largo del tiempo, ha sufrido grandes cambios que permitieron el desarrollo de la vida tal y como la conocemos (Chang, Goldsby, Álvarez Manzo y Ponce López, 2013). Actualmente, esta atmósfera con una masa de alrededor de 5.3×10^{18} kg, está constituida principalmente por nitrógeno (78.03 %) y oxígeno (20.99 %) y es un componente fundamental de un sistema más complejo llamado *sistema climático*. De acuerdo con el Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés) este sistema está compuesto por la atmósfera, hidrósfera, criósfera, la superficie de la tierra, la biósfera y las interacciones entre estos. Además, estos componentes se verán influenciados por mecanismos externos, siendo la radiación solar el más importante (Baede et al., 2001). De este sistema climático, la atmósfera es el componente más inestable y de mayor cambio, motivo por el cual, el efecto directo de las actividades humanas puede ocasionar un desequilibrio en el sistema climático a nivel global (IPCC, 2021).

Además del nitrógeno, oxígeno y argón que interaccionan con la radiación solar de mayor energía en la parte externa de la atmósfera terrestre (Brown et al., 2014), en la troposfera existen concentraciones traza de gases como dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), óxido nítrico (NO), óxido nitroso (NO_2) y ozono (O_3) que interaccionan con la energía infrarroja proveniente tanto del sol como de la tierra. De esta forma, crean junto con el vapor de agua, el *efecto invernadero* (ver Figura 1-izquierda). Estos gases de efecto invernadero (GEI) con una proporción de menos del 0.1 % en la atmósfera, juegan un papel fundamental en el balance energético de la Tierra (Baede et al., 2001) pues atrapan al calor cerca de la superficie, creando la temperatura idónea para que el agua se encuentre en su estado líquido y todos los ciclos biogeoquímicos tengan lugar (Chang, Goldsby, Álvarez Manzo y Ponce López, 2013).

Debido a la concentración, estabilidad y rango de absorción de energía, el vapor de agua es el GEI que más contribuye al mantenimiento de la temperatura atmosférica, principalmente durante la noche. El CO₂, por su parte, desempeña un papel secundario, pero muy importante pues, aunque la cantidad total de vapor de agua en la atmósfera no ha variado significativamente en los últimos años, la concentración de CO₂ ha incrementado aceleradamente desde mediados del siglo XVIII hasta alcanzar un valor actual en julio de 2021 de 416.96 ppm (Brown et al., 2014; NOAA 2021).

De acuerdo con el análisis de aire atrapado en los glaciares de la Antártida y Groenlandia, los niveles de CO₂ de los últimos 160 000 años ha oscilado de forma cíclica entre 180 y 300 ppm, manteniéndose estable desde la última era de hielo alrededor de 280±10 ppm (IPCC - ONU, 2021; NOAA, 2021; Brown et al., 2014). Sin embargo, como resultado del crecimiento poblacional, la demanda energética y alimentaria, así como otros factores que han derivado en la quema de combustibles fósiles o el cambio de uso de suelo, ahora se genera CO₂ mucho más rápido de lo que se puede absorber por plantas y océanos, potenciando el efecto invernadero (ver Figura 1-derecha) de forma tal que la radiación que antes escapaba hacia el espacio ahora queda atrapada, por dispersión y absorción, en la capa interna de la atmósfera, provocando el calentamiento gradual de la superficie terrestre (Baede et al., 2001; IPCC, 2021).

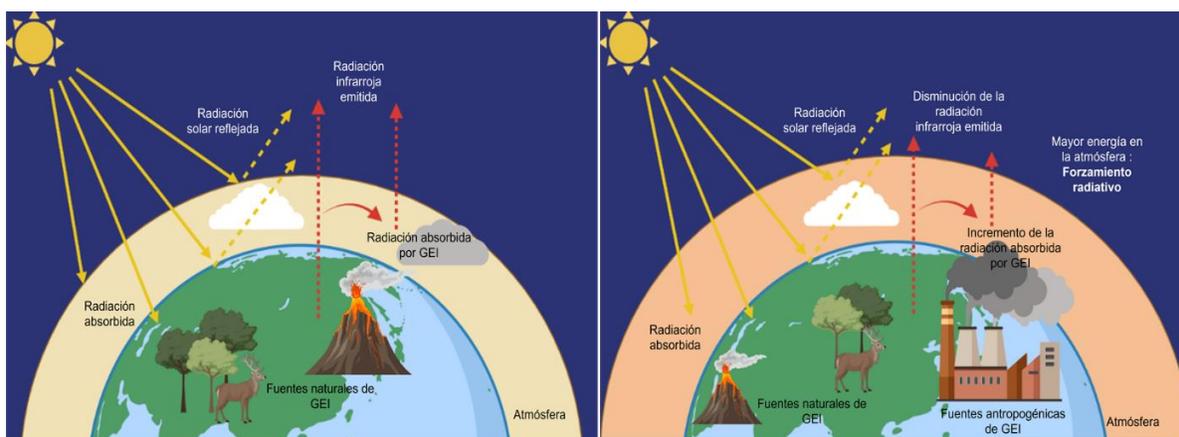


Figura 1. Equilibrio térmico de la Tierra (izquierda); Potencialización del efecto invernadero y calentamiento global debido al incremento en la concentración de GEI (derecha). (Adaptado de Brown, 2014).

Adicionalmente, el CO₂, al igual que otros gases como CH₄, N₂O o fluoruros, son considerados GEI no condensables, término referido a su estabilidad química y persistencia atmosférica, de tal modo que sus emisiones ejercen notable influencia en el calentamiento de la Tierra a largo plazo (WMO, 2019b). Además, de acuerdo con el índice anual de GEI de la Agencia Nacional del Océano y de la Atmósfera (NOAA, por sus siglas en inglés) se reportó que el forzamiento radiativo (cambio en el equilibrio energético de la Tierra o energía adicional disponible en la atmósfera) (IPCC - ONU, 2021) por GEI aumentó 43 % de 1990 a 2018, siendo el CO₂ el responsable del 66 % de dicho aumento (WMO, 2019a). Por su parte, en México las emisiones de CO₂ representan más del 70 % de todas las emisiones de GEI (INECC, 2017). Lo anterior ha derivado en cambios sobre el sistema climático generando a su vez el *calentamiento global*, siendo el CO₂ el GEI que más contribuye a este fenómeno.

Como consecuencia de este calentamiento global, se espera que la tierra aumente su temperatura entre 1 a 3 °C durante este siglo (Chang, Goldsby, Álvarez Manzo y Ponce López, 2013). Debido a la complejidad y a la no linealidad del sistema climático, es imposible predecir con certeza todos los cambios que ocurrirán debido a este calentamiento y si este calentamiento se limitará solo a 3 °C. Sin embargo, basado en los datos empíricos y modelos computacionales, el IPCC declaró en su último reporte (IPCC, 2021) que los GEI provenientes de fuentes antropogénicas son responsables del calentamiento de aproximadamente 1.1 °C desde el periodo de 1850-1900 hasta ahora y se prevé que en los próximos 20 años llegue a 1.5 °C. Con lo anterior se esperan varios cambios, algunos ya presentes, como el derretimiento de los polos, aumento del nivel del mar, la erosión costera, aumento de olas de calor, cambios en la humedad, vientos y patrones de precipitación. En el mismo sentido, mientras la temperatura simulada aumenta, las predicciones se hacen cada vez menos favorables, poniendo en riesgo la agricultura y la salud humana, así como la estabilidad de ecosistemas terrestres y oceánicos. Por ello, el reporte concluye que, a menos que las emisiones de GEI se reduzcan de manera inmediata, rápida y a gran escala, limitar el calentamiento a 1.5 °C será un objetivo inalcanzable (IPCC, 2021).

2.2 Dióxido de carbono

El CO_2 se ha considerado como un gas fundamental para el desarrollo de la vida tal y como la conocemos, pues es un componente fundamental del ciclo del carbono (Figura 2). Mediante la fotosíntesis, las especies vegetales transforman el CO_2 en compuestos orgánicos simples, que pasan a los seres heterótrofos a través de la cadena alimentaria y cuando los seres heterótrofos y autótrofos mueren, la materia se reincorpora a suelos o sedimentos, generando almacenes de carbono. Adicionalmente, el CO_2 es devuelto a la atmósfera como producto de la respiración, de la combustión generada por los incendios forestales, la actividad volcánica y el uso de combustibles fósiles (Battin et al., 2009). En condiciones naturales la emisión y captura del CO_2 se encontraba balanceado. Sin embargo, el crecimiento de las emisiones ha causado, además del incremento de CO_2 en la atmósfera, un desbalance en el ciclo del carbono (Aresta & Dibenedetto, 2007; Petit et al., 1999; Schimel et al., 2001).

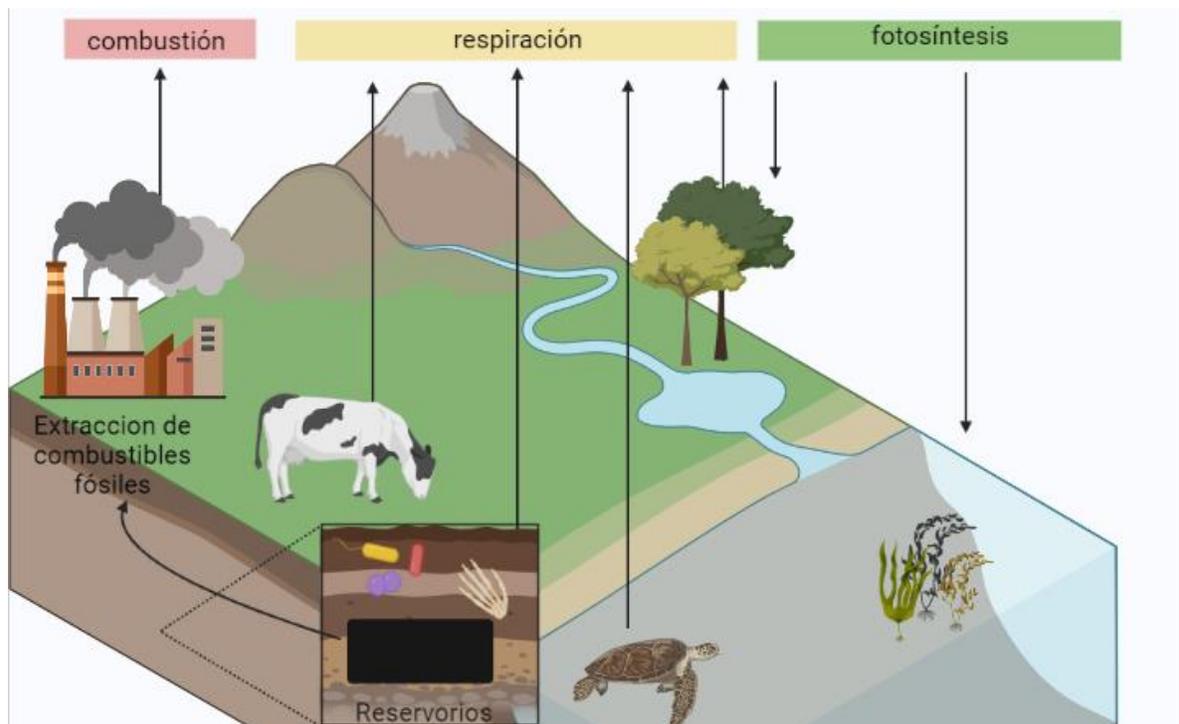


Figura 2. Ciclo del carbono. Adaptado de Chang (2013).

Este aumento, cuyas principales contribuciones son la quema de combustibles fósiles para energía o transporte y el cambio de uso de suelo, ha incrementado

durante la última década a una velocidad promedio de 2.26 ppm por año (NOAA, 2021). De seguir esta tendencia, se esperarían concentraciones de 550 ppm de CO₂ en la atmósfera para el 2050, representando un aumento de la temperatura de hasta 2.6 °C y hasta 4.8 °C para el 2100 (IPCC - ONU, 2021). Debido a esto, la urgencia de la reducción de las emisiones de carbono ha sido ampliamente reconocida. Sin embargo, todavía existe una gran brecha entre el estado actual de las emisiones y el desarrollo previsto en el Acuerdo de París (M. Yang et al., 2019).

En 2020, a pesar de la disminución de la actividad industrial debido a la pandemia, solo se observó un decremento en las emisiones del 8 %, esto principalmente por la fuerte dependencia a fuentes de energía no amigables con el medio ambiente. Además de que los incendios forestales, potenciados por el cambio climático, liberaron a la atmósfera CO₂ a un ritmo similar a la reducción de emisiones. Considerando el ciclo del carbono esta reducción no tuvo efecto alguno sobre la concentración de CO₂ en la atmósfera, ya que por la estabilidad y la lentitud con la que este gas se incorpora a los reservorios, es muy difícil que la concentración se altere sin factores externos (NOAA, 2020; IPCC, 2021; Global Carbon Project, 2020; Schlumberger, 2020). Esto deja en claro la necesidad de diseñar estrategias que acompañen a los esfuerzos políticos de reducir las emisiones (Smith et al., 2015).

2.2.1 Propiedades del dióxido de carbono

El dióxido de carbono (CO₂) es una molécula compuesta por un átomo de carbono electrón-deficiente unido covalentemente a dos átomos de oxígeno ricos en densidad electrónica a partir de dobles enlaces (π y σ) con un diámetro cinético promedio de 3.3 Å (Song, 2006; Chang, Goldsby, Álvarez Manzo y Ponce López, 2013). Es una molécula lineal debido a la hibridación *sp* del carbono y simétrica, sin momento dipolar. Sin embargo, debido a la distribución de electrones en los orbitales moleculares, cuenta con un momento cuadrupolar importante. Además, gracias a la electronegatividad de los átomos de oxígeno, el carbono tiene una naturaleza ácida. La molécula cuenta con varias estructuras de resonancia que

también podrían explicar la formación de dipolos instantáneos (Figura 3) (Bandejali et al., 2020; Jagiello et al., 2020; Wade, 2015).

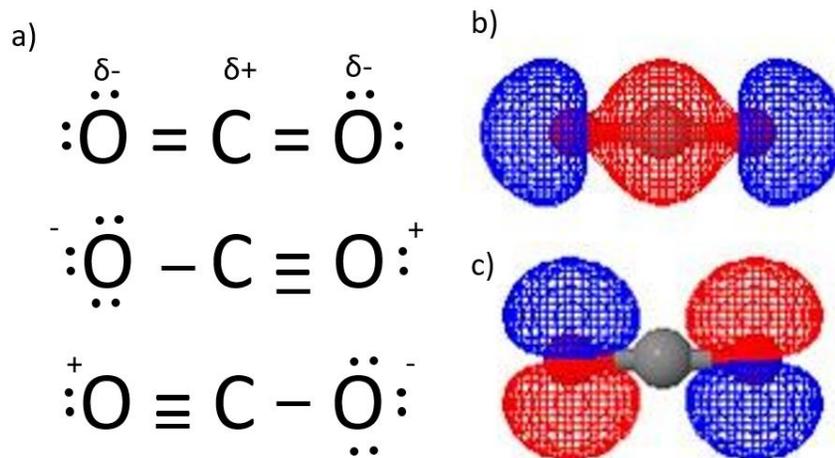


Figura 3. Estructuras de resonancia del CO₂ (a). Distribución de la carga electrónica del CO₂ (b). Momento cuadrupolar de CO₂ (c). Modificado de Álvarez et al. (2017).

En condiciones normales de presión y temperatura, se presenta como un gas incoloro, poco reactivo y versátil. Es ampliamente utilizado en la industria como gas inerte de soldadura y agente extintor de incendios; en la recuperación de petróleo; refrigerante en el transporte de alimentos; aditivo para la carbonatación de bebidas gasificadas; en su forma líquida se usa como disolvente supercrítico en el sector agroalimentario, farmacéutico y cosmético; reactivo químico para la producción de urea y como enriquecimiento en sistemas de invernaderos para el sector hortícola (Sanz-Pérez et al., 2016; C. Song, 2006). Otras propiedades fisicoquímicas del CO₂ de interés se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del CO₂.

Propiedad	Valor y unidad
Masa molecular	44.01 g/mol
Diámetro cinético	3.3 Å
Punto de fusión	- 78.5 °C
Punto de ebullición	-57 °C
Densidad	1976 mg/mL
Solubilidad	0.759 mL/mL
Presión de vapor	57.3 bar
Momento cuadrupolar	13.4x10 ⁻⁴⁰ Cm ²

Fuente: Adaptado de Praxair (2015) y Arjona-Jaime (2020).

2.3 Captura de CO₂

Ante el continuo crecimiento de la concentración de CO₂ en la atmósfera, la mayoría de los escenarios de modelos climáticos (87 %) muestran que tendremos que eliminar miles de millones de toneladas de CO₂ anualmente para el año 2050, al mismo tiempo que se reducen emisiones (Smith et al., 2015). Por ello, en los últimos años, investigadores, gobiernos e industrias han adquirido interés en las diversas formas de capturar este gas ya sea desde sus fuentes de combustión más grandes o mediante captura directa del aire. Los sistemas de captura, almacenamiento y uso de carbono (CCUS, por sus siglas en inglés) surgen como una estrategia central para la reducción de las emisiones a corto y mediano plazo (Bui et al., 2018). Esto con el fin de almacenar geológicamente (en suelo o subsuelo oceánico), convertir o reutilizar el CO₂ como materia prima y retardar los efectos del calentamiento global (Brown et al., 2014; Hsan et al., 2019; Shen et al., 2019).

El interés ha sido tanto que, de acuerdo con “Vivid Economics” se estima que la eliminación del carbono será una industria con ganancias de 1.4 billones de dólares anuales, para el 2050 (Rathi and Gillespie, 2021). A pesar de que todas las formas de utilizar el CO₂ capturado ya han sido analizadas, el uso del CO₂ como materia prima podría reducir las emisiones de casi 115 millones de toneladas anuales empleadas por la industria química, además de reducir significativamente la emisión de subproductos tóxicos de combustión (Brown et al., 2014).

2.3.1 Sistemas de captura de CO₂

Existen dos formas principales de captura de CO₂. La primera, complementaria a la remediación ambiental se basa en la captura directa del aire, fundada en tecnologías de emisión negativa como bioenergía, conversión enzimática o química, meteorización en minerales, reforestación y fertilización de los océanos, por mencionar algunas. De estas tecnologías la mayoría requieren el uso de cantidades considerables de suelo, agua, fertilizantes o incluso de alterar el albedo, todo esto a un costo considerablemente alto (Smith et al., 2015). Además, la captura directa se enfrenta a limitaciones específicas de la zona geográfica en la que se apliquen.

Por ello, la captura preventiva, es decir la captura de CO₂ directamente de las fuentes de combustión es punto clave para reducir las emisiones y los costos de captura a largo plazo.

En este sentido, los sistemas de captura de CO₂ proveniente de la fuente, se pueden clasificar en tres ramas principales: captura pre-combustión, post-combustión y oxi-combustión. Las condiciones típicas de estos procesos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones típicas en los tres sistemas principales de captura de CO₂.

	Pre-combustión	Oxi-combustión	Post-combustión
Presión (bar)	> 5	> 50	1
Temperatura (°C)	> 100	< 50	< 100
Concentración de CO ₂ (% vol.)	~35	> 90	4-15
Otros gases del efluente	H ₂	H ₂ O	N ₂ , H ₂ O, SO ₂ , NO _x

Fuente: adaptado de Sanz-Pérez (2016).

Los sistemas de pre-combustión son típicamente utilizados cuando la fuente primaria es gas natural o gas de síntesis (*syngas*), compuesto principalmente por CO (monóxido de carbono) e H₂ (hidrógeno). De modo que, al reaccionar el CO con agua, se forma una corriente de CO₂ e H₂ en un rango de concentración del 15 al 60 % de CO₂ y a una presión de hasta 25 bar. La separación de los componentes produce una corriente de H₂ de alta pureza para la producción de energía eléctrica (Cao et al., 2020; Sanz-Pérez et al., 2016).

Durante la combustión, se tienen dos tecnologías principales, la oxi-combustión y la carbonatación-calcinación. En la oxi-combustión se lleva a cabo la combustión con oxígeno en lugar de aire para la quema del combustible primario, reduciendo en gran medida el volumen de los gases y aumentando la concentración del CO₂ en el efluente resultante en 90 % o más, en donde el resto (agua) es separado por condensación. Sin embargo, el uso de esta tecnología se ve limitada por el costo de la obtención de oxígeno puro (Sanz-Pérez et al., 2016).

Finalmente, la captura post-combustión es la más estudiada y utilizada en centrales eléctricas basadas en carbón (Giesen et al., 2016) y consta de la separación de CO₂ de una corriente de gas de combustión. Esta corriente, contiene un bajo contenido de CO₂ (4-15 %), mezclado con gases como N₂ (70-75 %), vapor de agua (5-7 %) e impurezas como SO₂ y NO_x (Abanades et al., 2009; Sanz-Pérez et al., 2016). Cabe señalar que todos estos sistemas requieren de la separación del CO₂ del flujo de gases, fin que demanda diversas tecnologías dependiendo de las condiciones del efluente.

2.3.2 Tecnologías para capturar CO₂ directo de la fuente.

Actualmente, la tecnología aplicada para la captura de CO₂ a gran escala se basa en la absorción por aminas líquidas como la monoetanolamina, la dietanolamina o la metildietaloamina mediante la formación de carbamatos (Sanz-Pérez et al., 2016). Sin embargo, el uso de este sistema tiene algunas desventajas. Los problemas más importantes se relacionan con un alto consumo de energía en la regeneración del absorbente, alta toxicidad de los consumibles, la pérdida de aminas durante el proceso y la corrosión causada en los sistemas de almacenamiento, lo que limita en gran medida su aplicación en otros sectores (Shen et al., 2019). Es por ello que las investigaciones recientes se han enfocado en estrategias como adsorción, separación por membranas, absorción en líquidos iónicos, conversión electroquímica, conversión enzimática y destilación criogénica, por mencionar algunos (Dong et al., 2016; Arjona-Jaime, 2020).

No obstante, la adsorción en materiales sólidos porosos (Hsan et al., 2019), como zeolitas, carbón activado, sílice, estructuras organometálicas, nitruros de carbono y materiales a base de grafeno (Hsan et al., 2019; Szcześniak & Choma, 2020) ha sido considerada la forma más eficiente de capturar CO₂ (Chen et al., 2013; Perreault et al, 2015, Terracciano et al., 2017) debido a su eficiencia en el transporte de masa, mayor capacidad de captura y menor consumo de energía de regeneración (Gelles et al., 2020). De entre estos adsorbentes, destaca el uso de los materiales de carbono debido a la facilidad de modificar su química superficial para mejorar la selectividad, además de sus propiedades texturales, altos

rendimientos, bajo costo y la posibilidad de preparación a gran escala (Alhwaige et al., 2013; D. Zhang et al., 2019). Sin embargo, estos materiales aún presentan desventajas como baja selectividad y un decremento en su capacidad de adsorción por ciclos, debido a una desorción incompleta (Montiel-Centeno et al., 2019; R. Zhao et al., 2019).

De esta forma, es necesaria la investigación y desarrollo de materiales que además de ser de bajo costo, alta capacidad y fácil síntesis, posean estabilidad térmica, mecánica y química, alta selectividad, baja demanda energética de regeneración y una cinética adsorción-desorción favorable (M. Yang et al., 2019).

2.4 Óxido de Grafeno

El grafeno es el componente básico del grafito natural. Estructuralmente, cada átomo de carbono en una hoja de grafeno está conectado a tres átomos de carbono vecinos mediante enlaces σ covalentes, creando una red de panal robusta. Sin embargo, al reducir el número de láminas hasta lograr un espesor de 100 nm o menos, las propiedades cambian significativamente. Los orbitales p sin hibridar de los átomos de carbono están orientados perpendicularmente a la estructura plana de la hoja de grafeno e interactúan entre sí para formar la banda π medio llena que le da al grafeno su carácter aromático y conductor, entre muchas otras características como su estabilidad mecánica y flexibilidad que prometen mejorar significativamente el desempeño de los productos existentes y de permitir el diseño de materiales y dispositivos con funcionalidades novedosas (Georgakilas et al., 2015; Vogel, 2011).

Se han logrado avances notables en la exploración de la preparación, las propiedades y la aplicación del grafeno. Sin embargo, todavía quedan desafíos para la investigación, como la química de superficies, modificación de estructuras, ensamblaje macroscópico y aplicación práctica. Con el objetivo de abordar estas desventajas, se ha propuesto el uso del *óxido de grafeno* (OG), el cual posee una química superficial ajustable tanto en sus láminas como en los ensamblajes o híbridos macroscópicos siendo capaz de formar materiales “a la medida”, lo que es

de gran interés en aplicaciones de almacenamiento y sistemas avanzados de conversión de energía, biomedicina, biología y catálisis, entre otros (Y. Chen et al., 2013; Georgakilas et al., 2015; Szczeńniak & Choma, 2020; Vogel, 2011; Wu et al., 2020).

El OG se obtiene como paso intermedio entre la exfoliación del grafito y la obtención de láminas individuales de grafeno. Este método tiene las ventajas de materias primas fácilmente disponibles, bajo costo y madurez técnica. Y aunque en la actualidad los métodos para la obtención de óxido de grafeno de alta calidad representan el uso de agentes oxidantes y gran variación del tamaño transversal de la lámina, ya existen estudios que demuestran métodos alternos amigables con el medio ambiente y con menor variación entre lotes (Fuente et al., 2003; Hummers & Offeman, 1958; Lim et al., 2012).

Hasta ahora, no existe un modelo definido para la estructura del OG debido a su complejidad estructural (semi amorfa), propiedad no estequiométrica, diversidades entre diferentes muestras por el precursor o la técnica de oxidación y la falta de tecnología de análisis exacta para caracterizar este material (o materiales compuestos derivados). Sin embargo, la exploración de la estructura continúa y existen varios modelos entre los que destacan los propuestos por Hofmann-Holst, Ruess, Nakajima-Matsuo y Lerfand Klinowski. (He et al., 1998; Vogel, 2011). Este último, el más aceptado, representa frecuentemente al OG como una lámina de grafeno con hibridación sp^2 , pero con defectos de diferente hibridación en la unión de los átomos de carbono y grupos funcionales oxigenados a lo largo del plano basal y en los extremos de la nanoestructura, lo que arruga hasta cierto punto las láminas, además de que aumenta el espacio entre capas, logrando una fuerza de Van der Waals disminuida (Georgakilas et al., 2015; Vogel, 2011).

De acuerdo con este modelo, la química superficial del OG se basa en grupos funcionales oxigenados. Principalmente grupos epóxidos e hidróxidos sobre el plano basal y una menor cantidad de grupos carboxílicos, carbonilos, fenoles y lactonas en los bordes de la lámina (Vacchi et al., 2016; J. Wang et al., 2015). Estos grupos, catalogados como ácidos fuertes o bases débiles por la definición de

Brønsted-Lowry (León y León & Radovic, 1993) provocan una carga neta negativa sobre la lámina del óxido de grafeno. Sin embargo, esta carga no es uniforme, de modo que en los defectos de la lámina y en los grupos básicos tiende a existir mayor densidad electrónica, mientras que las partes planas (sp^2) de la lámina quedan con una carga electro-deficiente (Tachikawa & Kawabata, 2009). En la Figura 4 se muestran los principales grupos oxigenados, así como su constante de disociación ácida (pK_a).

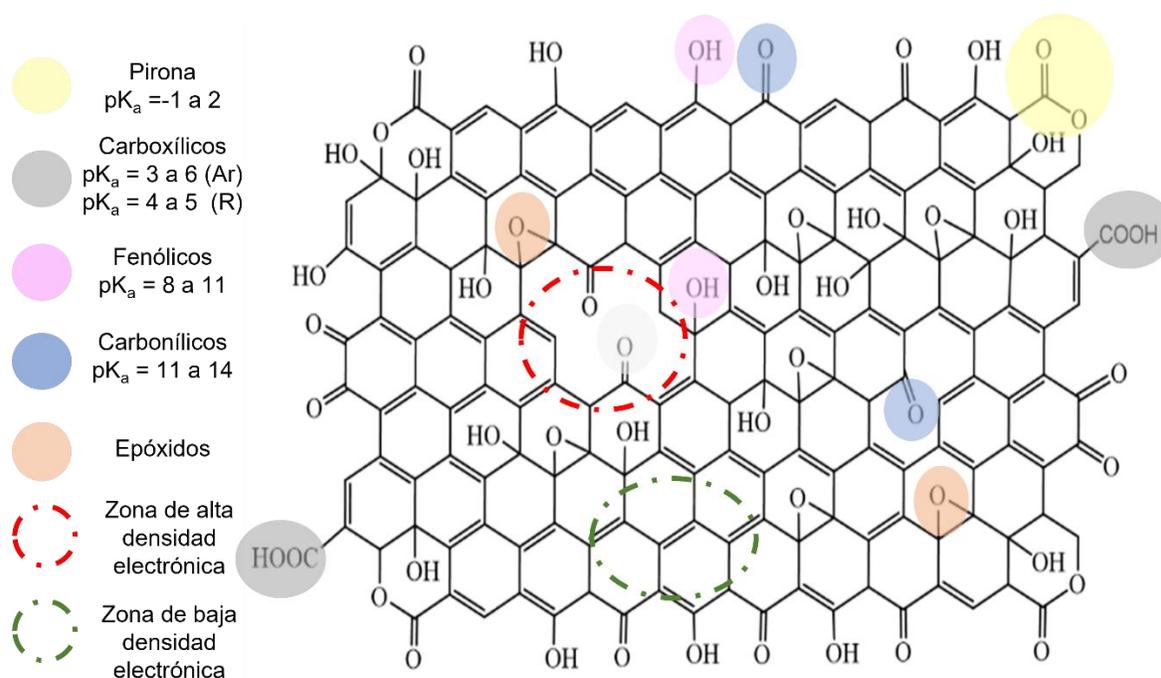


Figura 4. Estructura general del óxido de grafeno con sus principales grupos funcionales y su constante de disociación ácida (pK_a) (Adaptado de León y León & Radovic, 1993; Montes-Morán et al., 2004; Vacchi et al., 2016).

La inserción de estos defectos tiene un efecto significativo en las propiedades ópticas y eléctricas del OG lo que restringe su aplicación en física cuántica o electrónica. Sin embargo, este tipo de grafeno puede modificarse mediante reacción química para dispersarse en varios medios, formando nanocompuestos orgánicos e inorgánicos gracias a su alta reactividad adquirida. Al mismo tiempo, la carga adquirida deriva en una naturaleza hidrófila y en un manejo más práctico del material. Por lo que en condiciones químicas húmedas le permite ser la “*nanounidad*” para ensamblar materiales similares al papel, películas o espumas, mostrando potencial de aplicación en adsorción. Además, el OG conserva su alta

área específica (2630 m²/g) y excelente estabilidad térmica y mecánica, provenientes del grafeno, propiedades que también adquieren los composites que lo contienen (Hsan et al., 2019; Lai et al., 2019; Shen et al., 2019).

No obstante, el OG tiene varias limitaciones que dificultan su uso a gran escala y en sistemas de adsorción. La fuerte interacción interplanar hace que el OG y sus derivados se aglomeren, lo que reduce en gran medida el área de superficie. Por otro lado, el uso de nanosorbentes tiene dificultades en la separación, costos extra por regeneración y disposición, así como la generación de contaminación secundaria derivada de una recuperación incompleta (Guo et al., 2014; Lai et al., 2019).

2.4.1 Estructuras abiertas y jerárquicas para la captura de gases

Se ha demostrado que algunos materiales mesoporosos tienen mayor capacidad de adsorción de CO₂ que los materiales microporosos, aun cuando el área específica de los últimos es mayor. Esto debido principalmente a la estructura, de tal manera que materiales con estructuras desordenadas e indefinidas representan un proceso de adsorción-desorción más complejo (Montiel-Centeno et al., 2019). Por ello, recientemente ha crecido el interés en el diseño y la síntesis de adsorbentes jerárquicos nanoporosos a base de carbono (HCN, por sus siglas en inglés). Estos materiales poseen un sistema ordenado e interconectado de mesoporos y microporos, creando estructuras abiertas que favorecen la transferencia de masa, lo que tiene un impacto directo en la velocidad y reversibilidad del proceso, además de obtener materiales con una capacidad de adsorción de CO₂ de hasta 7 mmol/g (Lai et al., 2019; Montiel-Centeno et al., 2019; Shen et al., 2019; Q. Zhao et al., 2018). Sin embargo, la síntesis de estos materiales se basa en la técnica de *nanocasting*, lo que incrementa en gran medida su costo de producción y subsecuentemente limita su producción a gran escala (Barrera et al., 2013).

Una forma de solucionar este problema y las limitaciones del OG es a través de la inserción de polímeros entre las láminas del OG con el fin de formar

macroestructuras con áreas específicas inherentemente altas, facilitar reacciones químicas rápidas y vías de transporte de electrones (Garberoglio et al., 2015; Kim et al., 2013). En este sentido, los grupos carboxílicos presentes en la superficie del OG pueden reaccionar de forma fácil con aminas, moléculas orgánicas simples, polímeros conjugados y otros compuestos y/o partículas de diversos tamaños promoviendo el autoensamblaje en macroestructuras del OG (Y. Xu et al., 2009). Al controlar el tamaño y condiciones de síntesis en la unión de estos agentes enlazadores con el OG se pueden obtener estructuras abiertas y estables a un costo accesible. Del mismo modo, la orientación y mecanismo de unión jugaran un papel central en la obtención de estos compositos, pues se ha demostrado que materiales a base de OG altamente ordenados pueden obtenerse a través de la inserción de “pilares” de tal forma que se aproveche al máximo el área presente en el plano basal del OG (L. Chen et al., 2019; Kim et al., 2013; R. Kumar et al., 2014).

2.4.2 Interacción OG-CO₂

La aplicación medioambiental de los materiales 3D basados en OG como adsorbentes de contaminantes se encuentra todavía en etapa de investigación. Sin embargo, se ha sugerido que las zonas de densidad electrónica variable presentes sobre la lámina del OG (electrones pi deslocalizados, sitios de borde altamente reactivos y grupos oxigenados) son capaces de interactuar con el CO₂, ya sea por la formación de dipolos instantáneos en la resonancia del CO₂ o por su momento cuadrupolar. Es decir, interactúan por fuerzas de dispersión de London que, a pesar de considerarse interacciones débiles, pueden llegar a darle cierta selectividad sobre los gases con los que comúnmente se encuentra mezclado el CO₂ en los sistemas de captura (N₂ e H₂) (Jagiello et al., 2019; León y León et al., 1992; Wade, 2012).

Al mismo tiempo, se ha asociado la captura de CO₂ al efecto tamiz y al efecto cinético de la difusión del gas entre la estructura de materiales carbonosos microporosos (Ben-Mansour et al., 2016). De esta forma, controlar el volumen de los poros y su distribución podría ser de gran utilidad para aumentar la selectividad de estos materiales. Adicionalmente, se sabe que dopar la estructura carbonosa

con nitrógeno rico en electrones puede proporcionar un mayor número de sitios activos para la adsorción de CO₂ debido a la naturaleza ligeramente ácida del mismo, lo que mejoraría la capacidad y la especificidad del material (Alhwaige et al., 2013; Shen et al., 2019). Polímeros con alto contenido de átomos de nitrógeno, como los grupos de amina primaria, secundaria y terciaria son buenos candidatos para lograr este efecto en términos de la formación de compositos (Alhwaige et al., 2013; Garberoglio et al., 2015).

2.5 Quitosano

Polímeros naturales como el quitosano (QS) han recibido especial atención para la captura de CO₂ debido a su abundancia, renovabilidad y biocompatibilidad. En este sentido, el quitosano ha sido ampliamente estudiado debido a su versatilidad para ser modificado y empleado en distintas morfologías como geles, oleogeles, compositos, nanocompositos e incluso como nanopartículas (Kamat et al., 2016; Maleki & Milani, 2020; Wan Ngah et al., 2011). Además, posee propiedades como biodegradabilidad, no-toxicidad, alta hidrofobicidad, propiedades antifúngicas y antibacteriales, razón por la cual ha sido útil en aplicaciones biomédicas, farmacéuticas, químicas, cosméticas, ambientales y en la agricultura, por mencionar algunas. Las aplicaciones potenciales del quitosano, la quitina y sus derivados suman más de 200 (Sultana et al., 2020).

El QS es un biopoliaminosacárido derivado de la desacetilación de la quitina. La quitina, utilizada en estas aplicaciones proviene típicamente del exoesqueleto de crustáceos, residuos de las industrias del procesamiento de mariscos, además de estar presentes en insectos y hongos. Lo que lo convierte en el segundo polímero más abundante de la Tierra. Hacer uso de este polímero representa ventajas económicas importantes, pues debido a su disponibilidad su costo y el de sus derivados es altamente accesible. Además de ser una opción para la gestión de los residuos de estas industrias en donde los subproductos con potencial de uso representan el 75 % del peso total (Hsan et al., 2019; Maleki & Milani, 2020; Wu et al., 2020).

Estructuralmente, el QS consta de unidades de D-glucosamina (unidades desacetiladas) y N-acetil-D-glucosamina unidas por enlaces β -(1,4) glicosídicos (Figura 5). Esto forma un polisacárido lineal, semicristalino, con múltiples interacciones inter e intramoleculares promovidas por puentes de hidrógeno que dificultan su solubilidad en soluciones neutras o alcalinas. Debido a la presencia de grupos amino, tiende a comportarse como un polímero catiónico (Pollizello-Lopes et al., 2020; Zargar et al., 2015; W. Zhang & Xia, 2014).

Las propiedades físicas, químicas y biológicas del quitosano varían en función del grado de desacetilación (GD) y del peso molecular. El GD del quitosano calculado como la relación glucosamina/N-acetil-glucosamina varía en un rango del 60 al 100 %, mientras que su peso molecular varía en un intervalo de 50 hasta 1000 kDa. Estos parámetros a su vez estarán en función de la fuente y el método de preparación (Pollizello-Lopes et al., 2020; Sultana et al., 2020).

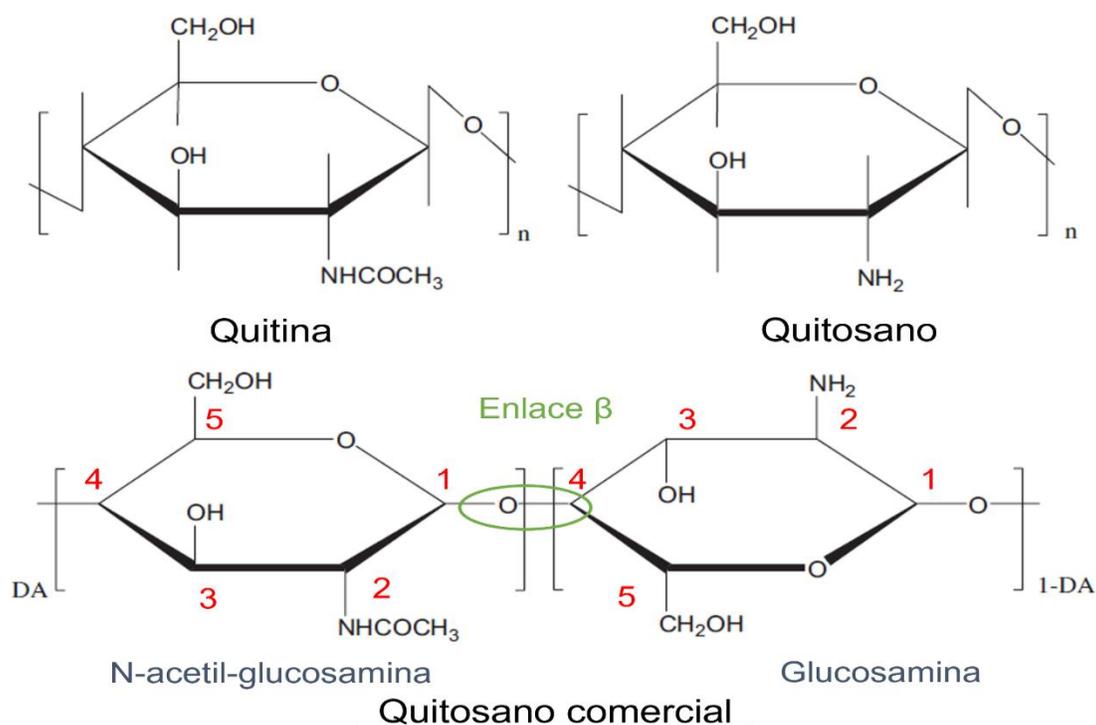
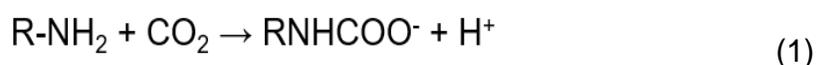


Figura 5. Estructura de la quitina, el quitosano y el quitosano comercial. Adaptado de Crini & Badot (2008).

