



IPICYT

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

POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

**Cinética de captura de CO₂ en fibras de bagazo
de agave carbonizadas e impregnadas con el
líquido iónico acetato de 1-butil-3-metilimidazol**

Tesis que presenta

Ada Jaqueline García Pérez

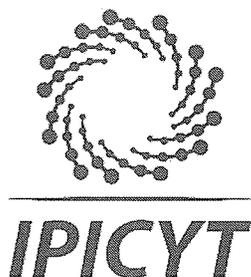
Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias Ambientales

Director de la Tesis:

Dr. José René Rangel Méndez

San Luis Potosí, S.L.P., noviembre de 2019



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "***Cinética de captura de CO₂ en fibras de bagazo de agave carbonizadas e impregnadas con el líquido iónico acetato de 1-butil-3-metilimidazol***" presentada para obtener el Grado de Maestra en Ciencias Ambientales fue elaborada por **Ada Jaqueline García Pérez** y aprobada el primero de noviembre del dos mil diecinueve 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. Luis Felipe Cházaro Ruiz
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Cesar Nieto Delgado
Miembro del Comité Tutorial



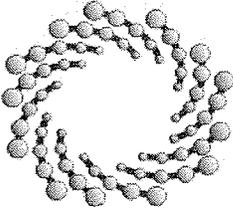
Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de 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 el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (637086) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Este trabajo de investigación fue financiado por remanentes de recursos propios

La autora de esta tesis recibió recursos financieros por parte de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C. para la divulgación de los resultados de esta investigación en un congreso nacional.



IPICYT

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

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 082 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 1 días del mes de noviembre del año 2019, se reunió a las 16:00 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. Cesar 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.

Ada Jaqueline García Pérez

sobre la Tesis intitulada:

Cinética de captura de CO₂ en fibras de bagazo de agave carbonizadas e impregnadas con el líquido iónico acetato de 1-butil-3-metilimidazol

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. José René Rangel Méndez

El Jurado, después de deliberar, determinó

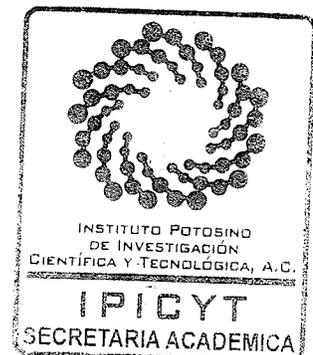
APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 18:30 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 1 días del mes de noviembre de 2019.


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Dedicatorias

A Laurita y Rubén, mis papás, quienes han dedicado mucho tiempo de su vida a nuestra familia. Por cada día en que me hicieron su prioridad, por creer en mis metas y por las ocasiones en que han arreglaron mis alas para ir más lejos. Los quiero muchísimo.

A mi hermanito, te admiro 20 mil.

A mis sobrinos, Jared y Donovan, sueñen, crean, aprendan y sean muy felices, la vida es un cuento, en donde ustedes son los escritores y protagonistas.

*Un científico en su laboratorio, no solo es un técnico,
también es un niño colocado ante fenómenos
naturales que lo impresionan como un cuento de hadas.*

Marie Curie.

Agradecimientos

Al Dr. José René Rangel Méndez, por creer en mis capacidades para iniciar la línea de investigación, por su paciencia, empatía hacia mi persona durante los diecinueve meses como mi asesor en este proyecto y por prestarme el *Ferrari*.

A mi comité tutorial, el Dr. César y el Dr. Luis Felipe por sus apreciables comentarios e inestimables aportaciones en el periodo de clases, en el trabajo en el laboratorio y en los tutorales semestrales.

A los técnicos de la división de Ciencias Ambientales al M. en C. Guillermo Vidríales, a la M. en C. Alejandra Colunga Álvarez, a la Ing. Ma. Del Carmen Rocha y en especial a la Dra. Elizabeth Diane Issacs Páez, por su invaluable apoyo para realizar gran parte del trabajo de esta tesis.

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, a la División de Ciencias Ambientales, al Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental, al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología por la infraestructura y los recursos facilitados para la realización de este trabajo de investigación. Además de agradecer a la M. en C. Ana Iris Peña Maldonado por sus excelentes consejos durante la sesión de microscopía.

Al *adsorption team* y al grupo de electroquímica, Esme, Charly, Iván Bueno, Alan, Rigo, Irene, Mario, Iván Aviña por sus consejos en el laboratorio y en análisis de resultados de caracterizaciones, a Paola y Eduardo, quienes continuarán el trabajo con éxito, a Joel por facilitar mi aprendizaje sobre fibras carbonizadas y a David por motivarme a perfeccionar mi desempeño en el laboratorio y en química (por presentarme a Volta, por su buen gusto musical; por sus recomendaciones de comida, libros, películas, lugares por visitar, etc.).

A los compañeros del IPICYT, Montse, Eva, Sherly, Larissa, Saúl, Lupita Ruíz, Ernesto, Max, Daniel Arias, PRISMATIC, Matemáticas *team*, estudiantes LC3, de quienes aprendí un poquito sobre sus temas de investigación y con quienes compartí muchos otros intereses que nos hacen felices.

A Kristell, Mine y Lupita, compañeras de clases y de buenos “capítulos de vida”, este capítulo lo llamaré “*Jacky termina su tesis*”; gracias por cada momento con Ustedes, se convirtieron en la familia *pseudopotosina* que necesitaba, son grandes personas que cumplirán metas aún más grandes.

A mis amigos de muchos años, Rocío, Lizzy, Adrianucha, Violeta, Ivonne, Pepe, Daniel, Agus, Chinito, Chikis, Nelly, Nay, Gris, Karla, Missael, Fátima Guerrero, Gaby, Ale, Arlett, Luisa quienes frecuentemente me escribieron para alentarme, motivarme y recordarme a *la pequeña Ada Jackiie* con actitud poderosa y con excelentes amigos que no necesitan verse o escribirse a diario para saber que estamos el uno para el otro.

A Jocy, Chío, Dianita, Baby Mónica y Viry, quienes mostraron total interés en mis charlas sobre este trabajo y a pesar de sus ocupaciones, siempre estuvieron pendientes de que conservara mi estabilidad emocional y psicológica (ya saben, solo bromeo).

Contenido

Índice de Tablas	10
Índice de Figuras	11
Resumen	14
Abstract.....	15
1. Introducción.....	16
1.2 Ciclo del carbono	16
1.2 Problemática ambiental de CO ₂ en México y en el mundo.	17
2.3 CO ₂ como insumo en la industria	19
2. Antecedentes	22
2.1 Sistemas de captura de CO ₂	22
2.2 Estado del arte de la sorción de CO ₂	23
3.....	32
Propuesta de investigación.....	32
4. Hipótesis	33
5. Objetivo General	34
6. Objetivos particulares.....	34
7. Metodología	35
7.1 Materiales.....	35
7.2 Carbonización de fibras de bagazo de agave	35
7.3 Caracterización de fibras carbonizadas	36
7.4 Impregnación de fibras de bagazo de agave carbonizadas	38
7.5 Captura y cinética de CO ₂	39
7.6 Reversibilidad de captura de CO ₂	40
8. Resultados y discusión	42

8.1 Caracterización de las fibras carbonizadas.....	42
8.1.3 Punto de carga cero	45
8.2 Análisis por espectroscopia de infrarrojo.....	46
8.3.1 Estabilidad térmica y grado de impregnación de fibras carbonizadas...	47
8.3.2 Angulo de contacto y humectabilidad.....	52
8.3.3 Morfología de las fibras carbonizadas y fibras carbonizadas impregnadas	53
8.4 Cinética de captura de CO ₂	56
8.5 Evaluación de la cinética a 80 °C y reversibilidad de captura de CO ₂	60
8.6 Evaluación de fibras carbonizadas lavadas e impregnadas con LI	63
9. Resumen de resultados	68
10. Conclusiones	72
11. Perspectivas	73
11 Productos de tesis	74
12 Referencias.....	75

Índice de Tablas

Tabla 1 Lista de reactivos utilizados.....	35
Tabla 2 Parámetros texturales de las fibras.....	44
Tabla 3 Contenido de cenizas y minerales.....	45
Tabla 4 Porcentaje de humedad y líquido iónico en fibra carbonizadas.....	49
Tabla 5 Velocidad y capacidad de captura de CO ₂ a 25 C y presión atmosférica.	58
Tabla 6 Velocidad y capacidad de captura de CO ₂ a 80 °C	61
Tabla 7 Reversibilidad de captura de CO ₂ a 80 °C y presión atmosférica	63
Tabla 8 Velocidad y capacidad de captura de CO ₂ en FC y FC _L	66
Tabla 9 Comparativa de capacidad de captura de CO ₂	66

Índice de Figuras

Figura 1. Principales emisores de CO ₂ en el mundo en 2017, 1ro China, 2do Estados Unidos 11vo México.	18
Figura 2. Efecto invernadero, la atmósfera, suelo y agua permiten parcialmente la reflexión de la radiación solar para conservar otra. Sin embargo, el incremento de CO ₂ en la atmósfera minimiza la reflexión y con ello se incrementa la temperatura global.....	19
Figura 3. Técnicas de captura de CO ₂ en corrientes industriales, en las se requieren operaciones de separación de CO ₂ y oportunidad para desarrollar e incluir nuevos materiales.....	23
Figura 4. Reacción química entre el [Bmim][acetato] y el CO ₂ con la formación de carbamato en el C (2) del anillo de imidazol.....	27
Figura 5. Macro canales en las fibras de agave después de ser carbonizadas a 400 °C en una atmósfera de N ₂ (Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013).....	31
Figura 6. Resumen gráfico de propuesta de investigación, se muestran los canales de la fibra carbonizada (FC), mismos que son afines al líquido iónico (LI), que al ser disperso sin obstruir los canales de las fibras, se favorecerá la transferencia de masa del CO ₂ al LI.	32
Figura 7. Procedimiento establecido en el analizador termogravimétrico para llevar a cabo los experimentos de captura de CO ₂	40
Figura 8. Distribución de tamaño de poro FC, m0.05:1, FC _L y 0.05:1, a la izquierda se muestra el volumen de poro incremental y a la derecha el volumen de poro acumulado.....	43
Figura 9. Distribución de tamaño de poro FC _L y 0.05:1, a la izquierda se muestra el volumen de poro incremental y a la derecha el volumen de poro acumulado	44
Figura 10. Distribución de cargas.....	45
Figura 11. Distribución de pKa's.....	45
Figura 12. Distribución de cargas en FC _L	46
Figura 13. Distribución de pK en FC _L	46

Figura 14. Espectros infrarrojos de LI, FC y fibras impregnadas en el rango espectral de 400 a 3 500 cm^{-1} , en modo ATR y con escaneos a una resolución de 16 cm^{-1}	47
Figura 15. Curvas de pérdida de masa de FC y LI con una rampa de calentamiento de 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno.....	48
Figura 16. Curvas termogravimétricas de FC impregnadas con LI con una rampa de calentamiento de 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno.....	49
Figura 17. Análisis termogravimétrico de LI hasta 700 $^{\circ}\text{C}$ con una rampa de calentamiento de 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno.....	50
Figura 18 .Interacción de molécula de agua con LI.....	52
Figura 19. Ángulo de contacto de a) Fibra carbonizada con agua, se observa mayor hidrofobicidad del material; b) Fibra carbonizada con líquido iónico, se observa afinidad por el líquido iónico; c) Fibra carbonizada impregnada con liquido iónico probada con H_2O , donde se observa que la hidrofobicidad es menor en comparación a la fibra carbonizada.	53
Figura 20. Micrografías de las fibras carbonizadas (FC), fibras carbonizadas lavadas (FC_L), con aumentos de 100x y 1000x, tomadas por electrones secundarios (SE) y por electrones retrodispersados (BSE).	55
Figura 21. Micrografías de de las fibras carbonizadas (FC), fibras carbonizadas lavadas (FC_L), con aumentos de 100x, 1000x y 500 x, tomadas por electrones secundarios (SE). Se observa que los canales de las FC han sido bloqueados por el LI cuando se encuentra en la proporción 1:1.....	56
Figura 22. Cinética de captura de CO_2 en LI, FC y FC_L a 25 $^{\circ}\text{C}$	57
Figura 23. Cinética de captura en diferentes proporciones de LI.	58
Figura 24. Reacción de captura de CO_2 en el acetato de 1-butil-3-metilimidazol, la cual inicia con la formación de ácido acético para dejar un par de electrones disponibles en el C2 del anillo imidazol, en el que se forma un enlace covalente con la molécula de CO_2 que actúa como un ácido de Lewis para formar un carboxilato.	59
Figura 25. Espectros infrarrojos de LI, FC y fibras impregnadas en el rango espectral de 400 a 2 000 cm^{-1} , en modo ATR y con escaneos a una resolución de 16 cm^{-1}	60
Figura 26. Comparativa de la cinética de captura de CO_2 a 80 $^{\circ}\text{C}$ y 25 $^{\circ}\text{C}$	61

Figura 27. Ciclos de captura – desorción de CO ₂ a 25 °C y 80 °C, respectivamente, y a presión atmosférica	63
Figura 28. Cinética de captura de CO ₂ de FC y FC _L	65

Resumen

El uso de combustibles fósiles aumenta las concentraciones de CO₂ en la atmósfera, situación que causa efectos negativos al ambiente, sin embargo, es importante considerar que existen procesos industriales que requieren de CO₂ como insumo. Por tal motivo, se propone la captura de CO₂ para ser reutilizado en sistemas productivos. En este trabajo se evaluó la cinética de captura de CO₂ en fibras de bagazo de agave carbonizadas proveniente de la industria mezcalera, impregnadas con el líquido iónico acetato de 1-butil-3-metilimidazol (LI) para lo cual se emplearon diferentes proporciones de este último. Las fibras carbonizadas (FC) fueron lavadas (FC_L) con ácido clorhídrico para remover su contenido de elementos inorgánicos, principalmente calcio. Ambos materiales, FC y FC_L fueron caracterizados por fisisorción de N₂, donde se observó la reducción del área específica BET en FC_L a 2 m²g⁻¹. Posteriormente, las fibras se impregnaron con distintas proporciones masa:masa de LI:FC y LI:FC_L para evaluar la capacidad y cinética en relación a la proporción utilizada. Las fibras se emplearon para realizar cinéticas de captura de CO₂ en un analizador termogravimétrico (TGA) a 25 °C y presión atmosférica. Se determinó que la relación 1x10⁻³:1 (LI:FC_L) obtuvo la mejor capacidad y velocidad de captura de CO₂ de 1.2 mmol CO₂/g_{material} y 0.02 mmol CO₂/min, respectivamente. Además, se realizaron ciclos de sorción-desorción de CO₂ a presión atmosférica entre 25 y 80 °C, y se encontró que el incremento de temperatura favorece la reversibilidad del sistema en los primeros 15 min hasta un 68% en las fibras carbonizadas impregnadas con una relación de 0.05:1 (LI:FC).

Abstract

The combustion of fossil fuel has increased the CO₂ concentration in the atmosphere, this situation causes environmental negative effects. Nevertheless, the CO₂ is used in productive systems, for that reason, we proposed to capture CO₂ to reuse it in productive systems. In this study the CO₂ capture in ionic liquid 1 – butyl-3- methylimidazolium acetate (LI) was evaluate when it was impregnate, in several ratios, onto agave bagasse carbonized fibers from the mescal industry. The carbonized fibers (FC) were wash with hydrochloric acid to remove inorganic elements (FC_L), as calcium. Both materials, FC and FC_L, were characterized through N₂ physisorption and the results showed a decrease in the BET surface area of FC_L to 2 m²g⁻¹. Then, the FC were impregnated with several ratios of LI and the CO₂ capture kinetics were determined in a thermogravimetric analyzer (TGA) at 25 °C and atmospheric pressure. It was elucidated that the ratio 1x10⁻³:1 resulted in the best capacity and velocity to capture CO₂, 1.2 mmol CO₂/g_{material} and 0.02 mmol CO₂/min, respectively. Finally, we evaluated the material in cycles of capture–desorption at 25 °C and 80 °C, accordingly, and at atmosphere pressure. It was found that the temperature increase stimulates the system reversibility up to 68 % in the first 15 min of desorption for the FC that has a ratio 0.05:1 (LI:FC)

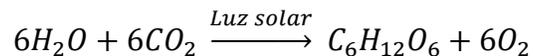


1. Introducción

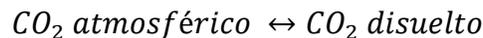
1.2 Ciclo del carbono

El CO₂ es un gas primordial para el flujo de carbono entre la atmósfera, la hidrósfera y la biósfera. Las plantas requieren del CO₂ como fuente de carbono durante la fotosíntesis (Ecuación 1), mientras que las plantas acuáticas lo utilizan a través de carbonatos disueltos en el agua (Ecuación 2). Además, el carbono está presente en cuerpos de agua como bicarbonatos (Ecuación 3), que son el resultado de la intemperización de rocas ricas en calcio (Begon *et al.*, 2006).

Ecuación 1



Ecuación 2



Ecuación 3



El flujo de CO₂ entre la atmósfera, la hidrósfera y la biósfera interviene en el almacenamiento de carbono en sumideros. De esta manera, en la atmósfera se encuentran 400 ppm de CO₂, ~ 1.7 ppm de metano y ~ 0.1 ppm de CO, cantidad que es similar a 805 PgC (1 Pg = 1 petagram = 10¹⁵ g = 10⁹ toneladas métricas) (IPCC, 2005). Mientras que en océanos hay 38,000 PgC, misma cantidad que se ve distribuida en carbono orgánico e inorgánico disuelto y está presente en sedimentos y en biomasa de organismos vivos (Begon *et al.*, 2006).

La biomasa de los árboles contiene la cantidad de carbono más representativa en los ecosistemas terrestres, debido a que hay más carbono por unidad de área de árboles que en otro tipo de vegetación; la cantidad de carbono en flora corresponde



a 550 ± 100 Pg (Houghton 2007). Asimismo, en la capa más externa de los suelos se encuentran de 1500 a 2000 PgC como materia orgánica (Houghton 2007).

Otro reservorio importante de carbono son los combustibles fósiles, que son producto de la descomposición y transformación de la materia orgánica, entre ellos se encuentran el carbón, petróleo y gas natural. Se estima que la reserva de carbono en combustibles fósiles es de 5000 a 10,000 PgC (Houghton 2007).

1.2 Problemática ambiental de CO₂ en México y en el mundo.

El incremento de la población a nivel global tiene como consecuencia el aumento de la demanda de recursos, tal es el caso de los energéticos, que son indispensables para el desarrollo de las actividades humanas. La combustión de hidrocarburos genera el 86% de la energía total utilizada a nivel mundial (Hunt et al. 2010) sin embargo, el principal producto de la combustión incompleta de hidrocarburos es el dióxido de carbono (CO₂). Este gas se acumula en la atmósfera y su concentración ha incrementado a poco más de 400 ppm en los últimos 70 años (Boden *et al.*, 2017; UNFCCC, 2018; BP, 2018).

En el 2017 se registraron en el mundo 36,153 MtCO₂ debido a la combustión incompleta de hidrocarburos fósiles (Boden *et al.*, 2017; UNFCCC, 2018; BP, 2018). Entre los países que destacan como principales emisores de CO₂ se encuentran China, Estados Unidos de América, Rusia, India y Japón, cuyas emisiones representan el 56.6% del total a nivel mundial (Figura 1). México ocupa el onceavo lugar como emisor de CO₂ por hidrocarburos, cuya contribución equivale al 1.3% del total a nivel mundial (Boden *et al.*, 2017; UNFCCC, 2018; BP, 2018).

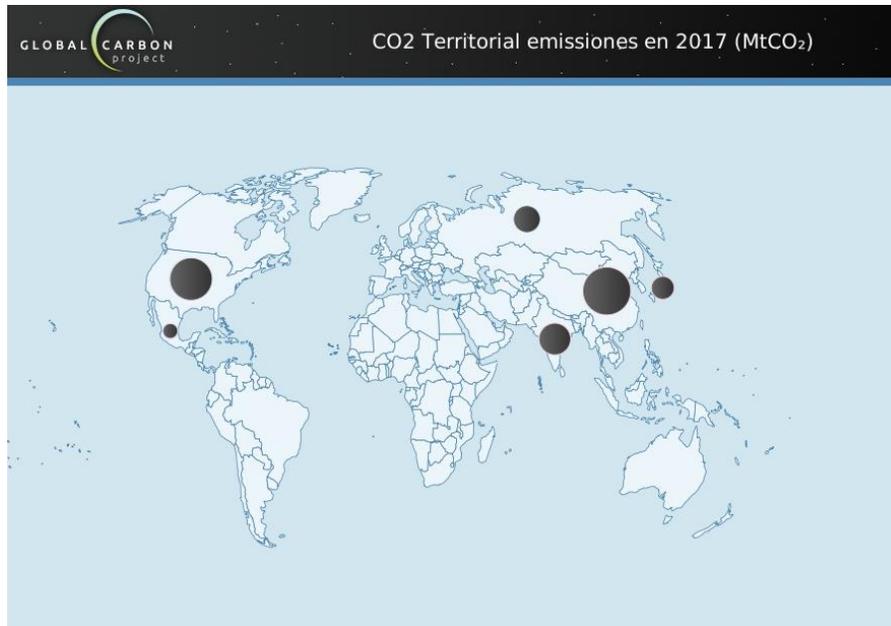


Figura 1. Principales emisores de CO₂ en el mundo en 2017, 1ro China, 2do Estados Unidos 11vo México.

Tomado de Global Carbon Project (Boden et al., 2017; UNFCCC, 2018; BP, 2018). Consultado el 14 de marzo del 2019.

El inventario nacional de emisiones de gases y compuestos de efecto invernadero, que es un instrumento para conocer los valores de emisiones debido a la actividad humana en México, señala que el CO₂ es el principal gas de efecto invernadero que se emite, seguido del CH₄, en un 71 y 21% respectivamente. Las fuentes de emisión de gases de efecto invernadero son: 1) combustibles fósiles, 2) actividades pecuarias, 3) procesos industriales, 4) manejo de residuos, 5) extracción de petróleo, gas y minerías y 6) debido a la actividad agrícola.

En el efecto invernadero (Figura 2) la radiación solar atraviesa la atmósfera y llega a la superficie terrestre donde es absorbida por plantas, suelo, cuerpos de agua, entre otros; mientras que parte de esta energía es reemitida como luz infrarroja, que es absorbida por el CO₂ y vapor de agua de la atmósfera, de tal forma que se regula la temperatura del planeta a 21 °C y se favorece el desarrollo de la vida en la Tierra (Newman, 2000). Sin embargo, el aumento en la concentración de CO₂ en la atmósfera potencia el efecto invernadero natural y con ello, se incrementa la temperatura del planeta (IPCC, 2013).

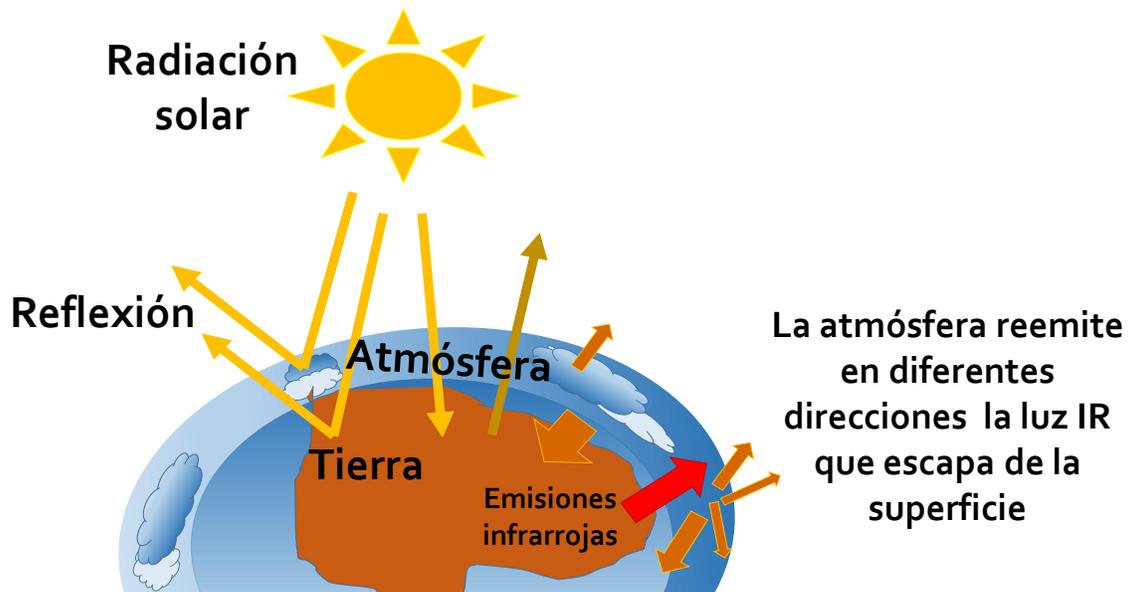


Figura 2. Efecto invernadero, la atmósfera, suelo y agua permiten parcialmente la reflexión de la radiación solar para conservar otra. Sin embargo, el incremento de CO₂ en la atmósfera minimiza la reflexión y con ello se incrementa la temperatura global.

Adaptado de Anderson et al., 2016

De la misma manera, los sistemas de retroalimentación propician cambios en la circulación de la atmósfera y del océano, se altera la reflexión solar de la superficie terrestre (albedo) y las consecuencias incrementan con el derretimiento de la nieve y el hielo polar, con lo que disminuye la reflexión solar. Además, se altera el secuestro de CO₂ por plantas, la cantidad y tipo de nubes, así como la cantidad de vapor de agua en la atmósfera (Anderson, Hawkins, and Jones 2016).

2.3 CO₂ como insumo en la industria

Por otra parte, el CO₂ es utilizado en diversos procesos industriales a una velocidad de 120 MtCO₂/año en todo el mundo (IPCC, 2005). Por las propiedades físicas y químicas que presenta el CO₂, es que diferentes procesos industriales lo demandan como insumo. Por ejemplo, es muy útil para operaciones de extracción o de separación de mezclas líquido-líquido, ya que el CO₂ puede comportarse como un gas que facilita la separación de la matriz y al mismo tiempo, disuelve sustancias al comportarse como un líquido. Lo anterior, se atribuye a que el CO₂ es estable en condiciones de presión y temperatura superiores a su punto crítico (Del Valle *et al.*, 1999). El CO₂ gaseoso es inocuo característica importante para la industria



alimenticia quien lo utiliza para la carbonatación de bebidas y como agente conservador de hortalizas empacadas (Hunt et al. 2010). El CO₂ funciona como un gas refrigerante en la industria automotriz y doméstica. En sistemas biológicos, el CO₂ es la fuente de carbono de microalgas que son sustrato para la generación de biodiesel (Chisti 2007). Es imprescindible el uso de CO₂ en la agroindustria, sector que necesita del CO₂ para producir urea y otros fertilizantes (IPCC, 2005). Asimismo, el CO₂ es utilizado en sistemas de enriquecimiento en cultivos de producción intensiva de hortalizas, cuyo rendimiento se ve favorecido al utilizar concentraciones de 700 a 900 ppm de CO₂ (Rodriguez-Rivas 2009). Además, el CO₂ es un insumo en sistemas de enriquecimiento en cultivos de producción intensiva de hortalizas, cuyo rendimiento se ve favorecido al utilizar concentraciones de 700 a 900 ppm CO₂ (Rodriguez-Rivas 2009).

Por lo anterior, se ha previsto el desarrollo de tecnologías para capturar el CO₂ para ser reutilizado en procesos industriales. Desde los años 1950s se inició el desarrollo de tecnologías de post combustión y pre combustión para separar el CO₂ presente en corrientes de gases originados en diversos procesos industriales. Estas tecnologías se apoyan en el uso de solventes sorbentes (IPCC, 2005).

Los líquidos iónicos (LIs) están entre los solventes químicos estudiados para capturar CO₂, los cuales surgieron recientemente como una excelente propuesta para este fin (Mumford, 2015). Los líquidos iónicos son sales líquidas a temperatura ambiente (Coleman et al. 2013), y están compuestas por un catión que frecuentemente es orgánico y un anión que es una base débil inorgánica u orgánica, que tiene una carga negativa difusa o protectora (Kirchner, 2010).

El líquido iónico llamado [Bmim][acetato], ha sido reportado para la captura de CO₂, por ser altamente selectivo para este gas (Santiago et al. 2018a). Sin embargo, una limitante para el proceso de captura del CO₂ en líquidos iónicos es la transferencia de masa. Se ha reportado que la transferencia de masa en el sistema puede ser favorecida al mejorar la difusión de la fase gas en el líquido iónico y entonces



incrementar la capacidad y velocidad de captura de CO₂. Para ello, se ha propuesto el uso de materiales porosos como las sílices mesoporosas SBA-15, microaluminosilicatos y nanosilicatos impregnados con líquidos iónicos de diversos aniones y cationes. Con estas modificaciones, se ha incrementado la capacidad de captura de CO₂ hasta un 50% en comparación con el líquido iónico en volumen (Arellano et al. 2015; Ruckart et al. 2015).

Recientemente, se ha reportado la síntesis de materiales mesoporosos de carbón que encapsulan los líquidos iónicos con la finalidad de incrementar la capacidad y velocidad de captura del CO₂ (Santiago et al. 2018b). De la búsqueda de nuevos materiales porosos y económicos para incrementar la cinética de captura de CO₂ en líquidos iónicos, ha surgido la fibra de bagazo de agave para lograr este objetivo. Ya que las fibras de bagazo de agave desarrollan porosidad después de ser carbonizadas en un ambiente saturado de N₂, mismas características texturales son importantes para aumentar la capacidad y velocidad de captura de CO₂ en el líquido iónico disperso en la superficie del material carbonizado.



2. Antecedentes

2.1 Sistemas de captura de CO₂

2.1.1 Técnicas en corrientes industriales

Se han desarrollado sistemas para la captura de CO₂ proveniente de fuentes fijas, como las plantas de energía de combustibles fósiles, refinerías de derivados del petróleo y gas natural, plantas de manufactura de acero, cemento y productos químicos. Con ello, se prevé concentrar el CO₂ para ser almacenado en sistemas geológicos, marinos y en biomasa forestal, entre otros (Hunt et al. 2010).

En la Figura 3 se representa la captura de CO₂ de corrientes de gases generados en la industria, por medio de sistemas de a) post combustión, b) pre combustión y c) oxicombustión, los cuales se describen a continuación:

- a) Post combustión, los sistemas son instalados para tratar los flujos de gases producidos de la combustión de carbón, gas o biomasa. Los sistemas de post combustión requieren del uso de un sorbente (que será retomado más adelante). Es por ello que se debe considerar la cantidad de impurezas que estas fuentes de carbón contienen, ya que intervendrán en la regeneración del sorbente y en consecuencia en el diseño y costo de operación del sistema de post combustión de corrientes de gases industriales (IPCC, 2005).
- b) Pre combustión, la combustión de carbón o biomasa resulta en monóxido de carbono que reacciona con una corriente de oxígeno o aire para producir *gas sintetizado* o *syngas*, compuesto de cantidades variables de CO₂ e H₂; el objetivo final de este proceso es obtener H₂ para utilizarse como combustible (IPCC, 2005).
- c) Oxicombustión, a través de un proceso de separación del aire, se obtiene oxígeno puro que reaccionará en una cámara de combustión para producir H₂O y CO₂ que será almacenado. La reacción de corrientes de gases de centrales eléctricas con oxígeno puro puede ser utilizada como energía para las calderas. El sistema de oxicombustión es muy utilizado en la soldadura y



corte de metales, debido a que la temperatura de la llama que se genera es muy alta (Hunt et al. 2010).

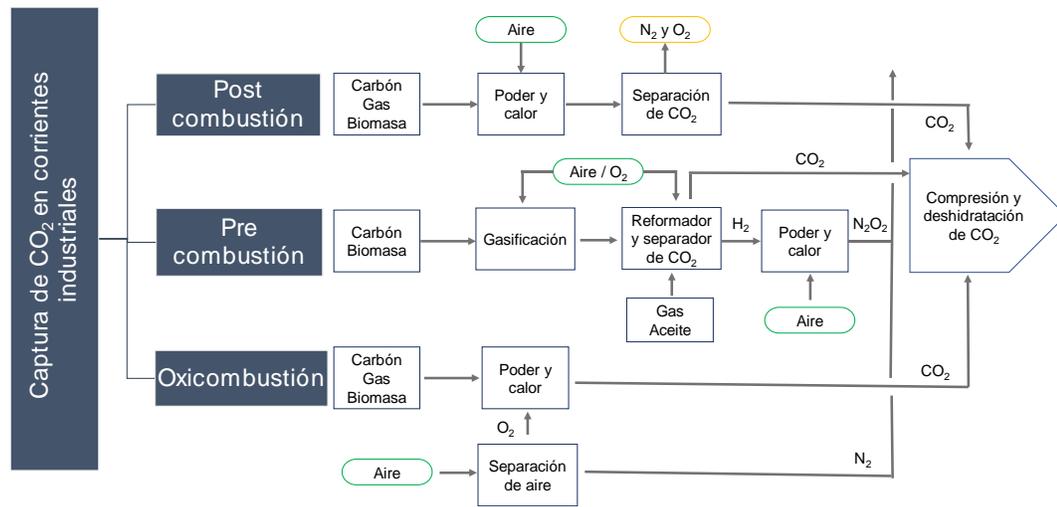


Figura 3. Técnicas de captura de CO₂ en corrientes industriales, en las se requieren operaciones de separación de CO₂ y oportunidad para desarrollar e incluir nuevos materiales. Adaptado de IPCC, 2005 y Hunt et al., 2010.

2.2 Estado del arte de la sorción de CO₂

2.2.1. Carbonatación mineral

Este método se encuentra en fase de investigación, consiste en el uso de óxidos alcalinos para llevar a cabo la fijación de CO₂. Principalmente, se han estudiado los óxidos de calcio y de magnesio que después de reaccionar con el CO₂ de sistemas de combustión se producen carbonatos de calcio y de magnesio. Asimismo, se ha visto la posibilidad de que las rocas calizas generadas por el proceso de carbonatación mineral, sean dispuestas en minas clausuradas o como insumo para la construcción.

Sin embargo, el proceso de captura de CO₂ a través de la carbonatación mineral es costoso, ya que se requiere incrementar el consumo de energía; por ejemplo, en una planta eléctrica se aumentaría del 60 al 180% el consumo de energía del que normalmente se utiliza para su operación. Además, los óxidos de calcio y magnesio se obtienen de la industria minera, situación que representa impactos negativos al ambiente (IPCC, 2005).



2.2.2 Sistemas de captura por absorción

En los años 1950s se inició el desarrollo de tecnologías para separar el CO₂ presente en corrientes de gases originados en diversos procesos industriales. Estas tecnologías se apoyan en el uso de solventes y su desempeño forma parte de los sistemas de post combustión y pre combustión (IPCC, 2005) que se han mencionado anteriormente. Entre los solventes comúnmente empleados destacan:

- a) La metil-dietanol-amina o MDEA, que es una amina terciaria que a temperatura ambiente es líquida y con alta capacidad de absorción de CO₂, pero de cinética lenta, que se utiliza para concentrar el gas. Sin embargo, la MDEA no reacciona directamente con el CO₂, por lo que requiere de piperazina que favorece la reacción de absorción (Mumford et al. 2015).
- b) Alcanolaminas simples, entre ellas se encuentran la MEA, DEA y MDEA, que son aminas primarias, secundarias y terciarias, respectivamente. La capacidad de captura de CO₂ es baja, debido a que se requiere de 1 mol de CO₂ por cada 2 moles de MEA o DEA. De igual forma, se utiliza piperazina para reducir la entalpía de reacción de las alcanolaminas con el CO₂ (Mumford et al. 2015).
- c) Alcanolaminas estéricas, son aminas primarias o secundarias, entre ellas está el 2-amina-2-metil-1-propanol (AMP). La AMP presenta una capacidad de captura mayor, debido a que el sustituyente adyacente al grupo amino es de gran volumen, esto reduce la estabilidad del carbamato, que se ha formado por la reacción del grupo amina con el CO₂. En consecuencia, la baja estabilidad del carbamato incrementa la liberación de aminas en la solución y se acelera la absorción de CO₂ (Mumford et al. 2015).

De acuerdo a lo anterior, las aminas primarias, secundarias y terciarias en un sistema de captura de CO₂ intervienen en la basicidad del sistema, lo que promueve que el CO₂ sea absorbido. Cuando el pH es básico hay una mayor disolución de CO₂ en el sistema.

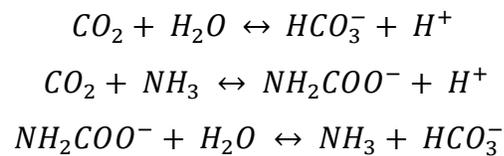


Antecedentes

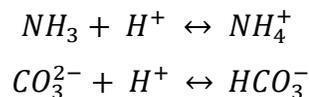
- d) Amoniacos acuosos, presentan una mayor capacidad de absorción de CO_2 comparado con las alcanolaminas simples y es resistente a la degradación oxidativa. Por el contrario, cuando la temperatura de absorción es alta, la pérdida de amoníaco es mayor debido a un peso molecular pequeño y a su presión de vapor elevada (Puxty, Rowland, and Attalla 2009).

La sorción de CO_2 en sistemas de amoníaco acuoso sigue las reacciones que se muestran a continuación:

Disolución de CO_2 y generación de protones



Disolución de NH_3 y consumo de protones



2.2.3 Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (LIs) están entre los solventes químicos estudiados para capturar CO_2 . Estos han surgido recientemente como una excelente propuesta para este fin (Mumford et al. 2015). LIs son sales líquidas a temperatura ambiente (Coleman et al. 2013), compuestas por un catión que frecuentemente es orgánico y un anión que es una base débil inorgánica u orgánica, el cual tiene una carga negativa difusa o protectora (Kirchner 2010).

Algunas de las características que destacan en los LIs, es que no son volátiles debido a su baja presión de vapor, presentan alta conductividad eléctrica y alta estabilidad térmica (Hasib-ur-Rahman, Siaj, and Larachi 2010; Ramdin, De Loos, and Vlugt 2012; Vega et al. 2010). En este sentido, el grado de viscosidad, el punto de fusión y la miscibilidad con otros solventes, dependen de la estructura del catión del LI (Bogolitsyn, Skrebets, and Makhova 2009; Kirchner 2010). El tipo de anión



influye en la estabilidad térmica del LI, la cual incrementa cuando la longitud de la cadena alquilo sustituyente es mayor o están presentes más grupos sustituyentes (Cao and Mu 2014). Asimismo, la influencia en las propiedades de higroscopía, tensión superficial o habilidad para formar puentes de hidrógeno se debe al tipo de anión (Pérez del Pino et al. 2018).