A pesar de sus múltiples ventajas, el quitosano posee propiedades mecánicas y térmicas que dificultan ampliamente el desarrollo de sus aplicaciones (Davila-Rodriguez et al., 2009; Matet et al., 2013). Debido a que se descompone por debajo de su punto de fusión, tiende a tener una estructura quebradiza. Además, el QS no es adecuado para ser utilizado como adsorbente porque sus formas de escamas y polvo tienen poca superficie y una porosidad casi nula. Por ello, múltiples investigaciones han creado composites de este material con el fin de facilitar su uso. Agentes plastificantes, enlazantes (cross-linking), biomateriales y materiales a base de carbono han sido ampliamente estudiados (Crini & Badot, 2008; C.E. Flores-Chaparro et al., 2020; Neto et al., 2005; Sultana et al., 2020; Wan Ngah et al., 2011).

2.5.1 Interacción QS-CO₂

Debido al comprobado desempeño de las aminas en la remoción de CO₂ en sistemas post-combustión, diversas investigaciones se han centrado en el desarrollo de materiales con alto contenido de nitrógeno, que eviten las limitaciones de los sistemas de absorción de CO₂ previamente planteadas. Materiales como líquidos iónicos, modificación superficial de materiales carbonosos, nitratos de boro y polímeros han sido propuestos (Tamboli et al., 2016). En este sentido, la gran cantidad de grupos amino presentes en el QS pueden facilitar la adsorción química de la molécula de CO₂ a partir de interacciones ácido-base (Hsan et al., 2019). Esta reacción es ampliamente conocida pues supone el principio de absorción de CO₂ por aminas (Ecuación 1) (Alhwaige et al., 2013; X. Yang et al., 2010). Asimismo, la geometría piramidal que toman las aminas primarias del quitosano con una elevación de la densidad electrónica provoca que esta carga δ⁻ interactúe con el carbono electropositivo del CO₂. Finalmente, la inversión del nitrógeno (desplazamiento del par de electrones no enlazado de un lado de la molécula al otro), provoca interacciones por dipolos inducidos (Wade, 2012).



2.5.2 Mecanismo de unión QS-OG

La formación de enlaces covalentes entre el QS y OG es deseable ya que les otorga estabilidad a los materiales híbridos resultantes, además de propiedades de cada componente. Tomando en cuenta los dos grupos reactivos (amino e hidroxilo) de la cadena del quitosano y a la presencia de múltiples grupos oxigenados altamente reactivos sobre la lámina del óxido de grafeno, la reacción para formar enlaces covalentes QS-OG puede ocurrir por distintas vías de manera simultánea (Vacchi et al., 2016). Debido a la alta reactividad de los grupos carboxílicos, la mayoría de los estudios sugieren que los mecanismos de modificación del OG involucran a estos grupos (Y. Xu et al., 2009). Así, la formación de enlaces covalentes puede darse por dos mecanismos principales, la esterificación de Fisher (Figura 6-a) y la condensación de aminas (Figura 6-b).

La condensación de aminas consta de la reacción entre un ácido carboxílico y una amina para la formación del carboxilato de amonio, posteriormente el O del grupo hidroxilo se elimina y se condensa el grupo amino con el grupo carbonilo para la formación de una amida. En condiciones típicas esta reacción requiere de un tratamiento térmico. Sin embargo, una disminución del pH y el efecto catalítico propio del OG disminuyen considerablemente la energía necesaria para que se lleve a cabo esta reacción (Wade, 2012). Otros autores sugieren que la reacción OG con polímeros ricos en grupos amino podría suceder debido a la ruptura del grupo epóxido, en donde el grupo amino protonado se une a uno de los carbonos de este grupo, provocando que el anillo se abra con el O y su par de electrones del lado opuesto, el cual se estabiliza por la transposición del hidrógeno del grupo amino hacia el oxígeno con carga negativa favoreciendo una electroneutralidad en el producto (Figura 6-c). Esta reacción tiene lugar a temperatura ambiente y se ve favorecida en medio ácido (Vacchi et al., 2016; Wade, 2012).

Por otra parte, la esterificación de Fisher consta de la sustitución nucleofílica sobre el grupo acilo catalizada por ácido para la formación de un éster, sustituyendo el grupo -OH del ácido por el grupo -OR del alcohol (Wade, 2012). Esta reacción consta de dos pasos: (i) la adición del alcohol al carbonilo, catalizada por la

protonación del ácido y (ii) la deshidratación para la formación del éster. Debido al bajo valor de la constante de equilibrio para esta reacción, es necesario contar con alcoholes primarios, el exceso de uno de los reactivos o la eliminación de productos para desplazar el equilibrio hacia la derecha. Cabe destacar que el desplazamiento hacia la formación de productos se facilita a través de dichas estrategias, por lo que es un método común para la preparación de ésteres en la industria (Wade, 2012). A pesar de que normalmente se usan ácidos fuertes (ácido sulfúrico) como catalizadores, la adición de ácidos débiles puede utilizarse para el mismo fin, pero con tiempos de reacción mayores (Naik et al., 2006). Cabe señalar que aunque existen diversos estudios que reportan los mecanismos aquí planteados, hasta ahora ninguno ha tomado en cuenta el efecto que el pH tiene en la disponibilidad de grupos y el desplazamiento de los equilibrios.

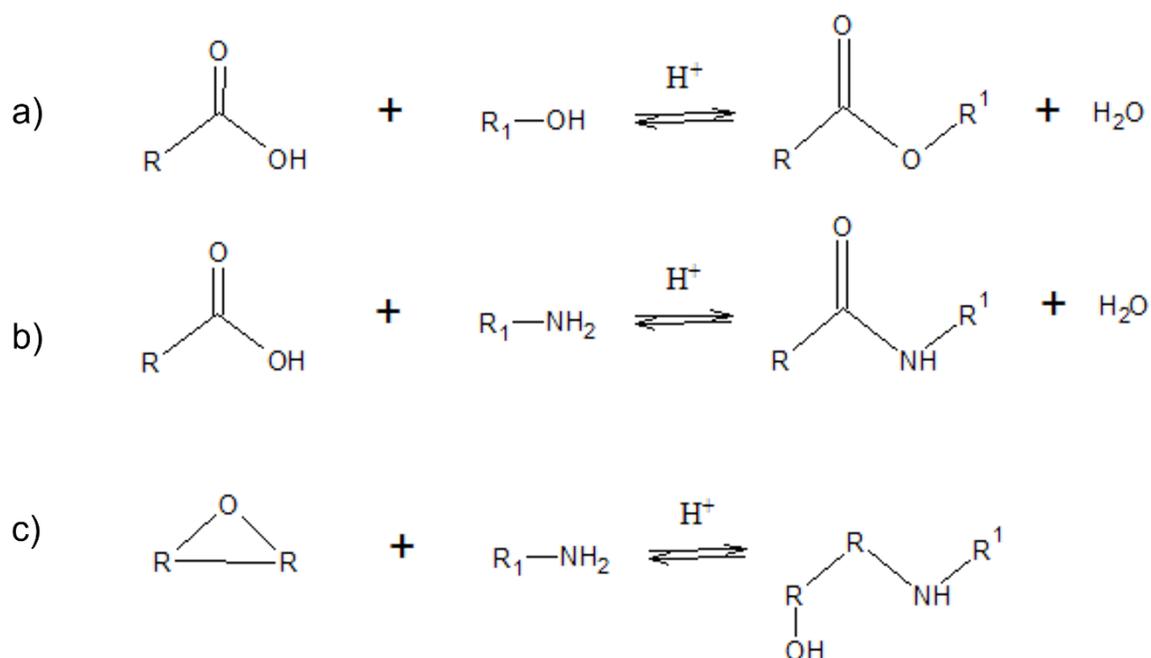


Figura 6. Reacción general de la condensación de alcoholes con ácidos carboxílicos, también conocida como esterificación de Fisher (a), reacción general de la condensación de ácidos carboxílicos con aminas, también conocida como amidación (b) y reacción general de la reacción de epóxidos con aminas (c).

2.6 Materiales a base de OG-QS

Actualmente, existe una gran variedad de trabajos para la síntesis de compositos 3D de QS/OG aplicados a remediación ambiental y algunos incluso reportan el desempeño de sus materiales para la captura de CO₂. Por ejemplo,

Zhang y col. (2019) reportaron esponjas compuestas de QS-OG con baja densidad. La esponja obtenida con un área específica de entre 302 y 335 m²/g mostró un buen efecto de memoria de forma impulsada por el agua. Además, estas esponjas son candidatos ideales para ser empleados como adsorbentes con alta capacidad de remover metales pesados, contaminantes orgánicos y almacenamiento de gases. El material obtenido fue de bajo costo y tenía características biocompatibles y biodegradables (Di Zhang et al., 2019).

Por su parte, Chen y sus coautores demostraron que los hidrogeles QS-GO podrían usarse como absorbentes para eliminar tintes orgánicos y iones de metales pesados del agua. Sin embargo, la estructura de hidrogeles y xerogeles fue relativamente densa, lo que a su vez redujo el área específica y condujo a una baja capacidad de adsorción de los iones estudiados (L. Chen et al., 2019). Wu y colaboradores (2020) sintetizaron microesferas de aerogel QS-OG para la adsorción de bilirrubina. Este adsorbente exhibió un área específica de 174.69 m²/g con una distribución de tamaño de poro que varía de 20 nm a 40 nm. La propiedad mecánica del composito se mejoró al agregar cierto contenido de OG. Además, las microesferas de aerogel QS-OG presentaron una excelente estabilidad térmica.

En cuanto a la captura de CO₂, Alhwaige (2013) demostró que la dispersión de OG en la matriz de quitosano, en forma de aerogel, conduce a un aumento del área específica de hasta 415 m²/g asociada al incremento de la sorción de CO₂. También reporta que el área específica y el tamaño de poro dependen del contenido de OG en el aerogel y que la cantidad de CO₂ adsorbido alcanza un máximo con el mayor contenido de OG. Los aerogeles QS-OG no solo exhibieron una alta capacidad de adsorción de CO₂ (2.6 mmol/g) a temperatura y presión ambiente, sino que también mostraron una excelente regeneración y alta estabilidad (Alhwaige et al., 2013). En el trabajo de Hsan (2019) se injertaron cadenas de QS entre el óxido de grafeno para producir un material económico que presentó características favorables para la adsorción de CO₂, como un área específica y porosidad mayor que la del quitosano prístino. Las mediciones del área BET mostraron que estos aerogeles poseen una estructura mesoporosa ordenada con una capacidad de

adsorción del gas CO₂ alrededor de 0.257 mmol/g a 1 bar (15 psi), que fue mucho mayor a la capacidad de adsorción del QS puro.

A pesar de los notables resultados en la obtención de composites híbridos a base de QS-OG, hasta ahora no existe algún estudio que tome en cuenta la variación de las propiedades de ambos precursores al cambiar las condiciones del medio de reacción, lo que explicaría la diversidad en propiedades y mecanismos de formación reportados. Por ello, tampoco ha sido posible la obtención de composites pilariados lo que mejoraría en gran medida el desempeño de estos materiales, especialmente en la captura de CO₂.

Los materiales pilariados surgen de los materiales estratificados, conformados estructuralmente mediante una repetición consecutiva de láminas individuales ubicadas en planos espaciales paralelos y unidas por interacciones de electrostáticas o puentes de hidrógeno a lo largo del plano perpendicular en el que están dispuestas las láminas. Estos materiales tienen la capacidad de modificar sus características estructurales utilizando el espacio libre presente entre las láminas continuas. De esta forma, es posible obtener nuevos materiales porosos debido a la intercalación de compuestos que actúan como pilares, evitando la conexión entre las láminas. Este tipo de sólidos estratificados se considera *materiales pilariados* (Díaz, 2012). Estos materiales permiten tener una accesibilidad completa al material donde la superficie microporosa inicial obtenida a partir del estratificado colapsado de las láminas (OG) se transforma en un área externa accesible. Para ello, los polímeros o agentes de apilamiento se involucran en procesos de “delaminación” con el objetivo de separar completamente las láminas estratificadas, mostrando una organización similar a estructuras de castillo de naipes basado en la distribución aleatoria de las láminas individuales. Estos materiales exfoliados exhiben un área específica elevada, mostrando una alta accesibilidad para todo tipo de reactivos que pueden interactuar fácilmente con los sitios activos contenidos o soportados sobre la superficie de cada lámina individual (Díaz, 2012; Guo et al., 2014). En la Figura 7 se observa un modelo ideal de un composite de OG pilariado con QS.

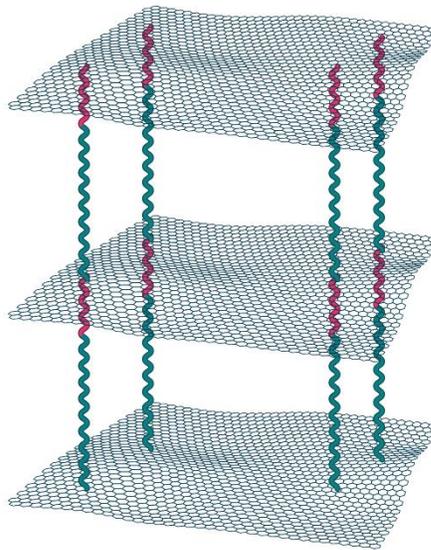


Figura 7. Modelo ideal de un compuesto de OG pilariado con QS. Las láminas estratificadas del GO se separan completamente por la inserción de las cadenas de QS.

Flores-Chaparro (2020) realizó una primera aproximación a este tema al evaluar el efecto de la relación másica QS/OG, así como el efecto del peso molecular de la cadena polimérica en la síntesis de composites “pilariados” y aplicados en la adsorción de hidrocarburos. En este estudio, la estructura con las mejores propiedades texturales se obtuvo al utilizar QS de bajo peso molecular (50-90 kDa) en una relación QS/OG de 0.1 p/p. (C.E. Flores-Chaparro et al., 2020). No obstante, no se explica a profundidad el fenómeno, además de que otros factores importantes como pH, temperatura de síntesis, concentración de los reactivos en el medio de síntesis y fuerza iónica del medio no se tomaron en cuenta.

2.7 Influencia de diversos factores en la estructura de composites QS-OG

2.7.1 Temperatura y concentración de los reactivos en el medio de síntesis

El uso de agentes entrecruzantes (cross-linkers) ha sido ampliamente reportado en la formación de composites QS-OG. Sin embargo, esto solo aumenta el costo de producción y la huella de carbono del material (Grech et al., 2010; Hsan et al., 2019; M. Yang et al., 2019). Por ello, en este trabajo se plantea que la formación del compuesto QS-OG se lleve a cabo mediante un proceso espontáneo. En este

sentido, una variación en la concentración, temperatura o pH puede afectar la orientación de los materiales y por consiguiente las interacciones interfaciales, lo que a su vez puede modificar las propiedades del material resultante (European Commission, 2012). Adicionalmente, la velocidad de formación y el porcentaje de recuperación de la síntesis se verán afectados por el número de colisiones efectivas y la activación de las moléculas, factores altamente dependientes de la temperatura y la concentración de los reactivos en el medio de síntesis (Chang et al., 2008). Además, tal y como se propuso en la sección 2.5.2, el mecanismo de formación de enlaces covalentes también puede variar con la temperatura. Finalmente, se ha descrito que a baja temperatura los polímeros de cadena larga se presentan como materiales sólidos e inflexibles lo que ayudaría a crear un mayor espaciamiento entre las láminas gráficas y con esto un pilariado más efectivo (Wade, 2012).

2.7.2 Relación QS/OG

En cuanto a la relación QS/OG se ha reportado que esta influye en la distribución de las cadenas del quitosano entre las láminas del OG y por consiguiente en sus propiedades texturales (C.E. Flores-Chaparro et al., 2020). Adicionalmente, se ha encontrado que esta relación afecta las propiedades mecánicas del composito, principalmente su estabilidad térmica (Abolhassani et al., 2017; Y. Chen et al., 2013; Yu et al., 2012). Además, Alhwaige (2016) reportó una mejora en la capacidad de captura del CO₂ al aumentar el contenido de OG en los aerogeles. Finalmente, debido a la diversidad en cuanto a mecanismos de unión, la relación QS/OG estará estrechamente vinculada con la disponibilidad de grupos funcionales, proporcionando el exceso de algunos reactivos y facilitando ciertas reacciones.

2.7.3 Efecto del pH de la solución de síntesis

Uno de los factores que más afectan la interacción QS-OG es el pH. En principio, la solubilidad del quitosano estará en función del pH debido a la protonación de los grupos amino y a la reducción de las interacciones de puentes de hidrógeno entre las cadenas del quitosano por la repulsión electrostática de los grupos protonados.

Por ello, ácidos orgánicos como el fórmico, acético, láctico y oxálico son usados comúnmente para disolver este polímero (W. Zhang & Xia, 2014).

En segundo lugar, el pH de la solución de síntesis tendrá un fuerte impacto en la síntesis de composites en condiciones húmedas debido a la protonación-deprotonación de grupos tanto del quitosano como de las láminas gráficas, haciéndolos activos para seguir diversos mecanismos. De esta forma, el mecanismo de reacción con un grupo carboxílico puede presentar competencia con otros grupos de la lámina al variar ligeramente el pH. Mayor número de reacciones representan menos sitios activos para la adsorción de CO₂, menor área específica y mayores problemas de difusión del gas (Jagiello et al., 2019; A. S. K. Kumar & Jiang, 2016; Li et al., 2017; Seredych et al., 2008). Adicionalmente, se ha demostrado que el pH influye directamente sobre el ordenamiento y la dispersión de las láminas de OG en medio acuoso debido a los cambios en la carga del material. Así a un pH menor a 3, cuando la mayor parte de los grupos mantienen su neutralidad, las láminas tienden a aglomerarse a partir de la formación de puentes de hidrógeno o a partir de interacciones π - π (Konkena & Vasudevan, 2012; Tkacz et al., 2014).

2.7.4 Otros factores

Existen otros factores que afectan las interacciones QS-OG. Por ejemplo, la fuerza iónica, al igual que el pH, juega un papel fundamental en la neutralización de cargas de los grupos presentes en las láminas gráficas y por consiguiente en el espaciado y dispersión de estas en medio acuoso. Algunos reportes sugieren que, debido a la naturaleza anfifílica del OG, la modificación de la fuerza iónica puede alterar la orientación de las láminas de tal manera que puede estabilizar materiales, controlar el autoensamblaje al afectar la disponibilidad de grupos funcionales e incluso promover conformaciones nemáticas de OG (Tkacz et al., 2014; Y. Yang et al., 2016; Zangmeister & Zachariah, 2012).

Del mismo modo, el tamaño de la cadena polimérica (peso molecular) afecta directamente a sus propiedades biológicas y fisicoquímicas, tales como solubilidad, viscosidad y estabilidad mecánica, por mencionar algunas (Pollizello-Lopes et al.,

2020). El proceso de secado tiene influencia directa sobre las propiedades texturales del material. Por ejemplo, mientras los xerogeles muestran estructuras densas y principalmente microporosas, los aerogeles muestran estructuras mesoporosas y abiertas (Y. Chen et al., 2013; Hsan et al., 2019; H. Zhao et al., 2015).

Para los fines de esta investigación, se estudiará el efecto de pH, concentración de reactivos, relación QS/OG y temperatura en el medio de síntesis, esperando que al controlar estas condiciones, se favorezca una interacción más selectiva entre el óxido de grafeno y quitosano, lo que a su vez derivaría en un apilado más efectivo que de acuerdo con la teoría mejorará la difusión del gas en el material, el aprovechamiento del área específica, la disponibilidad de sitios, la capacidad y cinética de adsorción, la eficiencia de desorción y aumentaría el ciclo de vida del material (Naficy et al., 2014; Tkacz et al., 2014; Z. Xu & Gao, 2011).

2.8 Efecto de la presión y temperatura en el proceso de captura de CO₂

La captura de CO₂ por materiales sólidos porosos incluye dos procesos principales, la adsorción y la desorción. En cuestiones técnicas, la factibilidad de este proceso es dictada por la capacidad y cinética de adsorción, mientras que la viabilidad económica se determina por la eficiencia de desorción. A tal efecto, los sistemas de adsorción por oscilación de presión (PSA, por sus siglas en inglés) surgen como estrategia para obtener mayores capacidades y cinéticas más rápidas y al mismo tiempo reducir considerablemente los costos energéticos en la desorción. En estos sistemas, la adsorción y la desorción tienen lugar en un sistema cíclico, en donde la regeneración sucede al disminuir drásticamente la presión o al aplicar calor, de esta forma se obtiene una fuente enriquecida del gas y el adsorbente queda listo para ser reutilizado (Fiuza-jr et al., 2016; Wiheeb et al., 2015).

Los PSA son ampliamente estudiados para la captura a gran escala debido a sus grandes ventajas como bajo costo de inversión, módulos diseñados para espacios pequeños y la confiabilidad del proceso, incluso bajo fluctuaciones operativas (Wiheeb et al., 2015). Además, se ha demostrado que, mientras a bajas presiones el área específica y estructuras microporosas tienen una gran ventaja

para la captura de CO₂, a presiones mayores las estructuras mesoporosas, propias de los aerogeles de OG, se ven favorecidas debido a que las moléculas se comprimen en el espacio promoviendo la adsorción por multicapas (Fiuza-jr et al., 2016; Y. Liu & Wilcox, 2012a; Montiel-Centeno et al., 2019).

La captura de CO₂ en la práctica se lleva a cabo bajo condiciones operacionales de 65-75 °C. Sin embargo, se ha demostrado que el incremento de la temperatura tiene un efecto negativo en la capacidad de adsorción debido a la naturaleza exotérmica de la fisisorción de CO₂ y al desplazamiento del equilibrio hacia la desorción promovido por la energía vibracional de las moléculas (Fiuza-jr et al., 2016; Silaban & Harrison, 1995; Wiheeb et al., 2015). Siendo estas condiciones las predominantes en los sistemas de producción de energía, es necesario evaluar el efecto de la presión y temperatura en la adsorción de CO₂ para asegurar la producción de adsorbentes adecuados.

III. Justificación

Ante los efectos del cambio climático derivado del incremento de la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera, en donde el CO₂ es el principal contribuyente, se ha reconocido la urgencia del desarrollo de tecnologías que capturen este gas para su reutilización en sistemas productivos.

Tanto el óxido de grafeno como el quitosano son capaces de interactuar de manera favorable con el CO₂, lo que los convierte en una herramienta útil para la captura de este gas. Debido a las propiedades sinérgicas que han presentado los composites a base de óxido de grafeno y quitosano, es necesario estudiar sus mecanismos de interacción a partir de la variación de las condiciones de síntesis como pH, concentración de reactivos, temperatura y relación másica QS/OG con el fin de obtener estructuras “a la medida” que mejoren la capacidad, cinética y reversibilidad del proceso de adsorción. Lo anterior sin la necesidad de incluir agentes entrecruzantes que incrementan el costo y la huella de carbono de los materiales.

Adicionalmente, el aumento de la presión parcial del gas tiene un efecto favorable en el desempeño de los materiales en el proceso de sorción y disminuye la demanda energética en la regeneración del material. Por ello, es necesario evaluar el efecto del incremento de la presión sobre los adsorbentes sintetizados, así como evaluar el efecto de la temperatura a la cual se lleva a cabo la captura en condiciones reales.

IV. Propuesta de investigación

En este trabajo se propone la síntesis de un compuesto de OG pilariado con quitosano de bajo peso molecular a diferentes condiciones de relación QS/OG, pH, concentración de los reactivos en el medio de síntesis y temperatura con el fin de controlar la disponibilidad de grupos funcionales de ambos precursores, la forma en la que interaccionan, la dispersión de las láminas de OG y la conformación de las cadenas poliméricas de QS. Lo anterior, con el fin de evaluar el efecto de estas variables y seleccionar así las condiciones óptimas que nos permitan obtener un material idóneo para la adsorción de CO_2 a diferentes presiones, en términos de capacidad, selectividad, reversibilidad y velocidad de captura.

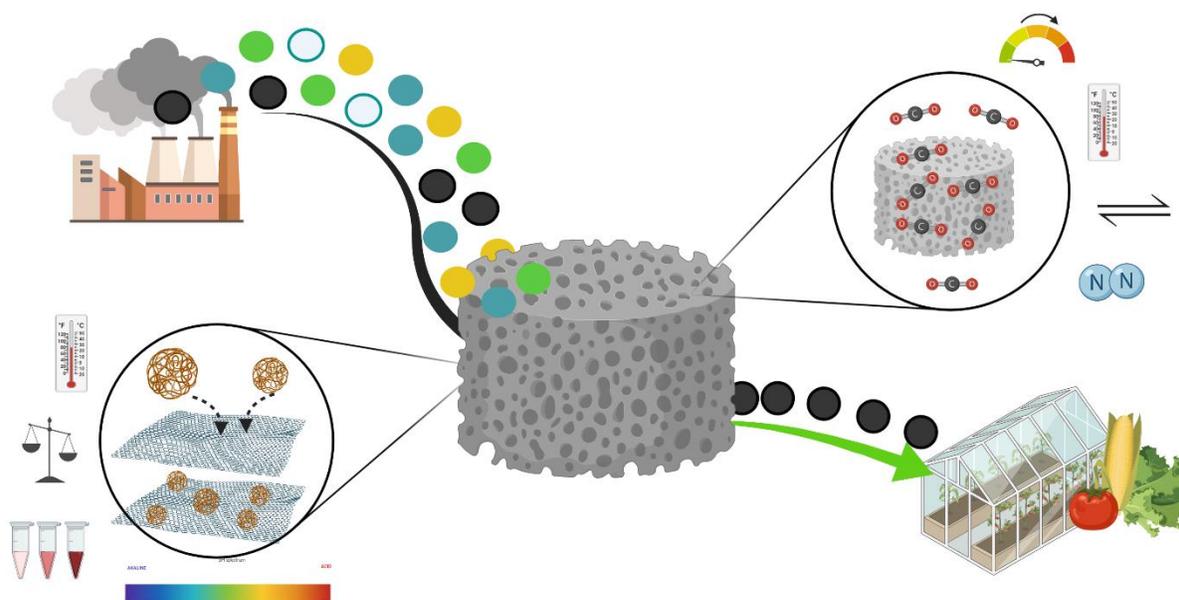


Figura 8. Resumen gráfico de la propuesta de investigación.

V. Hipótesis

El grado de disociación de los grupos funcionales y su reactividad, la dispersión de las láminas gráficas, la movilidad de las cadenas poliméricas de QS y el mecanismo de unión QS-OG se podrán controlar variando las condiciones de pH, temperatura y relación másica QS/OG, lo que permitirá la síntesis de un composito de OG pilariado con QS de bajo peso molecular.

Al estar pilariado, el composito mejorará sus propiedades texturales al evitar la aglomeración de las láminas del OG. Además, el material poseerá propiedades híbridas, alta capacidad de captura de CO₂ y una velocidad de adsorción-desorción favorable para la captura de CO₂ a presión atmosférica y a alta presión.

VI. Objetivos

6.1. Objetivo general

Sintetizar compositos de óxido de grafeno pilariados con quitosano, bajo distintas condiciones de pH, temperatura, concentración de los reactivos en el medio de síntesis y relación másica QS/OG, y determinar su capacidad, velocidad y mecanismo de adsorción de CO₂ bajo condiciones de presión atmosférica y alta presión.

6.2. Objetivos específicos

- Determinar las condiciones ideales de pH, temperatura, concentración de los reactivos en el medio de síntesis y relación másica QS/OG en la síntesis del composito a partir de la capacidad de captura de CO₂.
- Determinar las características fisicoquímicas del OG, del QS y de los compositos.
- Evaluar la capacidad, velocidad, selectividad y reversibilidad del proceso de captura de CO₂ sobre los compositos.
- Evaluar el efecto de la presión y temperatura en la capacidad y velocidad de captura de CO₂ del material.
- Proponer el mecanismo de formación del composito, basado en la influencia de las condiciones antes mencionadas y en sus propiedades fisicoquímicas.
- Plantear los mecanismos de captura de CO₂ a partir de las propiedades del material.

VII. Materiales y métodos

7.1. Materiales y reactivos

Se utilizó quitosano puro de bajo peso molecular (50 - 90 kDa) con un grado ≥ 75 % de desacetilación obtenido de Sigma Aldrich Co. El óxido de grafeno (OG) utilizado fue comercial (Graphene Supermarket) con un grado de monocapas del 60 %, un rango de tamaño de 500 a 5000 nm, área específica (S_{BET}) de hasta 833 m²/g y concentración 6.2 g/L con una pureza mayor al 99%.

Se emplearon gases y reactivos grado analítico: cloruro de sodio 99.7 % obtenido de Fermont; soluciones estándar de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio 0.1 N de J.T. Baker. Se utilizó agua desionizada de 16.5 K Ω para todos los estudios.

Como contaminante modelo se utilizó dióxido de carbono extra seco (CO₂, 99.9 %, 3.0, INFRA) y para los estudios de selectividad, se empleó nitrógeno comprimido (N₂, 99.998 %, 4.8), ambos obtenidos de PRAXAIR.

7.2. Síntesis del compuesto QS-OG

La preparación de los compositos de Quitosano-Óxido de Grafeno (QS-OG) se realizó de acuerdo con estudios previos (Carlos E. Flores-Chaparro et al., 2018; Jiang et al., 2016). Brevemente, se preparó QS acuoso mezclando 6.2 mg de quitosano de bajo peso molecular en polvo en una solución de ácido acético al 1 % (v/v) y un ajuste de pH con NaOH 1 M para un volumen total de 100 mL. La suspensión se dispersó por sonicación durante 10 minutos a temperatura controlada (20 ± 2 °C) la proporción correspondiente de la solución de OG (62 ppm); se agregó gota a gota y con agitación continua (1000 rpm) el quitosano en la proporción equivalente para complementar los 10 mL. La mezcla resultante se agitó durante 24 horas y después se secaron por liofilización a 3 Pa y -65 °C con un congelamiento previo a -20 °C, para la obtención de aerogeles. Los compositos se lavaron con agua desionizada y agitación constante por 40 minutos, para eliminar el exceso de

sales derivadas del ajuste de pH, así como residuos de ácido acético. Finalmente, se secaron nuevamente por liofilización.

Tabla 3. Evaluación de variables durante la síntesis del composito QS-OG.

<i>Variable por evaluar</i>	<i>Condiciones de síntesis</i>			
	QS/OG (%)	pH	Temperatura (°C)	Concentración ppm
<i>% de QS</i>	10, 30, 50	3	20	62
<i>pH</i>	30	3, 4.5, 5	20	62
<i>T (°C)</i>	30	3	4, 20, 40	62
<i>Concentración</i>	30	3	20	0.62, 6.2, 62, 620

Para evaluar los parámetros de síntesis, se fijaron los valores de las otras tres variables, tal y como se indica en la Tabla 3 (fondo gris). La evaluación de la relación másica QS/OG se realizó variando los mL de cada solución empleando proporciones de la solución de OG de 50, 70 y 90 % v/v y su equivalente de QS (50, 30 y 10 % v/v) para obtener los 10 mL totales. El ajuste de pH se realizó en ambas soluciones, previo al proceso de mezclado, con NaOH 1 M o ácido acético 1 % v/v (sin afectar la concentración de las soluciones) a 3, 4.5 y 5, las muestras se dejaron en agitación por dos horas para comprobar el valor de pH antes de su uso. Ya que, tanto la solución de OG como la solución de QS deben tener la misma concentración para poder mezclarse, el ajuste para evaluar el efecto de la concentración de los reactivos en el medio de síntesis se realizó en ambas soluciones a valores de 0.62 ppm, 6.2 ppm, 62 ppm y 620 ppm, esto se logró diluyendo las soluciones con agua desionizada y manteniendo el pH constante. Finalmente, para evaluar el efecto de la temperatura se realizó la síntesis a 4 °C, 20 °C y 40 °C, esta temperatura se mantuvo constante durante todo el proceso de síntesis previo al secado. En cada uno de los productos de síntesis se observó la dispersión del composito por color y dispersión de la luz (Efecto Tyndall). Los compositos con alto grado de aglomeración se descartaron sin medir sus propiedades fisicoquímicas ni su capacidad de

adsorción de CO₂. La síntesis a escala 1:10 se logró ajustando los parámetros de agitación (1200 rpm) y acelerando la adición del quitosano (≈ 0.1 mL/s).

La síntesis de aerogeles de QS y OG utilizados para evaluar las propiedades texturales y comparar los resultados de captura de CO₂ a alta presión, se realizaron dispersando 10 mL de cada componente a una concentración de 62 ppm, pH 3 y 20 °C. La dispersión se realizó sonicando las muestras por 10 minutos. Posteriormente se secaron por liofilización bajo las condiciones antes mencionadas.

7.3. Caracterización fisicoquímica y morfológica

7.3.1 Análisis elemental

El análisis del contenido elemental del Quitosano y los composites sintetizados a diferente relación QS/OG se realizó en un sistema de combustión elemental (ECS 4010, COSTECH Instruments). Los materiales se quemaron en un exceso de O₂ y la masa de estos productos (NO₂, CO₂ y H₂O) fue utilizada 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 la diferencia del 100 % menos la suma de la masa porcentual de H, N y C. Debido a la alta pureza de los precursores y a la falta de aditivos, no se consideró el contenido de cenizas del material.

7.3.2 Área específica y distribución de tamaño de poros

Para determinar el área específica y la distribución de tamaño de poros de los composites seleccionados, así como del QS y el OG, se realizaron isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K en el analizador ASAP 2020 (Micromeritics). El área específica (m²/g) se calculó a partir del método Brunauer Emmett Teller (BET), mientras que el método DFT (teoría del funcional de densidad) se empleó para determinar la distribución del tamaño de poros. La metodología incluyó una fase de desgasificación a 80 °C por 230 minutos.

7.3.3 Análisis morfológico y difracción de rayos X

La morfología de los materiales sintetizados, el QS y el OG se caracterizaron por microscopía óptica (Leica EZ4 E) para la adquisición de imágenes generales y

observar características como color y textura y por microscopía electrónica de barrido ambiental (SEM, FEI-ESEM QUANTA-FEG 250), adaptado con un detector de electrones secundarios (SE) y retrodispersados (CBS), realizándose magnificaciones de 250x, 1000x, 10000x y 25000x operando a 25.0 kV y 40 Pa para todos los rangos de resolución. La preparación de las muestras para SEM se realizó por goteo (dispersión en isopropanol) sobre pines de aluminio.

La estructura de los compositos seleccionados y los materiales prístinos se evaluó por espectroscopía de difracción de rayos X en polvo (DRX, Bruker AXS D8) utilizando una fuente de radiación de Cu K α correspondiente a una longitud de onda de 1.5406 Å y por espectroscopía Raman, empleando un microscopio confocal (Raman Witec Alpha 300) y un láser de 514 nm. El análisis de los datos de ambas técnicas de caracterización se realizó por Origin (2018) para el ajuste de las señales por el método estadístico Pseudo Voigt (psdvoigt1) con previa corrección de la línea base y suavizado. Finalmente, el tamaño medio de la lámina de OG se comprobó por dispersión dinámica de la luz (DLS, Malvern Zetasizer Nano – ZS) con una longitud de onda de 235 nm a 22 ° C con un ángulo de detección de 90 °.

7.3.4 Análisis termogravimétrico

La estabilidad térmica del QS, el OG y los compositos seleccionados se evaluó con ayuda de un analizador termogravimétrico (SETSYS Evolution TGA-DTA/DSC, SETARAM Instrumentation). Los experimentos se analizaron en atmósfera de N₂ y presión estándar en un rango de 25 hasta 700 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

7.3.5 Caracterización de la química superficial

Los grupos funcionales de los compositos y los materiales prístinos se identificaron por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR, Nicolet 1S50 FTIR, Thermo Scientific) en un intervalo espectral de 500 a 4000 cm⁻¹, en el modo de reflectancia total atenuada (ATR).

7.3.6 Distribución de carga superficial y punto de carga cero

La determinación del punto de carga cero (pH_{PZC}) y el pK_a de los grupos de cada material se realizó con ayuda de la tituladora potenciométrica TL 70 (Metler Toledo). En estos experimentos, se colocó una masa de 5 mg de material (en el caso del OG, el volumen correspondiente a esa cantidad fueron 2 mL) en contacto con 20 mL de NaCl 0.1 N durante 2 h de agitación para llegar al equilibrio. Posteriormente, se ajustó el pH a 3 añadiendo HCl 0.1 M y se tituló con NaOH 0.1 M en atmósfera de N_2 bajo un método dinámico hasta alcanzar un valor de 11.

El pH_{PZC} se obtuvo a partir de los gráficos normalizados de liberación de protones en función del pH (Bandosz & Ania, 2006), mientras que la distribución de grupos funcionales oxigenados ácidos respecto a su constante de disociación ácida (K_a) se obtuvo por el procesamiento de los datos mediante el programa SAEIUS – pK – Dist Program © 1994.

7.4 Captura y velocidad a presión atmosférica

Siguiendo la técnica reportada por Park (2020) y el trabajo de García-Perez (2019) se cuantificó la adsorción de CO_2 sobre el material con ayuda de un analizador termogravimétrico (TGA, SETSYS EVOLUTION TGA-DTA/DSC) de Setaram Instrumentation. Previo a los experimentos, los materiales se secaron a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h para eliminar la humedad. El proceso de captura consta de dos etapas principales. Primero, una etapa de estabilización en donde la muestra (aproximadamente 15 mg) se expone a un flujo de N_2 (30 mL/min) mientras se incrementa la temperatura hasta $80\text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en donde se mantiene por 20 minutos con la finalidad de eliminar el agua e impurezas que pudieran interferir con la determinación de la captura de CO_2 . Posteriormente, se disminuye la temperatura a la misma velocidad hasta $25\text{ }^\circ\text{C}$ y se cambia la atmósfera de N_2 por una de CO_2 , con un flujo de 30 mL/min de CO_2 al 99.98% de pureza, este flujo se mantiene por 90 minutos.

Durante el tiempo que está en contacto la muestra con el flujo de CO_2 se mide la ganancia de peso y se calcula la capacidad de adsorción de CO_2 por gramo de material con base en este incremento a partir de la ecuación (2):

$$Q = \frac{(m_t - m_0) \left[\frac{1 \text{ mmol CO}_2}{44 \text{ mg CO}_2} \right]}{m_0} \quad (2)$$

Donde Q es la capacidad de captura de CO₂ en mmol CO₂/g material, m_t (mg) es la masa final y m₀ (mg) la masa inicial del material adsorbente (la masa mínima reportada en el termograma). Para determinar la velocidad de captura se reporta la capacidad calculada en función del tiempo.

7.4.1 Selectividad

Bajo las mismas condiciones analíticas descritas en el punto 7.4, pero sin cambio de atmósfera, se evaluó la capacidad de captura de N₂ puro sobre los materiales para determinar el grado de afinidad del CO₂ sobre N₂ mediante un cálculo de relación molar (Ghosh & Barron, 2016).

$$\text{Selectividad} = \frac{(Q_{\text{CO}_2})}{(Q_{\text{N}_2})} \quad (3)$$

Donde Q_{CO₂} y Q_{N₂} representan la capacidad de captura de CO₂ o N₂ respectivamente.