Entre los LIs empleados destaca el imidazolio, que tiene un centro catiónico de nitrógeno que le otorga la carga positiva (Kirchner 2010; Vega et al. 2010). La amina es un donador de protones durante la captura de CO₂ (Wang et al. 2010). En el anillo del imidazolio, el C(2)-H se encuentra entre dos átomos de nitrógeno electronegativos, que lo hacen ácido, mientras que los C(4) y C(5) son menos ácidos. De tal forma que el proceso de captura y desorción del CO₂ en el imidazolio se lleva a cabo en el C(2).

Wang et al. (2010) también reportaron la alta capacidad del 1-metoxietil-3-metilimidazolio bis (trifluoro-metilsulfonimida), en combinación con una base (1,3,4,6,7,8-hexahidro-1-metil-2*H*-pirimido[1,2-*a*]pirimidina, MTBD), para capturar CO₂ y además encontraron que la humedad no fue una variable que interviniera en el proceso de captura cuando se utilizó MTBD. Es decir, la base interactúa con el agua y no con el líquido iónico. Por tanto, la humedad es un aspecto importante a considerar durante la captura de CO₂.

El hexafluoroborato de 1-metoxietil-3-metilimidazolio y el 1-metoxietil-3-metilimidazolio bis (trifluoro-metilsulfonimida) han sido probados para capturar CO₂ en mezclas con N₂ y O₂ a temperatura ambiente y al mismo tiempo, se ha estudiado la reversibilidad CO₂ a vacío y por otro lado a presión atmosférica (Zhou et al. 2016).

El acetato de 1-butil-3-metilimidazolio o [Bmim][acetato] es un líquido iónico de densidad (1.0578 g/cm³ a 25 °C) y viscosidad (393.3 mPa a 25 °C) dependiente de la temperatura. Ambos parámetros disminuyen con el incremento de la temperatura (Bogolitsyn, Skrebets, and Makhova 2009). Además, el [Bmim][acetato] ha sido



reportado en la captura de CO₂ por ser altamente selectivo para este gas (Santiago et al. 2018a).

Moya et al. (2016) reportaron la reacción química entre el [Bmim][acetato] y el CO₂, misma que está representada en la Figura 4, donde el CO₂ reacciona con el anillo del imidazol y se forma un carboxilato en el producto, donde la concentración de CO₂. Se considera que es una reacción termodinámicamente favorable, por lo que tiene una buena capacidad para capturar CO₂.

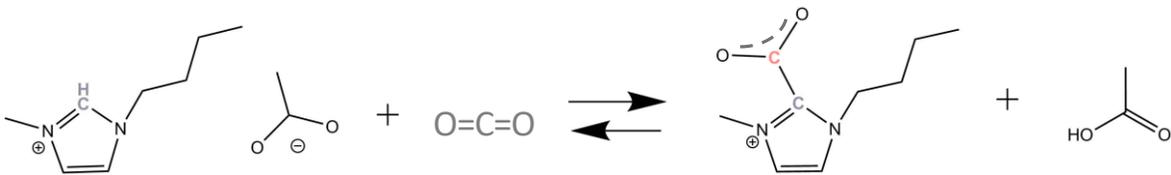


Figura 4. Reacción química entre el [Bmim][acetato] y el CO₂ con la formación de carbamato en el C (2) del anillo de imidazol.

La transferencia de masa de la fase gaseosa al líquido iónico está limitada por la alta viscosidad de este último, de este último y en consecuencia la capacidad y la velocidad de captura es baja (Arellano et al. 2015; Ruckart et al. 2015). Se ha reportado que la transferencia de masa en el sistema puede ser favorecida al mejorar la difusión de la fase gas en el líquido iónico y entonces incrementar la capacidad y velocidad de captura de CO₂. Para ello, se ha propuesto el uso de materiales porosos impregnados con líquidos iónicos (Arellano et al. 2015; Ruckart et al. 2015; Santiago et al. 2018).

2.2.4 Materiales sorbentes

a) Compuestos de silicio

Los LIs soportados en un medio sólido, como es el caso de la sílice mesoporosa, favorecen la transferencia de masa en el sistema, misma que en LI puros está limitada. Es entonces que, a mayor transferencia de masa, existe una mayor capacidad de captura de CO₂ (Arellano et al. 2015; Ruckart et al. 2015).



Los compuestos mesoporosos de sílice, como los SBA-15, incrementan la capacidad de captura de CO₂. Se ha reportado que el SBA-15 impregnado con líquidos iónicos captura de 0.8 mmol CO₂/g_{material} a 1.3 mmol CO₂/g_{material}, en condiciones de 1 atm y 25 °C con un flujo de 50 mL de CO₂/min (Ruckart et al.2015).

b) Materiales a base de carbono

Óxido de grafeno

Se han estudiado las láminas de óxido de grafeno para el desarrollo de membranas en sistemas de captura de CO₂; su desarrollo implica la funcionalización con grupos etileno y aminas. Las láminas de óxido de grafeno han permitido una mejor difusión del gas, en comparación con el uso de membranas poliméricas (Li et al. 2015). Además, los grupos etileno, hacen que la membrana sea selectiva para el CO₂, mientras que las aminas reaccionan con CO₂ de forma reversible, para su posterior recuperación.

Por otra parte, el óxido de grafeno ha sido funcionalizado con líquidos iónicos para capturar CO₂, el material obtenido muestra una mayor área específica (18.8 m²/g) en comparación con el óxido de grafeno sin funcionalizar (0.34 m²/g) que duplica la capacidad de sorción, de 0.306 mmol CO₂/g_{material} a 0.613 mmol de CO₂/g_{material}, e incrementa 6 veces la velocidad de captura de CO₂ (de 0.01 a 0.06 mmol CO₂/min) (Huang et al. 2017). Sin embargo, la viabilidad de utilizar oxido de grafeno para la captura es baja, debido a los costos para producir grafeno.

Carbón activado granular

El uso de carbón activado granular dopado con compuestos nitrogenados, que actúan como bases de Lewis para facilitar la polimerización del CO₂, han mostrado buenos resultados de captura de CO₂ a presión de 10 a 30 atm (de 6.27 a 8.45 mmol/g_{material}). De igual forma, se ha reportado que existe una correlación entre la alta capacidad de captura y un gran volumen de poro (Ghosh et al. 2016).



Biocarbones

Un biocarbón es el producto de la degradación térmica de biomasa a alta temperatura y en ausencia de oxígeno con la que se remueve la fracción volátil (Bartocci *et al.*, 2019). Los biocarbones han surgido como un material prometedor para la purificación de gases industriales. De tal forma que es amplia la investigación de los biocarbones para la captura de CO₂, ya que se consideran diferentes tipos de sustratos que pueden ser carbonizados (Sethupathi *et al.* 2017), y utilizados en condiciones variables de temperatura y presión (Li *et al.* 2016). Además, se ha propuesto la incorporación de nitrógeno en biocarbones para evaluar la capacidad de captura de CO₂ y con ello aprovechar la basicidad de nitrógeno (Chatterjee *et al.* 2018; S.-H. Liu and Huang 2018).

Los biocarbones provenientes de perilla, rastrojo de soya, roble coreano y roble japonés han sido utilizados para la captura de CO₂, y han mostrado capacidades de captura de CO₂ de 2.312, 0.707, 0.597 y 0.379 mmol/g_{material}, respectivamente, cuando el flujo de CO₂ ha sido mezclado con H₂S y CH₄ (Sethupathi *et al.* 2017). En el trabajo de Sethupathi y colaboradores, se atribuye la alta capacidad de captura a un mayor contenido de nitrógeno en los biocarbones de perilla (1.5%) y rastrojo de soya (1.3%), en comparación con el roble coreano (0.4%) y el roble japonés (0.2%). Además, los biocarbones de perilla y rastrojo de soya muestran una mayor área específica, 473 y 420 m²/g, respectivamente.

En el biocarbón activado de concha de coco, se ha observado que cuando hay mayor presencia de microporos (0.69 cm³/g), la captura incrementa de 0.4 a 4.23 mmol/g_{material} a 25 °C y 1 atm (Tan *et al.* 2014). En este sentido, el biocarbón obtenido de los residuos de granos de café y dopado con nitrógeno (5.1% en masa) ha mostrado capturar más CO₂ (de 2.04 a 2.67 mmol CO₂/g_{material}), debido a que el biocarbón formó más sitios activos, de nitrógeno pirrónico, disponibles para la captura de CO₂ (Liu and Huang 2018).

La porosidad y la permeabilidad del biocarbón de madera de pino son importantes para la funcionalización y lograr la mayor captura de CO₂. De tal forma, que la captura pase de 0.3 a 2.79 mmol de CO₂/g_{material} cuando el biocarbón se encuentra



modificado con aminas y su volumen de poro sea de 0.09 a 0.11 cm³/g (Chatterjee et al. 2018). El biocarbón activado de madera de mezquite resulta en 26 mmol CO₂/g_{material}, cuando se encuentran a alta presión (30 atm) y temperatura ambiente; el biocarbón presenta un área específica de 3167 m²/g y un volumen de poro de 1.65 cm³/g (Y. Li et al. 2016)

Fibras carbonizadas

El bagazo de caña de azúcar ha sido utilizado como sustrato para ser carbonizado, activado, modificado y empleado en la captura de CO₂. El área específica que resulta de la activación y de la impregnación con aminas (MEA) es de 300 m²/g y su capacidad de captura de CO₂ es de 0.53 mmol CO₂/g a 30 °C (Boonpoke, A. et al. 2012). La capacidad de captura es limitada, debido a que se requieren 2 moles de aminas para capturar 1 mol de CO₂.

Fibras carbonizadas de bagazo de agave

Las fibras de bagazo de agave son un residuo lignocelulósico proveniente de la industria mezcalera, que genera 122,696 toneladas de residuo al año (Martinez-Gutierrez et al. 2013), distribuidas en los estados de Oaxaca, Guerrero, Durango, Michoacán, Puebla, Guanajuato, Zacatecas y San Luis Potosí (SAGARPA, 2017).

Una forma de aprovechar el bagazo es a través de su carbonización en atmósfera de N₂ (Chávez- Guerrero y Hinojosa, 2010), método en el que se llevan a cabo reacciones de deshidratación y de volatilización de compuestos, principalmente de hemicelulosa y celulosa que constituyen al bagazo (Nieto-Delgado et al. 2011), de tal forma que se desarrolla una estructura macroporosa y mesoporosa y a su vez, el material presenta pocos microporos lo cual le confiere una área específica de solo 3 m²/g (Nieto-Delgado and Rangel-Mendez 2013). Otra propiedad importante del bagazo carbonizado son los canales intrínsecos a las fibras (Figura 5), la alta hidrofobicidad, debido a su bajo contenido de grupos oxigenados (Nieto-Delgado

Antecedentes

and Rangel-Mendez 2013) pueden ser aprovechados en el desarrollo de diversas tecnologías (Bernardo, et al. 2009), como en el caso de la captura de CO₂.

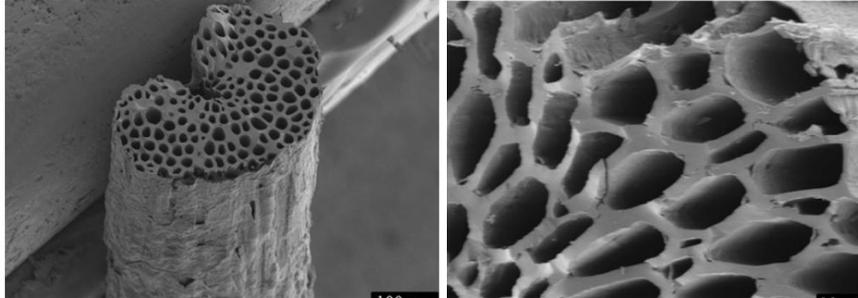


Figura 5. Macro canales en las fibras de agave después de ser carbonizadas a 400 °C en una atmósfera de N₂ (Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013).



3. Propuesta de investigación

La porosidad y los canales de las fibras de bagazo de agave carbonizadas, serán una matriz de soporte, que al ser impregnadas con el líquido iónico acetato de 1-butil-3-metilimidazol se aumentará la transferencia de masa (difusión) de CO_2 en el líquido iónico cuando se encuentre sin bloquear la porosidad y canales, de tal forma que se mejore la velocidad de captura y al mismo tiempo, la reversibilidad de la captura sea efectiva cuando se mantengan condiciones de bajo consumo de energía, para que finalmente, el CO_2 capturado pueda ser aprovechado en diversos procesos, ya sean industriales o biológicos.

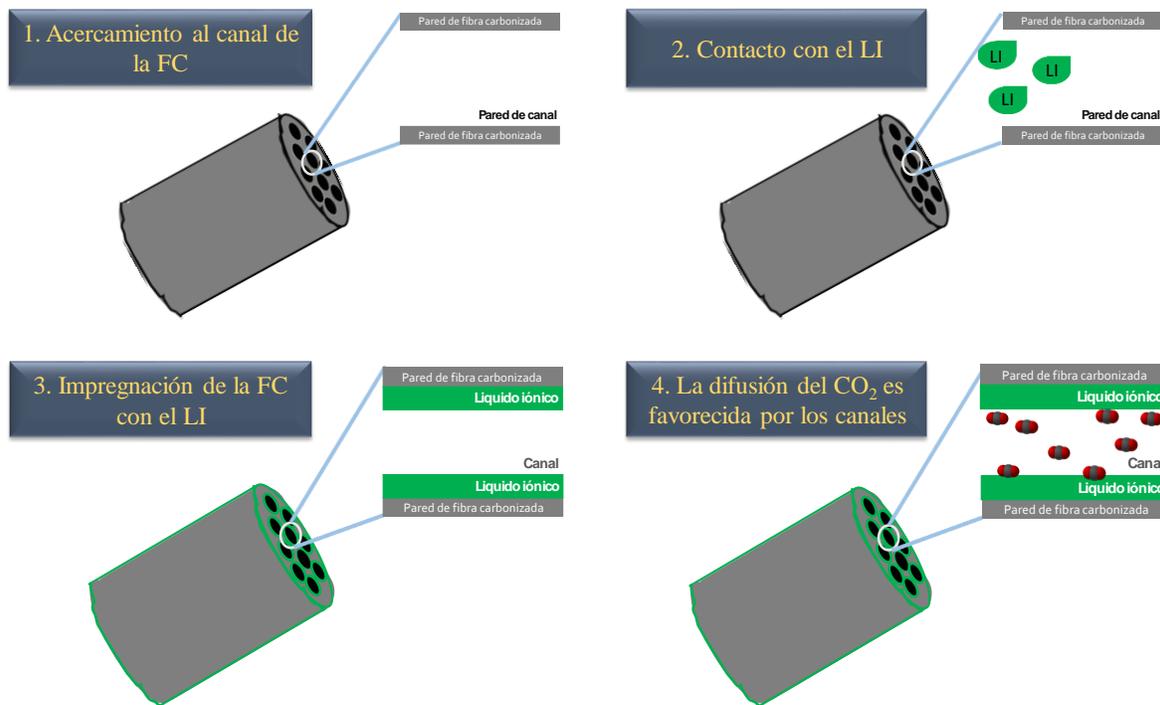


Figura 6. Resumen gráfico de propuesta de investigación, se muestran los canales de la fibra carbonizada (FC), mismos que son afines al líquido iónico (LI), que al ser disperso sin obstruir los canales de las fibras, se favorecerá la transferencia de masa del CO_2 al LI.



4. Hipótesis

Al dispersar el líquido iónico 1–butil–3–metilimidazolio sobre la superficie de fibras del bagazo de agave carbonizadas sin obstruir sus canales, aumentará la difusión de CO₂ y por lo tanto la cinética de captura–desorción y la capacidad de captura del material compuesto (fibras carbonizadas e impregnadas con líquido iónico) incrementarán.



5. Objetivo General

Determinar la cinética de captura-reversibilidad de CO₂ sobre fibras de bagazo de agave carbonizadas e impregnadas con acetato de 1-butil-3-metilimidazolio, a diferentes temperaturas y a presión atmosférica.

6. Objetivos particulares

- 6.1 Determinar las características físicas y químicas de las fibras carbonizadas prístinas e impregnadas con diferente relación de masa de líquido iónico en masa de fibras carbonizadas, para verificar su influencia en el proceso de captura- reversibilidad de CO₂.
- 6.2 Determinar en las fibras carbonizadas impregnadas la capacidad y cinética de adsorción de CO₂ a diferentes temperaturas (25 y 80 °C) a condiciones de presión atmosférica.
- 6.3 Determinar en las fibras carbonizadas impregnadas la reversibilidad de captura a través de ciclos de captura – desorción de CO₂ a 25 °C y 80 °C, respectivamente, y a presión atmosférica.



7. Metodología

7.1 Materiales

El bagazo de Agave *Salmiana* proviene de la producción de mezcal de una industria local. En la Tabla 1 señala los reactivos que fueron utilizados en el desarrollo de esta investigación.

Tabla 1 Lista de reactivos utilizados.

Reactivo	Grado	Fabricante
Acetato de 1 – butil – 3 - metilimidazolio	HPLC	Sigma- Aldrich
Ácido Clorhídrico concentrado	Reactivo	Fermont
Ácido Nítrico concentrado	Reactivo	Fermont
Ácido Sulfúrico concentrado	Reactivo	Fermont
Cloruro de sodio	Analítico	Fermont
CO ₂ pureza 99.99 % , ultra seco	Reactivo	Infra air products
Solución de HCl 0.1 M	Analítico	Fermont
Solución de NaOH 0.1 M	Analítico	Fermont

7.2 Carbonización de fibras de bagazo de agave

El bagazo de agave fue lavado y luego secado a 90 °C por 48 h, las fibras se cortaron uniformemente a \approx 0.5 cm. El procedimiento continuó al ser carbonizado en un horno tubular (Barnstead Thermolyne 21100) saturado de N₂ a flujo de 50 mL/min y a una temperatura de 600 °C durante 90 min. Después, la fibra



carbonizada fue cribada en los tamices N°35 y N°60 (USA Standard test sieve E-11) y lavada con agua desionizada para remover partículas finas. Finalmente se secó a 85 °C por 24 h, y se almacenó en frascos de vidrio saturados de N₂ para evitar la oxidación del material.

7.3 Caracterización de fibras carbonizadas

7.3.1 Área específica y tamaño de poro

Para determinar el área específica y la distribución del tamaño de poros de las fibras carbonizadas e impregnadas se realizó una isoterma de adsorción- desorción de N₂ a 77 K en el analizador ASAP 2020 (Micromeritics). Se utilizó el método de Brunauer Emmett Teller (BET) para determinar el área específica y el método DFT (teoría del funcional de densidad) para determinar la distribución del tamaño de poros de los diversos adsorbentes. Cabe señalar que para las fibras impregnadas con líquido iónico, las condiciones de desgasificación fueron: 60 °C y 500 µm Hg por 12 horas, y en el puerto de análisis se mantuvo una presión de 10 µmHg, para evitar la pérdida de líquido iónico (Arellano, Huang, and Pendleton 2015b; Lemus et al. 2018).

7.3.2 Contenido de cenizas

Se pesó 1 g de fibras carbonizadas en un crisol previamente tarado por 48 horas, esto por triplicado; luego se dejó en la estufa a 150 °C durante 3 horas (ASMT Method) y una vez que mantuvo peso constante se llevó a la mufla a 950 °C por 4 horas. Posteriormente se pesó el crisol y se determinó el contenido de cenizas.

Además, las fibras carbonizadas fueron lavadas con HCl 6 M para reducir el contenido de cenizas; para ello, se pesaron 10 g de material y se colocaron en un matraz Erlenmeyer. Se añadieron 250 mL de la solución de HCl 6 M y se agitaron a 90 rpm en la osciladora magnética por 24 horas. Después se cambió la solución de HCl y se dejó en agitación por una semana más. Se procedió a lavar las fibras carbonizadas con agua desionizada y mientras se agitaban, se realizaron 3 cambios de agua al día hasta alcanzar un pH cercano a 7. A este material, de igual forma, se le determinó el contenido de cenizas.



7.3.3 Identificación y cuantificación de minerales

Se procedió a realizar digestión ácida a las cenizas obtenidas de las fibras carbonizadas. 50 mg de cenizas fueron mezcladas, por duplicado, con 20 mL de una solución 5:1 de HNO₃: H₂SO₄. La mezcla se llevó a 150 °C por 40 min en el equipo de digestión avanzada por microondas y al término, se diluyeron con 100 mL de agua desionizada y para ser analizadas por ICP-OES (Varian 730-ES) y cuantificar el contenido de elementos presentes en la fibra carbonizada.

7.3.4 Punto de carga cero

Para determinar el punto de carga cero y la distribución de carga de los diversos adsorbentes, se pesaron 0.3 g del material y fueron añadidos a una solución electrolítica de NaCl 0.1 M. La mezcla fue agitada durante 12 horas y luego se ajustó el pH a 11 con NaOH 0.1 M; la muestra se burbujeó con N₂ por 3 min y se inició la titulación con HCl 0.1 M en la tituladora potenciométrica TL 70 (Metler Toledo). Al término, los datos obtenidos se procesaron en el software desarrollado por el Dr. Jacek Jagiello, SAEIUS-pK-dist program © 1994, que establece la caracterización de los sitios ácidos a través de su valor de pKa (Jagiello et al., 1994). La concentración de (Q) fue obtenida con el balance de protones y un blanco de referencia:

$$Q = \frac{1}{m} [V_o \{(H^+)_i - (OH^-)_i\} + V_t N_t - (V_o + V_t) \{(H^+)_f - (OH^-)_f\}]$$

Donde:

V_o = al volumen de la solución; V_t = el volumen del titulante; N_t = concentración normal del titulante; m = la masa de las fibras carbonizadas; *i* = la concentración inicial de H⁺ y OH⁻; *f* = la concentración final de H⁺ y OH⁻ que es calculada por la ecuación de Davis.

7.3.5 Identificación de grupos funcionales

Para la identificación de grupos funcionales en las fibras carbonizadas y en las fibras impregnadas con líquido iónico, se utilizó espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) en el equipo Nicolet 1S50 FTIR de Thermo Scientific en el rango espectral de 400 a 3 500 cm⁻¹, en modo de reflectancia total atenuada



(ATR) y con escaneos a una resolución de 16 cm^{-1} . Previamente al análisis, las muestras de fibras carbonizadas e impregnadas con líquido iónico fueron secadas a 60°C por 12 h y molidas antes de ser colocadas en el analizador.

7.4 Impregnación de fibras de bagazo de agave carbonizadas

La impregnación se realizó con diferentes proporciones de líquido iónico (fracción masa) respecto a una masa fija de fibra carbonizada. Primero se preparó una mezcla de líquido iónico en 600 μL de agua desionizada, que sirvió para disminuir la viscosidad del líquido iónico y para ayudar a difundirlo en la porosidad y canales de las fibras carbonizadas. Después de que la mezcla fue homogenizada en el agitador vórtice por 10 s, se agregaron 30 mg de fibra carbonizada. Finalmente, se removió el solvente por evaporación a 60°C por 24 h en la estufa. Las fibras de bagazo carbonizadas impregnadas con líquido iónico fueron almacenadas en el desecador, después de añadir N_2 gas para evitar la oxidación de los adsorbentes.

7.4.1 Estabilidad térmica y grado de impregnación

Las fibras de bagazo carbonizadas y e impregnadas con líquido iónico se estudiaron en un analizador termogravimétrico SETSYS EVOLUTION TGA-DTA/DSC de Setaram Instrumentation en una atmósfera de N_2 desde temperatura ambiente hasta 400°C , con una rampa de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. La curva termogravimétrica mostró el cambio de masa de la muestra debido a la volatilización de compuestos orgánicos.

7.4.2 Angulo de contacto y humectabilidad

Se realizó la medición del ángulo de contacto en las fibras carbonizadas para determinar el grado de hidrofobicidad de la superficie. Para ello, se utilizó la técnica de la gota al aire con un goniómetro de la marca Theta Lite; Las gotas de líquido iónico y de agua desionizada fueron depositadas en las fibras carbonizadas secadas previamente a 90°C por 24 h. Para calcular el valor promedio del ángulo de contacto se procesaron las imágenes captadas durante la deposición de las gotas con el software OneAttension Biolin Scientific.



Además, se hizo una prueba de hidrofobicidad de las fibras impregnadas con mayor proporción de líquido iónico (m1:1) y se compararon con las fibras carbonizadas sin impregnación.

7.4.3 Morfología de fibras carbonizadas y fibras carbonizadas impregnadas.

La estructura y morfología de las fibras carbonizadas y fibras impregnadas con líquido iónico fue estudiada por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Los análisis fueron desarrollados en el microscopio ambiental FEI-ESEM QUANTA-FEG-250, en condiciones de 50 Pa, 15Kb y se hicieron magnificaciones de 100 x, 500 x y 1000 x.

7.5 Captura y cinética de CO₂

La captura de CO₂ fue cuantificada con el analizador termogravimétrico (TGA) modelo SETSYS EVOLUTION TGA-DTA/DSC de Setaram Instrumentation (Santiago et al. 2018b). Durante la etapa de estabilización, la muestra de fibra carbonizada impregnada con líquido iónico, fue expuesta a un flujo de 30 mL/min de N₂, mientras se incrementó la temperatura hasta 105 °C por 30 min. Lo anterior, con la finalidad de eliminar el agua y compuestos orgánicos volátiles que pudieran interferir con la determinación de la captura de CO₂. Después de este proceso, se disminuyó la temperatura de 25 a 80 °C, según fuera el caso, y se continuó con la etapa de captura de CO₂ por 2 h con un flujo de 30 mL/min de CO₂ al 99.98% de pureza. En la curva termogravimétrica final, se observó el cambio de masa en las fibras carbonizadas impregnadas con líquido iónico (Figura 7).

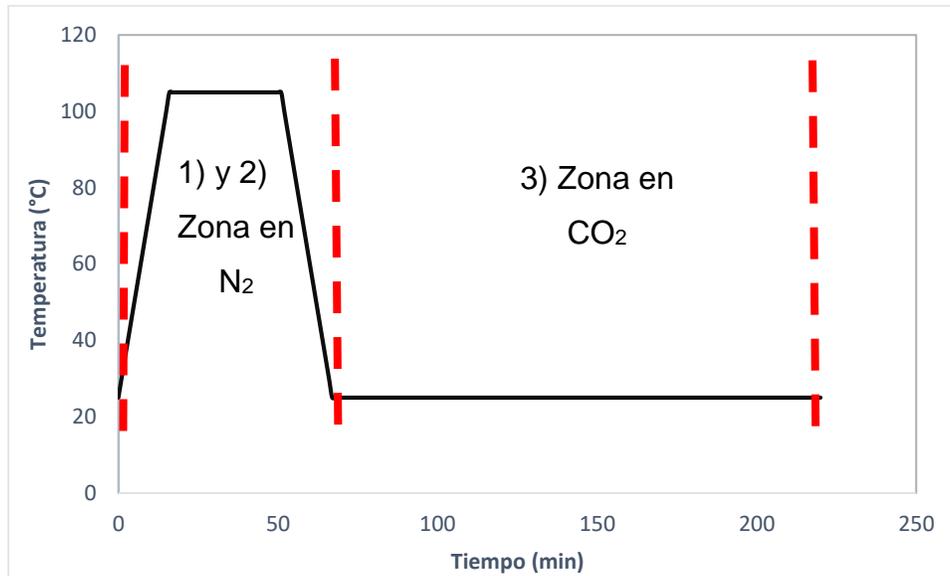


Figura 7. Procedimiento establecido en el analizador termogravimétrico para llevar a cabo los experimentos de captura de CO₂.

Se realizó una evaluación de la capacidad de captura de CO₂ por gramo de fibras de bagazo carbonizadas impregnadas con LI. A la par se determinó el tiempo en el que la muestra alcanzó el equilibrio, y la capacidad de captura (sorción) fue calculada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Q = \frac{(m_t - m_0) \left[\frac{1 \text{ mmol } CO_2}{44 \text{ mg } CO_2} \right]}{m_0}$$

En donde Q es la capacidad de captura de CO₂ en mmol CO/g material, m_t (mg) es la masa final y m₀ (g) la masa inicial del material adsorbente. La capacidad de captura se normalizó a gramos de material utilizado.

7.6 Reversibilidad de captura de CO₂

Para evaluar la reversibilidad de captura de CO₂, se realizaron ciclos de sorción-desorción de CO₂ en los materiales prístinos y modificados. Se corrió la etapa de captura, donde se disminuyó la temperatura hasta 25 °C y se mantuvo constante por 50 min con un flujo de 30 mL/min de CO₂. Durante la etapa de desorción, se



Metodología

elevó la temperatura a 80 °C con un flujo de 30 mL/min de N₂ por 30 min: los experimentos se llevaron a cabo por triplicado.

El porcentaje de reversibilidad fue calculado de la diferencia de la máxima cantidad de CO₂ capturado al minuto 50 (m_{t50}) y la cantidad de CO₂ presente al minuto 100 (m_{t100}). Se hizo la equivalencia de la diferencia de masas por porcentaje respecto a la masa en el minuto 50.

$$\text{Porcentaje de reversibilidad} = (m_{t50} - m_{t100}) \left(\frac{100}{m_{50}} \right)$$



8. Resultados y discusión

8.1 Caracterización de las fibras carbonizadas

8.1.1 Área específica y tamaño de poro

Para los fines del presente trabajo, fue muy importante no obstruir la porosidad de las fibras carbonizadas con el líquido iónico, de manera que la fibra carbonizada incremente el área del líquido iónico cuando este se encuentre disperso en la porosidad del material (Arellano, Huang, and Pendleton 2015a; Ruckart, et al. 2015). Esto facilita la difusión del CO₂ en el LI incrementando su transferencia de masa.

Por lo anterior, se determinaron las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de las fibras carbonizadas (FC), carbonizadas lavadas (FC_L) e impregnadas con LI con una relación 0.05:1 (LI:FC).

Las fibras carbonizadas tienen un 60% de microporos con valores cercanos a los 2 nm, la porosidad en los mesoporos va desde 14.5 nm hasta 46 nm, y representan un 32%, mientras los macroporos tienen una distribución hasta los 60 nm (Figura 8) y cuantifican el 6.5%. El área BET de este material es de 75 m²/g_{material}. En este sentido, Afrane and Achaw (2008) reportaron que el carbón de concha de coco presenta un mayor número de iodo cuando el material tiene un mayor contenido inherente de elementos como calcio, cobre, hierro y zinc.

Mientras que las fibras carbonizadas lavadas, muestran una distribución homogénea de mesoporos desde los 2.2 hasta los 50 nm (84%) y con macroporos hasta los 60 nm (15%) (Figura 9), pero no contiene microporos lo cual justifica que su área BET haya disminuido a 2 m²/g_{material}. En comparación con la muestra 0.05:1, que son las fibras carbonizadas lavadas e impregnadas, se determinó un área BET de 1 m²/g_{material}, con la disminución de macroporosidad, sin embargo, los valores de microporosidad y mesoporosidad se conservan en el mismo orden de magnitud de los cuantificados en las fibras carbonizadas lavadas.

La fisisorción de N₂ es una técnica que nos permite conocer el área específica de un material microporoso y mesoporoso. Para ello, el nitrógeno se adsorbe a 77 K y los resultados corresponden a la adsorción en sitios activos en un material



determinado (Sing, 2001). Para el caso de las fibras carbonizadas, la adsorción de nitrógeno resulta en una mayor área cuando hay mayor cantidad de grupos funcionales que pueden ser favorecidos por la presencia de compuestos minerales (resultados que serán mostrados más adelante); Sin embargo, cuando la fibra se lava con HCl, se remueven sitios activos, se obtiene un material con paredes sin funcionalidades, de tal forma que se reduce la fisorción del N₂ que resulta en una menor área específica en las fibras carbonizadas lavadas en comparación con las fibras carbonizadas.

Por otro lado, la fibra impregnada con LI en una relación de 0.05:1, presenta mesoporos en mayor proporción entre los 14.5 y los 46 nm, los cuales representan el 76 % del volumen total. Reportes indican que los materiales porosos al ser impregnados con líquido iónico, disminuyen su porosidad y por tanto su área (Arellano, Huang, and Pendleton 2015a; Santiago et al. 2018b), que es lo que ocurrió en estas fibras, donde el líquido iónico llegó a obstruir la microporosidad de las fibras carbonizadas, por tanto, la reducción de su área específica BET a 1 m²/g_{material} como se ilustra en la Tabla 2.

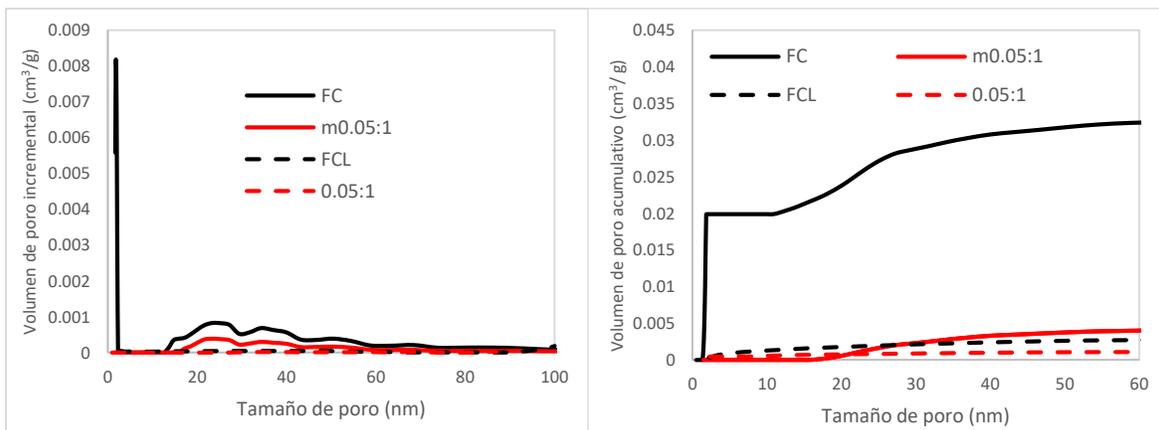


Figura 8. Distribución de tamaño de poro FC, m0.05:1, FCL y 0.05:1, a la izquierda se muestra el volumen de poro incremental y a la derecha el volumen de poro acumulado.

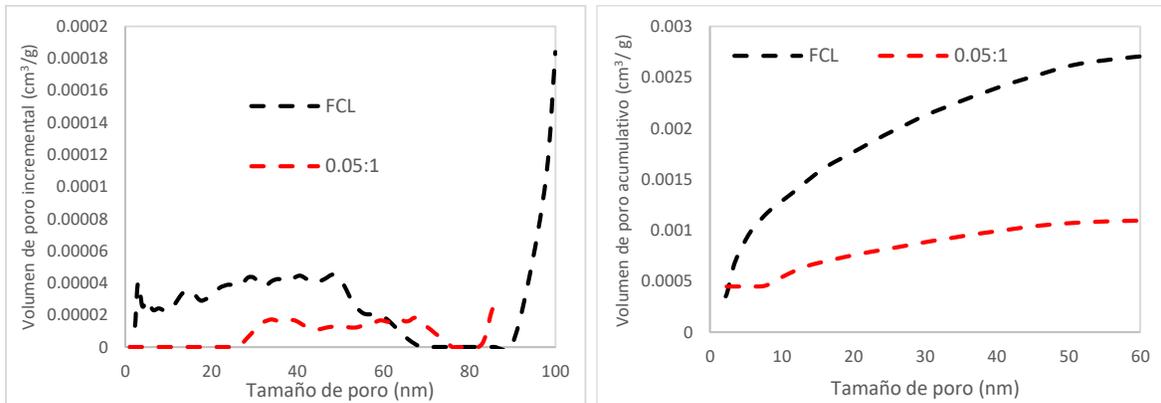


Figura 9. Distribución de tamaño de poro FC_L y 0.05:1, a la izquierda se muestra el volumen de poro incremental y a la derecha el volumen de poro acumulado.

Tabla 2 Parámetros texturales de las fibras.

Muestra	m ² /g	cm ³ /g		
	ABET	Vmic	Vmes	Vmac
FC	75	0.0232	0.0125	0.0025
FC _L	2	0.0003	0.0009	0.0018
m0.05:1	1	0.0000	0.0000	0.0049
0.05:1	1	0.0005	0.0005	0.0003

ABET, área específica BET, Vmic, Volumen de microporos, Vmes, Volumen de mesoporos y Vmac Volumen de macroporos

8.1.2 Contenido de cenizas y cuantificación de minerales

El porcentaje de cenizas en las fibras de bagazo carbonizadas (FC) fue de 12%, que representa un valor cuatro veces mayor al esperado en un biocarbón por ejemplo de bagazo de caña de azúcar que fue carbonizado en condiciones muy similares (Kalderis et al. 2008). Con la finalidad de determinar el efecto de las cenizas en el procesos de captura de CO₂, se lavó las FC con HCl 6 M; con este procedimiento, se redujo el contenido de cenizas en las fibras carbonizadas lavadas (FC_L) a 1.8% (Tabla 3).

Se ha reportado que el alto contenido de cenizas, por presencia de cationes como Ca⁺, Mg⁺ y K⁺, intervienen en las propiedades de adsorción de los biocarbones (Afrane and Achaw 2008; Iniesta et al. 2001). Cabe mencionar, que precisamente



estos elementos se encuentran en mayor porcentaje en las fibras carbonizadas y, una vez eliminadas, el área BET disminuyó de 75 a 2 m²/g, lo cual se relaciona principalmente con la remoción del calcio (Tabla 3).

Tabla 3 Contenido de cenizas y minerales.