7.5 Captura y velocidad a alta presión

La velocidad y capacidad de captura de CO₂ a temperatura ambiente y en condiciones de alta presión se realizaron en un reactor de alta presión de 25 mL (4704, Parr Instrument), el cual cuenta con un manómetro digital (ASHCROFT DG25). Se efectuaron pruebas en lote a 70 y 120 PSI (5 y 8 bar) de CO₂ para la determinación de captura y velocidades de sorción de CO₂ sobre los composites que reportaron mayor capacidad de captura a presión atmosférica (C1 y C2), así como para el OG, QS y un carbón activado comercial (F-400) previamente estudiado (Arjona-Jaime, 2020) usado como referencia (blanco). Una masa de ≈0.4 g para los polvos (F-400 y QS) y ≈0.025 g para los composites y el aerogel de OG, ajuste realizado de acuerdo con el volumen ocupado en el reactor, fue herméticamente

confinada en el reactor. La cantidad de gas capturado se evaluó mediante la disminución de la presión cuando el material fue expuesto al gas. Esta diferencia de presión se midió y registró continuamente en función del tiempo (cada 2 minutos) hasta el equilibrio. La capacidad de captura de CO₂ se determinó con base en los estudios de Arjona-Jaime (2020) a partir de la ecuación (4):

$$Q = \frac{V\Delta P}{RTm_0} * 1000 \quad (4)$$

Donde Q es la capacidad de captura (mmol de CO₂/g de material), ΔP 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 igual a 25 mL) (L), T es la temperatura (K) y m₀ es la masa inicial del material (g). En este estudio se reportó la capacidad acumulada de captura de CO₂ a partir de la dosificación de gas a la presión inicial en un periodo de 10 minutos, finalizando el experimento cuando ΔP ≤ 0.1 PSI, lo que indicó la saturación del material. Los puntos experimentales para graficar la velocidad de captura de CO₂ fueron tomados respecto al valor inicial y final de cada dosificación. El esquema general del proceso se muestra en la Figura 9.

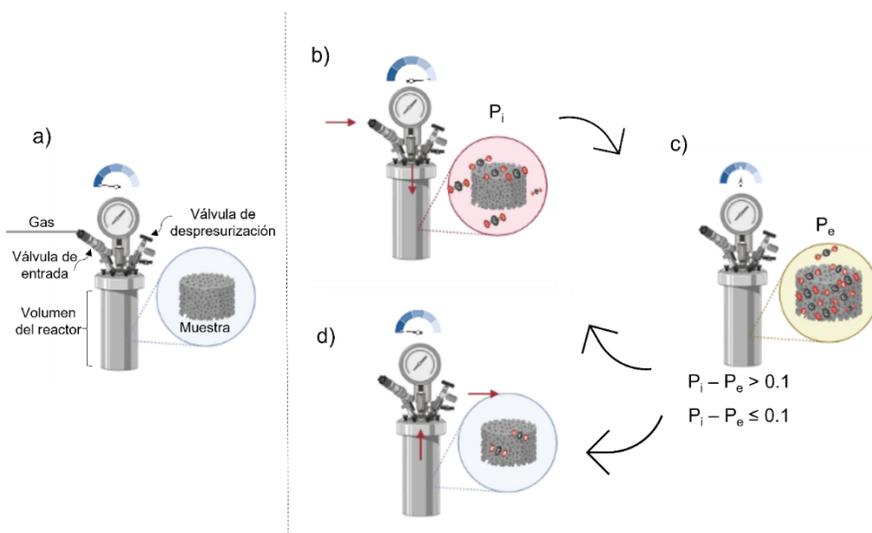


Figura 9. Configuración general del sistema de alta presión para adsorción de gases (a). Entrada de CO₂ al sistema y transferencia hacia la muestra (b). Interacción gas-adsorbente y disminución de la presión (c). Despresurización del sistema cuando ΔP ≤ 0.1 PSI (d).

7.5.1 Ciclos de adsorción-desorción

La evaluación de la reversibilidad del proceso de adsorción se realizó sobre cada material descrito con anterioridad a 5 y 8 bar (Figura 10-a) con un total de tres ciclos por material. El ciclo inició con el proceso de captura durante 40 minutos a 25 °C, posteriormente se despresurizó el sistema midiendo el volumen desplazado por la prueba de la probeta invertida (Figura 10-b) basada en el arreglo PSA (Bokare et al., 2020). Después, se calentó el reactor en baño María de 25 a 80 °C (Figura 10-c) por 40 minutos (García-Pérez, 2019), terminando ese tiempo se despresurizó nuevamente el sistema, midiendo el volumen desplazado (Figura 10-d). Una vez finalizado el experimento, se enfrió el sistema gradualmente adicionando hielo al baño hasta llegar a 25 °C para dar inicio al siguiente ciclo.

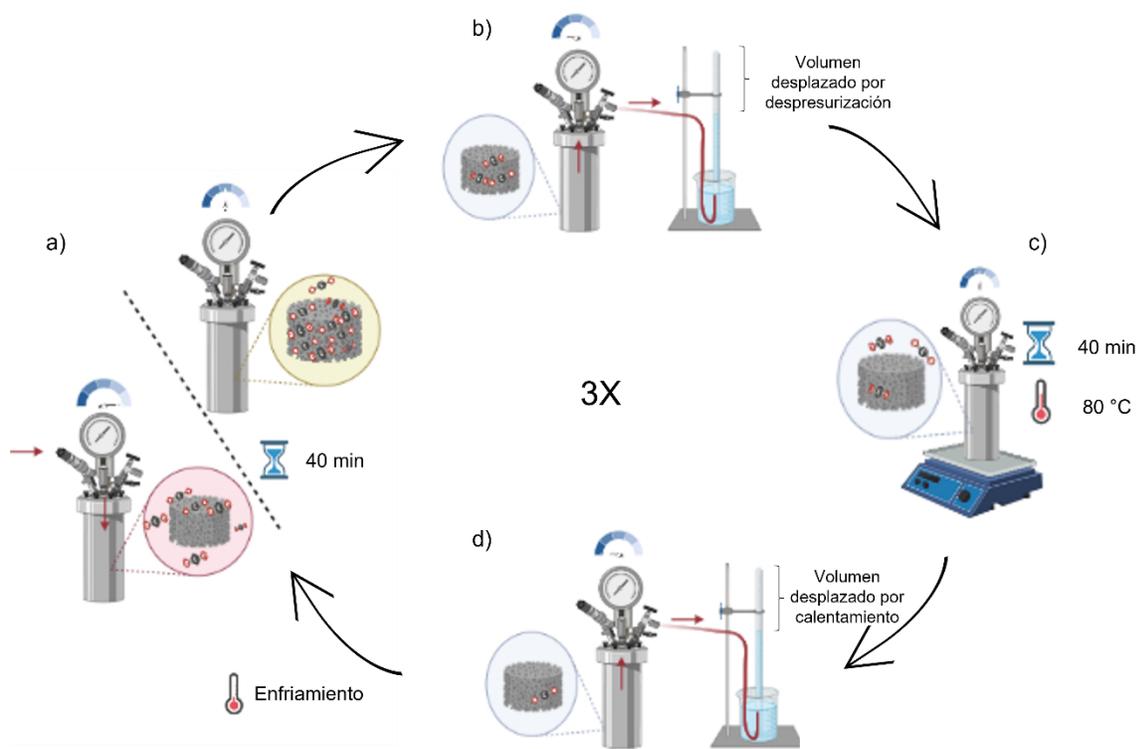


Figura 10. El proceso de adsorción se mantiene 40 minutos para permitir que se llegue al equilibrio (a). Configuración para la desorción por despresurización del sistema (b). Calentamiento del sistema a 80 °C con válvulas cerradas por 40 minutos, la presión incrementa ligeramente (c). El sistema se despresuriza y se mide el volumen desplazado por la desorción promovida por el incremento de la temperatura (d). El sistema se enfría y el ciclo de adsorción se repite.

La eficiencia de la reversibilidad se determinó a través de la siguiente ecuación:

$$\text{Porcentaje de reversibilidad} = \frac{Q_{i+1}}{Q_i} 100\% \quad (5)$$

Donde Q es la capacidad de captura (mmol de CO₂/g de material) obtenida al final de cada prueba de adsorción (40 minutos) en el ciclo de sorción-desorción número $i = 1, \dots, 3$.

7.5.2 Efecto de la temperatura

Para evaluar el efecto de la temperatura sobre el proceso de adsorción se siguió la metodología descrita en el punto 7.5 para el QS, OG, composito 1 (C1) y carbón activado F-400. A la configuración del experimento se le agregó un baño María con agitación constante y una placa de calentamiento (Figura 11). La captura de CO₂ se realizó a 120 PSI (8 bar) y se tomaron como variables los valores de temperatura de 25, 50 y 80 °C, manteniendo un margen de error de ± 1 °C durante todo el proceso.



Figura 11. Configuración del sistema de alta presión para adsorción de gases a temperatura controlada.

VIII. Resultados y discusión

8.1. Caracterización de los materiales prístinos

8.1.1. Área específica y distribución de tamaño de poro

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K del óxido de grafeno liofilizado se presentan en la Figura 12. Como se observa, el OG presenta una isoterma tipo IV, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, lo cual indica una estructura mesoporosa con llenado en multicapas. No obstante, se observa un decremento aproximadamente en $0.3 P/P_0$ seguido de un incremento cercano a $0.9 P/P_0$, aunque este comportamiento pareciera un fallo instrumental, es reproducible. De acuerdo con Krause *et al.* (2016) este fenómeno podría estar vinculado con un cambio en el tamaño de los poros que, a cierta presión provoca una desorción que destruye la monotonía de la curva isotérmica. Tal efecto fue validado en 2016 a partir de simulaciones en el cambio estructural del material DUT-49 (Krause, 2016). Si bien los materiales y las condiciones de estudio fueron distintas, la naturaleza flexible del OG podría favorecer este tipo de comportamiento, tal y como se discute a fondo en secciones posteriores.

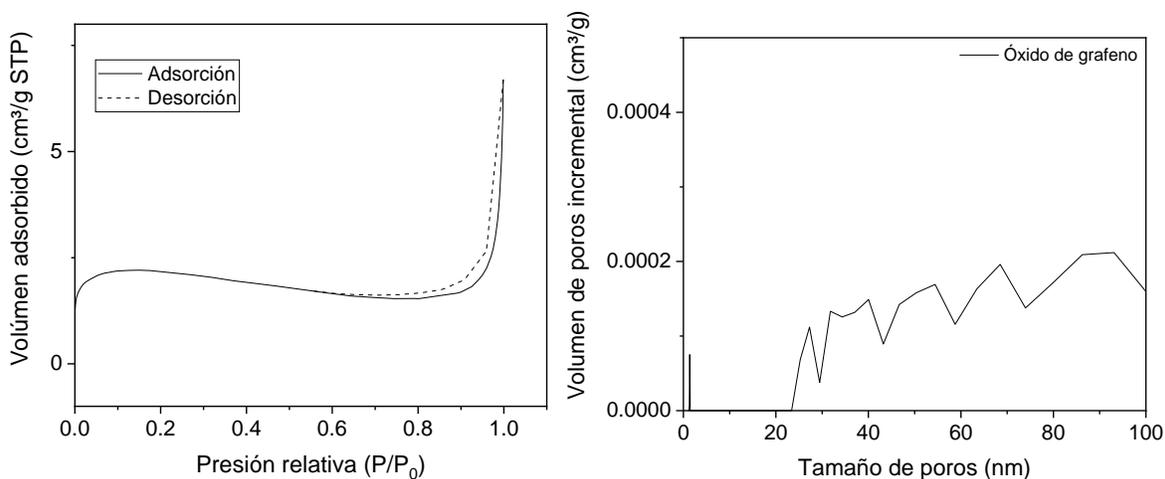


Figura 12. Isotherma de adsorción (línea continua)-desorción (línea discontinua) de N_2 a 77 K del aerogel de OG (izquierda) y distribución de tamaño de poro del aerogel de OG (derecha).

En la distribución de poros el OG presenta una cantidad relativamente uniforme de poros que van de 25 nm hasta 100 nm. Por su parte el QS no presenta porosidad alguna. Los materiales fueron comparados con el carbón activado F-400 debido a ser el material carbonoso de mayor comercialización.

En la Tabla 4 podemos observar que, a pesar de que el área específica teórica del OG es 2680 m²/g (L. Chen et al., 2019), al secar el material para determinar sus propiedades, esta área específica se ve drásticamente reducida. En estos casos la poca porosidad se produce por la inserción de láminas perpendiculares al plano de las otras. Considerando que el tamaño de las láminas es del orden de micrómetros, se explicaría la estructura macroporosa del OG. Por otro lado, el carbón activado F-400 (empleado como blanco) muestra una gran área específica con una estructura microporosa.

Tabla 4. Propiedades texturales de los materiales precursores.

Material	S_{BET} (m²/g)	V_{TOTAL} (cm³/g)	A_{poros} (m²/g)	V_{micro} (cm³/g)	V_{meso} (cm³/g)	V_{macro} (cm³/g)	D_p (nm)
Quitosano	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Óxido de grafeno	9	0.008	0.260	0.0022	0.001	0.0049	2.77
F 400	975.4	0.55	509	0.347	0.209	0	2.34

S_{BET} - Área específica; V_{total} - Volumen total de poros; V_{micro} - Volumen de microporos; V_{meso} - Volumen de mesoporos; V_{macro} - Volumen de macroporos; D_p – Diámetro promedio de poros (4V/A, BET); ND: no determinado.

8.1.2. Caracterización morfológica

El análisis morfológico se llevó a cabo por microscopía óptica (Figura 13) y por microscopía electrónica de barrido (SEM) (Figura 14). En la Figura 13-a se presenta la morfología general del QS, mientras en la Figura 13-b se muestra la del OG. Mientras el QS se muestra como hojuelas homogéneas, el OG se presenta zonas de mayor aglomeración (color más opacos e intensos) y zonas muy dispersas con poros muy grandes. En el caso del OG estas estructuras interaccionan entre sí para formar esponjas de hasta 2 cm de diámetro.

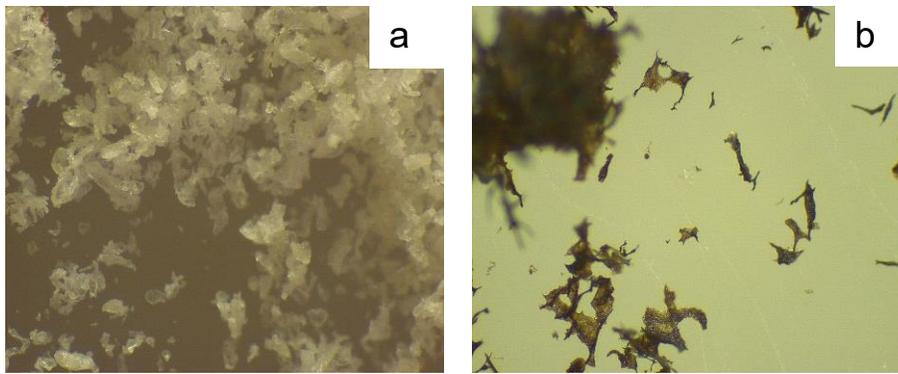


Figura 13. Microscopía óptica de: QS (a) y OG (b).

En las micrografías obtenidas por SEM se observa la estructura característica del óxido de grafeno (Figura 14-c); una lámina corrugada con un tamaño en x aproximado de 3-4 μm . En el caso del quitosano encontramos la estructura típica de la quitina que consiste en aglomerados de escamas (Figura 14-a). Sin embargo, al disolver el quitosano y liofilizarlo, este forma partículas esféricas y ovaladas (Figura 14-b), lo que concuerda con reportes previos (Ribeiro et al., 2020a).

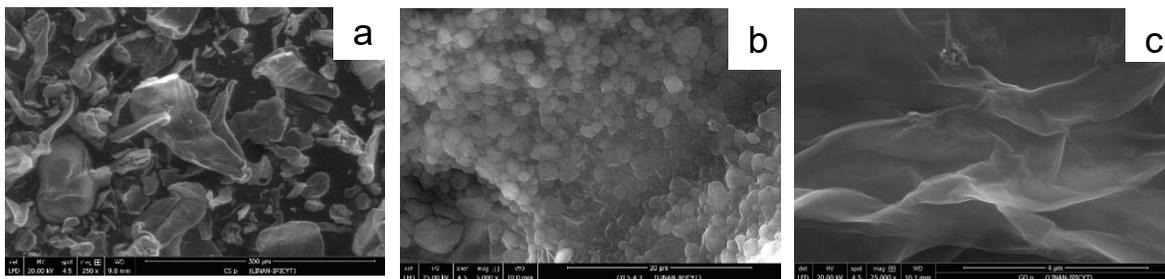


Figura 14. Microscopía electrónica de barrido de: QS (a), partículas de quitosano (b) y OG (c).

8.1.3. Difracción de Rayos X

El patrón de difracción de rayos X se expone en la Figura 15. El OG exhibe un pico característico a $2\theta = 11.66^\circ$ correspondiente a una distancia interplanar de 0.76 nm, calculada por la ley de Bragg (J. Song et al., 2014). Por su parte, el QS muestra una banda característica en $2\theta = 20.0^\circ$ resultado de una estructura semicristalina (Fan et al., 2012).

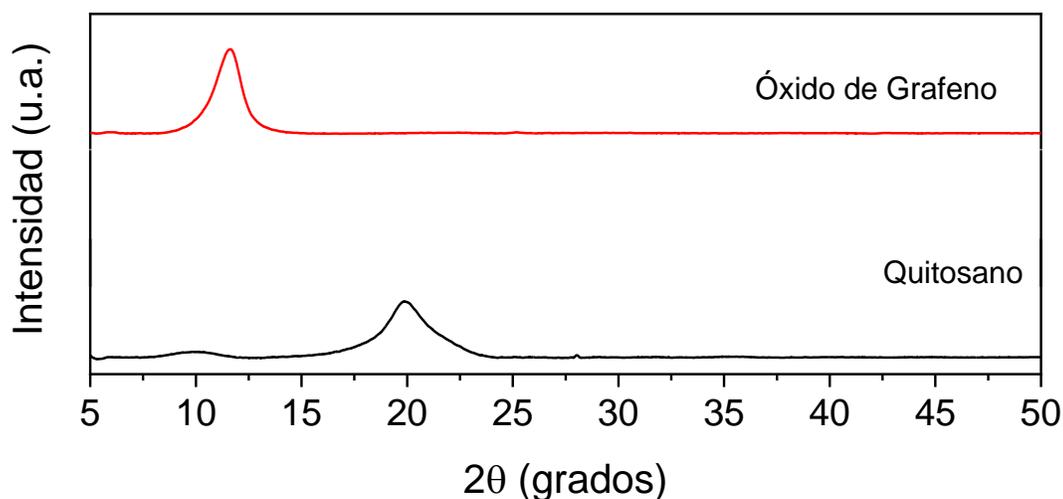


Figura 15. Caracterización por DRX del QS prístino y el OG.

8.1.4. Análisis termogravimétrico

La curva de pérdida de masa en función de la temperatura de los materiales prístinos se muestra en la Figura 16. Para el OG se observan tres zonas principales en diferentes intervalos de temperatura. La primera pérdida de masa se presenta antes de los 100 °C y se atribuye al contenido de humedad remanente en los materiales. Esta pérdida representa más del 20 % debido a la forma en la que se obtiene el OG sólido (secado a 60 °C en estufa). Posteriormente, se observa una pérdida de masa de aproximadamente 10 % alrededor de los 200 °C correspondiente a la pérdida de grupos oxigenados presentes en los extremos de las láminas de OG. Es importante destacar que esta pérdida de masa se encuentra a temperaturas menores a las reportadas en la literatura (225 °C), lo que sugiere un alto grado de oxidación de las láminas. A 300 °C el material empieza a perder masa de forma lenta (10 %) lo que se atribuye a la pérdida de grupos oxigenados presentes en el plano basal del OG. Finalmente, a temperaturas cercanas a 500 °C la pérdida de masa se acelera como consecuencia de la combustión del esqueleto de carbono, que da lugar a la pérdida de CO y CO₂ (J. Song et al., 2014).

En el QS se observan dos zonas de pérdida importantes estudiadas previamente por Alhwaige (2016). La primera, cercana a 100 °C correspondiente a la pérdida de humedad. La segunda, a 280 °C correspondiente al desprendimiento

de los grupos amino e hidroxilo, así como grupos acetilo provenientes de la quitina. Alrededor de 300 °C la pendiente cambia pero continúa disminuyendo debido a la descomposición del anillo glucopiranosido del quitosano (Alhwaige et al., 2016).

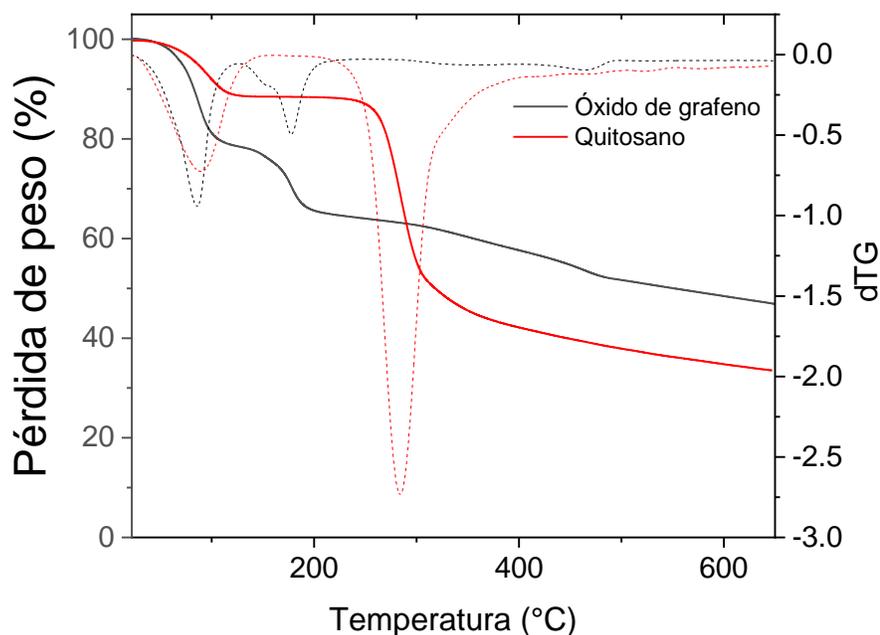


Figura 16. Curva termogravimétrica (línea sólida) y termogravimétrica diferencial (dTG, línea discontinua) del QS y el OG.

8.1.5. Identificación de grupos funcionales

La identificación de grupos funcionales en el QS y OG se realizó por espectroscopía infrarroja, cuyo análisis se presenta en la Figura 17. El espectro del OG muestra bandas características de grupos oxigenados como carbonilo (1730 cm^{-1}), epóxidos ($2200, 1300$ y 800 cm^{-1}), aromáticos (1621 cm^{-1}) y las bandas características ($3000 - 3700$ y 1300 cm^{-1}) de los grupos hidroxilo (Fan et al., 2012; J. Song et al., 2014). En el QS se observan bandas características de los grupos amino entre 1600 y 1650 cm^{-1} y el pico doble en 1000 y 1100 cm^{-1} correspondiente a la presencia de aminas primarias y secundarias, debido a la desacetilación incompleta de la quitina. La banda de los grupos hidroxilo se observa a 1300 cm^{-1} . En el caso de ambos grupos se observan bandas anchas y de muy baja intensidad en el intervalo de 3000 a 3500 cm^{-1} correspondientes a la vibración O-H y N-H (C.E. Flores-Chaparro et al., 2020; Jiang et al., 2016).

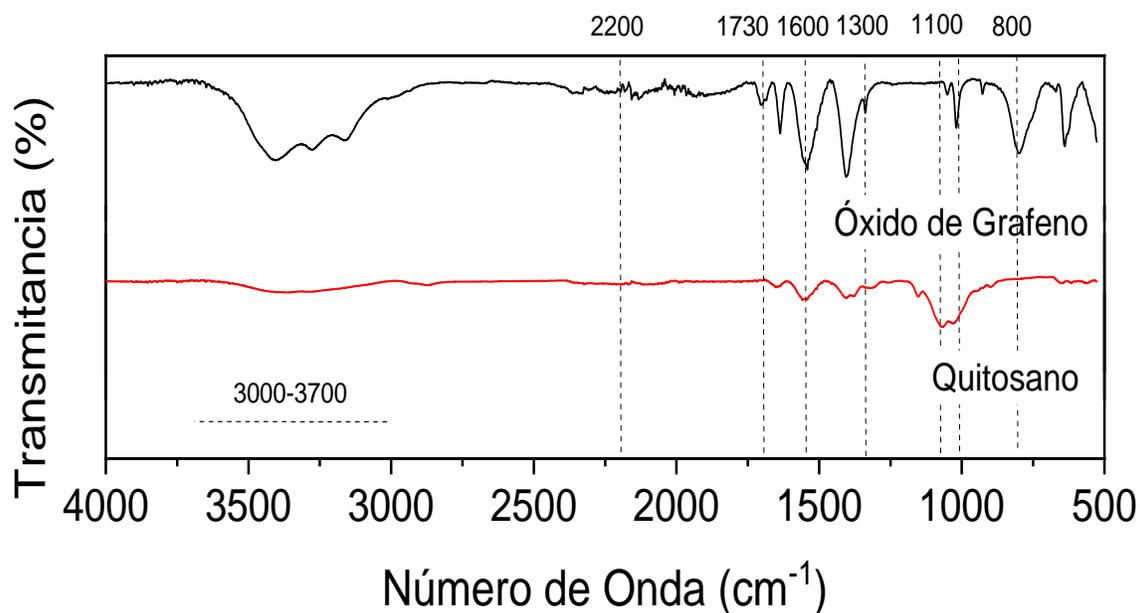


Figura 17. Análisis FT-IR de los materiales prístinos (QS y OG).

A pesar de que los estudios de adsorción de CO_2 se llevan a cabo en fase gaseosa, es necesario conocer el pH_{PZC} de los materiales para determinar la afinidad de estos hacia el CO_2 debido a la naturaleza ligeramente ácida del mismo, así como recabar información sobre el mecanismo de unión QS-OG. Podemos definir el pH_{PZC} como el valor de pH en donde la carga neta del material (superficial e interna) es cero, lo cual se determina por la adsorción de iones hidronio (H^+) e hidroxilo (OH^-) (Bandosz & Ania, 2006). El resultado de este análisis se muestra en la Figura 18-a. Se puede observar que el QS presenta un carácter alcalino con una distribución de carga positiva en un amplio intervalo de pH (3-10). Por su parte, el OG presenta una naturaleza ácida derivada de la presencia de grupos oxigenados (Konkena & Vasudevan, 2012), lo que provoca una carga negativa en el mismo intervalo de pH.

El ajuste del pH, durante la síntesis de los compositos, se llevó a cabo considerando los valores de pK_a de los grupos oxigenados de las láminas gráficas y la disociación de grupos del QS (Figura 18-b). Esta distribución muestra únicamente los sitios de naturaleza ácida, determinada por la disociación de iones H^+ (Bandosz & Ania, n.d.; Seredych et al., 2008). De esta forma, el QS muestra dos

picos en 5.8 y 6.9 correspondientes a la deprotonación del grupo amino y del grupo hidroxilo, respectivamente. Por su parte, el OG muestra señales en 4.7 atribuido al grupo carboxílico ($3 < pK_a < 6$), seguido de un pico en $pK_a = 6.6$ característico del grupo lactónico ($7 < pK_a < 9$) y dos señales en $pK_a = 8.7$ y 9.9 atribuido a grupos fenólicos ($9 < pK_a < 10$) (León y León & Radovic, 1993). El desplazamiento de estas señales se debe en gran medida a la deslocalización de cargas asociadas a la estructura del grafeno. De tal modo que grupos de borde presentarán mayor acidez que los grupos ubicados sobre el plano (Konkena & Vasudevan, 2012).

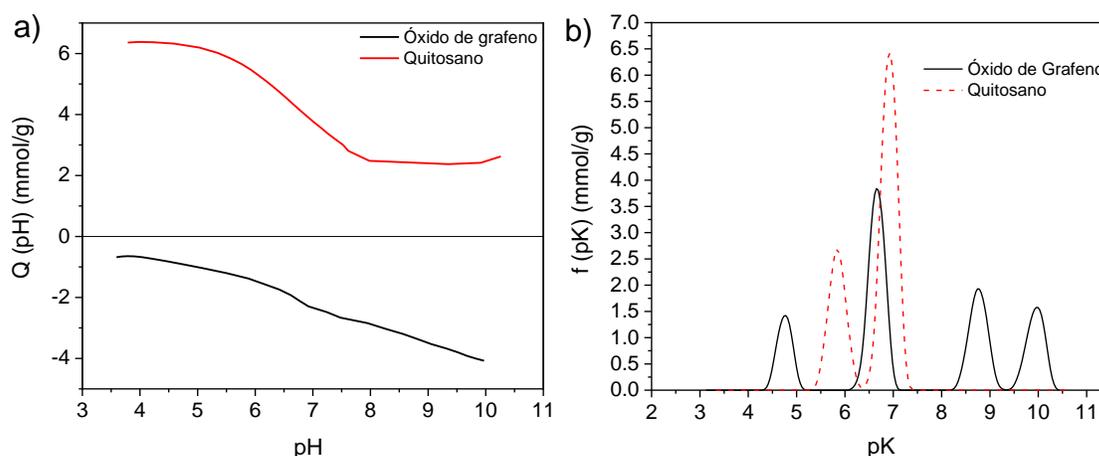


Figura 18. Determinación del pH_{PZC} (a) y distribución de pK_a (b) de los materiales prístinos (OG y QS).

Basado en la distribución de carga de los materiales podemos decir que la interacción entre el OG y QS es favorable en un intervalo de pH de 3 a 11, pero estará limitada por la solubilidad del QS, el cual precipita a partir de un pH cercano a 6, con un rápido incremento del pH, lo que concuerda con lo reportado con Roldan-Rodriguez (2015).

De acuerdo con la distribución de pK_a reportada en la Figura 18-b, en los valores de pH propuestos la viabilidad de los mecanismos cambia. Mientras que el grupo amino se encuentre en su forma protonada la reacción con los grupos del OG por apertura del anillo epóxido o por condensación de aminas es posible. Sin embargo, al mecanismo de esta última reacción es preferible que el grupo carboxilo se encuentre disociado, mientras que en la esterificación de Fisher el grupo necesita estar protonado, además de que se requiere de un pH más bajo para tener mayor cantidad del catalizador (H^+). De esta forma, un pH cercano a 3 favorecería el

mecanismo de condensación de alcoholes, mientras que un $\text{pH} \geq 4.4$ favorece la condensación de aminas. Ambos mecanismos compiten contra la apertura del anillo epóxido, el cuál es probable a un $\text{pH} \leq 5.5$ (Wade, 2012).

En cuanto a las señales observadas, podemos atribuir la primera señal del óxido de grafeno (4.2-5.1) a los grupos carboxílicos, mientras que la señal entre 6-7 corresponde a los grupos lactónicos, mientras que las señales posteriores a un pH de 8 corresponderían a los grupos hidroxilo (fenoles) presentes tanto en el plano como en los extremos del OG. Por su parte, en el QS se observan dos bandas, la primera correspondiente a la deprotonación de los grupos amino y la siguiente a la deprotonación de los grupos hidroxilo. Estos últimos se observan en mayor proporción debido probablemente a la desacetilación incompleta de la quitina (Fuente et al., 2003; León y León & Radovic, 1993; Li et al., 2017).

8.1.6. Raman

La espectroscopía Raman es una técnica altamente utilizada en la caracterización de materiales a base de OG. El espectro Raman obtenido para el OG y el QS se muestra en la Figura 19. Para el OG prístino observamos tres bandas en 1355, 1599 y 1693 cm^{-1} correspondientes a la bandas D, G y 2D respectivamente (H. Zhao et al., 2015). Los bordes observados a 2930 y 3190 cm^{-1} corresponderían a los sobretonos de la banda G y la banda 2D, también llamadas G' y $2D_2$. La banda G aparece como resultado de las interacciones C-C derivadas de una hibridación sp^2 , la banda D se relaciona con vacancias o defectos sobre la lámina derivado de la presencia de grupos oxigenados y el ancho de la banda 2D con la cristalinidad de la estructura. Una lámina de grafeno presentaría una intensidad mayor en la banda G respecto a la banda D, mientras que el grafito presentaría la relación contraria (Kudin et al., 2008; Marquina et al., 2010). De esta forma los cambios en las intensidades relativas de las bandas G y D (I_D/I_G) indican cambios en el estado de conjugación electrónica del OG durante la funcionalización con QS (A. S. K. Kumar & Jiang, 2016). En este trabajo, la relación I_D/I_G de OG es igual a 0.77, lo que en principio demuestra el grado de oxidación del OG prístino (C.E. Flores-Chaparro et al., 2020; H. Zhao et al., 2015).

Por su parte el quitosano presenta señales muy débiles en 596 y 806 cm^{-1} correspondientes a flexiones dentro y fuera del plano del anillo piranósico, respectivamente. La señal en 931 cm^{-1} corresponde al estiramiento C-N, mientras que la señal cercana a 1400 cm^{-1} al estiramiento C-H dentro del plano. La señal en 2940 cm^{-1} se asocia con el estiramiento C-H fuera del plano. Finalmente, la banda en 3400 cm^{-1} se ha asociado al estiramiento N-H. Aunque existen reportes que también la relacionan con el estiramiento de los puentes de hidrógeno presentes en el polímero (Hasegawa et al., 1992; Ren et al., 2014; Zajac et al., 2015).

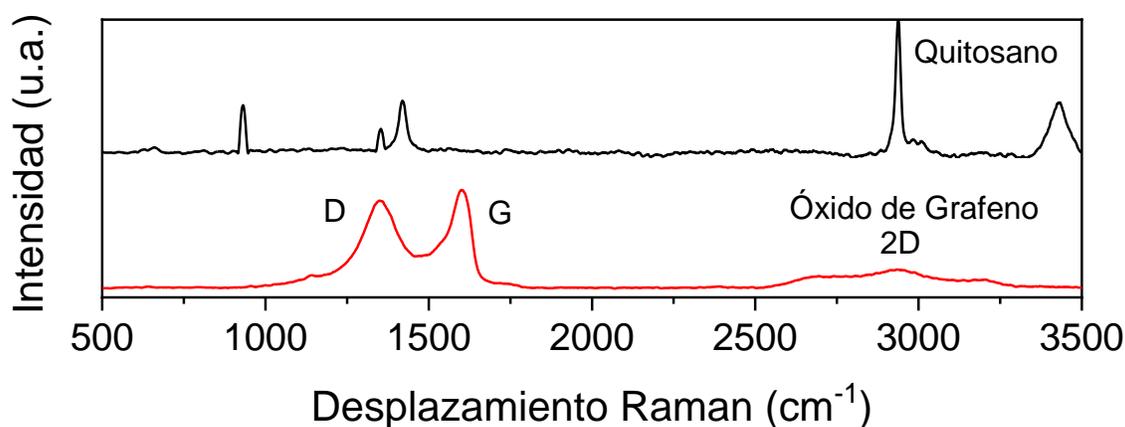


Figura 19. Desplazamiento Raman del OG y QS.

8.2. Mecanismo de formación del compuesto

8.2.1. Efecto de la relación másica QS/OG en la síntesis del material

Inicialmente, se sintetizaron los compuestos con todas las relaciones QS/OG desde el 10 % hasta el 90% y se observó que, a mayor presencia de quitosano, menor era el porcentaje de recuperación del producto (Figura 20). Esto debido probablemente a la falta de sitios para la reacción QS-OG (grupos carboxílicos y epóxidos) y ya que el quitosano estaba disuelto en el ácido acético este nunca precipitó, sino que se extrajo con su solvente durante el proceso de secado. En la Figura 21 podemos observar la presencia de las partículas de quitosano en la superficie del compuesto (a, b y c) a diferentes relaciones QS/OG. Se observa que, a mayor presencia del quitosano, las partículas quedan superpuestas en la superficie e interactúan entre

sí sin reaccionar o contribuir en el pilariado del OG. Esto se puede respaldar por la apariencia de los compositos en donde a mayor porcentaje de QS estos adquirirían colores más claros, principalmente en la superficie (Figura 21-j y 21-k).

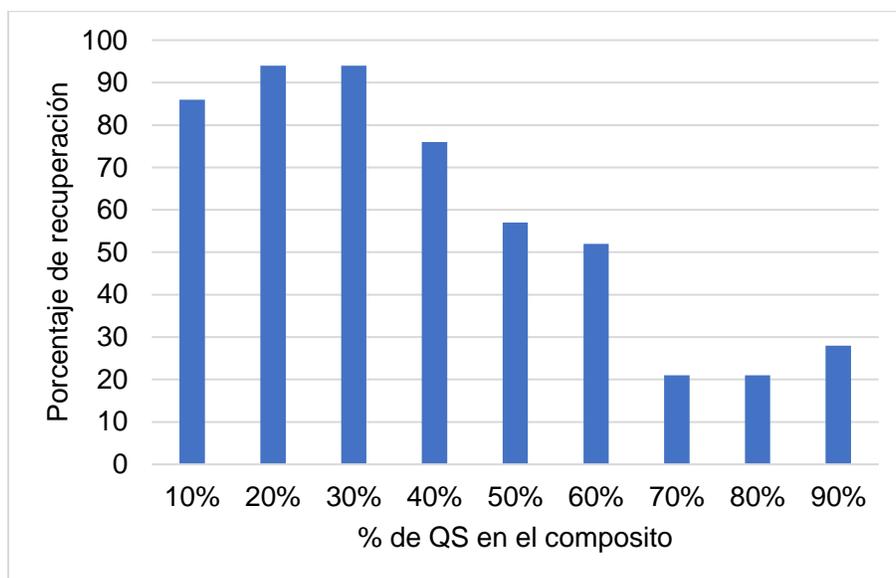


Figura 20. Porcentaje de recuperación de la síntesis de los compositos.

8.2.1.1. Análisis elemental

Un parámetro que debemos tomar en consideración es mayor costo del óxido de grafeno comparado con otros materiales con los que compite, razón por la cual un alto rendimiento es crucial para que el proceso sea viable y para reducir la huella de carbono de este. En este sentido, el mayor aprovechamiento de los materiales (94 %) se obtiene con una relación QS/OG del 30% con una pérdida de masa de solo el 6% tal y como se observa en la Figura 20. Considerando lo anterior, se caracterizaron por análisis elemental los compositos con relación QS/OG de 10, 30 y 50% (ver Tabla 5). Tomando en cuenta que el quitosano se obtuvo un porcentaje de nitrógeno correspondiente al 4.8 % y que el OG no presentó grupos de esta naturaleza, se determinó el porcentaje en masa del quitosano en el composito. Podemos observar que en el composito con menor cantidad de quitosano no hay partículas suficientes para evitar la aglomeración de las láminas de OG. Esto también repercute en el área específica del material (Tabla 6) y pone al quitosano como el reactivo limitante. Por otro lado, a mayores concentraciones de quitosano, el OG se convierte en el reactivo limitante, por ejemplo, para una relación de QS/OG

del 30 % la pérdida de masa en el porcentaje de recuperación del composito fue del 6 %, en donde más del 95 % de esta pérdida corresponde al OG. Finalmente, en la relación de mayor porcentaje de quitosano, la pérdida de masa es tanto del OG como del QS disuelto. Cabe destacar que en todos los casos el porcentaje de O disminuye conforme aumenta la cantidad de quitosano, lo que podría sugerir un mecanismo de formación de enlaces covalentes, es decir la formación de agua.

Tabla 5. Análisis elemental de compositos con diferente relación QS/OG y quitosano.

<i>Contenido de quitosano en la síntesis</i>	Porcentaje en masa (%)					
	N	C	H	O	Quitosano	Reactivo limitante *
QS (100 %)	4.9	66.20	15.60	13.33	100	-
C (10 %)	0.4	29.00	1.50	69.09	8 ± 2	QS
C (30 %)	1.6	37.80	2.20	58.36	33 ± 2	OG
C (50 %)	2.6	42.55	4.70	50.15	53 ± 2	OG

* Debido a que la reacción no es estequiométrica, se considera como reactivo limitante al material que se agota primero o el de menor proporción en el material final debido a interacciones intermoleculares.

8.2.1.2. Propiedades de textura y caracterización morfológica

En cuanto a las propiedades texturales de los compositos QS-OG, se puede observar en la Tabla 6 que el área específica reportada es baja (hasta 5 m²/g) comparada con la de otros compositos de la misma naturaleza que varían en un rango de 6 a 415 m²/g (Alhwaige et al., 2013; C.E. Flores-Chaparro et al., 2020; Hsan et al., 2019; Di Zhang et al., 2019). Esto nos indica que a pesar de que realizó el esfuerzo por dispersar el óxido de grafeno, aún existe un alto grado de aglomeración de este.