Muestra	Cenizas %	Ca %	Mg %	Na %	P %	Al, As, B, Ba, Cu, Fe, K, Li, Mn y Sr %
FC	12	87.5	5.7	1	1.3	4.5
FC _L	1.8	NC	NC	NC	NC	NC

NC No cuantificado

8.1.3 Punto de carga cero

En la (Figura 10) se muestra la distribución de carga superficial de los materiales, fibras carbonizadas (FC) y de las fibras carbonizadas lavadas (FC_L), así como el punto de carga cero correspondiente. El punto de carga cero de las FC fue de 9.75, lo que significa que en el material predominan grupos básicos o que es un material que tiene un bajo contenido de grupos oxigenados. Los resultados obtenidos de la distribución de pKa's (Figura 11) se pueden asociar a la disolución de óxidos de calcio, durante la titulación (Brezonik, 2011).

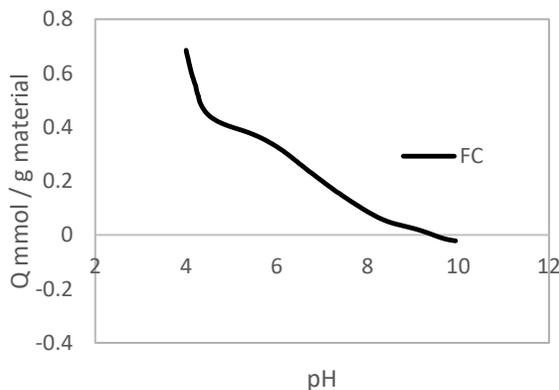


Figura 10. Distribución de cargas.

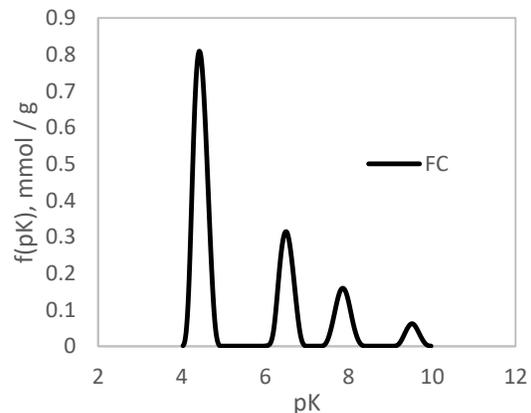


Figura 11. Distribución de pKa's.



Mientras que el punto de carga cero de la FCL fue de 5.5 (Figura 12). Como se puede ver en la Figura 13, este material tiene una combinación de grupos ácidos, ej. carboxílicos, y básicos en mayor proporción como lactonas y fenoles (Figura 13), sin embargo la concentración total de estos grupos funcionales es 5 veces menor a la reportada en la FC.

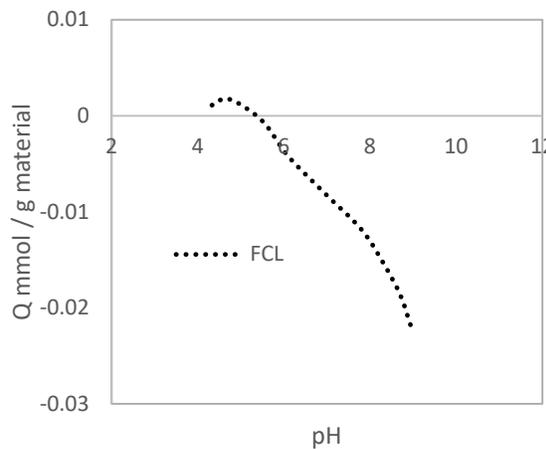


Figura 12. Distribución de cargas en FCL.

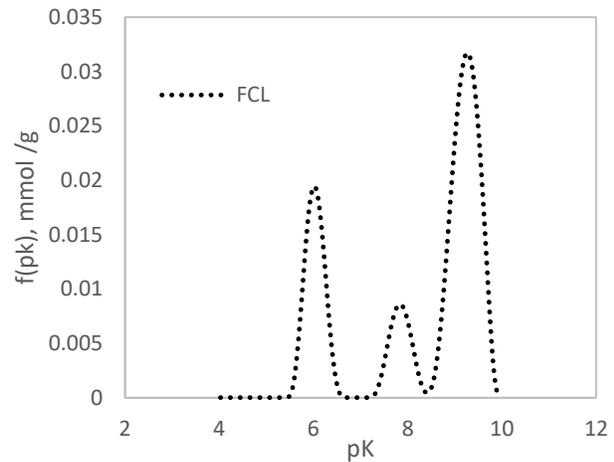


Figura 13. Distribución de pK en FCL.

Se utilizó una concentración alta de HCl 6 M para lavar las fibras carbonizadas, lo que tuvo consecuencias en la superficie de las fibras, ya que se removieron grupos funcionales y, por ende, sus propiedades como el punto de carga cero y área específica disminuyeron en relación a los resultados obtenidos con las fibras carbonizadas.

8.2 Análisis por espectroscopia de infrarrojo

En la Figura 14 se muestran los espectros del infrarrojo de las FC, FCL, FC+LI y del LI, mismos que son mostrados en la Figura 14. En donde se observó una banda en 1395 cm^{-1} en la fibra carbonizada, que está relacionada con grupos lactonas, lo cual confirma los resultados de la distribución de pKas (Shim, Park, and Ryu 2001). Asimismo, las bandas en 871 y 711 cm^{-1} corresponden a grupos bencénicos relacionados a la grafitización de las fibras. Por otro lado, se muestra que conforme la cantidad de líquido iónico aumenta, las bandas respectivas a la estructura del imidazol del líquido iónico, son más pronunciadas (1468 , 1423 , 1379



y 1323 cm^{-1}) y se deben a las vibraciones de los enlaces de tipo C=C y C=N. De igual forma, las bandas en 647 y 627 cm^{-1} están relacionadas al imidazol (Socrates, 1994). Mientras que las bandas en 2955 , 2935 y 2864 cm^{-1} , que son más evidentes en la relación 1:1 y en el líquido iónico (LI), hacen referencia a presencia de ácidos carboxílicos (Socrates, 1994).

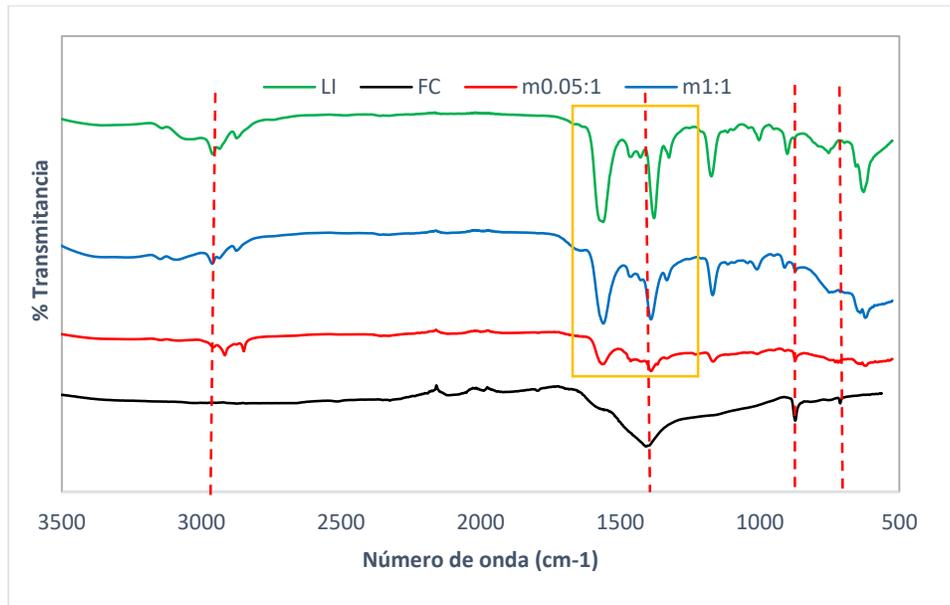


Figura 14. Espectros infrarrojos de LI, FC y fibras impregnadas en el rango espectral de 400 a $3\ 500\text{ cm}^{-1}$, en modo ATR y con escaneos a una resolución de 16 cm^{-1} .

8.3.1 Estabilidad térmica y grado de impregnación de fibras carbonizadas

Los resultados de los análisis termogravimétricos (TGA) en un ambiente saturado de nitrógeno se presenta en la Figura 15. Como se puede observar, las fibras carbonizadas (FC) y el líquido iónico (LI) presentaron pérdida de masa en diferentes intervalos de temperatura. Por tanto, es factible utilizar el TGA para cuantificar la impregnación de diferentes proporciones de LI en una masa constante de fibras carbonizadas (Dongargaonkar and Clogston 2018; Ruckart, et al. 2015). Se observó que el líquido iónico es térmicamente estable hasta los 135 °C , y a partir de esta temperatura la pérdida de masa continua hasta alcanzar los 290 °C ; en este rango de temperatura, la pérdida de masa corresponde al 93.1% , mientras que la fibra carbonizada perdió únicamente 0.04% en el mismo intervalo de temperatura.

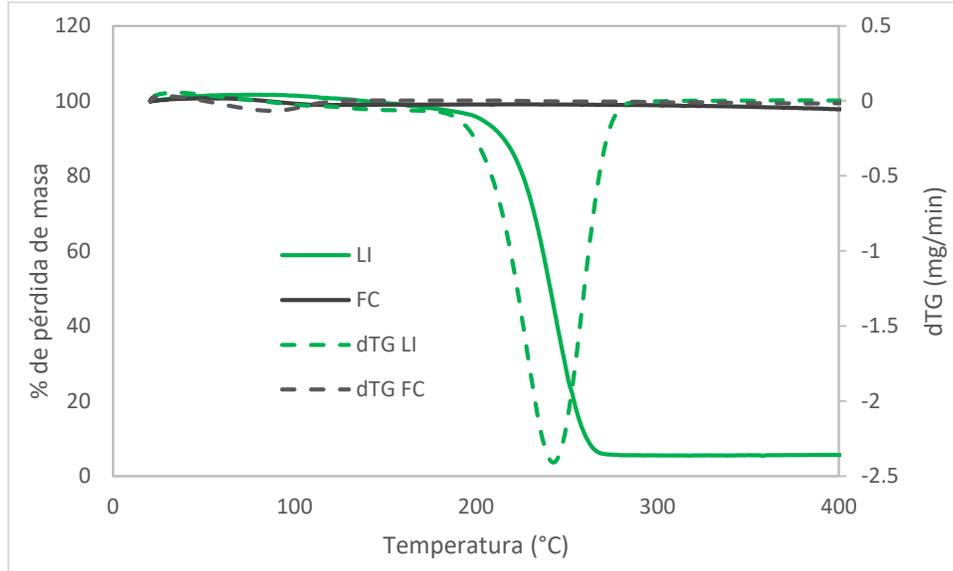


Figura 15. Curvas de pérdida de masa de FC y LI con una rampa de calentamiento de 1 °C/min en atmósfera de nitrógeno.

La pérdida de masa del líquido iónico, en el intervalo de temperatura entre 135 °C y 290 °C coincide con lo reportado por Y. Cao *et al.*, (2014). En otros reportes, se ha estudiado que el tipo de anión influye en la estabilidad térmica del LI, cuando la cadena carbonada es de mayor longitud, la estabilidad térmica del líquido iónico es mayor (Kirchner, 2010). El catión tiene menor efecto en la estabilidad térmica, sin embargo, al tener un mayor número de grupos sustituyentes y el C2-H del anillo del imidazol sustituido con grupos metilo, se incrementa la estabilidad térmica del líquido iónico (Y. Cao *et al.*, 2010; Kirchner, 2010).

En la Figura 16 se observa la derivada de la pérdida de masa respecto a la temperatura, resultados que fueron obtenidos de la termogravimetría de las fibras carbonizadas impregnadas con diferente proporción de líquido iónico. Evidentemente, la proporción de líquido iónico en las FC disminuyó conforme a la cantidad que se colocó en un inicio para realizar la impregnación (Ruckart *et al.*, 2015; Dongargaonkar, *et al.*, 2018).



Resultados y discusión

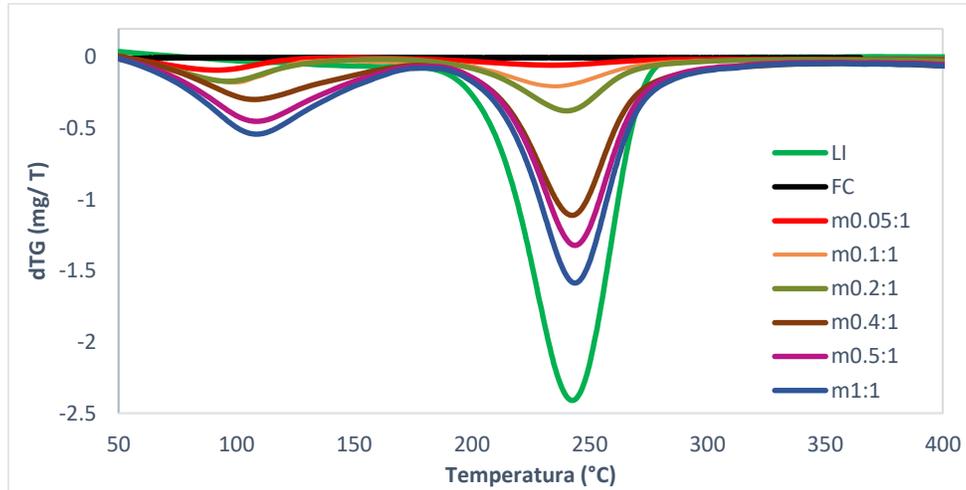


Figura 16. Curvas termogravimétricas de FC impregnadas con LI con una rampa de calentamiento de 1 °C/min en atmósfera de nitrógeno.

En la Figura 16 se observa la pérdida de masa (Tabla 4) en el intervalo de 50 °C a 135 °C, lo cual se atribuye a la evaporación de agua. En este sentido, es relevante mencionar que en el proceso de impregnación se usó agua y además los materiales impregnados fueron secados a 60 °C durante 24 horas. Por lo anterior, es de esperar que los materiales aun tengan humedad como se observa en los termogramas. Por otro lado, se determinaron los porcentajes en masa de líquido iónico contenido en las fibras carbonizadas, esto considerando la pérdida de masa entre 135 °C y 290 °C (Tabla 4).

Tabla 4 Porcentaje de humedad y líquido iónico en fibra carbonizadas.

Muestra	Líquido iónico experimental %	Líquido iónico efectivo % (135 °C a 290 °C)	Humedad % (50 °C a 135 °C)
LI	100	93.1	3.4
FC	0	0.04*	1.4
m0.05:1	5.6	2.6	2.7
m0.1:1	10.4	6.4	4.6
m0.2:1	20.2	13.0	5.4
m0.4:1	41.0	38.8	12.7
m0.5:1	62.0	59.9	21.5
m1:1:1	99.9	76.3	23.1

* Este valor se atribuye a la pérdida de masa por volatilización de compuestos orgánicos en las fibras carbonizadas.



De manera complementaria, se realizó un análisis termogravimétrico del líquido iónico en las mismas condiciones de impregnación, para corroborar que existe un residual del agua utilizada para difundir el líquido iónico en las fibras. Este experimento (Figura 17) se llevó a cabo hasta los 700 °C para verificar que la masa del líquido iónico se perdía por completo. En el intervalo de temperatura de 50 a 135 °C se perdió el 14.7% atribuido a agua, la pérdida de líquido iónico fue del 83.6% en el intervalo de 135 a 290 °C y el 0.1% en el intervalo de temperatura de 290 °C a 700 °C.

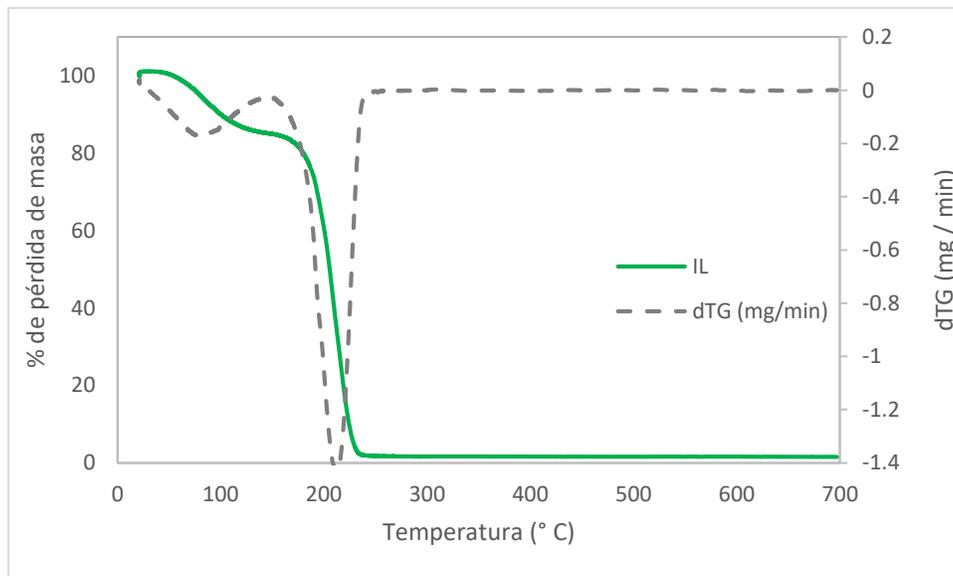


Figura 17. Análisis termogravimétrico de LI hasta 700 °C con una rampa de calentamiento de 1 °C/min en atmósfera de nitrógeno.

Se ha estudiado que el agua interactúa con el líquido iónico y es un factor importante a considerar durante la captura de CO₂ (Wang et al. 2010). La interacción del agua con el líquido iónico se describe como una secuencia de 1) la interacción por puentes de hidrógeno, 2) la sorción del agua por puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals y 3) se continua la sorción del agua por fuerzas de van der Waals (Chen et al. 2014), lo cual se describe a continuación:



1. Interacción por puentes de hidrógeno

Como se muestra en la Figura 18, las moléculas de agua interactúan directamente con el líquido iónico con el que forman puentes de hidrógeno (Chen et al. 2014; Kirchner 2010). La interacción del agua con el acetato es la propuesta para explicar la exposición del líquido iónico con el agua a tiempos cortos (Chen et al. 2014).

2) Sorción por puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals

Los grupos OH^- del agua pueden desprotonar el anillo del imidazol (Wang et al. 2010) y al mismo tiempo, el agua interactúa débilmente con el C4, 5H o presenta interacciones más fuertes con el C2-H del anillo del imidazolio (Figura 18), mientras se mantienen los puentes de hidrógeno con el acetato (Chen et al. 2014).

3) Sorción por fuerzas de van der Waals

En esta etapa se mantienen las interacciones con el C2-H del anillo del imidazolio, mientras se alcanza un estado de equilibrio en el sistema (Chen et al. 2014).

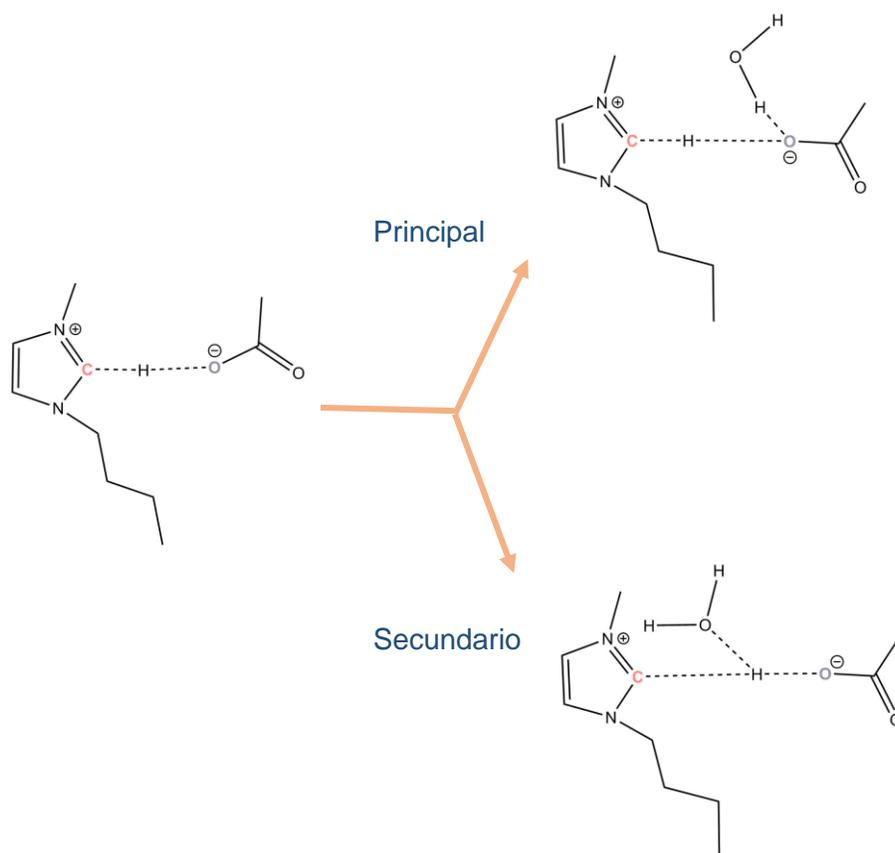


Figura 18 .Interacción de molécula de agua con LI.
Modificado de Chen et al. 2014.

8.3.2 Angulo de contacto y humectabilidad

De la medición del ángulo de contacto en las fibras carbonizadas se observó que son un material hidrófobo, circunstancia que favorece a la impregnación con el líquido iónico orgánico disuelto en el agua. Es decir, las fibras carbonizadas tienen afinidad hacia el líquido iónico, ya que el resultado del ángulo de contacto con el LI es menor (40.68°) respecto al ángulo de contacto que se obtuvo con el agua (110.73°): al disminuir el ángulo de contacto aumenta la tensión superficial del LI sobre la superficie de la fibra, lo cual favorece su adsorción y dispersión sobre la superficie del biocarbono (Figura 19).

Al comparar la fibra carbonizada y la fibra impregnada con la mayor cantidad de líquido iónico (m1:1), se obtuvo que m1:1 es menos hidrófoba (37.91°) que la fibra carbonizada (110.73°). Este resultado reafirma las observaciones de la

determinación de la estabilidad térmica de las fibras impregnadas, donde se cuantificó la presencia de agua residual relacionada a la interacción por puentes de hidrógeno con el líquido iónico (Chen et al. 2014; Kirchner 2010).



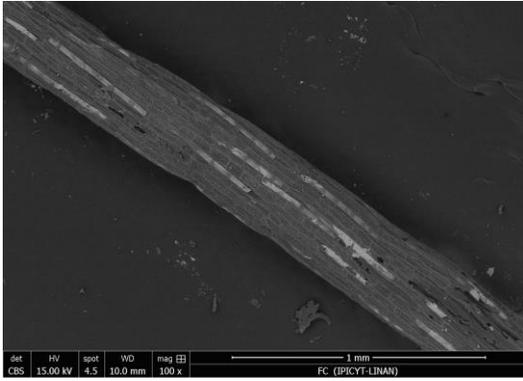
Figura 19. Ángulo de contacto de a) Fibra carbonizada con agua, se observa mayor hidrofobicidad del material; b) Fibra carbonizada con líquido iónico, se observa afinidad por el líquido iónico; c) Fibra carbonizada impregnada con líquido iónico probada con H₂O, donde se observa que la hidrofobicidad es menor en comparación a la fibra carbonizada.

8.3.3 Morfología de las fibras carbonizadas y fibras carbonizadas impregnadas

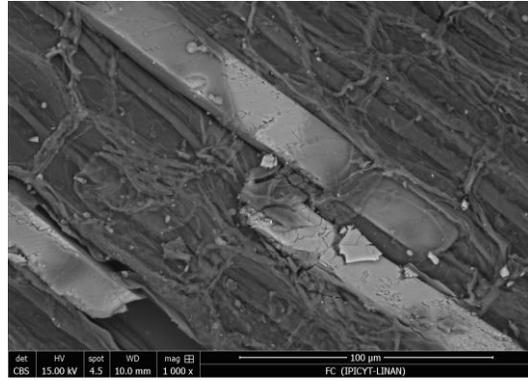
Las micrografías de SEM de las fibras carbonizadas (FC) y fibras carbonizadas lavadas (FC_L), muestran el evidente cambio en la morfología de las FC_L por el tratamiento con HCl y la reducción de cenizas que se comprobó a través de ICP. En las imágenes tomadas por electrones secundarios mostraron el cambio en la morfología debido al tratamiento con HCl; se formaron cavidades en la FC_L por la disolución de las barras de calcio. Además, se observaron canales o cavidades de mayor diámetro y profundidad en comparación con la morfología presente en la FC (2.b) (Figura 20)



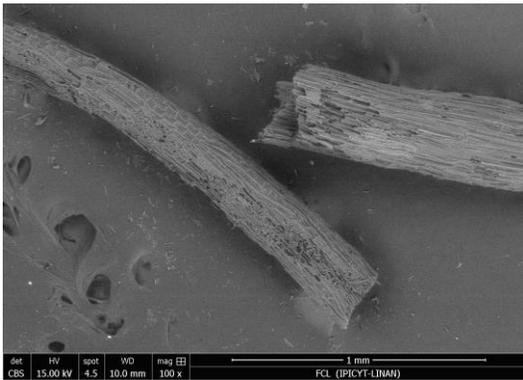
Resultados y discusión



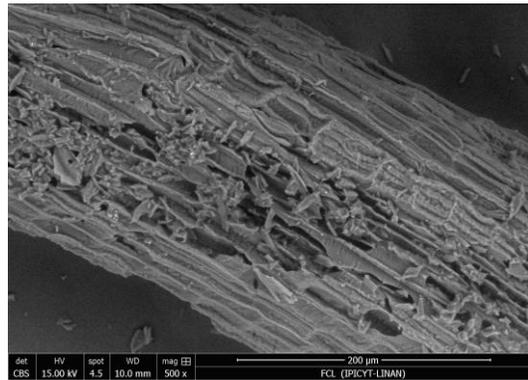
1.a FC: BSE, 100 x



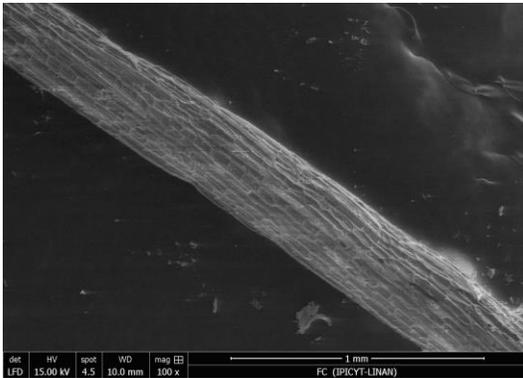
1.b FC: BSE, 1000 x



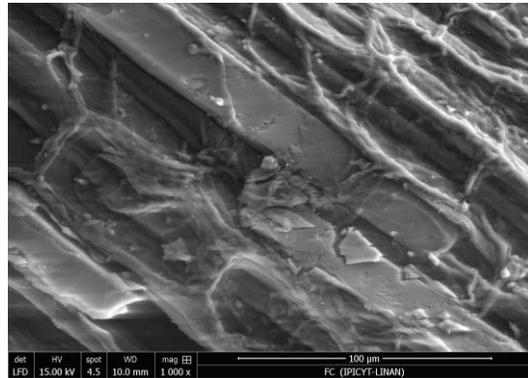
1.c FCL: BSE, 100 x



1.d FCL: BSE, 1000 x



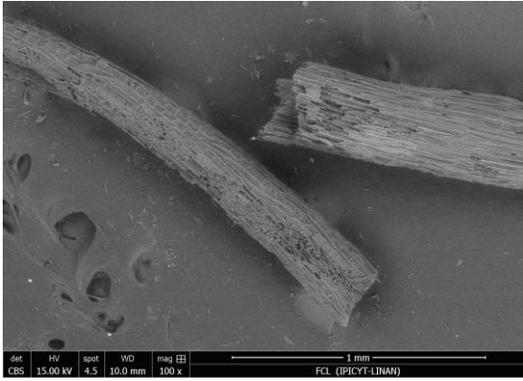
2.a FC: SE, 100 x



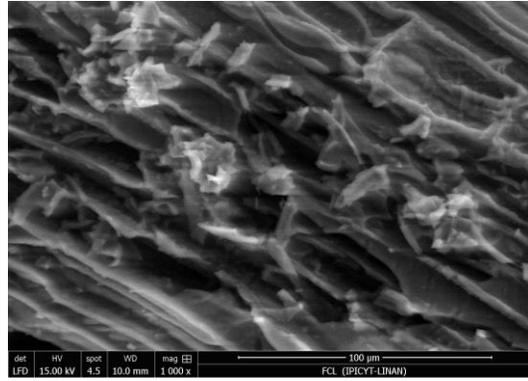
2.b FC: SE, 1000 x



Resultados y discusión



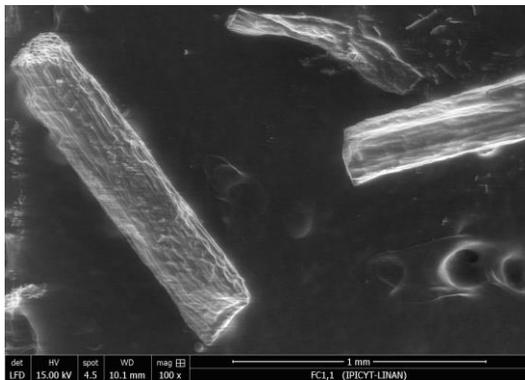
2.c FC_L: SE, 100 x



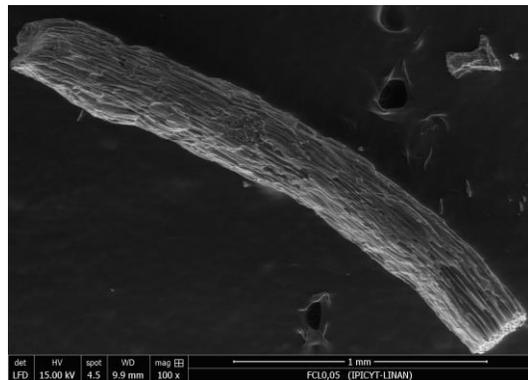
2.d FC_L: SE, 1000 x

Figura 20. Micrografías de las fibras carbonizadas (FC), fibras carbonizadas lavadas (FC_L), con aumentos de 100x y 1000x, tomadas por electrones secundarios (SE) y por electrones retrodispersados (BSE).

Finalmente, el líquido iónico no fue perceptible en las micrografías. Sin embargo, en la micrografía de FC 1:1, es realmente notable que la fibra está cubierta por una especie de malla y que los canales han sido bloqueados por el líquido iónico, mientras que en la proporción 1×10^{-3} de FC_L son fácilmente visualizados los canales intrínsecos a las fibras carbonizadas.



3.a LI:FC, m1:1; 100 x



3.b LI:FC_L, 0.05:1; 100 x

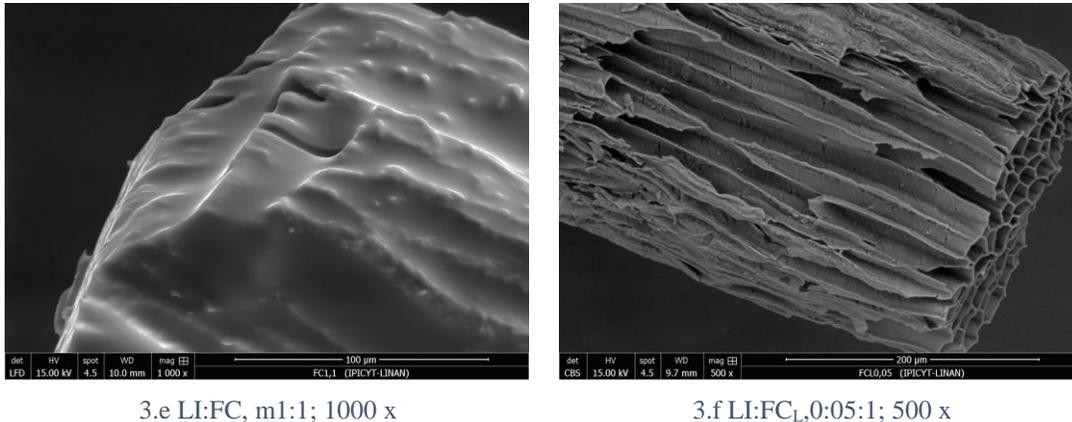


Figura 21. Micrografías de de las fibras carbonizadas (FC), fibras carbonizadas lavadas (FC_L), con aumentos de 100x, 1000x y 500 x, tomadas por electrones secundarios (SE). Se observa que los canales de las FC han sido bloqueados por el LI cuando se encuentra en la proporción 1:1.

8.4 Cinética de captura de CO₂

Se realizaron cinéticas de captura de CO₂ en el analizador termogravimétrico (TGA) para los que se consideraron los resultados de estabilidad térmica del líquido iónico. De tal forma que 1) se hizo pasar un flujo de N₂, mientras se elevó la temperatura hasta 105 °C y se mantuvo durante 50 min, con el fin de disminuir la humedad que podría estar presente en el material impregnado y para garantizar que la cámara del TGA estuviera libre de gases y humedad que intervinieran en el proceso de captura; 2) se disminuyó la temperatura a 25 °C y 3) se inició el experimento con CO₂ durante 230 min con un flujo de 50 mL CO₂ min.

En la Figura 22 se muestran los resultados de la cinética de captura de CO₂ en la fibra carbonizada y en el líquido iónico. Se observa que la fibra carbonizada (FC) incrementa la velocidad de captura en un 40% en los primeros 50 min respecto al líquido iónico. Sin embargo, el LI tiene 1.8 veces más capacidad de captura que las fibras carbonizadas a los 230 min. Como se ha mencionado, el área específica y la porosidad de las fibras son características que favorecen considerablemente la difusión del CO₂, lo que se ve reflejado en el incremento de la velocidad de captura. Por otra parte, la química del LI y su selectividad incrementan la capacidad de captura de CO₂. Por tales razones es que se exploró impregnar a las FC con



diferentes cantidades de LI, para que la velocidad y capacidad de captura de CO₂ sean considerablemente altas en tiempos cortos del proceso.

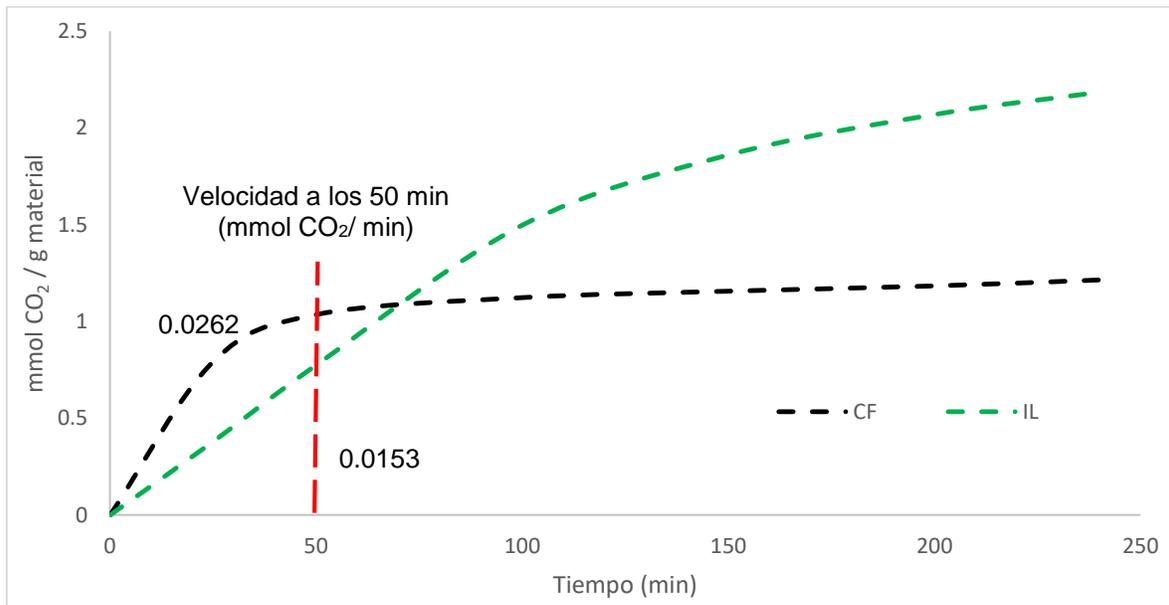


Figura 22. Cinética de captura de CO₂ en LI, FC y FC_L a 25 °C.

En la Figura 23 se muestran los resultados de la captura de CO₂ con fibra carbonizada con diferentes proporciones de LI. La velocidad de captura aumenta hasta un 40% conforme la cantidad de LI es menor en las fibras carbonizadas. Además, la capacidad de captura de CO₂ es de 0.48 a 1.18 CO₂/g_{material} al minuto 50, mientras que para el LI es de 0.77 CO₂/g_{líquido iónico} en el mismo intervalo de tiempo. Es importante señalar que en otros estudios en donde han utilizado materiales porosos para la captura de CO₂ reportan una capacidad de 1 a 2 mmol CO₂/g_{material}, en condiciones similares (Arellano, Huang, and Pendleton 2015b; Moya et al. 2016).

Como se muestra en la Tabla 5, la captura de CO₂ en el material de relación de FC:LI de 0.05:1 es 1.75 veces más veloz que en el líquido iónico, y su capacidad de captura es incluso 1.52 veces mayor en comparación con el líquido iónico en los primeros 50 min. Además, este material presenta 1.13 veces más capacidad de captura de CO₂, respectivamente, en comparación con la fibra carbonizada. Estos resultados se relacionan a la porosidad de la fibra, que es un factor útil para mejorar



la difusión del CO₂ y donde se infiere que al tener una menor impregnación de líquido iónico se tiene una mayor porosidad y con ello mayor velocidad de captura.