Por otro lado, basado en los reportes presentados por Flores-Chaparro (2020) y Alhawaige (2016) se muestra una tendencia creciente del área específica proporcional al contenido de óxido de grafeno. Sin embargo, en este estudio se presenta una tendencia contraria que se puede atribuir a otros factores como la concentración de los reactivos en el medio de síntesis, la dispersión o el pH.

Tabla 6. Propiedades texturales de los compositos con diferente relación QS/OG.

Contenido de quitosano (%)	S BET (m²/g)
10	2
30	3
50	5
100	0

Morfológicamente, la estructura se presenta como una esponja de alta porosidad (Figura 21-j, 21-k y 21-l) con tendencia a formar aglomerados esféricos, los cuales presentaron una forma más definida al aumentar el contenido de quitosano, todos en una escala de color marrón. Estas esponjas tienden a formar estructuras esféricas de 1 o 2 cm de radio, conformadas por partículas de menor tamaño, como los que se muestran en la Figura 21-l, las cuales pueden ensamblarse por interacciones electrostáticas o por puentes de hidrógeno. Este tipo de conformaciones también se presentan en el OG liofilizado.

En estos compositos el quitosano no se comportó como pilares rígidos, sino que tendía a formar partículas esféricas en el rango de 0.3 μm – 7 μm . Esto coincide con trabajos reportados en el área de materiales para la síntesis de nano y micropartículas esféricas de QS (Kamat et al., 2016). Estas partículas muestran una gran distribución entre las láminas del OG (Figura 21-d) y en la superficie (Figura 21-a, 21-b y 21-c). Sin embargo, se encontró mayor presencia de estas partículas en los extremos de las láminas (Figura 21-f y 21-g), lo que coincide con la ubicación de los grupos más ácidos. Cabe destacar que esta dispersión se observó en múltiples áreas analizadas y en los distintos compositos, lo que nos indica la reproducibilidad de la metodología.

En la Figura 21-c se observa que el tamaño de las partículas de QS no es uniforme, aunque se encuentra en el mismo orden de magnitud. En este sentido, un mayor tiempo o potencia en la sonicación podría estudiarse para la homogeneización del tamaño de partícula.

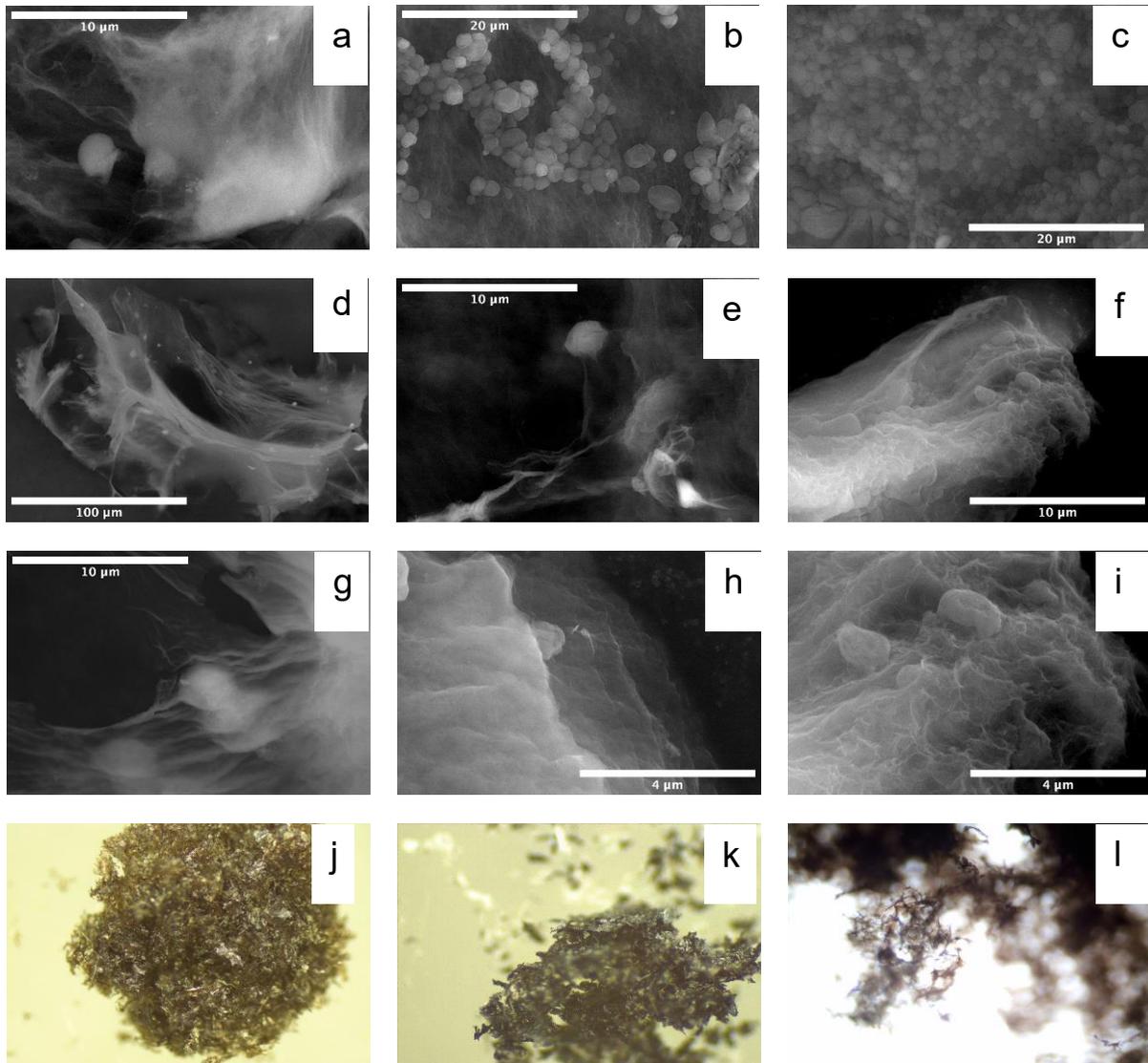


Figura 21. Micrografías de los compositos sintetizados bajo distintas relaciones QS/OG. Dispersión de las partículas de quitosano en la superficie del composito a una relación de 10 % (a), 30 % (b) y 50 % (c). Dispersión de las partículas de quitosano entre las láminas gráficas a una relación de 10 % (d), 30 % (e) y 50 % (f). Distribución de las partículas de QS en los extremos de las láminas gráficas a una relación de 10 % (g), 30 % (h) y 50 % (i). Apariencia de los compositos a una relación de 10 % (j), 30 % (k) y 50 % (l) en microscopio óptico.

En la Figura 21-f, 21-g y 21-h se observa la intercalación OG-QS-OG en distintos planos, lo cual crea poros o canales entre las partículas de QS y las láminas de OG formando un material pilariado (Figura 21-f y 21-i). Sin embargo, esta distribución no es del todo homogénea, por lo que se pueden observar fragmentos de OG más gruesos (Figura 21-h) derivado de una aglomeración. Además, tal y como se observa en la Figura 21-g, algunas partículas de quitosano quedan “envueltas” por las láminas del óxido de grafeno, lo cual sugiere que las partículas

de QS penetran el espacio interplanar de OG e interaccionan con el plano basal. Las láminas de OG conservan su flexibilidad, por lo que interaccionan entre sí a pesar del pilariado, quedando las partículas de QS atrapadas entre las láminas de OG. Esto explicaría el por qué a mayor cantidad de QS en el composito, mayor el área específica del material. Sin embargo, una mayor cantidad de QS entre las láminas del OG bloquea sitios de adsorción.

8.2.1.3. Difracción de rayos X

En la Figura 22 se presenta la caracterización de los materiales por DRX. Se puede observar que mientras mayor es el contenido de QS más planos se forman. En este sentido, el OG muestra picos característicos a $2\theta \approx 12.6^\circ$ y 19.6° correspondiente a la distancia entre láminas de 0.7 y 0.4 nm, calculada por la ley de Bragg (Bragg & Bragg, 1913; Dong et al., 2016; Stanly et al., 2019). Mientras que las señales características del QS se encuentran en $2\theta \approx 20.7^\circ$, el cual no se presenta en ninguna de las muestras, lo que indica que el quitosano se encuentra bien distribuido entre las láminas (C.E. Flores-Chaparro et al., 2020). Las señales encontradas por encima de $2\theta \approx 30^\circ$ se atribuyen a las formas cristalinas hidratadas y anhídras sobre el plano del OG.

Debido a que el tamaño de las partículas no es uniforme, las distancias interplanares también varían. Para el composito con relación QS/OG igual a 10% se reportan distancias de 0.4, 0.55 y 0.8 nm; para el composito con relación QS/OG del 30% se reporta una mayor variedad en 0.46, 0.5, 0.65, 0.7, 0.8, 0.99 y hasta 1.2 nm y para el composito con relación QS/G del 50 % se reportan distancias de 0.46, 0.52, 0.65, 0.60 y 0.8 nm. En todos los casos podemos observar que en algunas zonas la distancia aumenta y en otras se mantiene. Sin embargo, también existe una gran proporción de láminas que se aglomeran, disminuyendo en gran medida la distancia y creando zonas cristalinas (cristalitos) similares al grafito (Dong et al., 2016; Stanly et al., 2019). El decremento en la cristalinidad (formación de curvas) se explica por las fuerzas electrostáticas presentes entre el polímero y los sitios activos del OG (C.E. Flores-Chaparro et al., 2020).

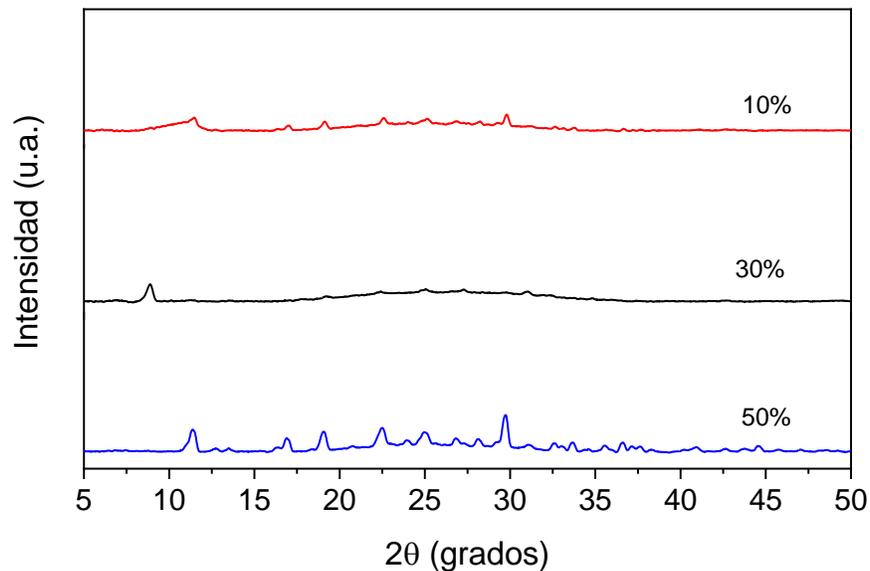


Figura 22. Caracterización de compositos con diferente relación QS/OG por difracción de rayos X.

8.2.1.4. Identificación de grupos funcionales

En los espectros FT-IR (Figura 23) se puede observar que las bandas cambian ligeramente para cada composito, por lo que se puede decir que el mecanismo de reacción es distinto dependiendo de la relación QS/OG. Hecho que se puede comprobar al comparar la distribución de pK_a (Figura 24). En el espectro podemos encontrar las señales características del OG: -OH entre 3000 y 3700 cm^{-1} , la cual se encimada con el estiramiento N-H del QS, la señal débil de los ácidos carboxílicos alrededor de 1720 y 1273 cm^{-1} , la señal de la relación -CO en 1056 cm^{-1} y las señales propias de compuestos aromáticos alrededor de 1600 cm^{-1} . Podemos observar que en el composito con relación QS/OG del 10 % se observa mayor intensidad en la señal cercana a 1400 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de una amina secundaria, además de que la señal en 1000 cm^{-1} se hace más fuerte, atribuyendo esto a un mecanismo de ruptura del grupo epóxido. En cuanto los compositos con relación QS/OG de 30 y 50 % esta señal prevalece, pero se observa también la presencia de una señal alrededor de 800 cm^{-1} indicando un mecanismo de unión QS a OG por formación de amidas. Del mismo modo, a mayor cantidad de QS, la señal en 600 y 1000 cm^{-1} correspondiente al grupo éter que une los monómeros del quitosano se hace presente.

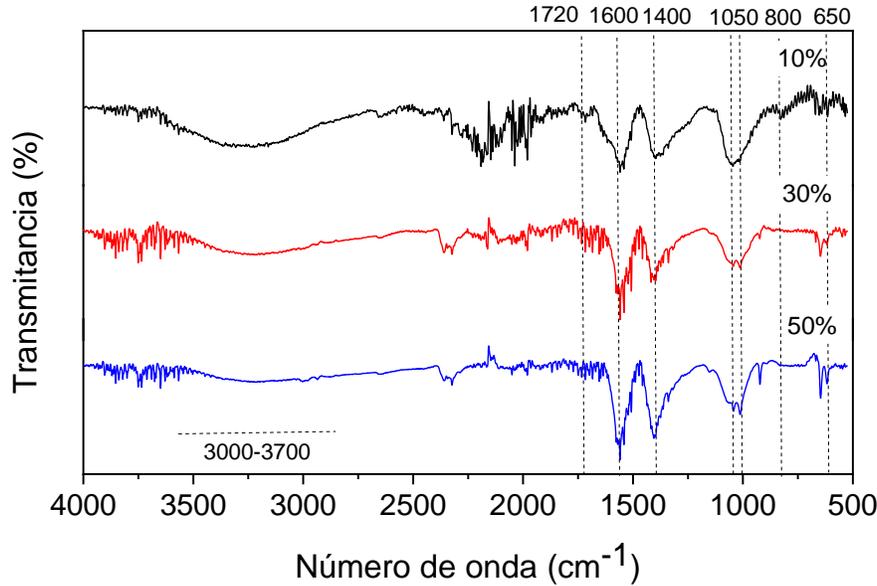


Figura 23. Caracterización de compositos con diferente relación QS/OG por espectroscopía FTIR.

El mecanismo propuesto se puede corroborar por la distribución de pK_a (Figura 24-b). A menores concentraciones de quitosano, mayor presencia de grupos ácidos ya que el ácido carboxílico no reacciona; mientras que en el composito con relación QS/OG del 30% incrementó considerablemente la concentración de grupos fenólicos (pH 9 -11), lo que refuerza la propuesta del mecanismo que considera la ruptura del grupo epóxido, existiendo la posibilidad de que ambos mecanismos (ruptura del anillo epóxido y formación de amidas) ocurran de manera simultánea. De esta forma, el QS estaría distribuido en el plano, en donde se encuentran los grupos epóxido y en las orillas, en donde hay mayor concentración de grupos carboxílicos (Gelles et al., 2020; He et al., 1998; R. Kumar et al., 2014). Finalmente, en el composito con relación QS/OG de 50 % la concentración ni la acidez de los grupos carboxílicos (pH 3-6) cambia respecto a los encontrados en OG, pero ocurre una disminución considerable en la deprotonación de los grupos amino del quitosano (pH 5.5-7) lo que sugiere un mecanismo por condensación de aminas. En los espectros FT-IR ni en la distribución de grupos existió evidencia para proponer la formación de enlaces por condensación de alcoholes, pues no se encontraron señales suficientemente fuertes en la zona característica de este grupo (1735 cm^{-1}). En cuanto a la determinación del pH_{pzc} (Figura 24-a) podemos observar un ligero

desplazamiento del material sintetizado a 10 % de QS, esto debido a una mayor presencia de grupos ácidos.

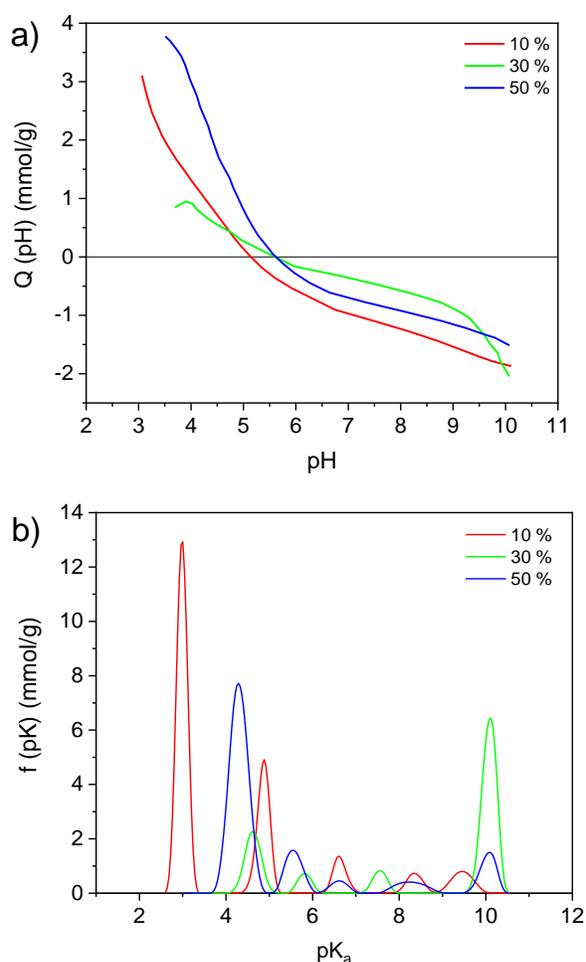


Figura 24. Determinación de pHPzc (a) y distribución de pK_a (b) de los compositos con diferente relación QS/OG.

8.2.1.5. Espectroscopía Raman

El espectro Raman (Figura 25) nos muestra tres señales características de los materiales a base de óxido de grafeno: la señal alrededor de 1355-1361 cm^{-1} correspondiente a la banda D que muestra los dominios oxidados y los defectos del grafeno; la señal entre 1588 y 1591 cm^{-1} correspondiente a la banda G que representa el dominio sp^2 de las láminas gráficas; y la señal en 2682 cm^{-1} correspondiente a la banda 2D que se atribuye a la cristalinidad. Por su parte, las señales cercanas a 2900 y 3200 cm^{-1} corresponden a señales características del

quitosano (Kudin et al., 2008; Noor et al., 2018). En este sentido, la relación de la intensidad de las bandas D/G provee información sobre los dominios gráfiticos (sp^2). En este trabajo, la relación I_D/I_G incrementó de 0.77 en el OG prístino a 0.87 en el composito con relación QS/OG del 10 %, a 0.92 en el composito con relación QS/OG igual al 30 % y a 0.88 en el composito con relación QS/OG del 50 %. El incremento de este valor en los compositos demostró la formación de enlaces covalentes y la disminución de los dominios gráfiticos. De igual modo, una disminución entre el composito de relación QS/OG de 30 % respecto al composito con relación QS/OG del 50 % demuestra que a diferentes relaciones las interacciones cambian. Con base en los mecanismos anteriormente propuestos, tendría sentido que la relación I_D/I_G presentara un mayor valor en los compositos que reaccionan modificando los grupos del plano.

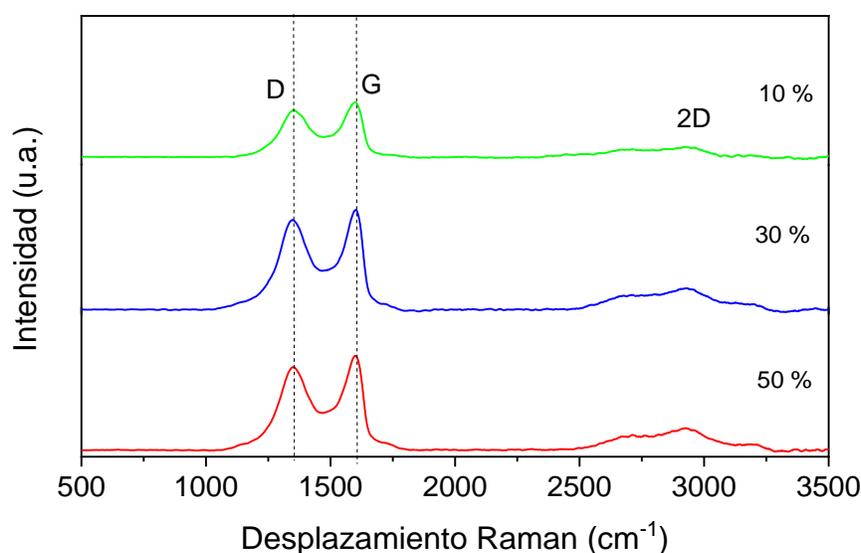


Figura 25. Espectro Raman de los compositos con diferente relación másica QS/OG.

8.2.2. Efecto de la concentración de los reactivos en el medio de síntesis en la síntesis de compositos

En cuanto a la concentración, se utilizaron soluciones de 6.2, 62 y 620 ppm de las soluciones precursoras. La interacción QS-OG a una concentración de 0.62 ppm no sucedió debido a la falta de colisiones efectivas, resultando únicamente en la disolución de los precursores, sin observar la formación de ningún precipitado ni

sistema coloidal, lo que indicaría la síntesis del composito. En el caso del composito sintetizado a una concentración de 6.2 ppm la reacción de formación es mucho más lenta, tiene un porcentaje de recuperación menor ($\approx 45\%$) (ver sección 8.2.1.1) y existe un cambio en la morfología del composito. El porcentaje de recuperación entre las dos suspensiones más concentradas (62 y 620 ppm) fue el mismo (94 %). Sin embargo, se observó un alto grado de aglomeración en la suspensión de 620 ppm. Comparando los resultados con lo reportado en la literatura, se encontró que en la síntesis de estos materiales existen dos factores que se contrarrestan entre sí, la aglomeración por colisión y la viscosidad del medio que está en función de la concentración de quitosano.

A una concentración de varios ordenes de magnitud mayor, el mecanismo de formación cambia. De acuerdo con la literatura a una concentración de 2000 ppm (Alhwaige et al., 2013; Di Zhang et al., 2019) la formación de redes poliméricas es inminente (Figura 26-c y 26-d) por lo que al adicionar el OG concentrado, la viscosidad del medio de QS muy elevada y evita la aglomeración del OG logrando que este se inserte entre los espacios de las redes poliméricas creando mayor porosidad, lo que se ve reflejado en un aumento del área específica (hasta 400 m^2/g), en estos casos la relación QS/OG también se invierte. En el caso de este estudio a 620 ppm la viscosidad del medio no es lo suficientemente alta como para impedir las colisiones entre las láminas, razón por la cual estas presentan un alto grado de aglomeración. En los casos de la síntesis a 6.2 y 62 ppm la síntesis del material se obtiene sin aglomeración.

8.2.2.1. Caracterización morfológica

Morfológicamente, las esponjas obtenidas son muy similares una vez pasado el proceso de secado (Figura 26-a y 26-b). Sin embargo, el cambio en el color muestra una mejor dispersión de las partículas de QS entre las láminas del OG a menores concentraciones.

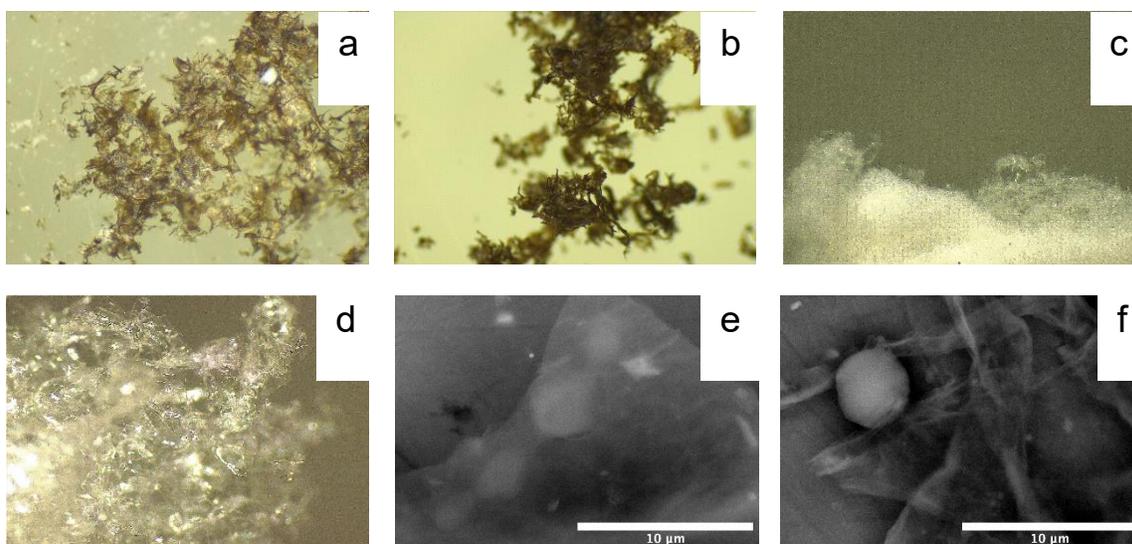


Figura 26. Caracterización morfológica de compositos sintetizados bajo distintas condiciones de concentración. Microscopía óptica de composito sintetizado a 6.2 ppm (a) y 62 ppm (b). Microscopía óptica de quitosano liofilizado a 62 ppm (c) y 1000 ppm (d). Microscopía electrónica de barrido de compositos sintetizados a 6.2 ppm (e y f). (La comparación a 62 ppm se muestra en la Figura 15-e y 15-h).

En microscopía electrónica se observa una muy buena distribución de estas partículas de QS, pero en menor cantidad (Figura 26-f), lo que podría deberse a la solubilidad mejorada del quitosano. Este hecho ocasiona que, al igual que con la relación QS/OG, las partículas de quitosano queden atrapadas entre las láminas flexibles del OG, permitiendo la aglomeración de estas (Figura 26-e).

8.2.2.2. Identificación de grupos funcionales

Al caracterizar las muestras por FT-IR (Figura 27-a) no se encuentran diferencias significativas entre las señales de los espectros, pero sí en la intensidad de las bandas. En este sentido, el composito sintetizado a menor concentración posee mayor cantidad de grupos carboxilo (1000 cm^{-1}), lo cual se comprueba con la distribución de pK_a (Figura 27-b). Esto podría explicarse ya que, al existir menor número de partículas de QS, estas difunden al interior de las láminas de OG e interaccionan a lo largo de todo el plano de OG. Esto se ve favorecido por un mayor espaciamiento entre las láminas de OG derivado de la misma reducción de concentración. Lo anterior derivaría en una mejor dispersión y consecuentemente un cambio en el color del material. El mecanismo de formación de enlaces estaría

dado por la ruptura de los grupos epóxido en el plano y la condensación de aminas en las orillas de las láminas de OG.

La ausencia de grupos básicos en el compuesto de menor concentración de los reactivos en el medio de síntesis (6.2 ppm) podría estar fundamentada en el alto grado de aglomeración de las láminas de OG en los espacios presentes entre las partículas de QS. Una forma posible de evitar este problema, podría ser incrementando el tiempo de sonicación, lo que a su vez produciría partículas más pequeñas capaces de esparcirse por todo el plano y evitar la aglomeración de las láminas de OG (Kamat et al., 2016). Cabe destacar que estas medidas tendrían que ir acompañadas de la variación del pH para contrarrestar la solubilidad del quitosano.

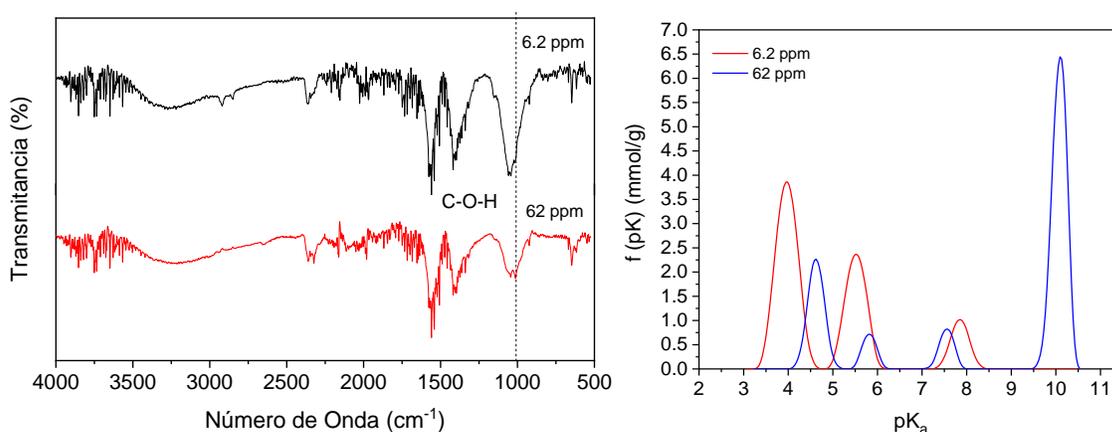


Figura 27. Caracterización de los composites sintetizados bajo distintas condiciones de concentración. FT-IR (a) y distribución de pK_a (b).

8.2.3. Efecto del pH en la síntesis de los composites

El ajuste del pH durante la síntesis de los composites se llevó a cabo considerando los valores de pK_a de los grupos oxigenados de las láminas gráficas y la disociación de grupos del QS (ver Figura 18). De acuerdo con esta distribución de pK_a, a los valores de pH propuestos (3, 4.5 y 5) la viabilidad de los mecanismos cambia. Del mismo modo (ver sección 2.7.3), se ha demostrado que la dispersión de las láminas de óxido de grafeno en medio acuoso puede depender tanto del pH como de la fuerza iónica debido a que la distribución de carga del material cambia al variar estas

condiciones (Tkacz et al., 2014), teniendo una mejor dispersión de las láminas a pH mayores. Por lo que se encontraron diferencias entre todos los valores reportados. Esto a pesar de estar muy cercanos.

8.2.3.1. Propiedades de textura y caracterización morfológica

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de los composites se presentan en la Figura 28-a. Como se observa, ambos composites presentan una isoterma tipo III de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, sugiriendo la adsorción en multicapas en materiales macroporosos, además de indicar una baja interacción adsorbato-adsorbente. La ligera desorción observada en una presión relativa puede deberse al fenómeno explicado en la sección 8.1.1.

En la Figura 28-b se observa la distribución de poros. A pesar de que solo existe un ligero cambio en el pH de los composites seleccionados, la textura cambia drásticamente. El material sintetizado a pH 4.5 muestra mayor porosidad, la cual varía entre 10 y 50 nm, con una ligera caída del volumen hacia poros más grandes. Por su parte el composite sintetizado a pH 3, muestra una distribución entre 15 y 70 nm, pero con una tendencia al alza en el rango de los macroporos. No obstante, existe un ligero incremento en el área superficial en el composite sintetizado a pH 3 respecto al composite sintetizado a pH 4.5.

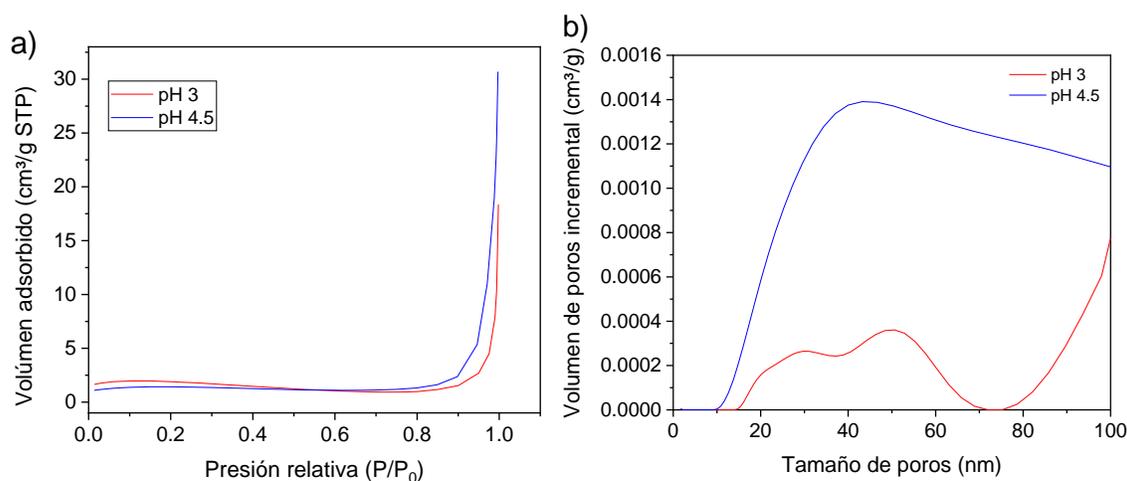


Figura 28. Isotermas de adsorción (línea continua)-desorción (línea discontinua) de N_2 a 77 K (a) y distribución del tamaño de poros (b) de los composites y el óxido de grafeno prístino.

En la Tabla 7 podemos observar que, en ambos casos, el área incrementa respecto al área específica del QS, lo que habla de una mejora en sus propiedades texturales. La diferencia de los tamaños de poro encontrados en los compositos podría deberse al efecto del pH en la disolución del quitosano. De esta forma, un pH menor contribuye a un mejor enrollamiento y a partículas más pequeñas, por lo que el composito sintetizado a pH 3 adquiere una estructura mesoporosa, mientras que el composito sintetizado a pH 4.5 adquiere un mayor volumen en el rango de los macroporos (Tabla 7).

Tabla 7. Propiedades texturales de compositos y precursores.

<i>pH de síntesis del material</i>	<i>SBET (m²/g)</i>	<i>VTOTAL (cm³/g)</i>	<i>Aporos (m²/g)</i>	<i>Vmicro (cm³/g)</i>	<i>Vmeso (cm³/g)</i>	<i>Vmacro (cm³/g)</i>	<i>Dp (nm)</i>
3	8	0.012	0.492	0	0.0077	0.004	1.3
4.5	6	0.047	1.6	0.0004	0.0147	0.0318	25.44

SBET - Área específica; V_{total} - Volumen total de poros; V_{micro} - Volumen de microporos; V_{meso} - Volumen de mesoporos; V_{macro} - Volumen de macroporos; D_p – Diámetro promedio de poros (4V/A, BET).

Morfológicamente (Figura 29-a, 29-b y 29-c) se observa que mientras mayor es el pH, existe mayor presencia de quitosano en la superficie del composito, lo que pudo haber conducido a una mayor aglomeración del OG.

Superficialmente los compositos se muestran como fragmentos entrelazados de láminas gráficas (Figura 29-d). Estas, se encuentran orientadas en distintas direcciones, lo que también crea cierta porosidad. En la Figura 29-d, 29-e y 29-f podemos observar el efecto del pH en la aglomeración de las láminas de OG. La superficie del composito sintetizado a pH 3 (Figura 29-d) muestra una mejor distribución y entrelazamiento de las láminas en comparación con el composito sintetizado a pH 4.5 en donde las láminas están compactadas. En el composito sintetizado a pH 5 (Figura 29-f) se muestra un aglomerado de láminas de OG que debido al proceso de secado se forma una esponja. En este caso, la porosidad se

dará debido a la distorsión de las láminas, tal como se muestra en la Figura 29-i con la presencia de quitosano en la superficie. Por otro lado, en la Figura 29-g y 29-h se muestra la intercalación de las partículas de QS entre las láminas de OG.

Como se describió anteriormente, el quitosano tiende a “enrollarse” para formar partículas de diferente tamaño (Figura 29-j y 29-l). Sin embargo, tal y como se muestra en el análisis morfológico (Figura 29-k) este enrollamiento no es uniforme. Se observó que mientras menor era el pH más tendencia existe en la formación de partículas esféricas. A mayor pH estas partículas son amorfas y alcanzan tamaños de hasta 20 veces más.

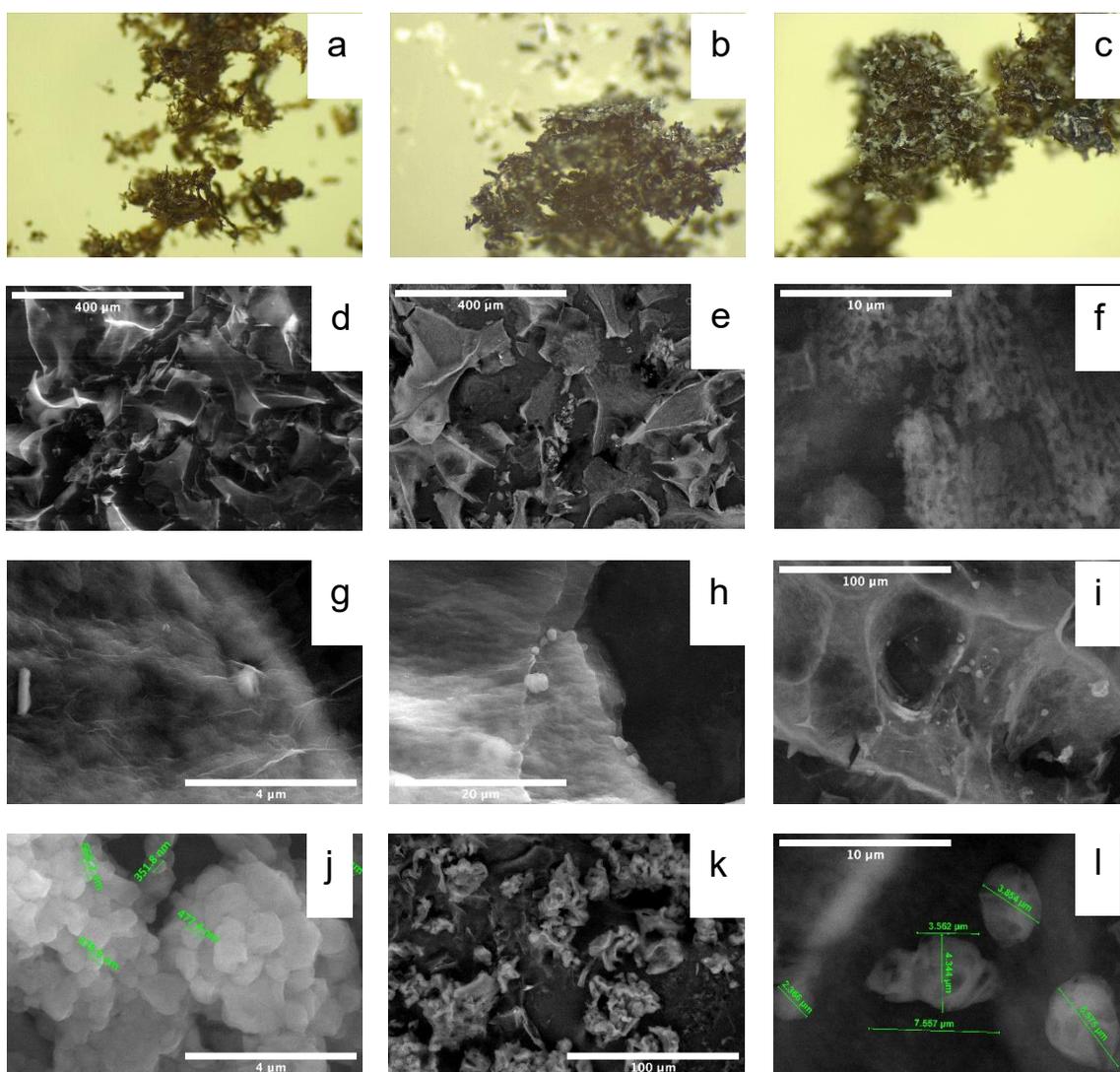


Figura 29. Micrografías de los composites sintetizados bajo distintas condiciones de pH. Apariencia

de los composites sintetizados a pH 3 (a), 4.5 (b) y 5 (c) observados por microscopía óptica. Micrografías electrónicas en donde se observa la dispersión de las láminas de OG en composites sintetizados a pH 3 (d), 4.5 (e) y 5 (f), distribución de las partículas de QS entre el OG en composites sintetizados a pH 3 (g), 4.5 (h) y 5 (i) y partículas de quitosano en composites sintetizados a pH 4.5 (j y k) y 5 (l).

8.2.3.2. Difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos X de los composites se expone en la Figura 30. La disminución de la señal de QS en los composites indica que no solo existe una interacción física entre el OG y el QS, sino que estos reaccionan para la formación de nuevos enlaces (L. Zhang et al., 2016). Del mismo modo, nos habla de cómo la forma semicristalina del QS se vuelve amorfa, lo cual podría deberse al enrollamiento del material o a la distribución entre las láminas de OG (Alhwaige et al., 2013; C.E. Flores-Chaparro et al., 2020).

Las bandas en $2\theta \approx 6^\circ$ se atribuye a la formación de láminas intercaladas (Alhwaige et al., 2016). Mientras que el desplazamiento de la señal característica del OG en 2θ menores a 7.9° y 8.9° para los composites sintetizados a pH 3 y 4.5 respectivamente, se atribuye a un aumento en el espacio entre láminas de 0.76 nm a 1.12 nm y 0.99 nm derivado del pilariado (A. S. K. Kumar & Jiang, 2016; H. Zhao et al., 2015).

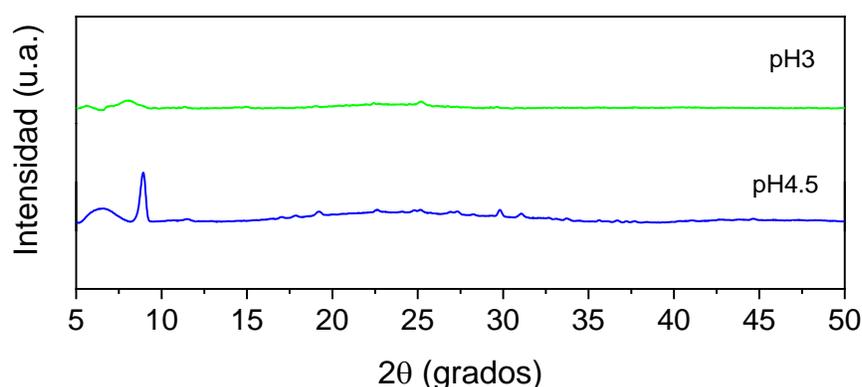


Figura 30. Caracterización por DRX de los composites C1, C2, el QS prístino y el OG.

8.2.3.3. Análisis termogravimétrico

La curva de pérdida de masa en función de la temperatura de los compositos se muestra en la Figura 31. Ambos compositos poseen la pérdida de humedad, con una ligera diferencia en la temperatura lo cual se puede atribuir a las propiedades texturales de los materiales, ya que mientras mayores son los poros, más fácil es “limpiar” la superficie del material. Posteriormente, ambos presentan la caída en masa representativa de grupos oxigenados. En este sentido el composito sintetizado a pH 4.5 tiene mayor pérdida, lo que sugiere un ligero cambio en la distribución de estos grupos respecto al composito sintetizado a pH 3.

Es importante resaltar que en ambos casos la pérdida de masa correspondiente a los grupos sustituyentes del anillo del quitosano no se observa en el espectro. Esto debido probablemente a la formación de puentes de hidrógeno entre grupos de una misma cadena del QS y a la unión covalente del QS con el OG, lo que estabiliza en gran medida la estructura. La pérdida de masa que sufre el composito sintetizado a pH 4.5 alrededor de 400 °C podría estar relacionada con el efecto del pH en el grado de enrollamiento de las partículas. Siendo el composito sintetizado a pH 3 el de mayor estabilidad térmica.

Cabe destacar que en el rango de operación de los sistemas de captura de $\text{CO}_2 \leq 80 \text{ }^\circ\text{C}$ todos los materiales son estables. Sin embargo, es necesario un proceso de secado previo a la captura de CO_2 para evitar interferencia de la adsorción por moléculas de agua.

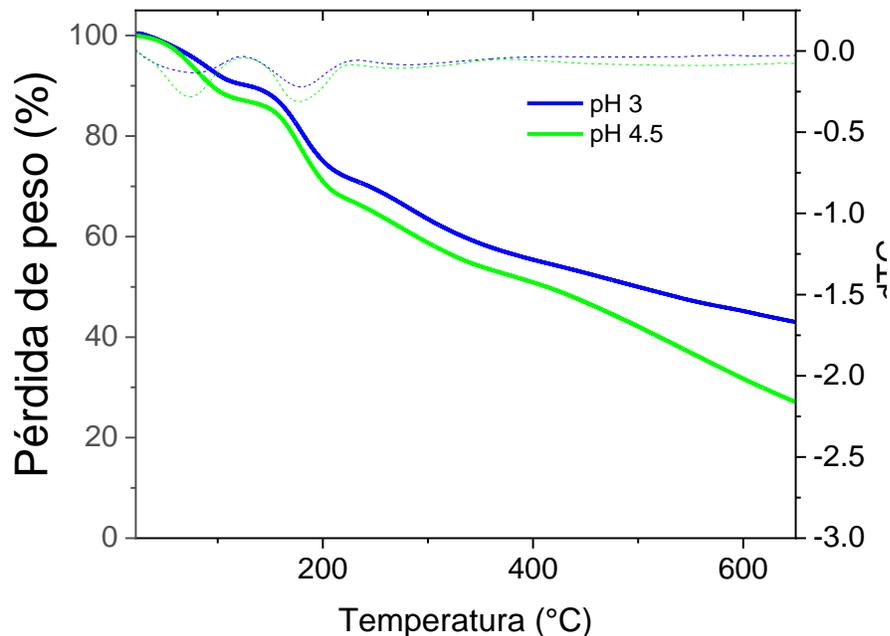


Figura 31. Curva termogravimétrica (línea sólida) y termogravimétrica diferencial (DTG, línea discontinua) de los compositos (C1 y C2) y los materiales prístinos (OG y QS).

8.2.3.4. Identificación de grupos funcionales

La identificación de grupos funcionales en los compositos se realizó por espectroscopía infrarroja, cuyo análisis se presenta en la Figura 32.

En el espectro se observaron diferencias en algunas señales características, lo que indica un cambio de mecanismo en la formación del composito. El composito sintetizado a pH 3 mostró una disminución en los grupos más ácidos, correspondientes al grupo carboxílico. Del mismo modo, estos compositos presentan señales características del grupo éster a 1100 cm^{-1} , con ausencia de señales en el rango de -OH y grupos amida, lo que sugiere un mecanismo de síntesis por esterificación de alcoholes.

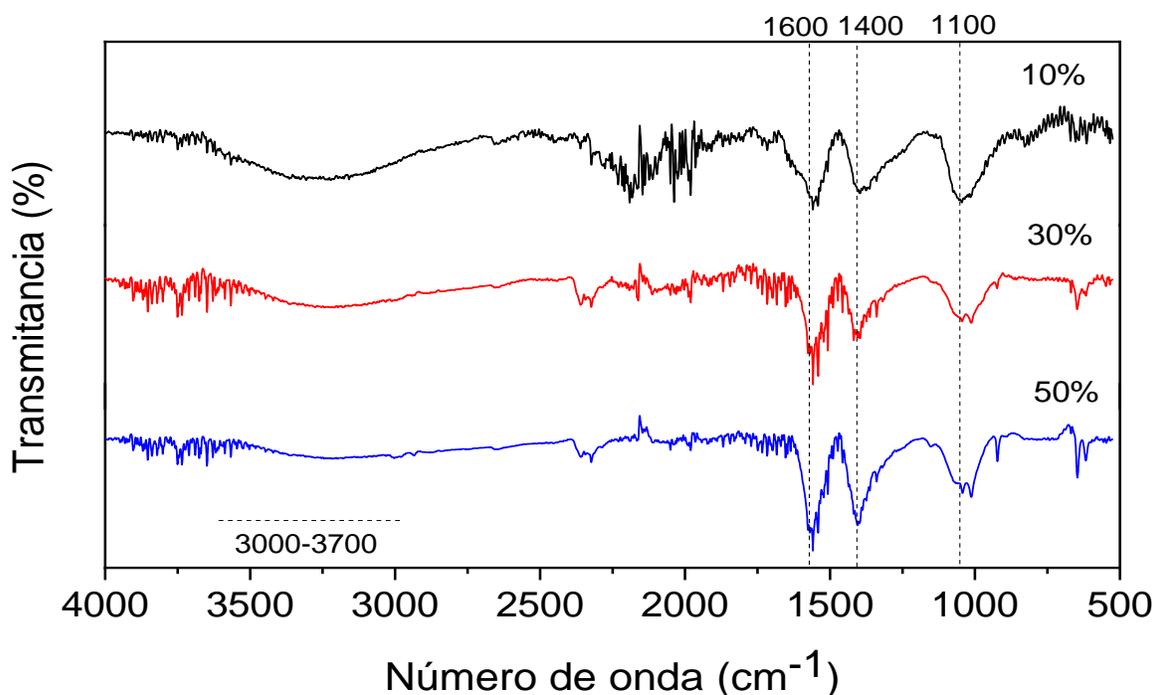


Figura 32. Análisis FT-IR de los compositos sintetizados bajo distinto pH.

Por su parte, los compositos sintetizados a pH 4.5 y 5 presentan señales características de las aminas (1600 y 1400 cm^{-1}) y amidas (1100 cm^{-1}), indicando un mecanismo de síntesis combinado por apertura del anillo epóxido y condensación de aminas (Y. Chen et al., 2013; Fan et al., 2012; C.E. Flores-Chaparro et al., 2020; Vacchi et al., 2015). Sin embargo, la presencia de grupos ácidos en la distribución del pK_a (Figura 33-b) sugiere que a pH 5 la apertura del anillo tiene mayor impacto, mientras que a pH 4.5 la formación de enlaces $-\text{COOH}$ con aminas domina el mecanismo. En este sentido podemos observar que la formación de grupos $-\text{OH}$ sobre el plano del OG se ve reflejado en muy baja concentración en la distribución de pK_a a pH 5 debido a que estos sitios se bloquean por el bajo grado de enrollamiento del QS. Debido a estos resultados se descartó el composito sintetizado a pH 5 para una caracterización más profunda.

La determinación del punto de carga cero (pH_{PZC}) se muestra en la Figura 33-a, mientras que la distribución de grupos oxigenados ácidos se muestra en la Figura 32-b. Podemos observar que, cuando ambos precursores se unen, el material adquiere cierta basicidad debido a los grupos nitrogenados del quitosano. No obstante, el pH_{PZC} se mantiene a valores ácidos: 4.2, 5.5 y 6.2, respectivamente.

Lo anterior debido a un mayor contenido (70 %) de OG en el material. También se observa que, a mayor pH de síntesis, mayor el pH_{PZC} . Este desplazamiento puede deberse a la solubilidad del quitosano y al bloqueo de grupos oxigenados. De tal forma que al estar los grupos amino (con carga positiva) expuestos en lugar de formar puentes de hidrógeno entre sí, estos contribuirían en mayor medida a la carga neta del material, desplazando el pH_{PZC} hacia la derecha (Ribeiro et al., 2020a; Weinhold et al., 2009; Zargar et al., 2015). De otro modo, un pH de síntesis más bajo podría contribuir a la hidrólisis de los grupos éster presentes en la lámina, lo cual recorrería el pH_{PZC} a valores menores (Wade, 2012).

En cuanto a la distribución de los grupos funcionales, se observó que posterior a la unión de los precursores las distribuciones fueron distintas para los compositos, procedente de una diferencia en el mecanismo de unión. Los valores de pK_a se desplazan a pH ácidos. En el composito sintetizado a pH 3 se observa el incremento en una concentración de grupos carboxilo ($pK_a = 3.4$) lo que podría asociarse a la hidrólisis de grupos éster presentes en la lámina. Del mismo modo, se observa un decremento general en los grupos hidroxilo, lo que podría estar asociado al mecanismo de reacción propuesto (esterificación de alcoholes). Finalmente, en el composito sintetizado a pH 4.5 se observó un incremento en los grupos hidroxilo ($pK_a = 10$), lo cual sugiere un mecanismo por ruptura del anillo epóxido.

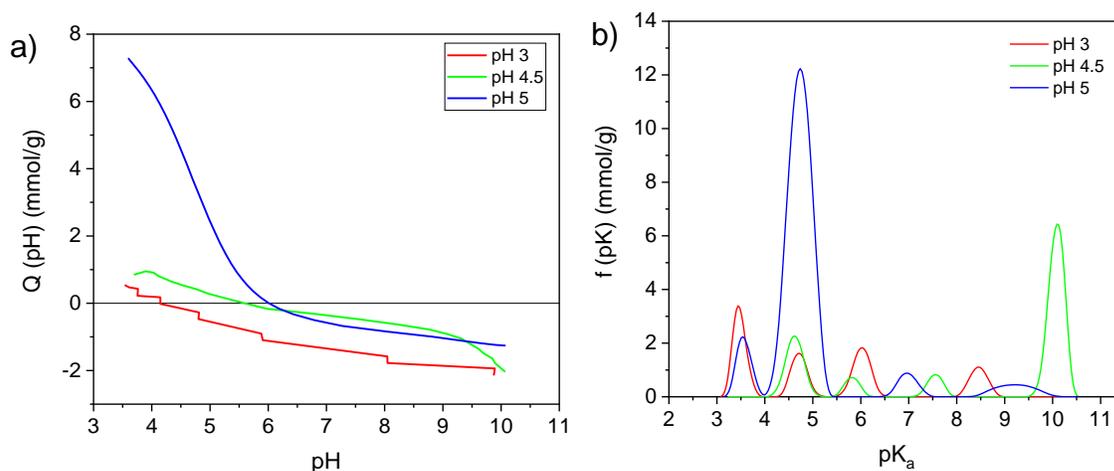


Figura 33. Caracterización de los compositos sintetizados bajo distintas condiciones de pH: y determinación del punto de carga cero (a) y distribución de los grupos oxigenados ácidos de acuerdo con su pK_a (b).

Aún con lo anterior y debido al efecto que tiene la unión de los precursores en el desplazamiento de pK_a , la cual hasta donde se sabe no ha sido reportada; no es posible asignar las señales de los grupos oxigenados presentes en el rango de 4 a 9 para los compositos. Por ello, técnicas como titulaciones Boehm, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) o desorción programada por temperatura (TPD) podrían emplearse para estudiar a mayor detalle y de forma más concluyente la química de estos materiales.

8.2.3.5. Espectroscopía Raman

Los espectros obtenidos por espectroscopía Raman se muestran en la Figura 34. En este trabajo, aunque no se observan diferencias significativas en los espectros, la relación I_D/I_G incrementa de 0.77 en el OG prístino a 0.82 y 0.84 en los materiales sintetizados a pH 3 y 4.5, respectivamente. El incremento de este valor en los compositos demuestra la formación de enlaces covalentes, los cuales disminuye los dominios sp^2 de los materiales debido a la presencia de grupos voluminosos (Li et al., 2017; Ranganathan et al., 2017; Tachikawa & Kawabata, 2009).

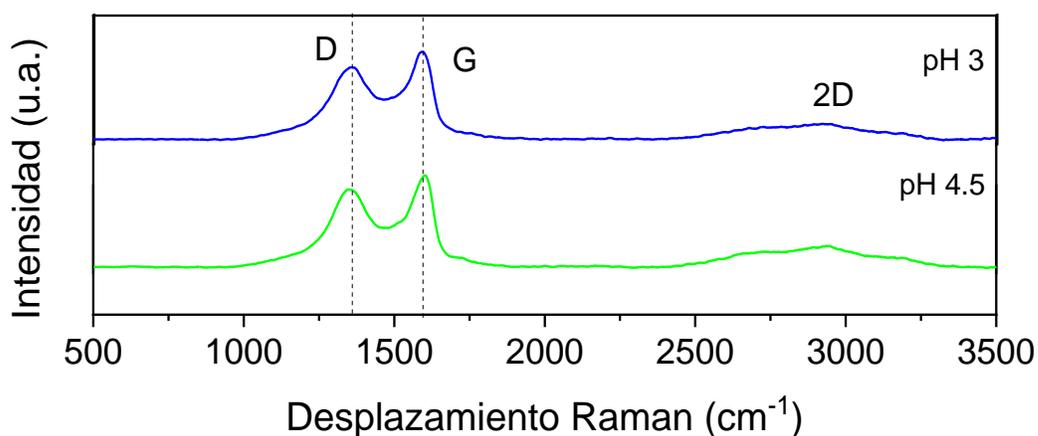


Figura 34. Desplazamiento Raman de los compositos sintetizados a pH 3 y 4.5.

8.2.4. Efecto de la temperatura en la síntesis de los compositos

El efecto de la temperatura en la síntesis de compositos se evaluó a 40, 20 y 4 °C observando diferencias significativas en la distribución de los materiales. El composito sintetizado a 40 °C presentó un alto grado de aglomeración, por lo que fue descartado. Este efecto no se encuentra reportado para la síntesis de compositos QS-OG. Sin embargo, con base en la ciencia de polímeros, podemos atribuir este efecto al comportamiento del quitosano ya que, aunque no existe una pérdida de peso entre 4 y 20°C, la temperatura afecta directamente a la morfología de las cadenas poliméricas. A baja temperatura los polímeros se encuentran sólidos y rígidos. Con el aumento de temperatura y en medio acuoso, las cadenas de QS comienzan a tener mayor movilidad, lo cual se relaciona con las interconversiones silla-silla del anillo piranósico (Wade, 2012).

En este anillo (Figura 35-a) los ángulos de enlace del carbono se mantienen tetraédricos, lo que produce un anillo sin tensión. De esta manera, existe rotación libre entre los enlaces y la conformación silla o bote tienen lugar, tal y como si se tratara de un ciclohexano. De estas, la conformación silla es la más estable debido a la alternación de los grupos (Figura 35-b). Sin embargo, la barrera energética entre bote y silla es suficientemente baja (42 KJ) para que las conformaciones se alternen varias veces cada segundo (Wade, 2012). Así los grupos externos del QS (hidroxilo y amina) son capaces de formar puentes de hidrógeno entre ellos, provocando el enrollamiento de la cadena y formación de partículas de quitosano.

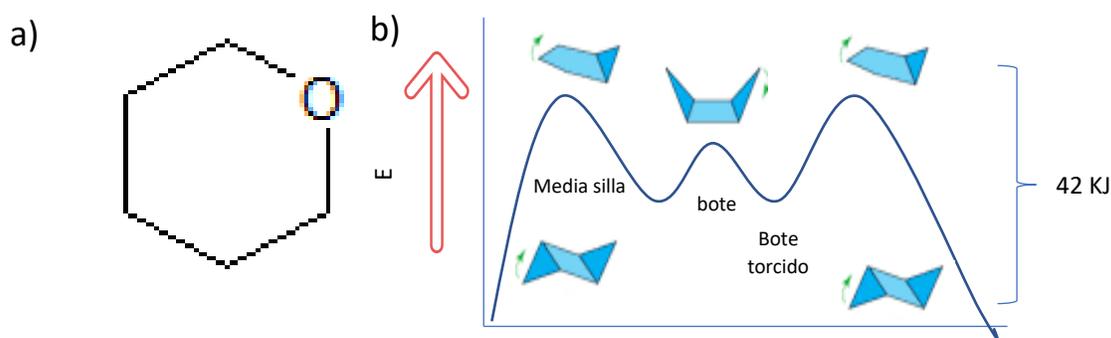


Figura 35. Anillo piranósico (a) e interconversiones silla-silla del ciclohexano (b) en función de la energía del sistema.

8.2.4.1. Análisis termogravimétrico

De acuerdo con lo observado por la técnica de microscopía electrónica de barrido y confirmado por los análisis termogravimétricos (Figura 36), a temperaturas $> 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura de activación para las interconversiones silla-silla del ciclohexeno (Wade, 2012), el tamaño de las nanopartículas de QS va disminuyendo y las láminas de OG se van aglomerando. De esta forma, reportes de síntesis sin control de temperatura adquieren tamaños entre 20 y 30 nm (C.E. Flores-Chaparro et al., 2020; X. Yang et al., 2010), lo que explicaría el alto grado de aglomeración del composito en la síntesis realizada a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Este efecto lo podemos observar más a fondo en el espectro del análisis termogravimétrico. En la curva del quitosano prístino se observa una caída inicial cercana a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondiente a la pérdida de agua, la segunda caída alrededor de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ pertenece al desprendimiento del grupo acetilo remanente en este material y al rompimiento de las cadenas en fracciones más cortas, finalmente, el cambio de pendiente alrededor de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ corresponde a la carbonización del material.

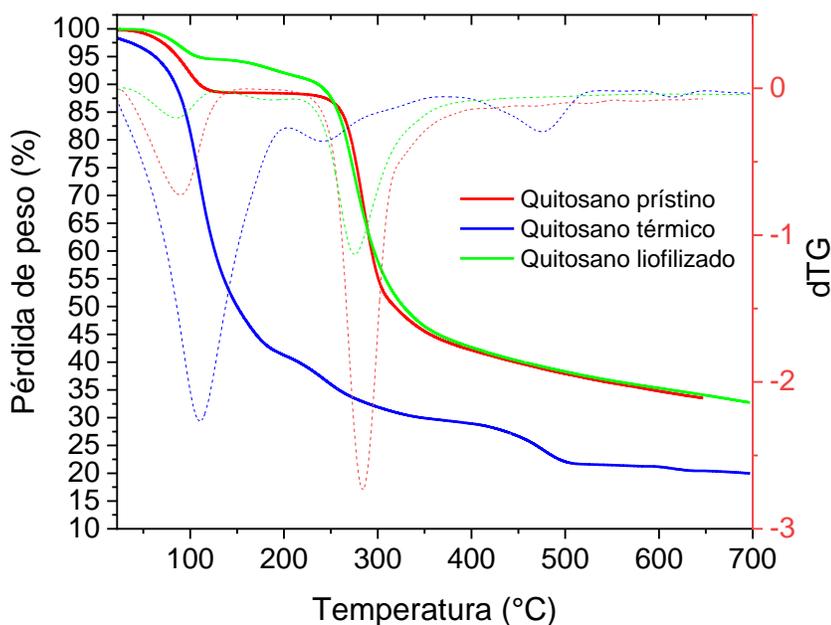


Figura 36. Análisis termogravimétrico del quitosano sometido a diferentes tratamientos de secado. Curva termogravimétrica (línea sólida) y termogravimétrica diferencial (dTG, línea discontinua).

Por su parte, la curva correspondiente al quitosano disuelto y secado a 60 °C difiere de la curva del quitosano prístino lo que sugiere un cambio conformacional (Figura 36-f). En principio, la caída correspondiente al contenido de agua y ácido acético remanente es muy grande lo que indica que el biopolímero es muy hidrofílico o que el proceso de secado fue ineficiente. Lo anterior puede causar un decremento en la capacidad de captura de CO₂ pues los sitios posibles para la adsorción del gas estarán bloqueados por moléculas de agua. Posteriormente, observamos que existe un cambio en la pendiente y una aceleración en la pérdida de masa derivado del desprendimiento del grupo acetilo. Sin embargo, podemos observar que el rango en el cual se pierde esta fracción es mayor debido quizá a que los grupos no están tan expuestos, lo que indica un enrollamiento de las cadenas de QS, lo cual se ha atribuido a la formación de puentes de hidrógeno (Grech et al., 2010; Neto et al., 2005). Esto puede estar relacionado con el decremento que se observa a 400 °C, el cual corresponde al rompimiento de las cadenas poliméricas en fracciones más simples y al inicio de la carbonización. Finalmente, se observa que la curva del quitosano liofilizado se superpone a la curva del quitosano prístino, con una reducción en la pérdida de masa por humedad, propia del proceso de secado.

8.2.4.2. Caracterización morfológica

En el análisis morfológico se puede observar el cambio de color del compuesto (Figura 37-a y 37-b) lo que indica una buena dispersión del QS entre las láminas de OG. Pese a esto, al momento de realizar el análisis por microscopía electrónica de barrido se observa el entrelazamiento de las láminas de OG en la superficie del compuesto (Figura 37-c y 37-d) sin la presencia de partículas de QS. Al hacer un mayor acercamiento (Figura 37-e) se observa que estas partículas no se encuentran tampoco atrapadas entre las láminas de OG, tal y como se observa en la Figura 37-e.

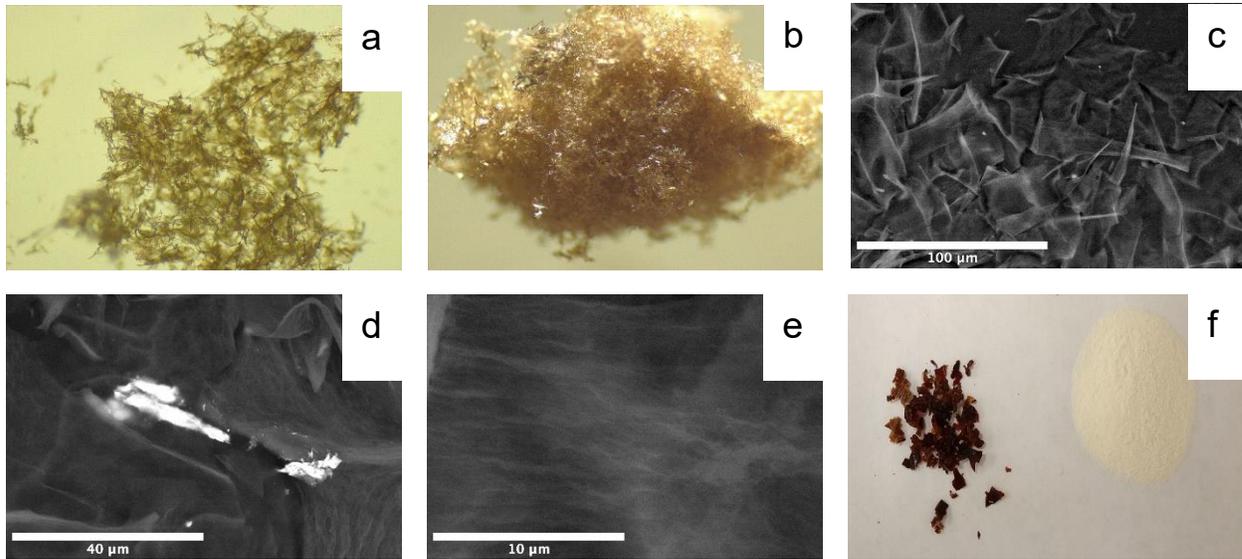


Figura 37. Análisis de composites sintetizados bajo diferente temperatura. Apariencia general por microscopía óptica (a y b). Entrelazamiento de las láminas de OG y dispersión del QS (c y d). Ausencia de partículas de QS en la superficie de las láminas de OG (e). Diferencia conformacional del QS bajo distintos tratamientos térmicos (f): a la izquierda el QS sometido a la disolución y secado a 60 °C, a la derecha el QS prístino.

En este sentido la ausencia de partículas de QS cuando se sintetiza el composito a 4 °C podría asociarse también a la movilidad o enrollamiento de las cadenas de QS. De tal forma que la síntesis realizada a 4 °C limita el movimiento de las cadenas, lo que hace que estas interaccionen en su forma lineal sobre el plano basal del OG, obteniendo una estructura tipo sándwich. La propuesta de estas interacciones se presenta en la Figura 38.

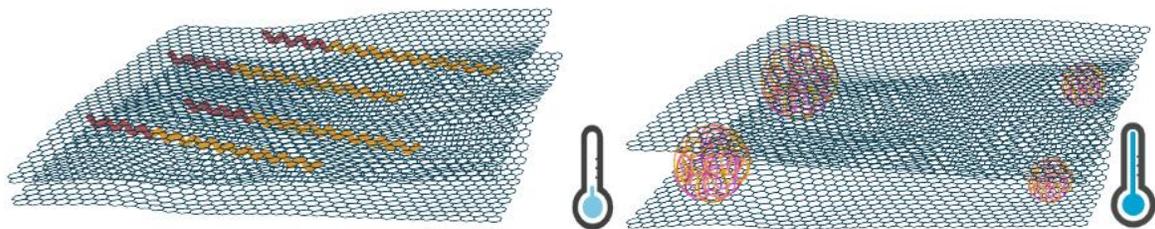


Figura 38. Propuesta del efecto de la temperatura en la síntesis de composites QS-OG. A la izquierda el comportamiento del polímero a baja temperatura, lo que evita la formación de partículas y fomenta la interacción de las cadenas de QS con el plano basal de las láminas de OG, bloqueando sitios activos. A la derecha el efecto de la temperatura en el tamaño de las partículas de QS, a mayor temperatura, menor tamaño y mayor interacción entre las láminas del OG.

8.2.4.3. Difracción de rayos X

En el espectro obtenido por DRX (Figura 39) se observa la formación de planos en el composito sintetizado a 20 °C. Sin embargo, en el composito sintetizado a 4 °C solo se observan las señales características del OG a $2\theta \approx 12.6^\circ$ y 19.6° con la formación de la curva (perdida de cristalinidad) debido al QS. Sin embargo, la señal de menor ángulo de difracción se recorre hacia la izquierda, derivando en un incremento de la distancia interplanar de 0.7 nm a 1.0 nm. Mientras que la señal en $2\theta \approx 25^\circ$ representa una distancia de 0.35 nm derivado de la aglomeración de láminas de OG. En cuanto al composito sintetizado a 20 °C se observa la variación de distancias entre láminas debido a la variación del tamaño de partículas de QS. En este sentido, podemos encontrar un mayor número de señales correspondientes a distancias de 1.4, 0.99, 0.77, 0.52, 0.46, 0.39 y 0.36 nm, mostrando un alto grado de aglomeración en diversas zonas del material, lo que explicaría la variación en el color del composito. En ambos casos se observan zonas en donde la distancia interplanar aumenta como consecuencia de la inserción del quitosano.

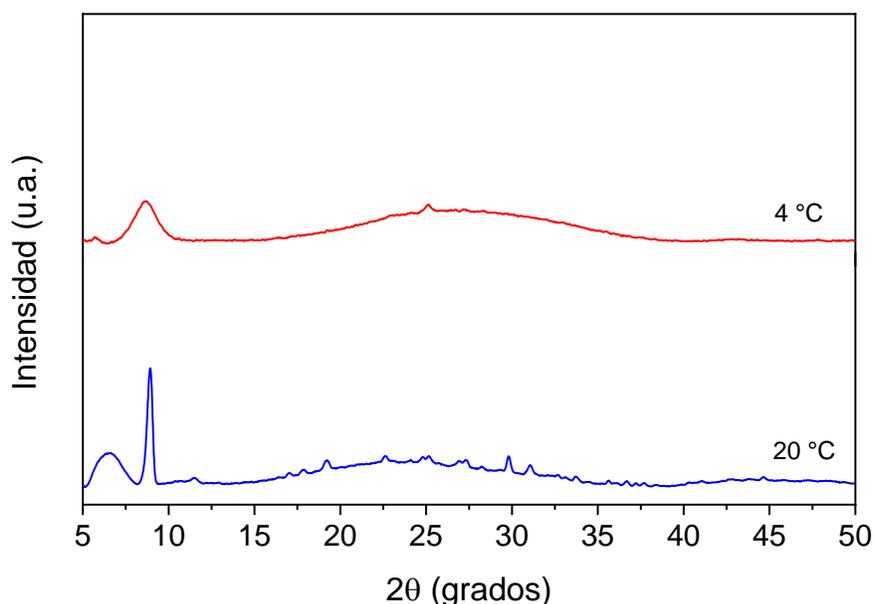


Figura 39. Caracterización por difracción de rayos x de los compositos sintetizados bajo diferente temperatura.

8.2.4.4. Identificación de grupos funcionales

En el espectro FT-IR (Figura 40) se observa menor cantidad de señales en el composito sintetizado a 4 °C. Destaca la señal a 1100 cm⁻¹, correspondientes al grupo éster. Lo que sugiere un mecanismo por condensación de alcoholes. Sin embargo, debido a la distribución de la cadena entre las láminas del OG no es posible determinar si existe alguna otra interacción ya que los grupos no están sobre la superficie.

Hecho que se comprueba con la distribución de pK_a (Figura 41-b), en dónde el pico correspondiente al grupo amino del quitosano (pH 5.5-7) desaparece en el composito sintetizado a 4 °C. Lo que refuerza la idea de la estructura tipo sándwich. Por su parte, el composito sintetizado a 20 °C presenta un mecanismo combinado de apertura del grupo epóxido (1600 y 1400 cm⁻¹) y la formación de amidas (doble pico en 1100 cm⁻¹). Lo cual también se verifica con la disminución de grupos ácidos y el aumento de grupos -OH en la distribución de pK_a.

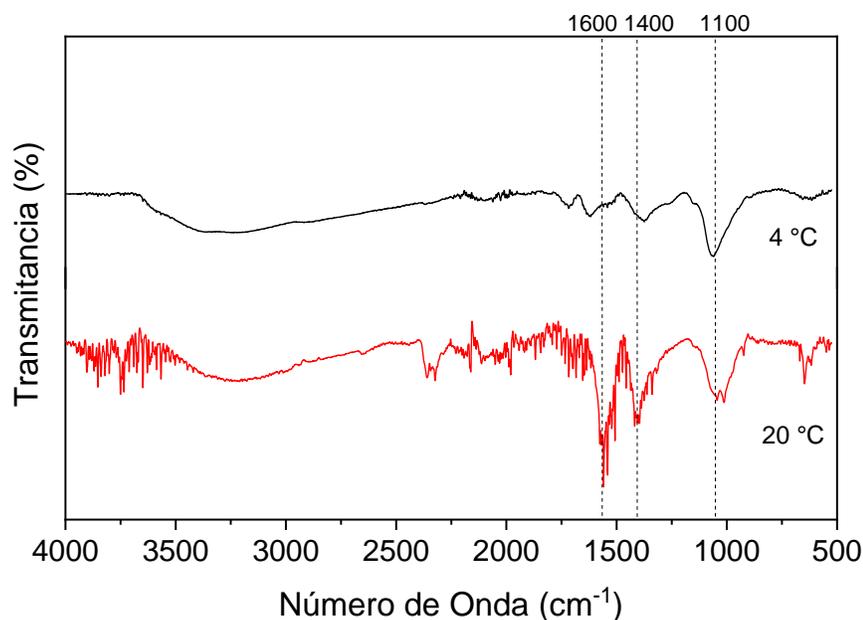


Figura 40. Caracterización por espectroscopía FTIR de los compositos sintetizados bajo diferente temperatura.

En cuanto a la distribución de carga del material, se observa que el pH_{PZC} (Figura 41) para el composito sintetizado a 20 °C se encuentra en un pH 5. Con una

combinación de cargas positivas y negativas, estas últimas en mayor medida debido a la alta presencia (70 %) de OG. Sin embargo, la carga del composito sintetizado a 4 °C presenta una distribución de carga similar a la reportada para el OG (Konkena & Vasudevan, 2012). Lo que sugiere la interacción horizontal de las cadenas del quitosano con las láminas del OG, dejando al composito sin la aportación de los grupos amino e hidroxilo presentes en el QS.

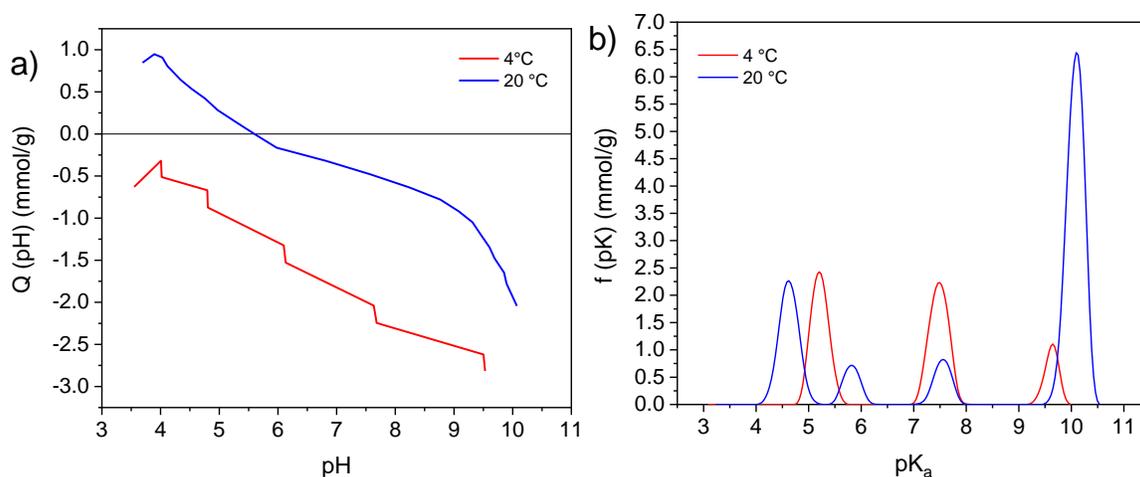


Figura 41. Determinación del pH_{PZC} (a) y distribución de pK_a (b) de los compositos sintetizados a diferente temperatura

A apoyado en los resultados obtenidos y comparándolos con la literatura, se puede decir que el quitosano de bajo peso molecular utilizado en este estudio se comporta como un polímero termoplástico los cuales constan de tres fases: vítreo, plástico y líquido (Matet et al., 2013; Wade, 2012). Con base en las estructuras propuestas, el rango de pilariado por inserción de partículas esféricas se encontraría en el rango definido por la parte termoplástica. De tal modo que al aumentar la temperatura dentro de este rango adquiriríamos partículas más pequeñas. Este rango estará limitado en la parte superior por la descomposición del polímero (Matet et al., 2013). De igual modo, si se quisiera lograr un pilariado por inserción de cadenas y no de esferas se recomendaría trabajar en el estado vítreo del polímero y adicionar sales o agentes enlazantes (*cross-linkers*) para evitar que la estructura se acomode de forma horizontal sobre el plano basal del OG.

Finalmente, el efecto de la temperatura sobre el polímero también podría explicar los resultados encontrados por Flores-Chaparro (2020) en cuanto a que la

mayor área específica de este tipo de materiales se obtiene con cadenas poliméricas más cortas, debido a un mejor enrollamiento de las cadenas de QS, lo que evita que el polímero ocupe un mayor espacio sobre el área disponible de las láminas de OG. En este sentido, sería posible controlar el tamaño de los poros al variar la temperatura y el largo de las cadenas de QS.

8.3. Captura de CO₂ a presión atmosférica

Los estudios de capacidad y velocidad de CO₂ se realizaron gravimétricamente a 25 °C y 1 bar (15 psi). La capacidad de adsorción de los compositos sintetizados bajo diferentes condiciones se encuentran en la Tabla 8. Estas condiciones se seleccionaron con base en los umbrales de ciertos fenómenos que, fundados en la literatura, esperábamos observar en este trabajo. El tiempo de captura fue de 90 minutos. Podemos observar que a pH 3 y 4.5, con una concentración de los reactivos en el medio de síntesis de 62 ppm, relación QS/OG del 30% y temperatura de síntesis de 20 °C se obtienen los compositos con mayor capacidad de adsorción de CO₂. En todos los casos, a excepción del composito sintetizado a 4 °C y el composito sintetizado a 6.2 ppm, los materiales reportan una capacidad mayor que la de sus precursores, las cuales fueron de 0.046 mmol/g para el QS y 0.0001 mmol/g para el OG. Lo anterior sugiere que, en efecto, la inserción del polímero evita la aglomeración del OG, aumentando la capacidad de adsorción de CO₂. En este sentido, los compositos que mostraron una mayor capacidad de captura de CO₂ presentan capacidades entre 6 y 8 veces mayor que la capacidad del QS a 1 bar y 25 °C. Por su parte, la baja capacidad del OG se puede atribuir al alto grado de aglomeración.

Tabla 8. Capacidades de captura de CO₂ de compositos obtenidos bajo distintas condiciones de síntesis.

<i>Efectos estudiados</i>	<i>Relación QS/OG</i>	<i>Condiciones</i>	<i>10 %</i>	<i>30 %</i>	<i>50 %</i>
		Q (mmol/g)	0.1	0.31	0.05
		Condiciones	3	4.5	5

pH	Q (mmol/g)	0.25	0.31	0.001
	Condiciones	4 °C	20 °C	40 °C
Temperatura	Q (mmol/g)	0.0002	0.25	ND
	Condiciones	6.2 ppm	62 ppm	620 ppm
Concentración	Q (mmol/g)	0.002	0.31	ND
	Material	QS	OG	F400
Blancos	Q (mmol/g)	0.04	0.0001	1.2

Nota: al variar una condición las demás se mantuvieron constantes tal y como se reporta en la Tabla 3. (ND: no determinado debido al alto grado de aglomeración).

Aunque el área de estos materiales no es alta, su capacidad de captura de CO₂ se compara con la de otros materiales que tienen 200 m²/g (Hsan et al., 2019), lo cual nos indica que existe una mayor influencia de la química superficial del material que de las propiedades texturales del mismo, al menos bajo condiciones de presión y temperatura ambiente.