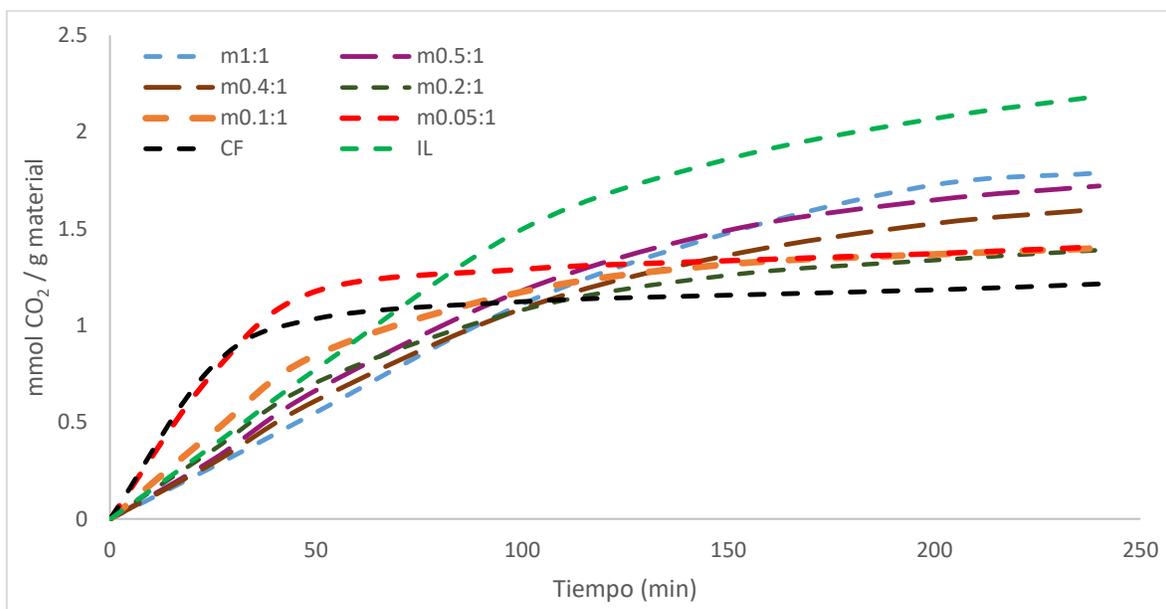


Figura 23. Cinética de captura en diferentes proporciones de LI.

Tabla 5 Velocidad y capacidad de captura de CO₂ a 25 C y presión atmosférica.

Muestra	Velocidad de captura a los 50 min (mmol CO ₂ /min)	Capacidad a los 50 min (mmol CO ₂ /g material)	Capacidad a los 230 min (mmol CO ₂ /g material)
FC	0.020	1.04	1.20
LI	0.012	0.77	2.19
m1:1	0.007	0.48	1.69
m0.5:1	0.013	0.67	1.72
m0.4:1	0.012	0.61	1.60
m0.2:1	0.014	0.71	1.39
m0.1:1	0.018	0.85	1.40
m0.05:1	0.020	1.18	1.39

La captura del CO₂ en el líquido iónico se describe como una reacción ácido-base (Cabaço *et al.*, 2012), representada en la Figura 24. El CO₂ actúa como un ácido de Lewis, mientras que el C2 del anillo de imidazol, tiene un par de electrones que puede donar cuando el H⁺ es cedido al anión (acetato) del líquido iónico; es entonces

que el C2 del anillo imidazol forma un enlace covalente con el dióxido de carbono que resulta en un carboxilato (Cabaço et al. 2012; Gurau et al. 2011).

Además, el C2 del anillo imidazol es un carbono cuaternario, por tanto, su estabilidad favorece la reacción con el CO₂ (Moya et al. 2016). La estequiometría de la reacción es 1:1, es decir, se requiere de 1 mol de 1-butil-3-metilimidazol para capturar 1 mol de CO₂; esto beneficia al rendimiento de la captura del CO₂.

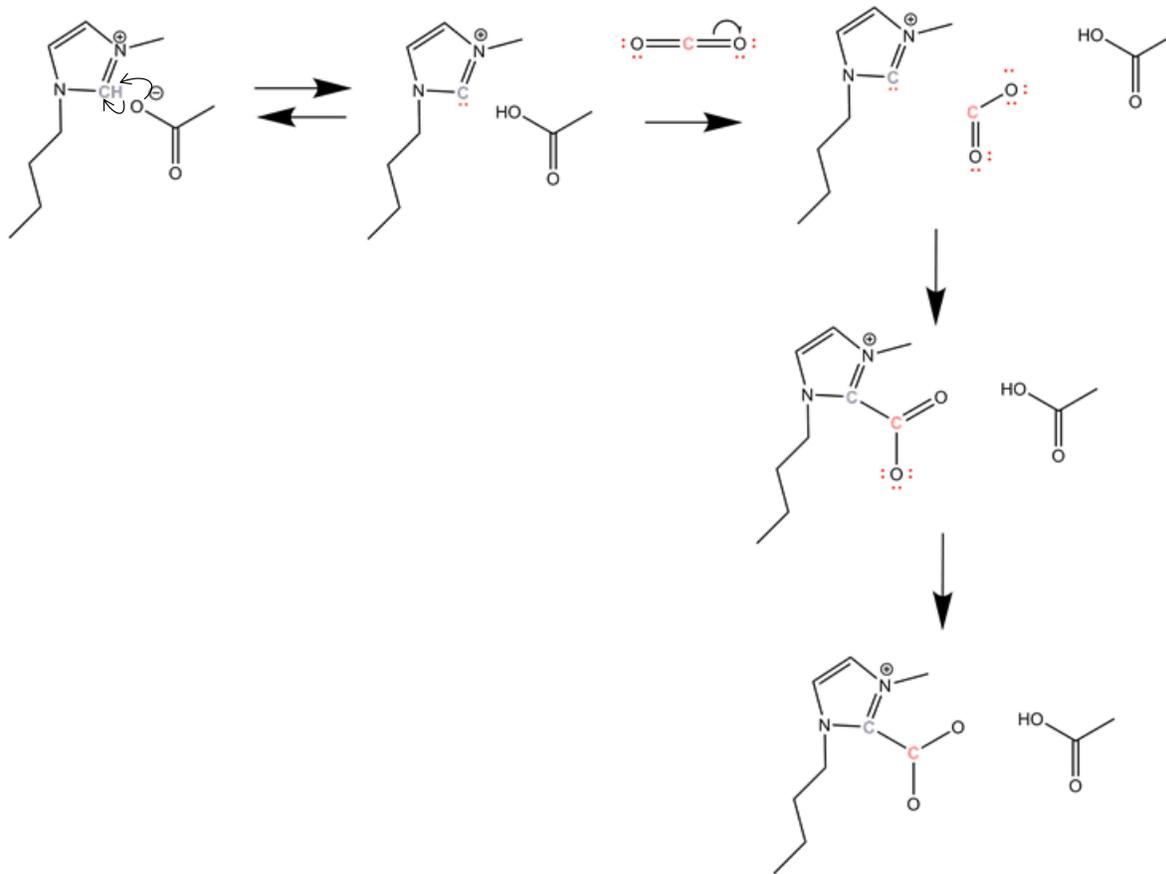


Figura 24. Reacción de captura de CO₂ en el acetato de 1-butil-3-metilimidazol, la cual inicia con la formación de ácido acético para dejar un par de electrones disponibles en el C2 del anillo imidazol, en el que se forma un enlace covalente con la molécula de CO₂ que actúa como un ácido de Lewis para formar un carboxilato.

En este sentido, se han realizado estudios donde se busca seguir la captura de CO₂ a través de técnicas de caracterización, entre ellas, se encuentra el Infrarrojo por Transformada de Fourier (Besnard et al. 2012). En la Figura 25 se muestran los espectros de las fibras impregnadas después de capturar CO₂, en ella se observa



perturbación de los modos vibracionales asimétrico (1393 cm^{-1}) y simétrico (1554 cm^{-1}) del acetato (Besnard et al. 2012). Gurau et al., 2011, llevaron a cabo estudios por resonancia magnética (NMR) y Raman, técnicas con las que se comprobó la unión del CO_2 al anillo del imidazolio por la sustitución del H^+ .

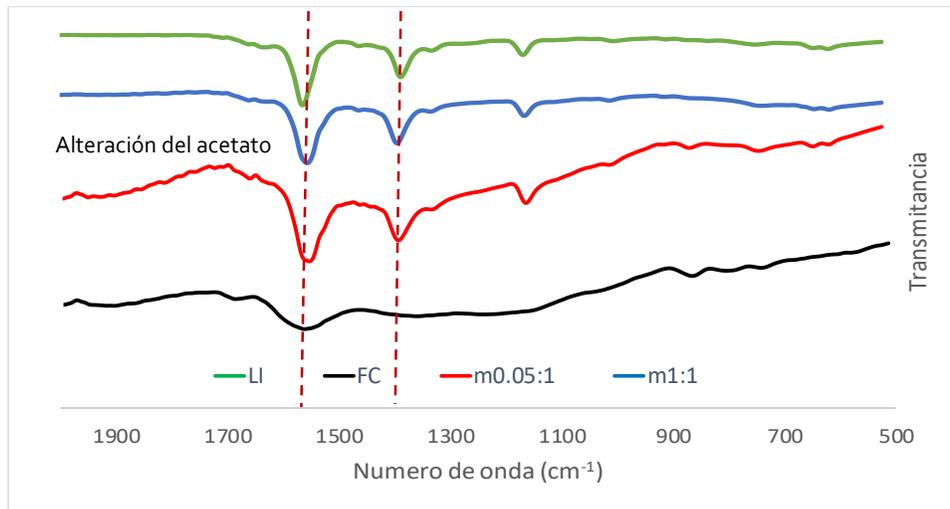


Figura 25. Espectros infrarrojos de LI, FC y fibras impregnadas en el rango espectral de 400 a 2 000 cm^{-1} , en modo ATR y con escaneos a una resolución de 16 cm^{-1} .

8.5 Evaluación de la cinética a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y reversibilidad de captura de CO_2

Se realizaron cinéticas de captura de CO_2 a $80\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 26), debido a que es la temperatura a la que se emiten los gases de combustión, y de los cuales es factible capturar este gas. En los primeros 50 minutos se observa una disminución en la capacidad de captura (Tabla 6) del 83.0% en la fibra carbonizada y del 81.0% en m0.05:1, comparada con la obtenida a $25\text{ }^\circ\text{C}$. De igual forma, el líquido iónico y el m1:1 redujeron su capacidad 23.8% y 25.4%, respectivamente, es decir el LI presenta un menor efecto en la captura de CO_2 al incrementar la temperatura del proceso. Asimismo, la velocidad de captura del CO_2 disminuyó en la fibra carbonizada (16%) y en el m0.05:1 (19%) sin embargo, el LI y la m1:1 mostraron un menor efecto (1%). Lo anterior se explica debido a la reducción de la viscosidad del líquido iónico cuando se incrementa la temperatura (Bogolitsyn, Skrebets, and



Makhova 2009; Ramdin, De Loos, and Vlucht 2012), lo cual favorece la transferencia de masa.

Además, es importante recordar que la captura de CO₂ se lleva a cabo mediante una reacción exotérmica (Liu et al. 2015; Luo et al. 2016). De acuerdo al Principio de Le Chatelier, la operación de procesos exotérmicos a temperaturas más altas favorecen las condiciones que producen menos calor, y a ciertas condiciones de presión la cantidad de CO₂ capturado en el equilibrio disminuye cuando se aumenta la temperatura (Maroto-Valer, Tang, and Zhang 2005).

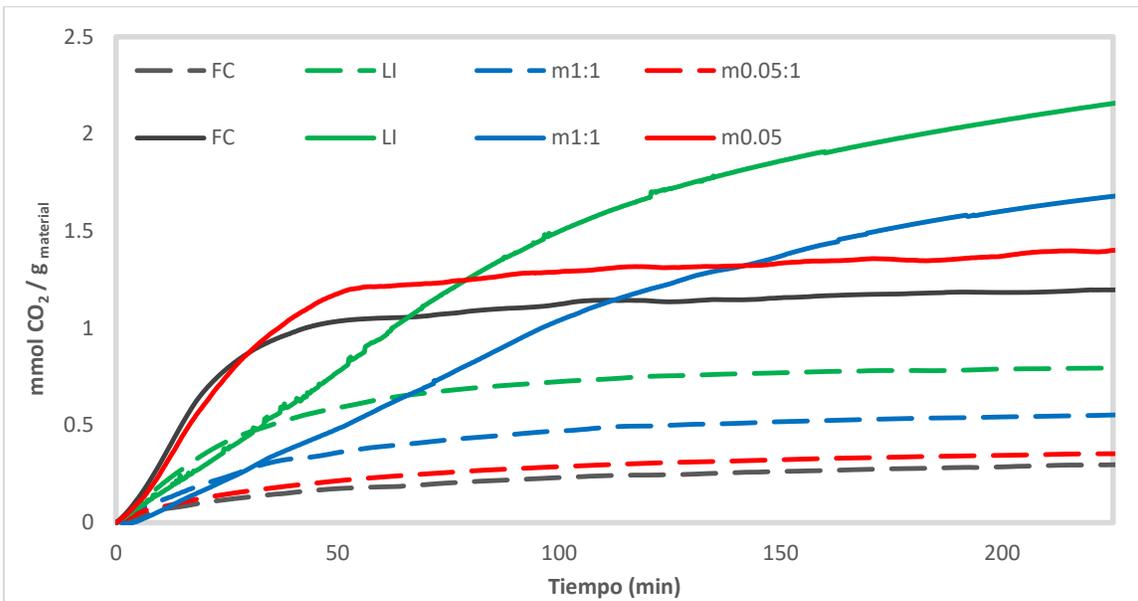


Figura 26. Comparativa de la cinética de captura de CO₂ a 80 °C y 25 °C.

Tabla 6 Velocidad y capacidad de captura de CO₂ a 80 °C.

Temperatura de captura (°C)	Muestra	Velocidad a los 50 min (mmol CO ₂ /min)	Capacidad a los 50 min (mmol CO ₂ /g _{material})	Capacidad a los 230 min (mmol CO ₂ /g _{material})
25	FC	0.019	1.036	1.202
	LI	0.011	0.775	2.185
	m1:1	0.007	0.482	1.690
	m0.05	0.020	1.177	1.390
80	FC	0.003	0.175	0.302
	LI	0.010	0.590	0.800
	m1:1	0.006	0.360	0.555



	m0.05:1	0.004	0.215	0.354
--	---------	-------	-------	-------

En base al mismo principio de Le Chatelier, el incremento de temperatura incrementa la presión, y ya que la presión es un valor de concentración, al aumentar en el sistema se favorece la difusión del CO₂ debido a un gradiente de concentración, de tal forma que resultará en el incremento de la capacidad y velocidad de captura de CO₂ en las fibras carbonizadas e impregnadas con líquido iónico.

Para evaluar la reversibilidad de la captura del CO₂, se continuó con ciclos de captura-desorción de CO₂, para lo cual, se mantuvo constante el flujo de CO₂ a 25 °C por 50 min, después se elevó la temperatura a 80 °C con un flujo de N₂ (Orhan, Ume, and Alper 2017). Los resultados se expresan en la Figura 27, en la que se observa diferencias significativas entre las muestras: la reversibilidad se favorece un 90.95% cuando el líquido iónico está impregnado en las fibras carbonizadas en una baja proporción ($m1 \times 10^{-3}:1$), mientras que la reversibilidad en el líquido iónico es de únicamente 41.56% en las mismas condiciones (Tabla 7). Asimismo, la tendencia en la velocidad de captura es $m1 \times 10^{-3}:1 > FC > m0.05:1 > LI > m1:1$, y que presenta el mismo comportamiento en la velocidad de desorción; ambos aspectos, reversibilidad y velocidad de desorción, son favorecidos por una mejor difusión del CO₂ en el líquido iónico (Moya et al. 2016). cuando se encuentra disperso sobre la fibra carbonizada y que como se ha mencionado, esta dispersión se ha logrado por las características hidrofóbicas de la fibra carbonizada y se ha relacionado a los resultados obtenidos de área específica que muestran porosidad y canales sin obstrucciones.

Los resultados obtenidos del estudio de la reversibilidad a 25 °C y 80 °C son de utilidad para proponer mejores condiciones de captura-desorción de CO₂.

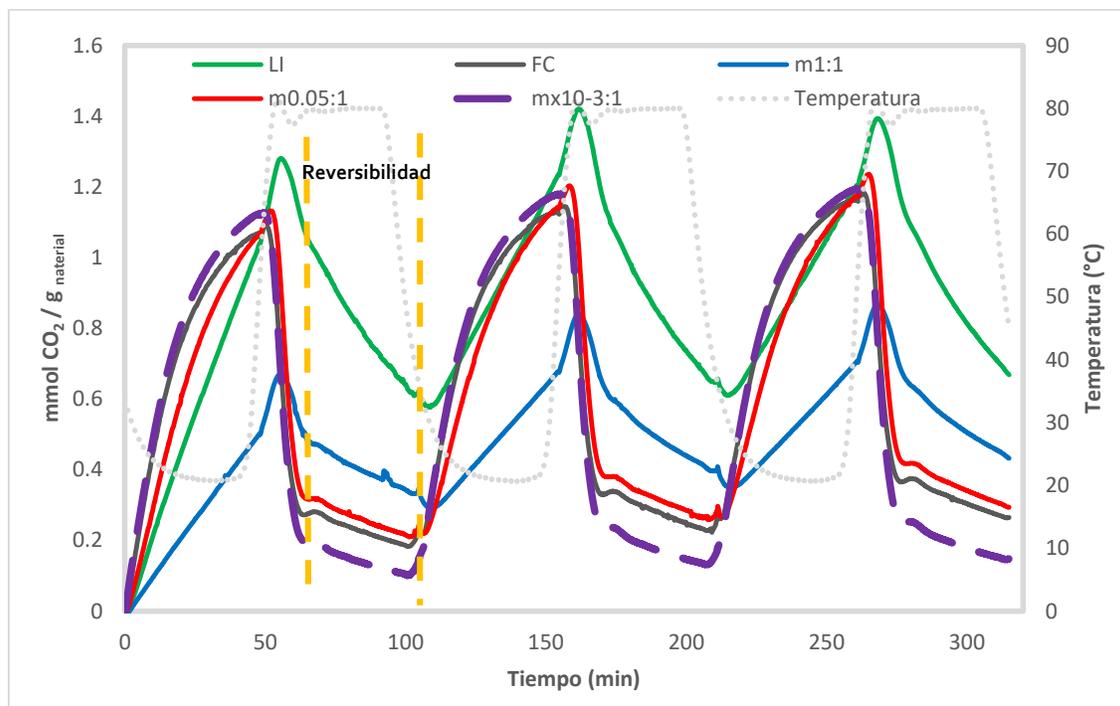


Figura 27. Ciclos de captura – desorción de CO₂ a 25 °C y 80 °C, respectivamente, y a presión atmosférica.

Tabla 7 Reversibilidad de captura de CO₂ a 80 °C y presión atmosférica.

Muestra	Reversibilidad %	Velocidad de captura (mmol CO ₂ /min)	Velocidad desorción (mmol CO ₂ /min)	Capacidad de captura 1 er ciclo (mmol CO ₂ /g)
FC	83.0	0.022	0.052	1.080
LI	41.56	0.022	0.000	1.070
m1:1	35.35	0.011	0.002	0.523
m0.05:1	80.58	0.022	0.050	1.084
m1x10 ⁻³ :1	90.95	0.028	0.060	1.130

8.6 Evaluación de fibras carbonizadas lavadas e impregnadas con LI

Como se había mencionado, los elementos inherentes a las fibras carbonizadas, principalmente calcio, tuvieron efecto en la determinación del punto de carga cero de las FC, además, después de remover la mayor parte de estos elementos, disminuyó el área BET de las fibras carbonizada lavadas (FCL). De tal forma que se decidió realizar experimentos de captura de CO₂ con FCL, en las mismas



condiciones que con las FC y, además, disminuir la masa de líquido iónico para impregnar el material.