8.3.1. Efecto de la relación QS/OG en la capacidad de captura de CO₂

Podemos explicar las diferencias en la capacidad de captura de CO₂ en los compositos sintetizados a distinta relación QS/OG a la distribución de las partículas de QS entre las láminas de OG. Así, el composito con relación QS/OG igual al 10 % presenta una gran distribución en el espacio interlaminar del OG. No obstante, las interacciones lámina-lámina ocasionan que el espacio se cierre, dejando atrapadas a estas partículas e impidiendo su interacción con el CO₂. De este modo, el gas interacciona únicamente con la parte externa del material y debido a que en esta relación no existen partículas de QS al exterior del material, la adsorción se verá limitada a interacciones físicas con láminas aglomeradas.

Por otro lado, una mayor cantidad de partículas de QS favorece la formación de poros, teniendo un efecto positivo en el área del material. No obstante, la parte

externa estaría limitada a interacciones químicas, pues las partículas de QS bloquean los sitios para la fisisorción. Esto repercute de forma directa en la velocidad de captura y como consecuencia en la capacidad de captura de CO₂.

Con base en estos resultados y debido al alto porcentaje de recuperación se puede decir que el composito sintetizado a una relación QS/OG del 30 % posee las mejores propiedades para la captura de CO₂. Ya que representa un punto medio entre la aglomeración de las láminas de OG y el bloqueo de sitios activos. Esto se comprueba con la capacidad de captura reportada en 0.25 mmol/g y 0.31 mmol/g para un pH de 3 y 4.5 respectivamente. Adicionalmente, se encontró que en el composito con relación QS/OG del 30 % los mecanismos de reacción tenían lugar tanto en el plano de OG por la apertura del anillo epóxido, como en las orillas de la lámina en donde existe mayor densidad de grupos carboxílicos (Gelles et al., 2020; He et al., 1998; R. Kumar et al., 2014) lo que deriva en una mejor distribución de las partículas de QS que favorecen un mecanismo de adsorción combinado (quimisorción y fisisorción).

8.3.2. Efecto de la concentración en el medio de síntesis en la capacidad de captura de CO₂

La captura de los dos compositos formados, a 6.2 ppm se reporta una capacidad de 0.002 mmol/g, mientras que el material sintetizado a 62 ppm tiene una capacidad de adsorción de CO₂ de 0.31 mmol/g (Tabla 8). En este sentido, la ausencia de grupos básicos en el composito de menor concentración presentada en la distribución de pKa en la sección 8.2.2 podría estar fundamentada en el alto grado de aglomeración de las láminas en los espacios presentes entre las partículas de quitosano derivadas de una alta solubilidad del QS. Lo cual también explicaría la baja capacidad de captura de CO₂ que adquiere este material. Basado en estos resultados se seleccionó la concentración de 62 ppm como estándar.

8.3.3. Efecto del pH de síntesis en la capacidad de captura de CO₂

Los compositos obtenidos bajo distintas condiciones de pH reportaron una capacidad de captura de 0.25, 0.31 y 0.001 mmol/g para la síntesis a pH 3, 4.5 y 5

respectivamente (Tabla 8). Se observa que no hay una diferencia muy grande entre los compositos sintetizados a pH 3 y 4.5. Sin embargo, a pH 5 la capacidad de captura disminuye en más del 90 %. No obstante, esta disminución se atribuye más a la solubilidad del quitosano que al mecanismo de formación del composito. En la sección 8.2.3 se observó que un pH mayor deriva en partículas de QS más amorfas, lo que provoca una gran cantidad de sitios ocupados y menores capacidades de captura.

Por otro lado, se ha demostrado que la presencia de grupos básicos contribuye en gran medida a la captura de CO₂ por interacciones débiles (Jagiello et al., 2020; Vacchi et al., 2016). En este sentido, la presencia de grupos básicos disponibles sobre las láminas de OG y la mayor disponibilidad de grupos amino por el enrollamiento del QS en el composito sintetizado a pH 4.5 explicaría la ventaja en la capacidad de captura respecto a los otros dos materiales.

8.3.4. Efecto la temperatura de síntesis en la capacidad de captura de CO₂

El efecto de la temperatura se evaluó a 40, 20 y 4 °C observando un efecto favorable en la captura de CO₂ con la síntesis realizada a 20 °C (Tabla 8). El composito sintetizado a 20 °C presenta la mejor capacidad con 0.31 mmol/g, mientras que el composito sintetizado a 4 °C se encuentra sobre el límite de detección del equipo, considerando esta capacidad como cero. Por último, el composito sintetizado a 40 °C presenta un alto grado de aglomeración, por lo que se descartó su análisis.

La estructura tipo sándwich obtenida en la síntesis del composito a 4 °C y descrita en la sección 8.2.4 explicaría el bloqueo de sitios activos y por consiguiente la nula o muy baja capacidad de captura de CO₂. De esta manera, para evitar estas interacciones a temperaturas menores al rango de formación de las esferas, aún no identificado, la variación de parámetros que amortigüen la carga de las láminas, como la fuerza iónica, será necesaria para la obtención de estructuras pilariadas.

8.3.5. Selección de parámetros

Con base en los resultados anteriores, se seleccionaron los compositos de mayor capacidad de captura de CO₂, para junto con el OG, el QS y el F-400 realizar los experimentos complementarios de captura a presión atmosférica, los experimentos a alta P y la captura de CO₂ a alta presión con variación de temperatura. Los dos compositos seleccionados y sus condiciones de síntesis se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Condiciones de síntesis de los compositos con mayor capacidad de captura a temperatura y presión atmosférica.

Composito	Q (mmol/g)	pH de síntesis	Concentración (ppm)	Temperatura (°C)	QS/OG (%)
C1	0.25	3	62	20	30
C2	0.31	4.5	62	20	30

8.3.6. Velocidad de captura de CO₂ a presión atmosférica

En la Figura 42 podemos observar la velocidad de captura de CO₂ de los compositos con mejor capacidad de captura de CO₂, comparado con la velocidad de captura de CO₂ del QS, OG y F-400. A pesar de que la capacidad de los compositos aumenta respecto a sus precursores a 1bar y 25 °C, el tiempo para llegar al equilibrio en los compositos es muy largo (0.003 mmol/g*min y 0.004 mmol/g*min, respectivamente para C1 y C2). Al igual que en el caso del QS esta lenta velocidad estaría relacionada con una interacción química, tal y como se ha reportado en trabajos anteriores (Shen et al., 2019; Shi et al., 2020). Por su parte, el carbón activado comercial (F-400) utilizado como referencia muestra una capacidad de 1.2 mmol/g en un tiempo de 50 minutos. De acuerdo con Arjona-Jaime (2020), este efecto estaría relacionado con la estructura microporosa y alta área específica del material. Sin embargo, aun cuando el área específica de los compositos no es alta, la capacidad de adsorción de CO₂ es comparable con otros materiales de áreas que van desde 200 hasta 450 m²/g (Hsan et al., 2019). Esto se puede deber a la química superficial del material, ya que a presión atmosférica o baja concentración de CO₂, es decir en condiciones de captura directa, la química superficial de los materiales tiene un mayor impacto sobre la capacidad de captura de CO₂ que las propiedades texturales (L. Chen et al., 2019; Saleh et al., 2013).

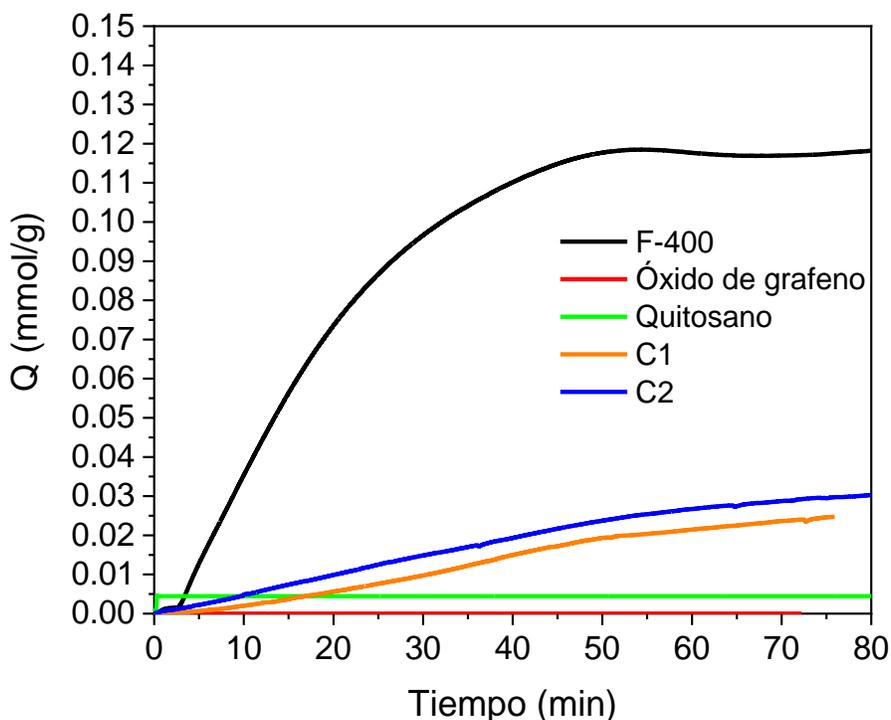


Figura 42. Velocidad de captura de CO₂ de los compositos con mayor capacidad de adsorción (C1 y C2) y los blancos (QS y OG), usando como referencia el carbón activado comercial F-400 a 1 bar y 25 °C.

Múltiples trabajos se han reportado para la captura de CO₂ por aminas (Anyanwu et al., 2019; Meng et al., 2019; Sanz-Pérez et al., 2016; Yu et al., 2012), en los cuales se ha demostrado el fuerte impacto que tienen estos grupos, incrementando la capacidad de adsorción de CO₂ de los materiales. Adicionalmente, la adsorción de CO₂ en materiales de carbono se ha asociado a la presencia de grupos funcionales de naturaleza básica, sitios de borde altamente reactivos e interacciones π - π que interaccionan con el centro electro-deficiente del CO₂ así como con su momento cuadrupolar (Alhwaige et al., 2013; Ben-Mansour et al., 2016; del Castillo et al., 2018; Jagiello et al., 2019; Tachikawa & Kawabata, 2009).

No obstante, a diferencia de los carbones activados, la lámina de presenta cierta flexibilidad (Jeong et al., 2010; Lee et al., 2010; Nu et al., 2011). Por ello interacciones π - π de los sitios sp² disponibles entre los espacios en donde se insertan las partículas de QS podrían limitar la difusión hacia el interior del material

a 1 bar, lo que podría explicar la baja área específica, la baja capacidad y lenta velocidad de captura bajo estas condiciones de presión.

Por consiguiente, se sugiere que la adsorción de CO₂ sobre los compositos está relacionada principalmente a la parte externa del material. A través de una interacción ácido-base con el quitosano presente en la superficie, con una menor contribución de interacciones de Van der Waals con los grupos oxigenados presentes en la periferia de las láminas de OG e interacciones con sitios de borde estas mismas, así como interacciones débiles con las láminas de OG expuestas en el material. Este mecanismo también explicaría la ligera ventaja de C2 respecto a C1 en cuanto a capacidad pues como se mencionó en apartados anteriores, un incremento en el pH durante la síntesis favorecía la presencia de QS en la superficie.

8.3.7. Selectividad

Uno de los mayores retos en la captura de CO₂ directamente del aire es el diseño de adsorbentes con buenas capacidades de captura en condiciones diluidas ya que materiales propuestos hasta ahora como sílices, carbones activados y MOF han presentado grandes limitaciones al respecto (Sanz-Pérez et al., 2016). El uso de materiales dopados con aminas ya sea por polímeros, funcionalización superficial o líquidos iónicos se han planteado como potenciales candidatos para la captura de CO₂ directa del aire debido a la fuerte interacción química que existe entre estos grupos y el gas, aumentando considerablemente la selectividad del material, incluso en mezclas de CO₂/N₂ (Alhwaige et al., 2016; Z. Chen et al., 2013; Garberoglio et al., 2015; Shen et al., 2019).

En este sentido, a pesar de que la selectividad se obtiene por la teoría de solución ideal adsorbida (IAST, por sus siglas en inglés) con la determinación de experimentos de adsorción multicomponente (L. Chen et al., 2019), la determinación a partir de los datos de equilibrio de los componentes en su forma pura se considera una estimación válida (Dong et al., 2016). De esta manera, Ghosh (2016) definió la selectividad como el cociente entre la cantidad adsorbida de CO₂ respecto a la cantidad adsorbida de N₂ a una presión específica. En donde un valor mayor

representa más afinidad para el CO₂ y viceversa (Ghosh & Barron, 2016). Los valores de capacidad para ambos gases obtenidos en este trabajo se reportan en la Tabla 10.

Tabla 10. Estimación de la afinidad hacia el CO₂ obtenida a partir de la capacidad de adsorción de CO₂ y N₂ puros a 25 °C, 1 bar y 90 minutos.

<i>Material</i>	<i>Capacidad de captura (mmol/g)</i>		<i>Relación de captura</i>
	CO₂	N₂	CO₂/N₂
<i>F400</i>	1.2	0.25	4.8
<i>Óxido de grafeno</i>	0.00015	0.031	0.005
<i>C1</i>	0.25	0.013	19
<i>Quitosano</i>	0.046	0	Selectivo para CO ₂

Como se observa, el QS muestra el mayor valor de selectividad con una captura nula de N₂, asociada a repulsiones electrostáticas entre las nubes electrónicas del N presente en las cadenas de QS, así como a la fuerte interacción química ácido-base con el CO₂. El OG reporta el menor valor de selectividad, lo cual puede atribuirse a la interacción del momento cuadrupolar del N₂ con los sitios de las láminas gráficas tal como sucede con el CO₂ (Jagiello et al., 2019). A pesar de tener químicas superficiales parecidas, el incremento en la selectividad para F-400 puede ser consecuencia de sus propiedades texturales ya que al ser un material microporoso ejerce un efecto tamiz, facilitando la difusión del CO₂ (3.3 Å) hacia el interior de la estructura respecto a otras moléculas más grandes como N₂ (3.64 Å) y O₂ (y 3.45 Å) (Arjona-Jaime, 2020). Finalmente, se observa un incremento significativo en la selectividad del composito respecto al OG debido a la presencia de grupos amino provenientes del quitosano. Esta selectividad es el resultado de un proceso combinado de fisisorción y quimisorción, lo cual puede ser favorable en la regeneración del material (Ben-Mansour et al., 2016; L. Chen et al., 2019). El mecanismo de adsorción se describe a mayor detalle en la sección 8.6.

8.4. Captura y velocidad de CO₂ a alta presión

En esta investigación se evaluó el efecto de la presión a 70 y 120 psi (5 y 8 bar, respectivamente). Las capacidades de captura de CO₂ de los compositos, los

precursores y el F-400 determinadas a 5 y 8 bar se reportan en la Figura 43 en mmol/g. Cabe resaltar que, a pesar de que las mediciones a 1 bar se realizaron en un sistema en continuo (gravimétrico) y los sistemas manométricos utilizados a mayor presión en lote, la comparación de las capacidades nos brinda una referencia confiable sobre el comportamiento de los materiales estudiados y el mecanismo de captura. Esto con base en la comparación de los datos reportados en este trabajo para F-400 en el sistema en continuo y la capacidad de captura de CO₂ reportada por Arjona-Jaime (2020) en el sistema en lote.

Se puede observar que la capacidad de captura de CO₂ incrementa significativamente, en todos los casos al aumentar la presión. Resaltan las altas capacidades de los compositos con un aumento de hasta 22 veces a 5 bar y hasta 32 veces a 8 bar respecto a la capacidad reportada a 1 bar. El OG presenta un incremento considerable a pesar de su alto grado de aglomeración. Mientras que el QS aumenta solo 3 y 4 veces su capacidad respecto a la captura reportada a 1 bar, lo cual se asocia a su baja área específica y nula porosidad. Por otro lado, F-400 muestra el menor incremento de la capacidad de adsorción con solo un 8 y 16 %, a pesar de ser el material con mucha mayor área específica (975 m²/g). En este sentido, se ha descrito que la sorción de CO₂ a presión atmosférica esta favorecida por una estructura microporosa que favorezca la interacción del gas con las paredes de los poros (Bae & Bhatia, 2006), mientras que a presiones mayores, los materiales con estructuras mesoporosas, propias de los aerogeles (Wu et al., 2020), favorecen la captura de CO₂ debido al espacio disponible para la “compresión” de las moléculas de CO₂ siendo la interacción CO₂-CO₂ la que rige el mecanismo de adsorción (Ghosh & Barron, 2016; Y. Liu & Wilcox, 2012a). Sin embargo, en este trabajo no se presenta una correlación clara entre las propiedades texturales del material y su capacidad de adsorción de CO₂, obteniendo valores de correlación (R²) menores a 0.5. Esto podría estar asociado con la complejidad estructural de los aerogeles (Colom et al., 2020).

El efecto de la presión en la capacidad de captura de los materiales se observa en la Figura 43. En congruencia con estudios previos (Bae & Bhatia, 2006;

Breyer et al., 2019; Santoro et al., 2006), en este apartado se demuestra la mejora en la capacidad de sorción de CO₂ como consecuencia del aumento de la presión. El significativo incremento en la capacidad de los compositos podría estar asociada a la estructura propia de los aerogeles. Los cuales han demostrado ser capaces de absorber diversos fluidos hasta 900 veces su peso en condiciones húmedas (Y. Wang et al., 2015; Wu et al., 2020). Estas estructuras mesoporosas, ramificadas e interconectadas son altamente estables a condiciones normales de temperatura y presión. No obstante se ha demostrado que un cambio en la presión puede alterar el equilibrio de estas estructuras (P. Liu et al., 2021; M. Wang et al., 2013; Wei et al., 2021) lo que podría promover un cambio de fase. Además, debido a la flexibilidad del OG el composito podría “expandirse” bajo condiciones de alta presión permitiendo la entrada de las moléculas de CO₂ hacia el material. Este tipo fenómeno se ha reportado en materiales con poros flexibles, sintetizados con fines electrónicos (Jeong et al., 2010; Lee et al., 2010), sin embargo, no ha sido explorado en materiales QS-OG aplicados a la captura de gases.

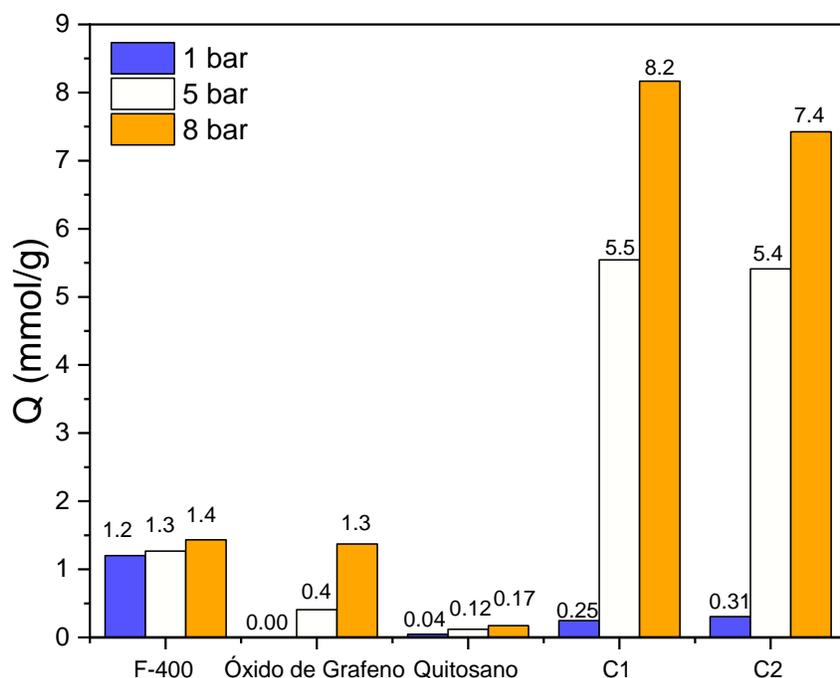


Figura 43. Efecto de la presión en la capacidad de adsorción de CO₂ de F-400, OG, QS y compositos a 25 °C.

En este sentido, se sintetizó un aerogel de OG puro para evaluar la capacidad de adsorción y respaldar la hipótesis planteada. Se encontró que el aerogel de OG presentaba capacidades de captura de CO₂ de 9 y 10.2 mmol/g a 5 y 8 bar, respectivamente. Sin embargo, después del primer ciclo e incluso después del calentamiento, la capacidad de captura de CO₂ reducía hasta en un 86 % lo que se atribuye a la aglomeración de las láminas de OG ya que no había partículas de QS que lo impidieran. Afectando en gran medida la reversibilidad del proceso.

Adicional al efecto de la presión en la capacidad de captura de CO₂, la velocidad de captura de este a 5 y 8 bar se muestra en la Figura 44. Como se observa, la velocidad también se ve mejorada aumentando la velocidad de forma proporcional a la presión y hasta 3200 veces respecto a la velocidad de captura de CO₂ de C1 a 1 bar, lo cual se atribuye a una mejor difusión del gas en el interior del material. De esta forma, el tiempo al cual el proceso de adsorción alcanza el equilibrio se reduce de 90 a 40 minutos para los materiales de mayor capacidad y a 10 minutos para F-400 y OG. Obteniendo velocidades de 0.25 mmol/g*min para C1 y 0.19 mmol/g*min para C2, ambos a una presión de 8 bar. De acuerdo con Yang (2019) este incremento estaría asociado a la flexibilidad del material. Así a mayor presión, las fuerzas de atracción π - π entre las láminas serían vencidas, provocando la expansión de los poros y, por consiguiente, la difusión hacia los grupos amino presentes en el interior del material (M. Yang et al., 2019).

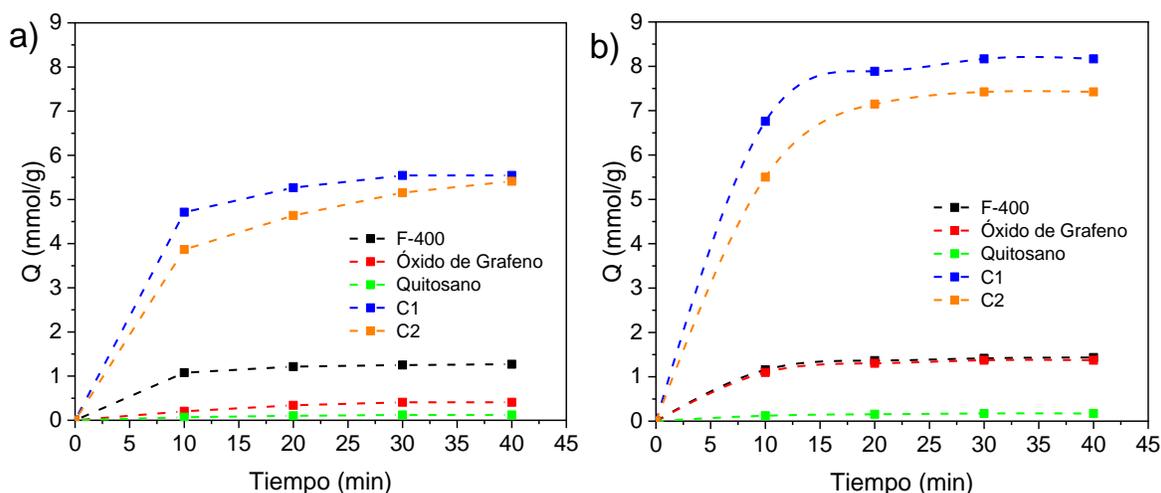


Figura 44. Capacidad de adsorción de CO₂ respecto al tiempo a 5 y 8 bar y 25 °C.

Lo anterior también podría relacionarse con la diferencia de capacidad y velocidad de captura entre C1 y C2, así como respaldar el mecanismo de formación propuesto para ambos materiales. De esta manera, si C1 se forma a partir de la esterificación de alcoholes tendría más sitios amino disponibles y debido a la solubilidad del QS mayor número de partículas y de menor tamaño entre los planos de las láminas de OG. Esto favorecería la capacidad de adsorción a mayor presión en este material, debido a la disponibilidad de más grupos amino y mayor área expuesta por parte de las láminas de OG (mayor área específica). Por otro lado, las aminas primarias formadas por la ruptura del anillo epóxido en C2 estarían estabilizadas por los dominios sp^2 del OG a través del efecto inductivo, haciendo que su basicidad disminuya (Wade, 2012) y por consiguiente la interacción con el CO_2 también se debilita. Adicionalmente, se ha reportado que una mayor presión favorece la fisisorción del CO_2 (Alhwaige et al., 2013, 2016; Arjona-Jaime, 2020; Santoro et al., 2006). Considerando que la superficie de OG está más disponible en C1, se explicaría por qué a mayor presión la diferencia de capacidad entre C1 y C2 se hace más notoria.

Considerando estos valores de capacidad y velocidad y comparándolos con los reportados en la literatura (Alhwaige et al., 2013; Hsan et al., 2019), podemos proponer a estos materiales como una prometedora alternativa en la captura de CO_2 en diversas fuentes de emisiones.

8.4.1. Ciclos adsorción-desorción

La reversibilidad del sistema de captura de CO_2 se evaluó a través de tres ciclos continuos de sorción-desorción. El tiempo de ambos procesos se determinó con base en la velocidad de adsorción reportada en la sección 8.4. Se analizaron los compositos, los materiales prístinos, el carbón activado F-400 y dos aerogeles provenientes de los materiales prístinos, los cuales se solubilizaron y se secaron bajo las condiciones descritas en la metodología (sección 7.2). El proceso de desorción se basó en la despresurización del sistema tal y cómo se indica por la teoría PSA (Bokare et al., 2020). No obstante, debido a una desorción parcial del gas, determinada por el volumen desplazado; este proceso se complementó con el

calentamiento del material a 80 °C por 40 minutos. Lo anterior, con base en el método reportado por Arjona-Jaime (2020). Las capacidades obtenidas de tres ciclos de sorción-desorción de CO₂ se muestran en la Figura 45.

Como se observa, el valor de capacidad de captura disminuye en cada ciclo, lo que sugiere una desorción incompleta. De acuerdo con estudios previos, se ha demostrado que, a mayor presión el mecanismo de captura por fisisorción se ve favorecido por las interacciones intermoleculares CO₂-CO₂, mientras que, a presión atmosférica, la quimisorción tiene mayor impacto (Y. Liu & Wilcox, 2012a; Montiel-Centeno et al., 2019; M. Yang et al., 2019). En este sentido, una diferencia mayor entre la presión de captura y la presión ambiental favorecería la reversibilidad del sistema (Bokare et al., 2020). Lo anterior explicaría el incremento en el porcentaje de reversibilidad en los compositos a mayor presión. C1 muestra una reversibilidad del 60% y 82.8 % en a 5 y 8 bar. Lo mismo sucede para C2 que reporta una reversibilidad del 47.7 % a 5 bar y 74.1 % a 8 bar. Este patrón se observa también en C2 para el tercer ciclo de sorción-desorción (42 y 67 %). No obstante, la reversibilidad del sistema en C1 disminuye a 45 y 38 % para 5 y 8 bar, respectivamente; lo que podría estar asociado con la fuerte interacción entre el CO₂ y las láminas de OG. Cabe señalar que, en el caso de los compositos, después de un calentamiento a 60 °C por 12 horas se recuperaba el 100 % de su capacidad. Esto sugiere que llevar el experimento a presiones mayores y/o alargar el tiempo de desorción por calentamiento podría incrementar la reversibilidad del sistema.

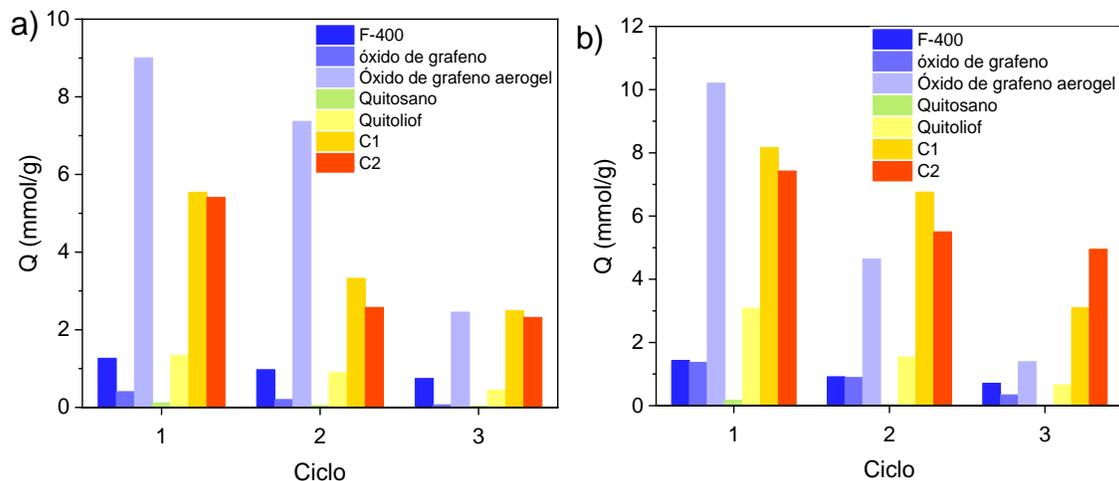


Figura 45. Capacidad de adsorción de CO₂ en función del ciclo sorción-desorción a 5 (a) y 8 (b) bar. Las mediciones se realizaron a 25 °C, con intervalos de calentamiento y enfriamiento del material por 40 minutos a 80 °C.

En el caso del carbón activado F-400 la reversibilidad del sistema a 8 bar es del 63.8 % y 49.4 % para el ciclo 1 y 2, respectivamente. Esto representa una disminución del 27 % comparado con estudios previos que reportan las mismas condiciones (Arjona-Jaime, 2020). Hecho que puede estar relacionado con la presencia de humedad propia del método de desorción empleado (Ver sección 7.5.1), la cual bloquea los sitios de adsorción para el CO₂ por el fuerte momento dipolar de la molécula del agua y la interacción de esta con las láminas gráficas. Para el caso del QS y el OG se observa un efecto favorable de la exfoliación de los materiales, pues no solo incrementa su capacidad de adsorción de CO₂, sino que también mejora la reversibilidad del sistema. En este sentido, el aerogel de OG presenta capacidades de 9 y 10.2 mmol/g a 5 y 8 bar, con reversibilidades de 82 % y 45 % para el primer ciclo. No obstante, debido a la ausencia de partículas de QS que impidan la aglomeración de las láminas de OG, este porcentaje de reversibilidad disminuye a 27.2 % y 13.6 % para el tercer ciclo. Siendo estos porcentajes incluso menores que los reportados para el OG prístino y sin una recuperación después del calentamiento por 12 horas, lo que limita su aplicación.

Por su parte, el QS muestra el menor porcentaje de reversibilidad con 42 y 28.6 % a 5 bar y 20 y 0 % a 8 bar en los ciclos 2 y 3, respectivamente. Esto sugiere interacciones químicas fuertes con el CO₂, ya que no se ven afectadas con el aumento de la temperatura. No obstante, en el aerogel de QS puro esta reversibilidad aumenta a 67 y 50 % para el ciclo 2 a 5 y 8 bar, respectivamente y a 33 y 21 % para el ciclo 3. Lo anterior puede atribuirse a la porosidad creada por la separación de las cadenas, lo cual favorecería interacciones físicas complementarias a las interacciones por quimisorción. Sin embargo, a pesar de que la capacidad de captura también se ve mejorada (1.3 y 3.08 mmol/g a 5 y 8 bar), estos valores son bajos comparados con las capacidades reportadas para los compositos. Es importante señalar que en OG, QS y F-400 la presión durante la

captura de CO₂ tiene un efecto negativo sobre la reversibilidad del sistema. Lo anterior se observa de forma gráfica en la Figura 46.

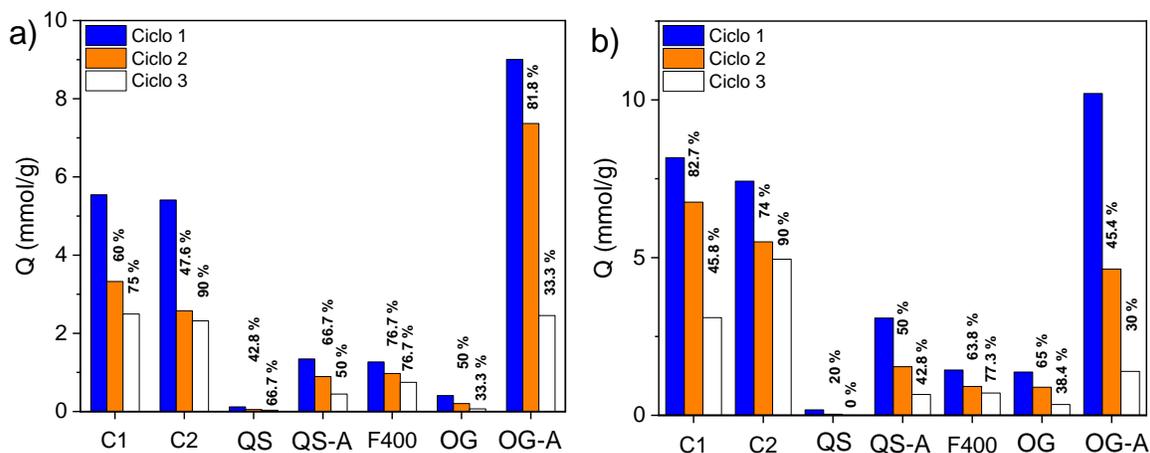


Figura 46. Capacidad de adsorción de CO₂ y reversibilidad del sistema en cada ciclo sorción-desorción a 5 (a) y 8 (b) bar. Las mediciones se realizaron a 25 °C, con intervalos de calentamiento y enfriamiento del material por 40 minutos a 80 °C.

Considerando las velocidades de sorción de CO₂ y los ciclos de sorción-desorción, se graficó el comportamiento de sorción-desorción respecto al tiempo (Figura 47). En un inicio se observa como la velocidad de captura de CO₂ se reduce ligeramente en cada ciclo, limitando la capacidad y reversibilidad del sistema.

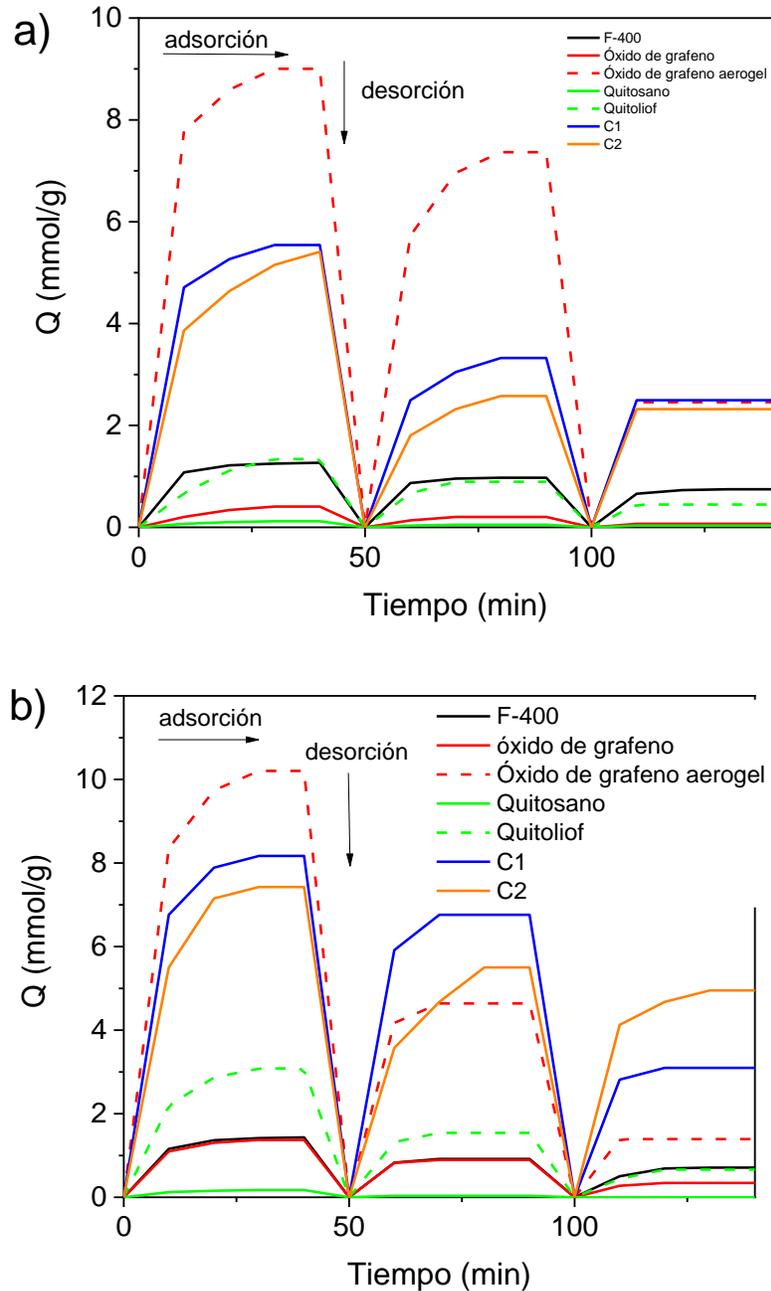


Figura 47. Velocidad de sorción-desorción a 5 bar (a) y 8 bar (b) considerando ciclos continuos.

El aerogel de OG muestra velocidades mayores en los primeros ciclos. Sin embargo, esta disminuye rápidamente en el ciclo 2 y 3 asociado con una menor difusión del gas en el material. C1 y C2 muestran rápidas velocidades y muy similares en el proceso de captura a 5 bar. Sin embargo, a 8 bar C2 alcanza el equilibrio de forma más rápida y por consiguiente mejor capacidad en el ciclo 3 del

experimento de captura a 8 bar, lo cual podría estar asociado a la diferencia en el tamaño de partícula de QS entre C1 y C2 derivado del cambio en el pH de síntesis. Así, C1 tendría partículas más pequeñas de QS permitiendo la interacción entre las láminas de OG y disminuyendo la reversibilidad del sistema.

Por su parte QS muestra en todos los casos la pendiente menos pronunciada, lo cual estaría asociado a un proceso más lento correspondiente a la quimisorción de CO₂ por los grupos amino presentes en su estructura. En el caso del aerogel de QS la velocidad se ve afectada rápidamente, disminución asociada al bloqueo de estos sitios, condicionando la velocidad únicamente a la presencia de poros (Alhwaige et al., 2013). Por el contrario, F-400 y OG a 8 bar presentan el comportamiento más estable, lo cual podría estar asociado a la forma en la que interaccionan con el CO₂, siendo las interacciones débiles las de mayor impacto en estos materiales (Y. Liu & Wilcox, 2012b; Szczeńniak & Choma, 2020).

Considerando las eficiencias de reversibilidad obtenidas, se analizó el efecto de la despresurización (de 8 bar a presión atmosférica) y el aumento de la temperatura (de temperatura ambiente a 80 °C) en el sistema sobre los ciclos de sorción-desorción de CO₂, mediante experimentos de desplazamiento del volumen de gas. Los resultados se muestran en la Figura 48. En estos experimentos se midió el volumen del reactor vacío a 5 y 8 bar (200 y 325 mL, respectivamente) el cual se restó al volumen total desplazado para determinar el volumen correspondiente al CO₂ capturado.

En general, se observa una mayor contribución de la despresurización a mayor presión empleada en el sistema de captura de CO₂, comprobando así que el mecanismo de fisorción es más relevante conforme incrementa la presión, tal y como se ha reportado en otros estudios (Hsan et al., 2019; Zhu et al., 2017). Se puede ver que, a 5 bar el QS muestra un desplazamiento nulo ante la despresurización derivado de la fuerte interacción con el CO₂. A mayor presión la despresurización adquiere cierta importancia, lo cual podría estar relacionado con una adsorción en multicapas (Ghosh & Barron, 2016). En el caso del OG y el F-400 la despresurización tiene mayor efecto debido al mecanismo de captura por

fisisorción. No obstante, el desplazamiento por calentamiento podría estar relacionado a la estructura densa o compacta del OG y microporosidad del F-400, es decir al elevar la temperatura se mejora la difusión del gas.

Por otro lado, los compositos presentan tanto fisisorción como quimisorción de CO₂, lo que podría sugerir que, en efecto, tanto el OG como el QS se involucran en el mecanismo de adsorción de CO₂. En este sentido, la diferencia entre C1 y C2 a 5 bar estaría relacionada a la distribución del QS entre las láminas del OG y a un mayor número de sitios amino expuestos en C2. A mayor presión (8 bar), la fisisorción tiene mayor impacto debido a la apertura de una mayor cantidad de espacios capaces de albergar CO₂, por ello la desorción por despresurización tiene la misma contribución en ambos compositos (C1 y C2).

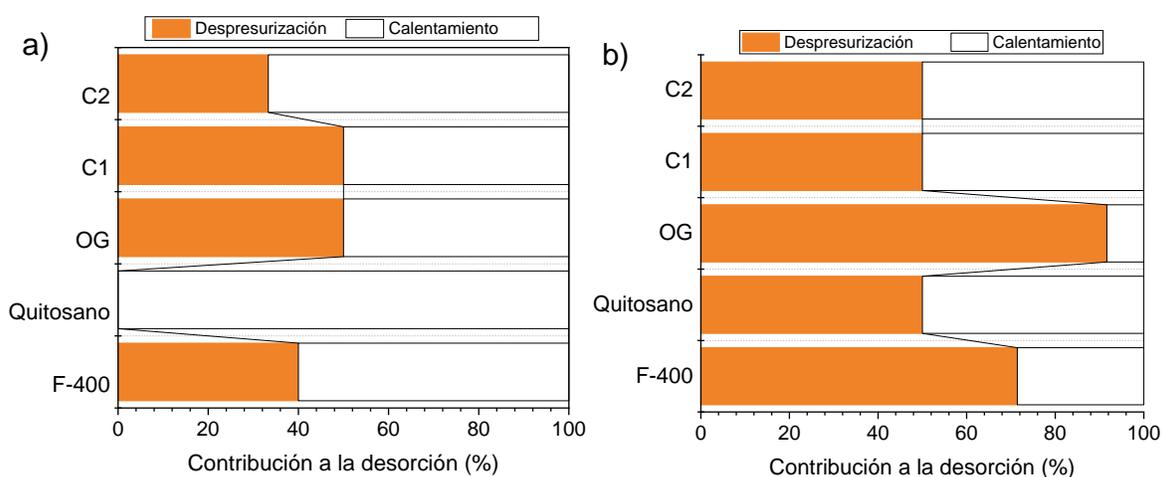


Figura 48. Efecto de la despresurización (hasta presión atmosférica) y el aumento de temperatura (de 25 a 80 °C) sobre la desorción de CO₂ a 5 (a) y 8 (b) bar.

Lo anterior concuerda con los datos obtenidos en la capacidad y selectividad de captura de CO₂, de tal forma que interacciones más fuertes promueven una mayor selectividad (sección 8.3.7), pero reducen la reversibilidad del proceso, lo que sugiere mayor demanda energética. Sin embargo, materiales que poseen ambos mecanismos pueden amortiguar este efecto, además de que incrementan en gran medida la capacidad de captura respecto a sus precursores. Por otra parte, se ha demostrado que una diferencia significativa entre la cantidad de CO₂ capturada a alta y baja presión podría favorecer la reversibilidad del sistema

(Azarabadi & Lackner, 2019; Bokare et al., 2020; Fiuza-jr et al., 2016; M. Wang et al., 2019), principio que se cumple en los materiales sintetizados en este trabajo los cuales se pueden comparar con los resultados obtenidos para el carbón activado F-400.

8.4.2. Efecto de la temperatura en el proceso de adsorción de CO₂

El efecto de la temperatura se evaluó en el reactor en lote de alta presión a 8 bar a 25, 50 y 80 °C para determinar si la capacidad de captura de CO₂ reportada era viable en condiciones reales (65- 75 °C). Como se muestra en la Figura 49, en general la capacidad disminuye con cada aumento de temperatura, derivado de una mayor energía cinética que a su vez incrementa la entropía del sistema y entorpece la interacción adsorbente-adsorbato (Chang, R., 2008).

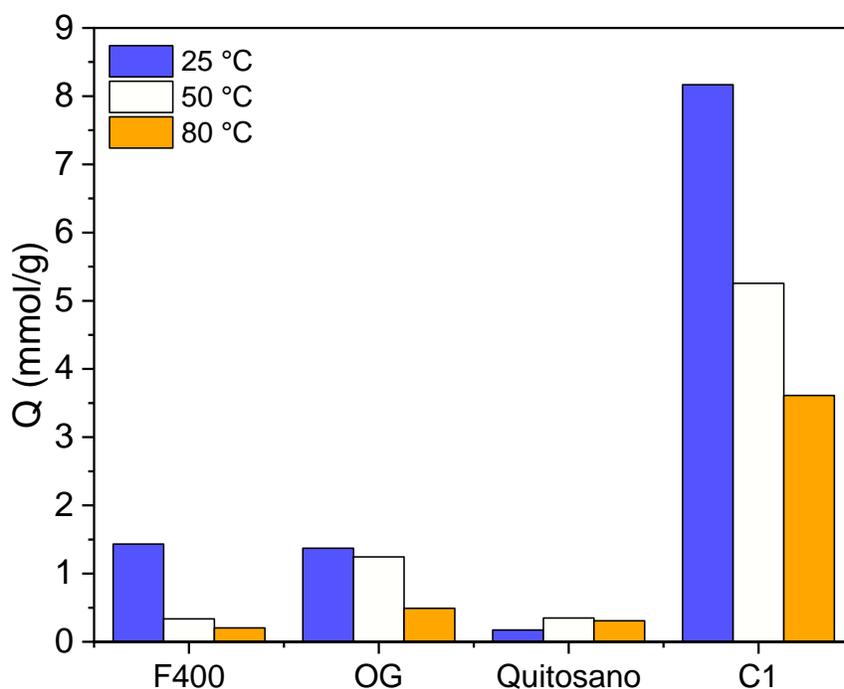


Figura 49. Capacidad de adsorción de los materiales en estudio determinadas a diferente temperatura (25, 50 y 80 °C) en un reactor en lote de alta presión a 8 bar.

El carbón activado F-400 muestra la mayor disminución, 76 % y 86 %, al incrementar la temperatura a 50 y 80 °C, respectivamente; esto en comparación a la capacidad reportada a 25 °C. Lo anterior podría estar asociado a la estructura

microporosa del material y al desplazamiento del equilibrio de fisisorción hacia la desorción. OG muestra una disminución considerable del 9 % a 50 °C y del 64 % a 80 °C. Podemos observar que, aunque la difusión no se ve afectada debido al alto grado de aglomeración y la poca porosidad del material, el incremento de entropía afecta la adsorción a través de interacciones débiles. De acuerdo con la teoría, la energía de adsorción de CO₂ en OG se lleva a cabo a través de fuerzas de Van der Waals. Esta energía varía entre 17 y 25 kJ/mol lo que lo hace un proceso exotérmico y por consiguiente el equilibrio se verá desplazado a la izquierda (favoreciendo la desorción) con el incremento de la temperatura (Alhwaige et al., 2013).

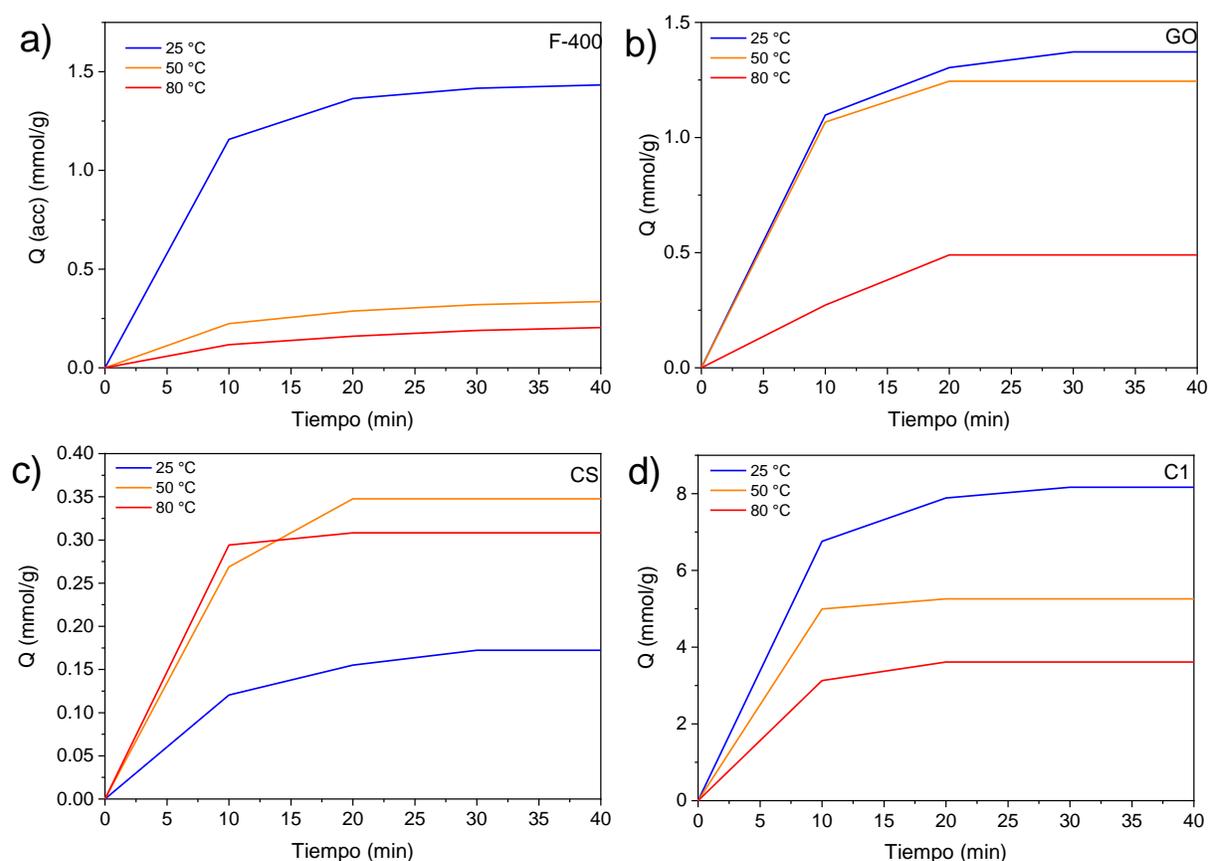


Figura 50. Perfil de adsorción de CO₂ en función del tiempo con F-400 (a), OG (b), QS (c) y C1 (d) tomadas a diferentes temperaturas en un reactor en lote de alta presión a 8 bar.

Por el contrario, la capacidad de adsorción de QS incrementa con la temperatura. De acuerdo con Couchaux (2014), los procesos de quimisorción

podrían verse favorecidos por la temperatura, al igual que una reacción química (Figura 50-c) Adicionalmente, este efecto se puede atribuir a otros mecanismos sugeridos en la interacción de materiales porosos dopados con aminas con el CO₂, de los cuales algunos presentan energía de activación cercanas a 40 °C (Afonso et al., 2019; Couchaux et al., 2014; Said et al., 2020).

En el caso de los compositos, se observa una disminución del 36 y 56 % a 50 y 80 °C, respectivamente, reportando capacidades de 5.26 y 3.61 mmol/g. Este decremento se relaciona principalmente con el proceso de difusión del gas y al decremento de interacciones débiles, las cuales se ven amortiguadas por la presencia de interacciones químicas. En la Figura 50 se observa la velocidad de adsorción de los distintos materiales. Se observa en el caso de los compositos una disminución proporcional a la temperatura. Esto podría estar relacionado con el cambio del calor isostérico de adsorción respecto a OG calculado por Alhwaige (2013), lo cual confirma el hecho de que el mecanismo de adsorción depende del contenido y disponibilidad de grupos amino junto con la superficie disponible del OG. En la práctica, la captura de CO₂ en gases de combustión requiere una capacidad mínima de 2.0 mmol/g (Fiuza-jr et al., 2016). En este sentido, a pesar del decremento de la capacidad de captura de CO₂ derivado de la temperatura, C1 aún supera el mínimo requerido, lo cual coloca a los compositos QS-OG como una alternativa viable.

8.5. Mecanismo de captura de CO₂

La captura de CO₂ sobre los compositos mostró mejorías considerables en la capacidad y velocidad de adsorción como resultado de las propiedades sinérgicas adquiridas. Como se ha discutido previamente, el mecanismo de adsorción sugiere interacciones físicas y químicas con distintos componentes del material. Además de que la presión tiene un papel fundamental en la difusión del gas en el material y en el aumento de la capacidad de captura de CO₂.

En principio, la interacción CO₂-OG ocurre por fuerzas débiles asociadas a la distribución de la densidad electrónica del OG ocasionada por grupos funcionales

oxigenados y cambios de hibridación en el carbono, propios del material. Estas interactúan con el momento dipolar instantáneo del CO_2 provocado por la resonancia de la molécula (Figura 51-c), con el momento cuadrupolar (Figura 51-b) o con el centro electrodeficiente de C generado por la electronegatividad de los átomos de oxígeno en los extremos de la molécula (Figura 51-a).

En segundo lugar, el QS proporciona grupos amino para una interacción ácido-base con el CO_2 , cuya velocidad se ve favorecida por la temperatura. Existen diversos mecanismos propuestos para esta reacción (Said et al., 2020). Sin embargo, la formación de carbamatos (Figura 51-d) es la más reportada y estudiada (Afonso et al., 2019). Esto debido a la reversibilidad de la reacción, lo cual favorece la desorción del CO_2 y la regeneración del adsorbente.

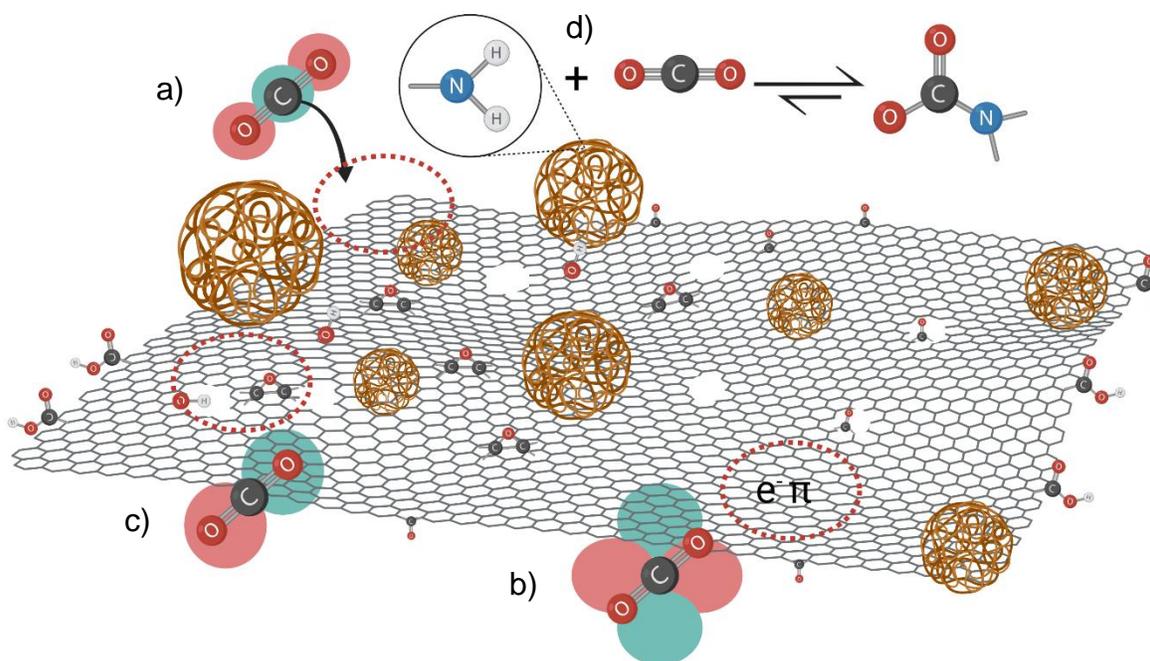


Figura 51. Mecanismo de captura de CO_2 sugerido: interacción del carbono electrodeficiente del CO_2 con zonas de alta densidad electrónica promovida por presencia de grupos oxigenados (a), interacción del momento cuadrupolar con electrones π deslocalizados y vacancias presentes en el plano basal (b), momento dipolar instantáneo generado por la resonancia de la molécula de CO_2 (c) e interacción química con los grupos amino del QS para la formación de carbamatos (d). Las zonas rojas representan zonas de alta densidad electrónica, mientras que las zonas azules baja densidad electrónica, las circunferencias con líneas discontinuas representan la heterogeneidad de la densidad electrónica sobre las láminas de OG.

En este sentido, las condiciones de síntesis analizadas tienen un efecto significativo en el mecanismo de captura de CO₂. Pues, a pesar de que la naturaleza de las interacciones OG-CO₂ y QS-CO₂ no cambian, si se ven disminuidas o potenciadas en función de la disponibilidad de sitios. Lo anterior afecta no solo la capacidad, sino también la reversibilidad del proceso de adsorción de CO₂.

El incremento de la presión provoca la separación de las láminas y debido a su flexibilidad estas se expanden, aumentando así el tamaño de los poros y el “espacio” dentro de estos. El aumento del tamaño de los poros favorece la difusión del gas en el material, facilitando la interacción del CO₂ con las láminas no expuestas del OG y con los grupos amino del QS dentro del material, aumentando así la capacidad y velocidad de adsorción. Adicionalmente, el incremento del espacio promueve interacciones CO₂-CO₂ (Y. Liu & Wilcox, 2012b), causando una adsorción en multicapas (Figura 52).

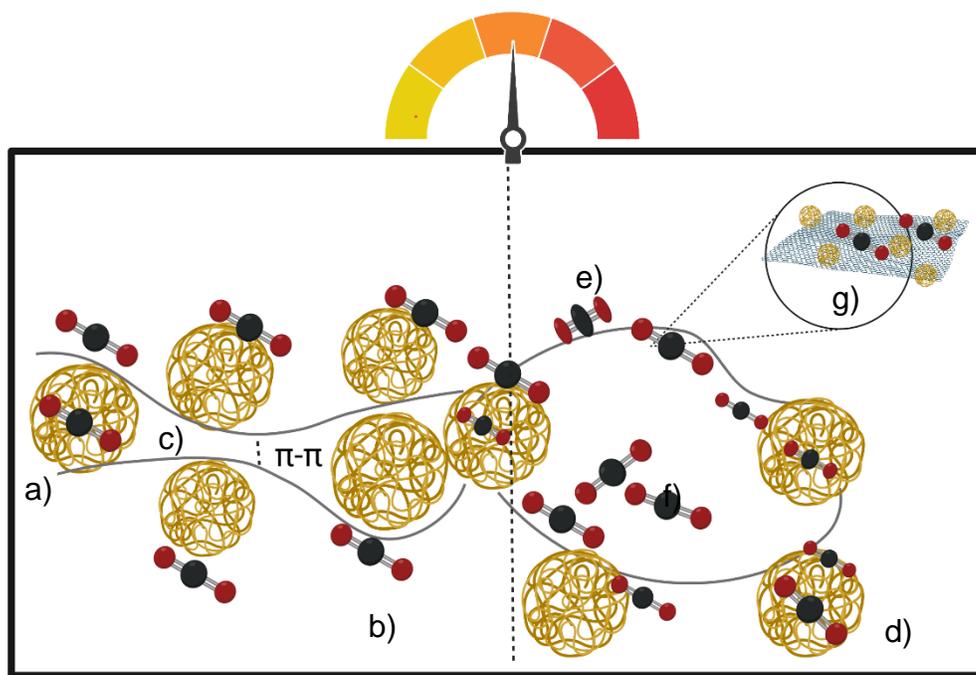


Figura 52. Efecto de la presión en la captura de CO₂ sobre composites QS-OG: interacción de CO₂ con la superficie del composite por quimisorción (a) y fisorción (b), interacciones π - π (c) a presión atmosférica (izquierda); expansión de los poros (derecha) e interacción de CO₂ con las partículas de QS por quimisorción (d) e interacción con OG por fisorción (e); interacciones intermoleculares CO₂-CO₂ (f) e interacciones con láminas y grupos amino al interior del material (g).

8.6. Mecanismo de formación del composito

Las nanopartículas de quitosano se han investigado durante más de dos décadas y en la actualidad existen diversas técnicas de síntesis como la gelificación iónica, la reticulación iónica, la emulsificación, la precipitación y la síntesis por autoensamblaje. La gelificación iónica es uno de los métodos más empleados. Se basa en la reticulación que ocurre en presencia de grupos cargados inversamente; por ejemplo, los grupos amino protonados del quitosano y los grupos cargados negativamente de un poli-anión, como el tripolifosfato de sodio (TPP). Durante la síntesis de estos materiales, se agrega quitosano a una solución ácida acuosa, seguido por la adición del poli-anión bajo una agitación vigorosa. Las moléculas aniónicas se difunden en la mezcla de moléculas de quitosano cargadas positivamente y se produce una reticulación que conduce a la formación de partículas esféricas (Ribeiro et al., 2020b; Yanat & Schroën, 2021). En este trabajo, tal y como se demuestra en la determinación del pH_{PZC} del OG, este material actúa como un poli-anión, lo que explicaría la intercalación de las láminas del OG entre el QS cargado positivamente a través de fuerzas electrostáticas. No obstante, el tamaño de la lámina de OG es mucho mayor a los policationes empleados típicamente, por lo que no se explicaría la formación de esferas.

En este sentido también se ha reportado que la formación de las partículas de QS se ve afectada por factores como la fuerza iónica, el pH, el tipo de contraión y la densidad de carga funcional de la solución, por lo que controlando estas condiciones se podría promover el autoensamblaje de estas partículas (Coreño-alonso & Teresa, 2017). Considerando estos factores y la discusión presentada en la sección 8.2.3 y 8.2.4, respecto al efecto del pH y la temperatura en la movilidad de las cadenas de quitosano podríamos proponer el siguiente mecanismo para la formación de las partículas, esquematizado en la Figura 53:

A pH ácidos los grupos amino se protonan, teniendo repulsiones electrostáticas entre sí. Estas repulsiones ocasionan que las cadenas se separen y se solubilizan a partir del reacomodo de las moléculas de agua (solvatación). A partir de la sonicación las cadenas terminan de separarse por completo. De acuerdo con

Coreño-Alonso (2017), el espaciamiento de las cadenas de QS disminuirá su temperatura de transición vítrea. La cadena de QS incrementará su movilidad a partir de las interconversiones silla-silla del anillo piranósico. Debido a que al pH de síntesis no existe la deprotonación de los grupos hidroxilo del quitosano, estos interaccionan entre sí a partir de la formación de puentes de hidrógeno formando conglomerados.

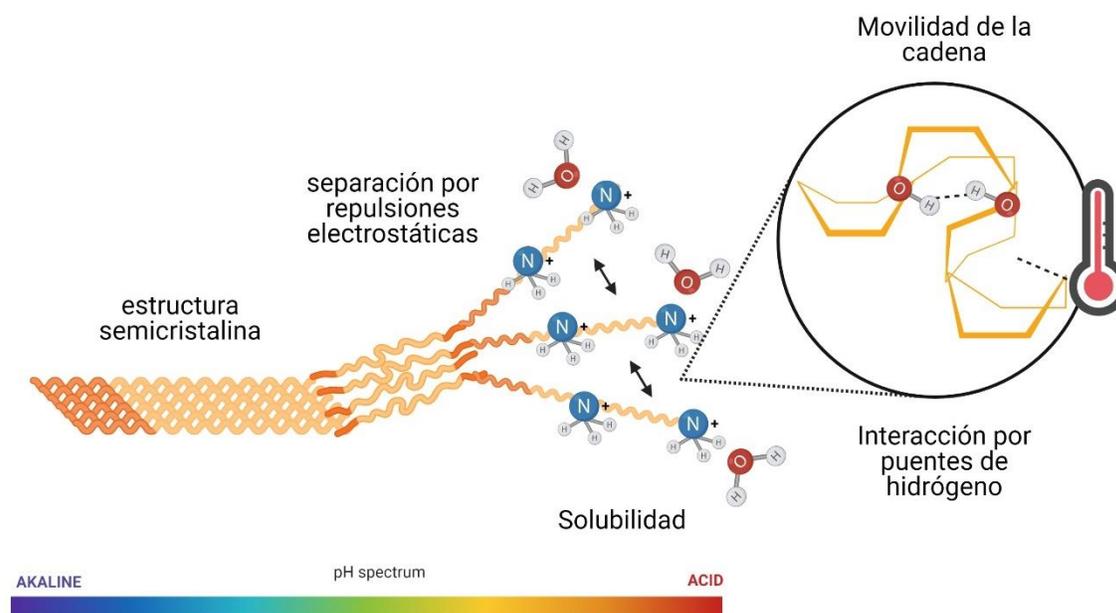


Figura 53. Mecanismo propuesto para la solubilidad de las cadenas de quitosano y su enrollamiento.

De acuerdo con los resultados de caracterización de los materiales, los compositos forman estructuras pilariadas a partir de la inserción de partículas de QS entre las láminas de OG. Se propone que tal y como sucede en la gelificación iónica, al mezclar ambas soluciones (QS y OG) estos materiales se intercalan de manera espontánea para reducir las repulsiones electrostáticas entre sí y disminuir la energía del sistema. No obstante, la carga del OG no es homogénea, por lo que estas partículas se van desplazando hacia las zonas de mayor densidad electrónica en la lámina del OG, es decir hacia los grupos oxigenados. Una vez en el sitio y si los grupos se encuentran “activos” la reacción tiene lugar a partir de alguno de los mecanismos discutidos en la sección 2.5.2. Debido a la relación másica QS/GO, estos conglomerados de QS quedan inmersos entre las láminas de OG, lo que

podría proporcionar un ambiente “adecuado” a partir de la densidad de carga para completar la formación de las partículas esféricas durante el tiempo de añejamiento del material (agitación continua por 24 h). El esquema de esta propuesta se muestra en la Figura 54.

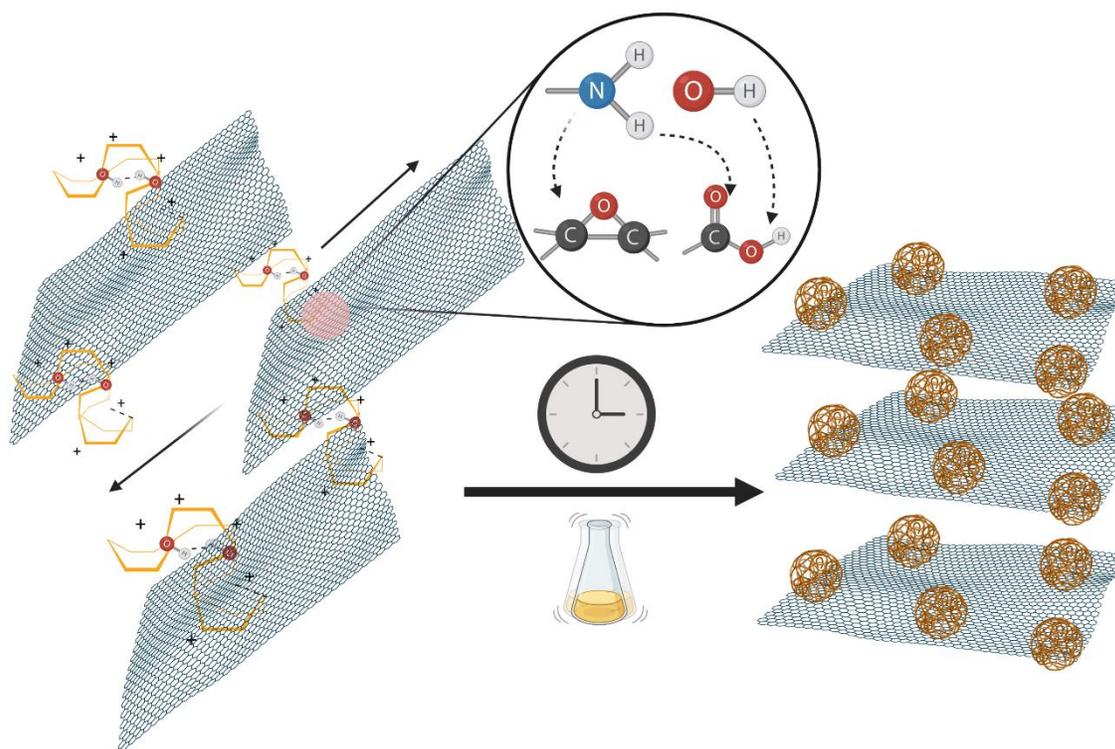


Figura 54. Interacción QS-OG y formación del compuesto.

8.6.1. Efecto de las condiciones de síntesis

Basado en la discusión de las secciones 8.2 y 8.3, podemos decir que el tamaño de las partículas de QS y por consiguiente el tamaño de los poros estará en función del pH y la temperatura de síntesis (Figura 55-c y 55-d). Mientras que la concentración de los reactivos en el medio de síntesis (Figura 55-b) influirá en la solubilidad del QS y favorecerá la dispersión de las láminas de OG. Por su parte, la relación másica QS/GO (Figura 55-a) afectará, junto con el pH el mecanismo de reacción del QS con el OG.

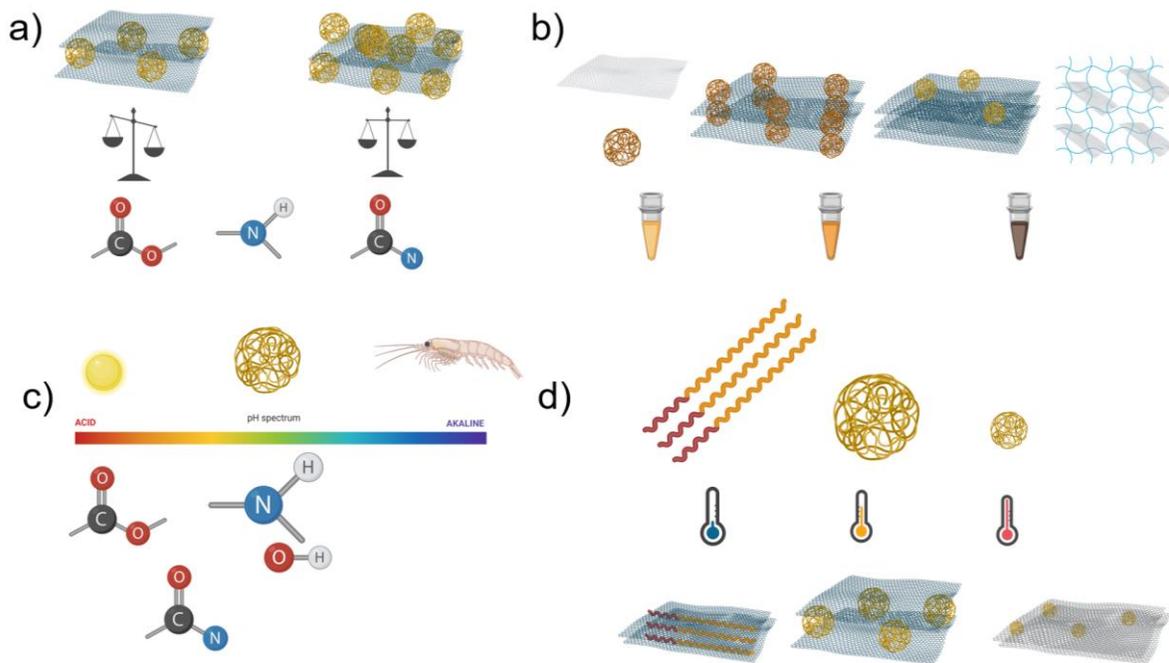


Figura 55. Efecto de la relación másica QS/OG (a), la concentración (b), el pH (c) y la temperatura de síntesis (d) en la formación del compositos. El pH afecta la solubilidad y el tamaño de las partículas de QS, así como el mecanismo de unión al OG. La concentración controla la dispersión del medio promoviendo la formación o aglomeración del medio. La temperatura controla la formación y el tamaño de las partículas. La relación másica QS/OG influye en las propiedades texturales y en la interacción QS-OG.

Debido a la naturaleza flexible de las láminas de OG, estas se unen en los espacios disponibles entre partículas a partir de interacciones π - π , limitando el área específica del material y su capacidad de captura de CO_2 a presión atmosférica. En este sentido, un mayor contenido de QS favorece el área específica y la porosidad del material, pero bloquea sitios activos, disminuyendo la capacidad de captura de CO_2 (Figura 55-a). Estos pequeños dominios se unen en materiales macroscópicos a partir de fuerzas electrostáticas o puentes de hidrógeno. El esquema propuesto de la estructura de los compositos se muestra en la Figura 56.

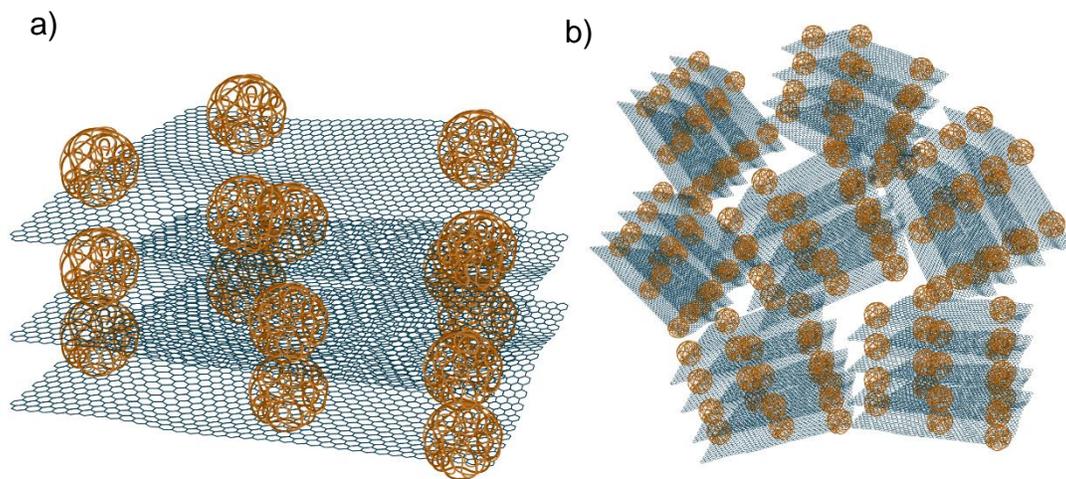


Figura 56. Formación de dominios “ordenados” de láminas de OG pilariadas con partículas de QS (a) e interacción de estos dominios para la formación de adsorbentes macroscópicos a partir de interacciones electrostáticas o puentes de hidrógeno (b).

IX. Conclusiones

En conclusión, es posible obtener enlaces covalentes en composites de OG-QS con un alto rendimiento de síntesis y sin aditivos, lo que nos proporciona materiales con estabilidad mecánica y química. La estructura se obtiene a partir de la inserción de partículas esféricas de quitosano en el rango micrométrico, las cuales variarán su tamaño en función de la temperatura y el pH, lo que nos permite controlar la distribución de tamaño de poro en este tipo de materiales. El mecanismo de formación depende principalmente del pH y de la relación másica QS/OG debido a la disponibilidad de grupos funcionales. Mientras que la concentración afecta principalmente la dispersión del material y el grado de aglomeración de las láminas de OG. Así, los materiales sintetizados muestran una estructura pilariada con pequeños dominios OG-QS-OG los cuales a su vez se unen por interacciones electrostáticas o puentes de hidrógeno para formar esponjas macroscópicas de baja densidad.

La química superficial y propiedades texturales se ven modificadas a partir del pH, la temperatura y la relación QS/OG, afectando en gran medida la capacidad de adsorción de CO₂. De esta manera el material con mejor capacidad de captura (0.31 mmol/g) a presión atmosférica y 25 °C se obtiene al realizar la síntesis a 20 °C, 30 % de QS, 62 ppm de las soluciones de ambos precursores y pH 4.5. En este sentido, todos los materiales a excepción del material sintetizado a 4 °C muestran capacidades de captura de CO₂ mayores a las de sus precursores. Adicionalmente, la selectividad se ve ampliamente mejorada en comparación con OG, lo que deriva de las propiedades sinérgicas adquiridas. A pesar de la baja área específica de estos materiales (< 10 m²/g) sus capacidades pueden compararse con materiales de alta microporosidad, lo que indica que, bajo condiciones de presión atmosférica, el efecto de la química superficial es mayor que el efecto de las propiedades texturales para la captura de CO₂.

La caracterización de los materiales indica una gran estabilidad térmica, disponibilidad de grupos nitrogenados, un incremento en la relación I_D/I_G que indica

la formación de enlaces covalentes, así como un incremento en la distancia entre láminas de OG, propio del proceso de pilariado.

A alta presión se observa un incremento de las capacidades de adsorción de CO₂ de hasta 35 veces, siendo el composito sintetizado a 20 °C, 30 % de QS, 62 ppm en la concentración de ambos precursores y pH 3 el de mayor capacidad (8.17 mmol/g). Estos materiales presentan un porcentaje de reversibilidad del 45% asociado a mecanismos combinados de quimisorción y fisorción. En donde un requerimiento adicional o tiempos más largos favorecerán la desorción completa.

El incremento de capacidad se puede explicar a partir de la existencia de poros expandibles derivados de la naturaleza flexible del OG. De esta forma el incremento en la presión vence las interacciones π - π entre las láminas de OG y logra abrir los poros, lo que repercute de forma positiva en la capacidad y velocidad de adsorción. Finalmente, al incrementar la temperatura de adsorción se observa un decremento en la capacidad de captura de CO₂. No obstante, la capacidad de captura reportada es mayor al mínimo requerido para su uso en sistemas postcombustión.

En conclusión, se demuestra la unión covalente de OG con QS. La cual, promueve propiedades sinérgicas que mejoran la difusión del gas en el material, el aprovechamiento del área específica, la estabilidad térmica de los materiales y la disponibilidad de sitios, lo que deriva directamente en un aumento en la capacidad y velocidad de adsorción-desorción de CO₂ comparado con los materiales prístinos. Del mismo modo, se demuestra que la variación del pH, la relación másica QS/OG, la concentración de los reactivos en el medio de síntesis y la temperatura, repercuten en la forma en la que interactúan los precursores, en las propiedades fisicoquímicas y por consiguiente en la capacidad de captura de CO₂ cuyo rendimiento se ve favorecido por un incremento en la presión.

La gran disponibilidad de los precursores, la facilidad de síntesis, la rápida velocidad y la capacidad de adsorción reportada, hacen que los compositos QS-OG sintetizados en este trabajo sean una potencial alternativa para la captura de CO₂

proveniente de fuentes fijas. Además de que abre muchas posibilidades en la investigación asociada a la interacción de materiales para la formación de compositos.

X. Perspectivas

Estudiar la química superficial de los composites mediante técnicas que permitan identificar de forma cuantitativa la presencia de grupos ácidos y básicos para elucidar de forma definitiva el mecanismo de unión del QS al OG, bajo distintas condiciones de síntesis. Principalmente bajo variaciones de pH y de la relación másica QS/OG.

Evaluar el efecto de la fuerza iónica en condiciones de baja temperatura, así como considerar la adición de surfactantes que eviten el enrollamiento de las láminas y lograr así un apilamiento con inserción de cadenas lineales. Lo cual podría ser útil para mejorar las propiedades texturales del material y la capacidad de adsorción a presión atmosférica.

Considerar la evaluación de variables combinadas para la construcción de superficies de respuesta y entender cómo se potencian o se contrarrestan los efectos mencionados. De igual modo, evaluar otros parámetros que podrían afectar la interacción QS-OG, tales como el solvente, tamaño de la lámina gráfica, la fuerza iónica o la potencia de sonicación.

Realizar estudios de captura a más valores de presión para la construcción de isothermas de adsorción. Efectuar el mismo proceso a diferente temperatura para determinar el calor isostérico de adsorción y establecer mejores condiciones de desorción de CO₂ para la reversibilidad del sistema.

Evaluar el efecto de la concentración del adsorbato en la captura de CO₂ a partir de mezclas con N₂. Así como probar el sistema gases reales provenientes de alguna fuente de emisión o de la atmósfera.

Estudiar con profundidad los mecanismos de adsorción involucrados en la fisorción en OG y la quimisorción en QS.

Utilizar técnicas que permitan observar el proceso de captura en vivo para valorar el mecanismo propuesto.

XI. Trabajos presentados

Aceptación de trabajo en el 4° Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono.

Modalidad: Exposición Oral

Título: *Síntesis y Control Estructural de Adsorbentes de Óxido de Grafeno y Quitosano Aplicados a la Captura de Dióxido de Carbono.*

Autores: Quijano-Meza, M., Rangel-Méndez, J.R.

Fecha y lugar: El congreso se llevará a cabo del 16 al 18 de noviembre del 2021 en línea.

XII. Referencias

- Abanades, J., Alonso, M., Rodríguez, N., González, B., Grasa, G., & Murillo, R. (2009). Capturing CO₂ from combustion flue gases with a carbonation calcination loop. Experimental results and process development. *Energy Procedia*, 1, 1147–1154. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.151>
- Abolhassani, M., Griggs, C. S., Gurtowski, L. A., Mattei-Sosa, J. A., Nevins, M., Medina, V. F., Morgan, T. A., & Greenlee, L. F. (2017). Scalable Chitosan-Graphene Oxide Membranes: The Effect of GO Size on Properties and Cross-Flow Filtration Performance. *ACS Omega*, 2(12), 8751–8759. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01266>
- Afonso, R., Sardo, M., Mafra, L., & Gomes, J. R. B. (2019). *Sustainability Engineering and Green Chemistry species in mesoporous aminosilicas: a critical survey Unravelling the structure of chemisorbed CO₂ species in mesoporous aminosilicas: a critical*. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05978>
- Alhwaige, A. A., Agag, T., Ishida, H., & Qutubuddin, S. (2013). Biobased chitosan hybrid aerogels with superior adsorption: Role of graphene oxide in CO₂ capture. *RSC Advances*, 3(36), 16011–16020. <https://doi.org/10.1039/c3ra42022a>
- Alhwaige, A. A., Ishida, H., & Qutubuddin, S. (2016). Carbon Aerogels with Excellent CO₂ Adsorption Capacity Synthesized from Clay-Reinforced Biobased Chitosan-Polybenzoxazine Nanocomposites. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4(3). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01323>
- Álvarez, A. A., Borges, M., Corral-pérez, J. J., Olcina, G., Hu, L., Cornu, D., Huang, R., Urakawa, A., Álvarez, A., Borges, M., Corral-pérez, J. J., Olcina, J. G., Hu, L., & Cornu, D. (2017). CO₂ activation over catalytic surfaces. *European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700782>
- Anyanwu, J., Wang, Y., & Yang, R. (2019). Amine-Grafted Silica Gels for CO₂ Capture including Direct Air Capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05228>
- Aresta, M., & Dibenedetto, A. (2007). Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: Opportunities and challenges. *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*, 28, 2975–2992. <https://doi.org/10.1039/b700658f>
- Arjona-Jaime, P. (2020). *Fibras de carbono como adsorbente y soporte de un líquido iónico para la captura de dióxido de carbono a alta presión*. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica AC.
- Azarabadi, H., & Lackner, K. (2019). A sorbent-focused techno-economic analysis

- of direct air capture. *Applied Energy*, 250. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.04.012>
- Bae, J. S., & Bhatia, S. K. (2006). High-pressure adsorption of methane and carbon dioxide on coal. *Energy and Fuels*, 20(6), 2599–2607. <https://doi.org/10.1021/ef060318y>
- Baede, A. P. M., Ahlonsou, E., Ding, Y., Schimel, D., Bolin, B., & Pollonais, S. (2001). The climate system: An overview. *TAR Climate Change 2001: The Scientific Basis*, 51–64.
- Bandehali, S., Moghadassi, A., Parvizian, F., Hosseini, S. M., Matsuura, T., & Joudaki, E. (2020). Advances in high carbon dioxide separation performance of poly (ethylene oxide)-based membranes. *Journal of Energy Chemistry*, 46, 30–52. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.10.019>
- Bandosz, T. J., & Ania, C. O. (n.d.). *Surface chemistry of activated carbons and its characterization*.
- Bandosz, T. J., & Ania, C. O. (2006). Surface chemistry of activated carbons and its characterization. In *Activated Carbon Surface in Environmental Remediation* (Vol. 7, Issue C, pp. 159–229). [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80013-X](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80013-X)
- Barrera, D., Dávila, M., Cornette, V., Oliveira, J. C. A. De, López, R. H., & Sapag, K. (2013). Pore size distribution of ordered nanostructured carbon CMK-3 by means of experimental techniques and Monte Carlo simulations. *MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS*, 180, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.06.028>
- Battin, T. J., Luysaert, S., Kaplan, L. A., Aufdenkampe, A. K., Richter, A., & Tranvik, L. J. (2009). The boundless carbon cycle. *Nature Geoscience*, 2(9), 598–600. <https://doi.org/10.1038/ngeo618>
- Ben-Mansour, R., Habib, M. A., Bamidele, O. E., Basha, M., Qasem, N. A. A., Peedikakkal, A., Laoui, T., & 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>
- Bokare, M., Bano, S., Siluvai, P., Sheela, A., Biniwale, R., Siluvai Antony, P., Pal, S., & Biniwale, R. (2020). Selective separation of carbon dioxide from biogas mixture using mesoporous ceria and zirconium hydroxide. *Adsorption*, 26(1), 51–59. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00170-x>
- Bragg, W. H., & Bragg, W. L. (1913). The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 88(605), 428–438. <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>
- Breyer, C., Fasihi, M., Bajamundi, C., & Creutzig, F. (2019). Direct Air Capture of

- CO₂: A Key Technology for Ambitious Climate Change Mitigation. In *Joule* (Vol. 3, Issue 9, pp. 2053–2057). Cell Press. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.08.010>
- Bui, M., Adjiman, C. S., Bardow, A., Anthony, E. J., Boston, A., Brown, S., Fennell, P. S., Fuss, S., Galindo, A., Hackett, L. A., Hallett, J. P., Herzog, H. J., Jackson, G., Kemper, J., Krevor, S., Maitland, G. C., Matuszewski, M., Metcalfe, I. S., Petit, C., ... Mac Dowell, N. (2018). Carbon capture and storage (CCS): The way forward. *Energy and Environmental Science*, 11(5), 1062–1176. <https://doi.org/10.1039/c7ee02342a>
- Cao, M., Zhao, L., Xu, D., Parsley, D., Ciora, R., Liu, P. K. T., Manousiouthakis, V. I., & Tsotsis, T. T. (2020). A reactive separation process for pre-combustion CO₂ capture employing oxygen-blown coal gasifier off-gas. *Chemical Engineering Journal*, 127694. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127694>
- Chen, L., Jiang, X., Qiu, J., Ma, D., Sun, Y., Yang, H., Liu, Q., Cao, Y., & Li, W. (2019). Selective CO₂ adsorption and H₂ storage in two porous amine-pillared graphene oxide frameworks. *Journal of Solid State Chemistry*, 279(August), 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.120980>
- Chen, Y., Chen, L., Bai, H., & Li, L. (2013). Graphene oxide-chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(6), 1992–2001. <https://doi.org/10.1039/c2ta00406b>
- Chen, Z., Deng, S., Wei, H., Wang, B., Huang, J., & Yu, G. (2013). Polyethylenimine-Impregnated Resin for High CO₂ Adsorption: An Efficient Adsorbent for CO₂ Capture from Simulated Flue Gas and Ambient Air. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(15), 6937–6945. <https://doi.org/10.1021/am400661b>
- Colom, X., Cañavate, J., Lis, M. J., & Gil, G. S. I. (2020). Análisis estructural de Óxidos de Grafeno (GO) y Óxidos de Grafeno reducidos (rGO). December, 167–174.
- Coreño-alonso, J., & Teresa, M. (2017). Relación estructura-propiedades de polímeros. 21(4), 291–299.
- Couchaux, G., Barth, D., Jacquin, M., Faraj, A., Couchaux, G., Barth, D., Jacquin, M., Faraj, A., & Grandjean, J. (2014). Kinetics of Carbon Dioxide with Amines . I . Stopped-Flow Studies in Aqueous Solutions . A Review. <https://doi.org/10.2516/ogst/2013150>
- Crini, G., & Badot, P. M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 33(4), 399–447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>
- Davila-Rodriguez, J. L., Escobar-Barrios, V. A., Shirai, K., & Rangel-Mendez, J. R. (2009). Synthesis of a chitin-based biocomposite for water treatment: Optimization for fluoride removal. *Journal of Fluorine Chemistry*, 130(8), 718–

726. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2009.05.012>

- del Castillo, R. M., Calles, A. G., Espejel-Morales, R., & Hernández-Coronado, H. (2018). Adsorption of CO₂ on graphene surface modified with defects. *Computational Condensed Matter*, 16, e00315. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2018.e00315>
- Díaz, U. (2012). Layered Materials with Catalytic Applications: Pillared and Delaminated Zeolites from MWW Precursors. *ISRN Chemical Engineering*, 2012(Figure 1), 1–35. <https://doi.org/10.5402/2012/537164>
- Doney, S. C., Fabry, V. J., Feely, R. A., & Kleypas, J. A. (2009). Ocean Acidification: The Other CO₂ Problem. *Annual Review of Marine Science*, 1(1), 169–192. <https://doi.org/10.1146/annurev.marine.010908.163834>
- Dong, G., Zhang, Y., Hou, J., Shen, J., & Chen, V. (2016). Graphene Oxide Nanosheets Based Novel Facilitated Transport Membranes for Efficient CO₂ Capture. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(18), 5403–5414. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01005>
- Fan, L., Luo, C., Li, X., Lu, F., Qiu, H., & Sun, M. (2012). Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue. *Journal of Hazardous Materials*, 215–216, 272–279. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.068>
- Fiuza-jr, R. A., Andrade, R. C., Martins, H., & Andrade, C. (2016). Journal of Environmental Chemical Engineering CO₂ capture on KOH-activated carbons derived from yellow mombin fruit stones. *Biochemical Pharmacology*, 4(4), 4229–4236. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.025>
- Flores-Chaparro, C.E., Castilho, C. J., Külaots, I., Hurt, R. H., & Rangel-Mendez, J. R. (2020). Pillared graphene oxide composite as an adsorbent of soluble hydrocarbons in water: pH and organic matter effects. *Journal of Environmental Management*, 259(November 2019), 110044. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110044>
- Flores-Chaparro, Carlos E., Rodriguez-Hernandez, M. C., Chazaro-Ruiz, L. F., Alfaro-De la Torre, M. C., Huerta-Diaz, M. A., & Rangel-Mendez, J. R. (2018). Chitosan-macroalgae biocomposites as potential adsorbents of water-soluble hydrocarbons: Organic matter and ionic strength effects. *Journal of Cleaner Production*, 197, 633–642. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.200>
- Fuente, E., Menendez, J. A., Suarez, D., & Montes-Moran, M. A. (2003). Basic Surface Oxides on Carbon Materials: A Global View. *Langmuir*, 19(8), 3505–3511.
- Garberoglio, G., Pugno, N. M., & Taioli, S. (2015). Gas adsorption and separation in realistic and idealized frameworks of organic pillared graphene: A comparative study. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(4), 1980–1987. <https://doi.org/10.1021/jp511953p>

- Gelles, T., Lawson, S., Rownaghi, A. A., & Rezaei, F. (2020). Recent advances in development of amine functionalized adsorbents for CO₂ capture. In *Adsorption* (Vol. 26, Issue 1). Springer US. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00151-0>
- Georgakilas, V., Perman, J. A., Tucek, J., & Zboril, R. (2015). Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chemical Reviews*, *115*(11), 4744–4822. <https://doi.org/10.1021/cr500304f>
- Ghosh, S., & Barron, A. (2016). Is the Formation of Poly-CO₂ Stabilized by Lewis Base Moieties in N- and S-Doped Porous Carbon? *C*, *2*(1), 5. <https://doi.org/10.3390/c2010005>
- Giesen, C. Van Der, Meinrenken, C. J., Sprecher, B., Lackner, K. S., & Kramer, G. J. (2016). *Article A life cycle assessment case study of coal-fired electricity generation with humidity swing direct air capture of CO₂ versus MEA-based post-combustion capture A life cycle assessment case study of coal-fired electricity generation with humidity sw.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05028>
- Grech, J. M. R., Mano, J. F., & Reis, R. L. (2010). Processing and characterization of chitosan microspheres to be used as templates for layer-by-layer assembly. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, *21*(6), 1855–1865. <https://doi.org/10.1007/s10856-010-4055-z>
- Guo, F., Creighton, M., Chen, Y., Hurt, R., & Külaots, I. (2014). Porous structures in stacked, crumpled and pillared graphene-based 3D materials. *Carbon*, *66*, 476–484. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.024>
- Hasegawa, M., Isogai, A., Onabe, F., Usuda, M., & Atalla, R. H. (1992). Characterization of cellulose–chitosan blend films. *Journal of Applied Polymer Science*, *45*(11), 1873–1879. <https://doi.org/10.1002/app.1992.070451101>
- He, H., Klinowski, J., Forster, M., & Lerf, A. (1998). A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters*, *287*(1–2), 53–56. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00144-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00144-4)
- Hsan, N., Dutta, P. K., Kumar, S., Bera, R., & Das, N. (2019). Chitosan grafted graphene oxide aerogel: Synthesis, characterization and carbon dioxide capture study. *International Journal of Biological Macromolecules*, *125*, 300–306. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.071>
- Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, *80*(6), 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- IPCC. (2021). Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, . *Cambridge University Press, In Press, In Press.*

- IPCC - ONU. (2021). Comunicado de Prensa del IPCC. *COMUNICADO DE PRENSA DEL IPCC: El Cambio Climático Es Generalizado, Rápido y Se Está Intensificando*. https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2021/08/IPCC_WGI-AR6-Press-Release-Final_es.pdf
- Jagiello, J., Kenvin, J., Ania, C. O., Parra, J. B., Celzard, A., & Fierro, V. (2020). **Exploiting the adsorption of simple gases O₂ and H₂ with minimal quadrupole moments for the dual gas characterization of nanoporous carbons using 2D-NLDFT models.** *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.013>
- Jagiello, J., Kenvin, J., Celzard, A., & Fierro, V. (2019). Enhanced resolution of ultra micropore size determination of biochars and activated carbons by dual gas analysis using N₂ and CO₂ with 2D-NLDFT adsorption models. *Carbon*, *144*, 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.028>
- Jeong, H. Y., Kim, O. J. Y., Kim, J. W., Hwang, J. O., Kim, J., Lee, J. Y., Yoon, T. H., Cho, B. J., Kim, S. O., Ruoff, R. S., & Choi, S. (2010). *Graphene Oxide Thin Films for Flexible Nonvolatile Memory Applications*. 4381–4386. <https://doi.org/10.1021/nl101902k>
- Jiang, Y., Gong, J. L., Zeng, G. M., Ou, X. M., Chang, Y. N., Deng, C. H., Zhang, J., Liu, H. Y., & Huang, S. Y. (2016). Magnetic chitosan-graphene oxide composite for anti-microbial and dye removal applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, *82*, 702–710. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.11.021>
- Kamat, V., Bodas, D., & Paknikar, K. (2016). Chitosan nanoparticles synthesis caught in action using microdroplet reactions. *Scientific Reports*, *6*, 8–11. <https://doi.org/10.1038/srep22260>
- Kim, T. K., Cheon, J. Y., Yoo, K., Kim, J. W., Hyun, S. M., Shin, H. S., Joo, S. H., & Moon, H. R. (2013). Three-dimensional pillared metallomacrocyclic-graphene frameworks with tunable micro- and mesoporosity. *Journal of Materials Chemistry A*, *1*(29), 8432–8437. <https://doi.org/10.1039/c3ta11655g>
- Konkena, B., & Vasudevan, S. (2012). Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through pK_a measurements. *Journal of Physical Chemistry Letters*, *3*(7), 867–872. <https://doi.org/10.1021/jz300236w>
- Kudin, K. N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud, R. K., Aksay, I. A., & Car, R. (2008). *Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets*. *Figure 1*, 1–6.
- Kumar, A. S. K., & Jiang, S. J. (2016). Chitosan-functionalized graphene oxide: A novel adsorbent an efficient adsorption of arsenic from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *4*(2), 1698–1713. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.02.035>
- Kumar, R., Suresh, V. M., Maji, T. K., & Rao, C. N. R. (2014). Porous graphene

- frameworks pillared by organic linkers with tunable surface area and gas storage properties. *Chemical Communications*, 50(16), 2015–2017. <https://doi.org/10.1039/c3cc46907g>
- Lai, K. C., Lee, L. Y., Hiew, B. Y. Z., Thangalazhy-Gopakumar, S., & Gan, S. (2019). Environmental application of three-dimensional graphene materials as adsorbents for dyes and heavy metals: Review on ice-templating method and adsorption mechanisms. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 79, 174–199. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.11.023>
- Lee, S. H., Kim, H. W., Hwang, J. O., Lee, W. J., Kwon, J., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S., & Kim, S. O. (2010). Three-Dimensional Self-Assembly of Graphene Oxide Platelets into Mechanically Flexible Macroporous Carbon Films **. *Angewandte Chemie*, 122, 10282–10286. <https://doi.org/10.1002/anie.201006240>
- 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, H., Fu, A., Xue, X., Guo, F., Huai, W., Chu, T., & Wang, Z. (2017). Density functional theory prediction of pKa for carboxylated single-wall carbon nanotubes and graphene. *Chemical Physics*, 490, 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2017.04.004>
- Lim, H. N., Huang, N. M., & Loo, C. H. (2012). Facile preparation of graphene-based chitosan films: Enhanced thermal, mechanical and antibacterial properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(3), 525–530. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.11.007>
- Liu, P., An, F., Lu, X., Li, X., Min, P., Shu, C., Li, W., & Yu, Z. (2021). Highly thermally conductive phase change composites with excellent solar-thermal conversion efficiency and satisfactory shape stability on the basis of high-quality graphene-based aerogels. *Composites Science and Technology*, 201(October 2020), 108492. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108492>
- Liu, Y., & Wilcox, J. (2012a). Effects of surface heterogeneity on the adsorption of CO₂ in microporous carbons. *Environmental Science and Technology*, 46(3), 1940–1947. <https://doi.org/10.1021/es204071g>
- Liu, Y., & Wilcox, J. (2012b). Molecular simulation of CO₂ 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>
- Maleki, G., & Milani, J. M. (2020). Functional properties of chitin and chitosan-based polymer materials. *Handbook of Chitin and Chitosan*, 177–198. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817966-6.00006-6>

- Marquina, J., Power, C., & González, J. (2010). *Espectroscopía Raman del grafeno monocapa y el grafi to : acoplamiento electrón fonón y efectos no adiabáticos Raman spectroscopy in monolayer graphene and graphite : 5*, 183–194.
- Matet, M., Heuzey, M., Pollet, E., Aiji, A., & Avérous, L. (2013). Innovative thermoplastic chitosan obtained by thermo-mechanical mixing with polyol plasticizers. *Carbohydrate Polymers*, 95(1), 241–251. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.052>
- Meng, Y., Jiang, J., Aihemaiti, A., Ju, T., Gao, Y., Liu, J., & Han, S. (2019). Feasibility of CO₂ Capture from O₂-Containing Flue Gas Using a Poly(ethylenimine)-Functionalized Sorbent: Oxidative Stability in Long-Term Operation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(37). <https://doi.org/10.1021/acsami.9b08048>
- 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 CO₂ adsorbents. *Adsorption*, 25(7), 1287–1297. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00089-3>
- Naficy, S., Jalili, R., Aboutalebi, S. H., Gorkin, R. A., Konstantinov, K., Innis, P. C., Spinks, G. M., Poulin, P., & Wallace, G. G. (2014). Graphene oxide dispersions: Tuning rheology to enable fabrication. *Materials Horizons*, 1(3), 326–331. <https://doi.org/10.1039/c3mh00144j>
- Naik, S., Kavala, V., Gopinath, R., & Patel, B. K. (2006). *Tetrabutylammonium tribromide mediated condensation of carboxylic acids with alcohols*. 2006(i), 119–127.
- Neto, C. G. T., Giacometti, J. A., Job, A. E., Ferreira, F. C., Fonseca, J. L. C., & Pereira, M. R. (2005). *Thermal Analysis of Chitosan Based Networks*. 62, 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.02.022>
- Noor, N. A. M., Kamarudin, S. K., Darus, M., Yunus, N. F. D. M., & Idris, M. A. (2018). *Photocatalytic Properties and Graphene Oxide Additional Effects in TiO₂*. 280, 65–70. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.280.65>
- Nu, J. D., Valle, C., Benito, A. M., & Maser, W. K. (2011). *Flexible conductive graphene paper obtained by direct and gentle annealing of graphene oxide paper*. 0. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.09.042>
- Park, S. J., Lee, J. J., Hoyt, C. B., Kumar, D. R., & Jones, C. W. (2020). Silica supported poly(propylene guanidine) as a CO₂ sorbent in simulated flue gas and direct air capture. *Adsorption*, 26(1), 89–101. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00171-w>
- Petit, J. R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N. I., Barnola, J. M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotiyakov, V. M., Legrand, M., Lipenkov, V. Y., Lorius, C., Pépin, L., Ritz, C., Saltzman, E., &

- Stievenard, M. (1999). Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, 399(6735), 429–436. <https://doi.org/10.1038/20859>
- Pollizello-Lopes, P., Hiromitsu-Tanabe, E., & Assumpcao-Bertuol, D. (2020). Chitosan as biomaterial in drug delivery and tissue engineering. *Handbook of Chitin and Chitosan*, 407–431. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817966-6.00013-3>
- Ranganathan, R., Rokkam, S., Desai, T., & Keblinski, P. (2017). Generation of amorphous carbon models using liquid quench method: A reactive molecular dynamics study. *Carbon*, 113, 87–99. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.11.024>
- Ren, X. D., Liu, Q. S., Feng, H., & Yin, X. Y. (2014). The characterization of chitosan nanoparticles by raman spectroscopy. *Applied Mechanics and Materials*, 665, 367–370. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.665.367>
- Ribeiro, E. F., de Barros-Alexandrino, T. T., Assis, O. B. G., Junior, A. C., Quiles, A., Hernando, I., & Nicoletti, V. R. (2020a). Chitosan and crosslinked chitosan nanoparticles: Synthesis, characterization and their role as Pickering emulsifiers. *Carbohydrate Polymers*, 250(May), 116878. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116878>
- Said, R. Ben, Kolle, J. M., Essalah, K., Tangour, B., & Sayari, A. (2020). *A Unified Approach to CO₂ - Amine Reaction Mechanisms*. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03727>
- Saleh, M., Tiwari, J. N., Kemp, K. C., Yousuf, M., & Kim, K. S. (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>
- Santoro, M., Gorelli, F. A., Bini, R., Ruocco, G., Scandolo, S., & Crichton, W. A. (2006). Amorphous silica-like carbon dioxide. *Nature*, 441(7095), 857–860. <https://doi.org/10.1038/nature04879>
- Sanz-Pérez, E. S., Murdock, C. R., Didas, S. A., & Jones, C. W. (2016). Direct Capture of CO₂ from Ambient Air. *Chemical Reviews*, 116(19), 11840–11876. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00173>
- Schimel, D. S., House, J. I., Hibbard, K. A., Bousquet, P., Ciais, P., Peylin, P., Braswell, B. H., Apps, M. J., Baker, D., Bondeau, A., Canadell, J., Churkina, G., Cramer, W., Denning, A. S., Field, C. B., Friedlingstein, P., Goodale, C., Heimann, M., Houghton, R. A., ... Wirth, C. (2001). <414169a0.Pdf>. 414(November), 169–172.
- 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>

- Shen, Z., Liu, C., Yin, C., Kang, S., Liu, Y., Ge, Z., Xia, Q., Wang, Y., & Li, X. (2019). Facile large-scale synthesis of macroscopic 3D porous graphene-like carbon nanosheets architecture for efficient CO₂ adsorption. *Carbon*, *145*, 751–756. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.093>
- Shi, X., Xiao, H., Azarabadi, H., Song, J., Wu, X., Chen, X., & Lackner, K. S. (2020). Sorbents for the Direct Capture of CO₂ from Ambient Air. *Angewandte Chemie - International Edition*, *59*(18). <https://doi.org/10.1002/anie.201906756>
- Silaban, A., & Harrison, D. (1995). HIGH TEMPERATURE CAPTURE OF CARBON DIOXIDE: CHARACTERISTICS OF THE REVERSIBLE REACTION BETWEEN CaO (s) and CO₂ (g) DIOXIDE: CHARACTERISTICS OF THE REVERSIBLE. *Chemical Engineering Communications*, *137*(1), 177–190. <https://doi.org/10.1080/00986449508936375>
- Smith, P., J. S., Creutzling, F., Fuss, S., Minx, J., Gabrielle, B., Kato, E., Jackson, R. B., Cowie, A., Kriegler, E., & Vuuren, D. P. Van. (2015). Biophysical and economic limits to negative CO₂ emissions. *Nature Climate Change*, *6*(December). <https://doi.org/10.1038/NCLIMATE2870>
- Song, C. (2006). *Global challenges and strategies for control , conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy , catalysis , adsorption and chemical processing* §. 115, 2–32. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.029>
- Song, J., Wang, X., & Chang, C.-T. (2014). Preparation and Characterization of Graphene Oxide. *Journal of Nanomaterials*, *2014*(11), 1–6. <https://doi.org/10.1155/2014/276143>
- Stanly, S., Jelmy, E. J., Nair, C. P. R., & John, H. (2019). Carbon dioxide adsorption studies on modified montmorillonite clay/reduced graphene oxide hybrids at low pressure. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *7*(5), 103344. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103344>
- Sultana, S., Rahman, M. S., Islam, M. M., Sakib, M. N., & Shahruzzaman, M. (2020). Polymer blends, IPNs, gels, composites, and nanocomposites from chitin and chitosan; manufacturing, and applications. In *Handbook of Chitin and Chitosan*. INC. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817966-6.00001-7>
- Szczeńniak, B., & Choma, J. (2020). Graphene-containing microporous composites for selective CO₂ adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, *292*(September 2019). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109761>
- Tachikawa, H., & Kawabata, H. (2009). Electronic states of defect sites of graphene model compounds: A DFT and direct molecular orbital-molecular dynamics study. *Journal of Physical Chemistry C*, *113*(18), 7603–7609. <https://doi.org/10.1021/jp900365h>
- Tamboli, A. H., Chaugule, A. A., & Kim, H. (2016). Chitosan grafted polymer matrix/ZnCl₂/1,8-diazabicycloundec-7-ene catalytic system for efficient catalytic

- fixation of CO₂ into valuable fuel additives. *Fuel*, 184, 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.029>
- Tkacz, R., Oldenbourg, R., Mehta, S. B., Miansari, M., Verma, A., & Majumder, M. (2014). pH dependent isotropic to nematic phase transitions in graphene oxide dispersions reveal droplet liquid crystalline phases. *Chemical Communications*, 50(50), 6668–6671. <https://doi.org/10.1039/c4cc00970c>
- Vacchi, I. A., Spinato, C., Raya, J., Bianco, A., & Ménard-moyon, C. (2016). *Chemical reactivity of graphene oxide towards amines elucidated by solid-state NMR*. <https://doi.org/10.1039/c6nr03846h>
- Vacchi, I. A., Spinato, C., Raya, J., Bianco, A., Ménard-moyon, C., Online, V. A., Geng, H., Luo, Z., Zhang, S., Zhang, J., Liu, J., Yang, H., Sun, B., Wang, Y., & Fu, Y. (2015). *RSC Advances*. <https://doi.org/10.1039/C5RA19166A>
- Vogel, N. (2011). *Surface chemistry graphene apps for energy storage*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-35133-4>
- Wan Ngah, W. S., Teong, L. C., & Hanafiah, M. A. K. M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1446–1456. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.004>
- Wang, J., Geng, H., Luo, Z., Zhang, S., Zhang, J., Liu, J., Yang, H., Ma, S., Sun, B., Wang, Y., Da, S., & Fu, Y. (2015). Preparation, characterization, and chemical-induced hydrophobicity of thermostable amine-modified graphene oxide. *RSC Advances*, 1–7. <https://doi.org/10.1039/C5RA19166A>
- Wang, M., Anoshkin, I. V., Nasibulin, A. G., Korhonen, J. T., Seitsonen, J., Pere, J., Kauppinen, E. I., Ras, R. H. A., & Ikkala, O. (2013). *Modifying Native Nanocellulose Aerogels with Carbon Nanotubes for Mechanoresponsive Conductivity and Pressure Sensing*. 2428–2432. <https://doi.org/10.1002/adma.201300256>
- Wang, M., Hariharan, S., Shaw, R. A., & Hatton, T. A. (2019). Energetics of electrochemically mediated amine regeneration process for flue gas CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 82. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.12.028>
- Wang, Y., Xia, G., Wu, C., Sun, J., Song, R., & Huang, W. (2015). Porous chitosan doped with graphene oxide as highly effective adsorbent for methyl orange and amido black 10B. *Carbohydrate Polymers*, 115, 686–693. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.09.041>
- Wei, S., Qiu, X., An, J., Chen, Z., & Zhang, X. (2021). *Highly sensitive , flexible , green synthesized graphene / biomass aerogels for pressure sensing application*. 207(February), 1–7.
- Weinhold, M. X., Sauvageau, J. C. M., Keddig, N., Matzke, M., Tartsch, B., Grunwald, I., Kübel, C., Jastorff, B., & Thöming, J. (2009). Strategy to improve the characterization of chitosan for sustainable biomedical applications: SAR

- guided multi-dimensional analysis. *Green Chemistry*, 11(4), 498–50. <https://doi.org/10.1039/b809941c>
- Wiheeb, A., Helwani, Z., Kim, J., & Othman, M. (2015). Pressure swing adsorption technologies for carbon dioxide capture. *Separation and Purification Reviews*, August, 1–55. <https://doi.org/10.1080/15422119.2015.1047958>
- Wu, K., Liu, X., Li, Z., Jiao, Y., & Zhou, C. (2020). Fabrication of chitosan/graphene oxide composite aerogel microspheres with high bilirubin removal performance. *Materials Science and Engineering C*, 106(January 2019), 110162. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110162>
- Xu, Y., Liu, Z., Zhang, X., Wang, Y., Tian, J., Huang, Y., Ma, Y., Zhang, X., & Chen, Y. (2009). A graphene hybrid material covalently functionalized with porphyrin: Synthesis and optical limiting property. *Advanced Materials*, 21(12), 1275–1279. <https://doi.org/10.1002/adma.200801617>
- Xu, Z., & Gao, C. (2011). Graphene chiral liquid crystals and macroscopic assembled fibres. *Nature Communications*, 2(1), 571–579. <https://doi.org/10.1038/ncomms1583>
- Yanat, M., & Schroën, K. (2021). Preparation methods and applications of chitosan nanoparticles; with an outlook toward reinforcement of biodegradable packaging. *Reactive and Functional Polymers*, 161(December 2020). <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104849>
- Yang, M., Ma, C., Xu, M., Wang, S., & Xu, L. (2019). Recent Advances in CO₂ Adsorption from Air: a Review. *Current Pollution Reports*, 5(4), 272–293. <https://doi.org/10.1007/s40726-019-00128-1>
- Yang, X., Tu, Y., Li, L., Shang, S., & Tao, X. M. (2010). Well-dispersed chitosan/graphene oxide nanocomposites. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2(6), 1707–1713. <https://doi.org/10.1021/am100222m>
- Yang, Y., Zhang, L., Ji, X., Zhang, L., & Wang, H. (2016). *Preparation of Janus Graphene Oxide (GO) Nanosheets Based on Electrostatic Assembly of GO Nanosheets and Polystyrene Microspheres*. 1–7. <https://doi.org/10.1002/marc.201600308>
- Yu, C. H., Huang, C. H., & Tan, C. S. (2012). A review of CO₂ capture by absorption and adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, 12(5), 745–769. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0132>
- Zajac, A., Hanuza, J., Wandas, M., & Dymińska, L. (2015). Determination of N-acetylation degree in chitosan using Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 134, 114–120. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.071>
- Zangmeister, C. D., & Zachariah, M. R. (2012). *Restructuring of Graphene Oxide Sheets into Monodisperse Nanospheres*.
- Zargar, V., Asghari, M., & Dashti, A. (2015). *A Review on Chitin and Chitosan*

Polymers : Structure , Chemistry , Solubility , Derivatives , and Applications. 00, 1–24. <https://doi.org/10.1002/cben.201400025>

- Zhang, D., Li, Z., Hou, Y., Zhang, X., Zhu, J., Lei, L., Ye, S., Yang, B., & Si, W. (2019). Kinetics and mechanism of low-concentration CO₂ adsorption on solid amine in a humid confined space . *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(3). <https://doi.org/10.1002/cjce.23257>
- Zhang, Di, Li, N., Cao, S., Liu, X., Qiao, M., Zhang, P., Zhao, Q., Song, L., & Huang, X. (2019). A Layered Chitosan/Graphene Oxide Sponge as Reusable Adsorbent for Removal of Heavy Metal Ions. *Chemical Research in Chinese Universities*, 35(3), 463–470. <https://doi.org/10.1007/s40242-019-8369-1>
- Zhang, L., Luo, H., Liu, P., Fang, W., & Geng, J. (2016). A novel modified graphene oxide/chitosan composite used as an adsorbent for Cr(VI) in aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 87, 586–596. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.03.027>
- Zhang, W., & Xia, W. (2014). Dissolution and stability of chitosan in a sodium hydroxide/urea aqueous solution. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(3), 2–7. <https://doi.org/10.1002/app.39819>
- Zhao, H., Jiao, T., Zhang, L., Zhou, J., Zhang, Q., Peng, Q., & Yan, X. (2015). Preparation and adsorption capacity evaluation of graphene oxide-chitosan composite hydrogels. *Science China Materials*, 58(10), 811–818. <https://doi.org/10.1007/s40843-015-0090-x>
- Zhao, Q., Zhu, X., & Chen, B. (2018). Stable graphene oxide/poly(ethyleneimine) 3D aerogel with tunable surface charge for high performance selective removal of ionic dyes from water. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1119–1127. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.053>
- Zhao, R., Liu, L., Zhao, L., Deng, S., Li, S., Zhang, Y., & Li, H. (2019). Thermodynamic exploration of temperature vacuum swing adsorption for direct air capture of carbon dioxide in buildings. *Energy Conversion and Management*, 183. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.01.009>
- Zhu, X., Shi, Y., & Cai, N. (2017). High-pressure carbon dioxide adsorption kinetics of potassium-modified hydrotalcite at elevated temperature. *Fuel*, 207, 579–590. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.137>

XIII. Anexos

A1. Determinación de las condiciones iniciales de síntesis.

Para determinar el método de síntesis inicial se usó como referencia el trabajo de Flores-Chaparro (2020). Posteriormente, se evaluaron factores como orden y velocidad de adición, velocidad de agitación y tiempo de agitación posterior a la unión de los precursores. Así como el pH y la concentración inicial.

Esta evaluación se realizó de forma cualitativa a través del color del precipitado formado ya que debido a la naturaleza del óxido de grafeno un color más cercano a negro representa un mayor grado de aglomeración y viceversa. Del mismo modo, la formación del composito se evaluó a través del Efecto Tyndall. En los casos en donde la formación del composito no ocurrió la luz pasaba sin ninguna interferencia. Por el contrario, en la presencia de agregados se observó un cambio en la dispersión de la luz y en las condiciones de mayor aglomeración, el haz era absorbido completamente. La Figura A-1 muestra la dispersión observada en distintos estudios.

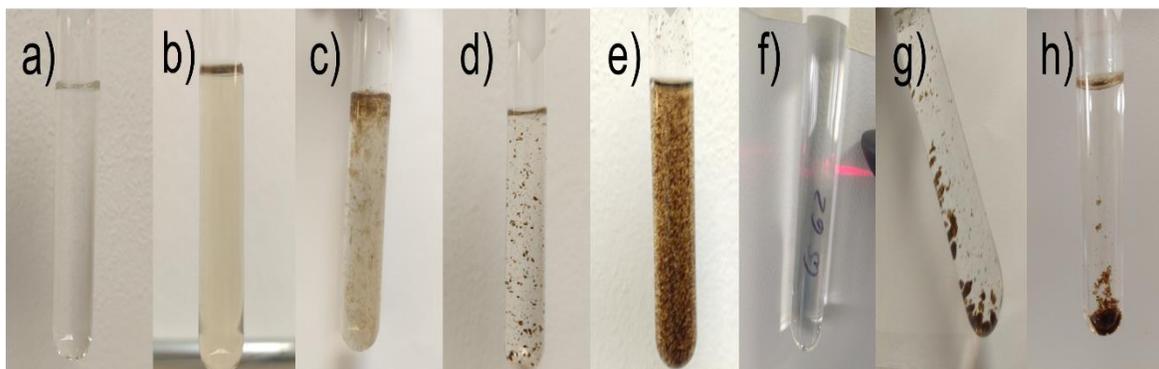


Figura A-1. a) No existen formación de precipitados; b) Dispersión del OG a 62 ppm; c) Formación de precipitados con un alto grado de dispersión; d) Formación del precipitado con aglomeración de OG; e) Formación del precipitado con alto grado de aglomeración; f) efecto Tyndall; g) Formación del composito después de 12 horas de agitación proveniente de muestras aglomeradas y h) dispersadas.

A2. Análisis para espectros Raman y DRX

El análisis de los espectros provenientes de diversas técnicas de caracterización se efectuó por Origin-2018. En el caso particular de Raman y DRX se realizó el ajuste de las bandas de multipicos con un ajuste previo de la línea base. Para este ajuste se utilizó el método estadístico Pseudo Voigt (psdvoigt1), para encontrar los valores exactos en x. Tal como se muestra en la Figura A-2, se comprobó el ajuste del espectro generado por el programa (Cumulative Fit Peak) con el espectro de la muestra. Una vez que estos picos coincidían, se procedió a realizar el análisis.

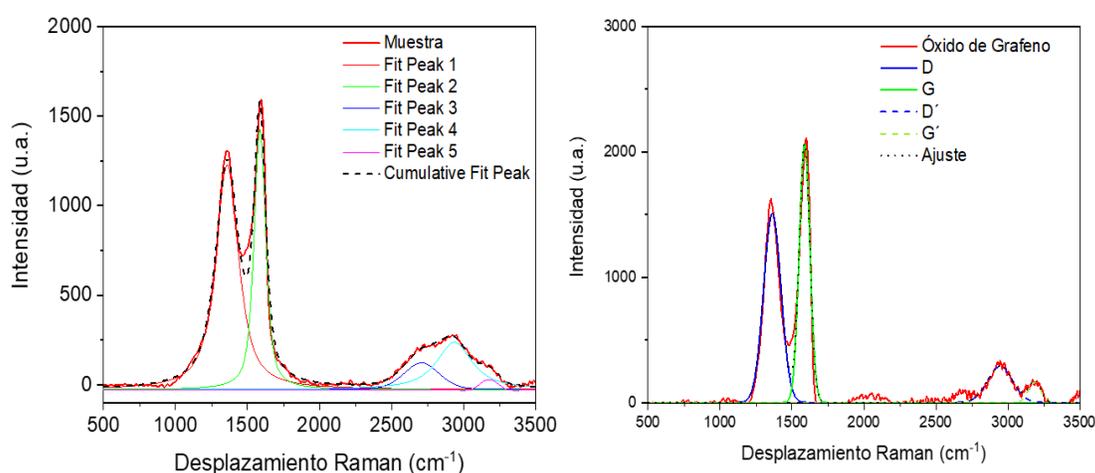


Figura A-2. A la izquierda se muestra el análisis del método estadístico y la deconvolución automática del espectro, las señales reportadas para estos picos (Fit Peak) son las que se comparan con la literatura. A la derecha se muestra la asignación de los picos con base en datos de la literatura.

Para la asignación de las señales, se realiza una comparación directa con la literatura. En el caso de la técnica Raman se tomaron los valores en x arrojados por el ajuste del programa. Con base en esto se tomó la intensidad (en y) de las señales de interés y se calculó la relación I_D/I_G .

Para DRX se obtuvieron los valores en x y con base en la ley de difracción de Bragg, se calculó la distancia entre láminas, considerando la existencia de sitios con láminas paralelas. Las distancias obtenidas fueron comparadas con la literatura. Cabe señalar que no se realizó un refinamiento de mayor complejidad, debido a la inexistencia de cartas cristalográficas de los materiales precursores.