La impregnación del material se realizó de acuerdo al volumen de poro que se determinó por DFT, de tal forma que la masa de líquido iónico que se utilizó para impregnar las FC y FC_L se redujo para tener una relación $1 \times 10^{-3}:1$ (LI:FC; LI:FC_L).

Los resultados son mostrados gráficamente en la Figura 28, en ella se aprecia que la velocidad de captura de CO₂ incrementa 162 % en los primeros 50 min, cuando el líquido iónico ha sido impregnado en las FC_L ($1 \times 10^{-3}:1$) en comparación con el líquido iónico en volumen.

En la Tabla 9, se resumen los resultados de la capacidad de captura de CO₂ con FC y FC_L impregnadas con LI, y se comparan con otros trabajos donde se han utilizado líquidos iónicos para impregnar materiales porosos; además, de manera complementaria, se muestran los valores del volumen de poros.

Se ha mencionado anteriormente, que existe una reducción del área BET cuando se impregnan materiales con líquido iónico, lo que indica que hay una fuerte correlación entre el área BET y la reducción del volumen de los materiales prístinos, debido al volumen de líquido iónico que se utiliza para modificarlos y que llega a bloquear los poros o canales de los materiales (Perdikaki et al. 2012a).

Lo anterior se hace perceptible en la baja capacidad de captura de CO₂ de los materiales impregnados, ya sean a base de silicas, carbones activados o poliuretanos (Fernández et al. 2016; Perdikaki et al. 2012b). En este sentido, se ha propuesto que cuando los poros están llenos con líquido iónico, se incrementa la viscosidad por la complejación de CO₂ y esto a su vez, limita la difusión de las moléculas del CO₂ a través del líquido iónico en los materiales (Ruckart et al. 2015).

Asimismo, se ha tratado de reducir las limitaciones de difusión de CO₂ con el uso de capsulas de carbón, ya que al aumentar el área de contacto permite que se incremente la transferencia de masa del CO₂ al líquido iónico (Moya et al. 2016). De igual forma, se han estudiado cinéticas de captura para relacionar la capacidad de



sorción a superficies lisas y no porosas, esto con nanopartículas en las que se incrementa hasta un 82% la captura de CO₂ (Fernández et al. 2016).

Por otro lado, Tamilarasan and Ramaprabhu (2015), quienes han trabajado con líquido iónico para funcionalizar materiales de grafeno, mencionan que se espera una baja área del material, debido a que el líquido iónico llenaría los poros del material y serían inaccesibles para el N₂, por tanto, no se podría cuantificar el área superficial y la porosidad de los materiales modificados.

Entonces, la capacidad y velocidad de captura de CO₂ está limitada por el bloqueo de poros con líquido iónico en materiales porosos, que asemeja un volumen de líquido iónico con propiedades intrínsecas que limita la difusión del CO₂ en él (Wang et al. 2010). Al mismo tiempo que la baja selectividad de los materiales hace que la capacidad de captura de CO₂ requiera de la modificación con diversos componentes que favorezcan por diferentes mecanismos la sorción de CO₂ (Boonpoke, A. et al. 2012; Chatterjee et al. 2018).

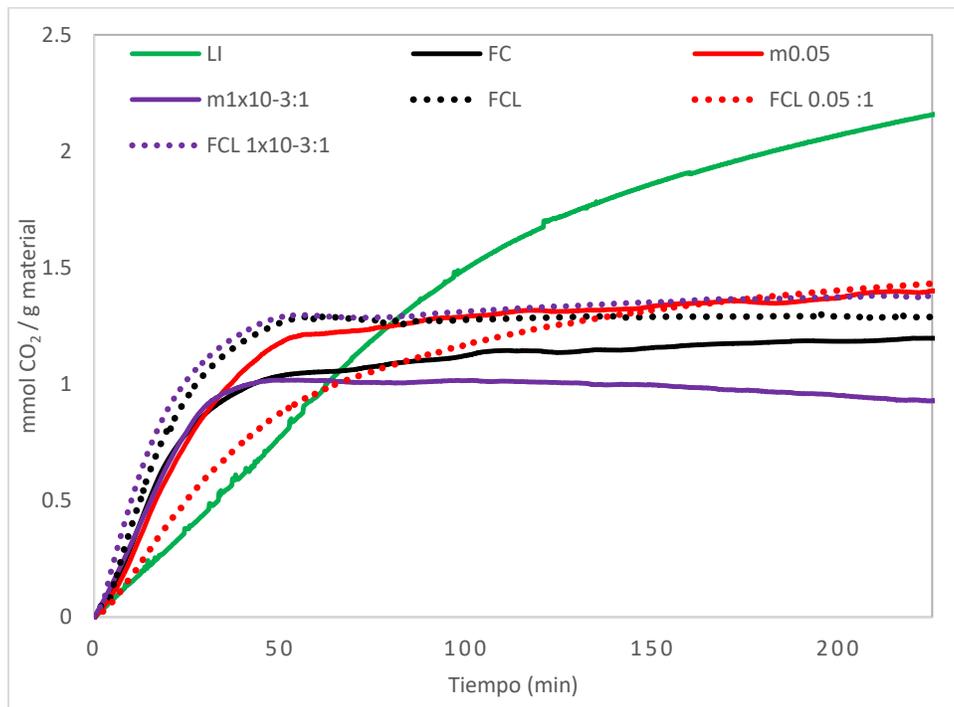


Figura 28. Cinética de captura de CO₂ de FC y FC_L.

Tabla 8 Velocidad y capacidad de captura de CO₂ en FC y FC_L.

Temperatura de captura (°C)	Muestra	Velocidad a los 50 min (mmol CO ₂ /min)	Velocidad a los 100 min (mmol CO ₂ /min)	Capacidad a los 50 min (mmol CO ₂ /g _{material})	Capacidad a los 230 min (mmol CO ₂ /g _{material})
25	FC	0.02	0.02	1.04	1.20
	LI	0.01	0.01	0.77	2.18
	m0.05	0.02	0.02	1.18	1.39
	m1x10 ⁻³ :1	0.02	0.02	1.02	0.93
	FC _L	0.02	0.03	1.26	1.29
	FC _L 0.05 :1	0.01	0.02	0.88	1.44
	FC _L 10 ⁻³ :1	0.02	0.03	1.29	1.38

Tabla 9 Comparativa de capacidad de captura de CO₂.

Temperatura de captura (°C)	Material	Capacidad (mmol CO ₂ /g _{material})	Tiempo (min)	Área Especifica m ² /g	Volumen de poro cm ³ /g	Autor
25	FC	1.2025	230	75	0.0385	Propios
	LI	2.1852	230	NA	NA	Propios
	m0.05	1.3905	230	1	0.0049	Propios
	m1x10 ⁻³ :1	0.93	230	4	0.0157	Propios
	FC _L	1.2859	230	2	0.0031	Propios
	FC _L 0.05 :1	1.4403	230	1	0.0012	Propios
	FC _L 10 ⁻³ :1	1.3820	230	2		Propios
0 °C	MCM-41 + [Bmim][PF ₆)	0.32	60	41	0.08	Perdikaki <i>et al.</i> , 2012
23 °C	[Bmim][Tf ₂ N]	1.08	30	NA	NA	Wang <i>et al.</i> , 2010
25 °C	CA + [TBA][Tau]	1.77	ND	22	0.05	Ruckart <i>et al.</i> , 2015
25 °C	Capsulas de carbón + [Bmim][OcSO ₄]	0.068*	100	Menor a 5	ND	Santiago, R <i>et al.</i> , 2018



Resultados y discusión

25 °C	Poliuretano + [Bmim] [Cl]	0.113	50	NDT	NDT	Fernandez <i>et al.</i> , 2016
25 °C	Grafeno + [Bmim][BF ₄]	0.521	ND	ND	ND	Tamilarasan, P. <i>et al.</i> , 2015
30 °C	CA de bagazo de caña	0.45	45	923.39	0.533	Boonpoke <i>et al.</i> , 2012
70 °C	Madera de pino	0.3	60	13.30	0.005	Chatterje <i>et al.</i> , 2018

* mmol de CO₂ / g LI ; ND No Detectado; NDT No Determinado.



9. Resumen de resultados

Se realizó la caracterización de las fibras carbonizadas a través de isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, donde las FC tienen un área BET de $75 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{material}}$, mientras las FC_L tienen un área $2 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{material}}$, la nula presencia de microporos justifica la disminución del área BET; además como se mostró en las micrografías de SEM, el tratamiento con HCl que se manifestó en la disolución de minerales, tuvo efecto en las características texturales de la FC_L tales como la formación de cavidades de mayor profundidad y diámetro. Al mismo tiempo, se reporta la disminución del área a $1 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{material}}$ debido a la obstrucción de la microporosidad de las fibras carbonizadas cuando el material ha sido impregnado en proporción 0.05:1.

Por otro lado, el contenido de cenizas se redujo del 12 al 1.8% con el tratamiento de lavado a las fibras carbonizadas, mismo que afectó el porcentaje de composición de los minerales intrínsecos en las fibras, que pasó del 87.5 al 1.34% de calcio, de acuerdo a los resultados obtenidos por ICP y EDS, respectivamente, de las fibras carbonizadas.

Otra caracterización realizada fue la determinación del punto de carga cero de las FC que resultó de 9.75. A través de este resultado asociado a la distribución de pKa's, se observó el alto consumo de HCl durante la titulación debido a una interferencia por los óxidos de calcio presentes de manera intrínseca en las fibras carbonizadas. Posterior a esto, se realizó la determinación del punto de carga cero a las FC_L que fue de 5.5 y afín con la distribución de pKa's que indica la presencia de grupos carboxílicos, lactonas y fenoles. Estos resultados fueron corroborados con la banda del FTIR a 1395 cm^{-1} que corresponde a lactonas en las fibras carbonizadas. Asimismo, las bandas en 871 y 711 cm^{-1} corresponden a grupos bencénicos relacionados a la grafitización de las fibras.

Además, con FTIR se caracterizó la impregnación en las fibras carbonizadas, donde se observó la presencia de imidazol del líquido iónico, con aparición de bandas pronunciadas en 1468 , 1423 , 1379 y 1323 cm^{-1} debido a las vibraciones de $C=C$ y $C=N$.



La estabilidad térmica de las fibras carbonizadas impregnadas es relevante, ya que frecuentemente la aplicación es en sistemas de post combustión, en los cuales, la temperatura de los gases de salida es mayor a los 80 °C. Por ello, es necesario que el material producido en este trabajo sea estable a temperaturas altas. Los resultados de TGA indican que el líquido iónico es estable hasta los 135 °C y a partir de esta temperatura pierde la mayor cantidad de masa hasta alcanzar los 290 °C.

Al mismo tiempo, se observó que en este intervalo de temperatura las FC son estables (0.04% de pérdida de masa debido a volatilización de compuestos orgánicos) y también, se cuantificó el líquido iónico presente en las fibras carbonizadas (Ver Tabla 4). Además, se analizó el porcentaje de humedad en los materiales que fue favorecida por el método de impregnación en el que se utilizó agua y aunque fueron secadas a 60 °C por 24 h, el agua interactúa directamente con el líquido iónico. De tal forma que los grupos OH⁻ del agua pueden desprotonar el anillo del imidazol y al mismo tiempo, el agua interactúa débilmente con el C4, 5H o presenta interacciones más fuertes con el C2-H del anillo del imidazol, mientras se mantienen los puentes de hidrógeno con el acetato.

La fibra carbonizada es un material hidrófobo, lo que favorece a la impregnación con el líquido iónico disuelto en el agua, es decir, las FC tienen afinidad hacia el LI, ya que el resultado del ángulo de contacto es menor (40.68°) respecto al ángulo de contacto que se obtuvo con el agua (110.73°). De la comparación entre la fibra carbonizada y la fibra impregnada con la mayor cantidad de líquido iónico (m1:1), se obtuvo que m1:1 es menos hidrófoba (37.91°) que la fibra carbonizada (110.73°). Este resultado reafirma las observaciones de la determinación de la estabilidad térmica de las fibras impregnadas, donde se cuantificó la presencia de agua residual relacionada a la interacción por puentes de hidrógeno con el líquido iónico.

Asimismo, en la micrografía de FC 1:1, es realmente notable que la fibra está cubierta por una especie de malla y que los canales han sido bloqueados por el líquido iónico, mientras que en la proporción 1×10^{-3} de FC_L son fácilmente visualizados los canales intrínsecos a las fibras carbonizadas y sin bloqueos por minerales o por líquido iónico.



Los resultados de la caracterización de las fibras carbonizadas nos llevan a que la cinética de captura de CO₂ a 25 °C y presión atmosférica sea favorecida cuando el líquido iónico impregna sin obstruir la porosidad; como sucede en la proporción 0.05:1, cuya capacidad a los 50 min es incrementada 1.5 veces respecto al líquido iónico en volumen y a su vez, la velocidad incrementa 1.75 veces en comparación con el líquido iónico en volumen. La captura de CO₂ es una reacción que sigue una estequiometría 1:1, es decir, se requiere de 1 mol de 1-butil-3-metilimidazol para capturar 1 mol de CO₂; esto beneficia al rendimiento de la captura del CO₂. La reacción fue descrita en la Figura 24 y a través de los espectros obtenidos en FTIR de las fibras carbonizadas impregnadas después de la captura CO₂ se manifestó la perturbación de los modos vibracionales asimétrico (1393 cm⁻¹) y simétrico (1554 cm⁻¹) del acetato que está relacionada la formación del carboxilato en el líquido iónico.

Se estudió la cinética de captura de CO₂ a 80 °C debido a que es la temperatura a la que se emiten los gases de combustión y de los cuales es factible capturar este gas. En los primeros 50 minutos se observa una disminución en la capacidad de captura del 83.0% en la fibra carbonizada y del 81.0 % en m0.05:1, comparada con la obtenida a 25 °C. De igual forma, el líquido iónico y el m1:1 redujeron su capacidad 23.8% y 25.4%, respectivamente, es decir el LI presenta un menor efecto en la captura de CO₂ al incrementar la temperatura del proceso. Lo anterior, es explicado por el Principio de Le Chatelier debido a que la sorción de CO₂ es una reacción exotérmica que promueve la reversibilidad de la sorción. En base al mismo principio de Le Chatelier, el incremento de temperatura incrementa la presión, y ya que la presión es un valor de concentración, al aumentar en el sistema se favorece la difusión del CO₂ debido a un gradiente de concentración, de tal forma que resultará en el incremento de la capacidad y velocidad de captura de CO₂ en las fibras carbonizadas e impregnadas con líquido iónico, fenómeno que es de interés para continuar el trabajo de investigación.

En base a lo anterior, se consideraron parámetros para evaluar la reversibilidad de la captura de CO₂. La reversibilidad se favorece un 90.95 % cuando el líquido iónico



está impregnado en las fibras carbonizadas en una baja proporción ($m1 \times 10^{-3}:1$), mientras que la reversibilidad en el líquido iónico es de únicamente 41.56% en las mismas condiciones. Asimismo, la tendencia en la velocidad de captura es $m1 \times 10^{-3}:1 > FC > m0.05:1 > LI > m1:1$, y que presenta el mismo comportamiento en la velocidad de desorción; ambos aspectos, reversibilidad y velocidad de desorción, son favorecidos por una mejor difusión del CO_2 en el líquido iónico cuando se encuentra disperso sin obstruir la porosidad de la fibra carbonizada, como se ha mencionado anteriormente.

Además, se evaluó el comportamiento de la FC_L , cuya velocidad resultó 162% mayor en los primeros 50 min, cuando el líquido iónico ha sido impregnado en las FC_L ($1 \times 10^{-3}:1$) en comparación con el líquido iónico en volumen y que de igual forma, es explicado por una baja obstrucción de poros con líquido iónico lo que favorece la difusión del CO_2 .

Lo anterior, tiene consecuencias económicas, ya que al impregnar con una menor cantidad de líquido iónico se reducen los costos de insumos requeridos para la impregnación de la fibra carbonizada y a su vez, se mantiene la selectividad, la capacidad y velocidad de captura de CO_2 , mientras se conserva una excelente reversibilidad (90.95%) en los ciclos de sorción- desorción de CO_2 .

Finalmente, se calculó que 261.3 Kg de CO_2 serían capturados con 1 Kg de fibra carbonizada impregnada en relación $1 \times 10^{-3}:1$ en un año, si se mantiene la operación de 14.4 ciclos de 50 min por día. Evidentemente, debemos mantener en cuenta que este cálculo considera que el material conserve el 90.95% de reversibilidad en cada ciclo y que este no se vea afectado a través del tiempo.



10. Conclusiones

Se determinó que la capacidad de captura de CO₂ del acetato de 1-butil-3-metilimidazilio en fibras de bagazo de agave carbonizadas (0.05:1) disminuye de 1.177 a 0.215 mmol CO₂/g_{material} conforme la temperatura incrementa de 25 °C a 80 °C, debido a que la sorción de CO₂ es una reacción exotérmica y el incremento de temperatura promueve la reversibilidad de la reacción. Mientras que la cinética de captura de CO₂ es mayor (0.028 mmol CO₂/g_{material}) cuando el acetato de 1-butil-3-metilimidazilio se encuentra disperso sobre las fibras carbonizadas en menor proporción, ya que el líquido iónico no obstruye la porosidad y canales de las fibras carbonizadas.

Lo anterior, coincide con los valores de reversibilidad de la captura de CO₂, en la que se determinó que a menor cantidad de acetato de 1-butil-3-metilimidazilio en las fibras carbonizadas aumenta la del CO₂ (0.060 mmol CO₂/min), ya que se favorece la transferencia de masa del CO₂ en comparación a la baja reversibilidad observada cuando el LI está en solución o en una mayor proporción en las fibras carbonizadas.

La caracterización de las fibras carbonizadas e impregnadas fue fundamental para relacionar los valores de captura y reversibilidad de CO₂. A mayor área específica del soporte, mayor dispersión del LI y por lo tanto una mayor transferencia de masa del CO₂ en el sistema de captura. Finalmente, se corroboró la captura de CO₂ en el acetato de 1-butil-3-metilimidazilio a través de FTIR donde se observa la perturbación de los modos vibracionales asimétrico (1393 cm⁻¹) y simétrico (1554 cm⁻¹) del acetato que está relacionada a la formación del carboxilato como producto de reacción.



11. Perspectivas

En base al Principio de Le Chatelier, el incremento de temperatura incrementa la presión, y ya que la presión es un valor de concentración, al aumentar en el sistema se favorece la difusión del CO₂ debido a un gradiente de concentración, de tal forma que resultará en el incremento de la capacidad y velocidad de captura de CO₂ en las fibras carbonizadas e impregnadas con líquido iónico, de tal manera que se probarán diferentes presiones que favorezcan la difusión del CO₂ en la proporción de 1x10⁻³:1 (LI:FC).

La atmósfera tiene una composición predominante de N₂, O₂ y en menor concentración otros gases como el CO₂; de igual manera, los gases de combustión de fuentes fijas tienen composiciones de acuerdo al proceso productivo, tales como SO_x, NO_x; por ello es importante considerar que la selectividad de la fibra carbonizada impregnada no pierda selectividad ante este tipo de compuestos que podrían ser estudiados en trabajos posteriores.

Como se mencionó a lo largo de este trabajo, la reducción del área específica se debe a la obstrucción de la porosidad que es requerida para que la velocidad y reversibilidad de captura se lleve a cabo en condiciones que resulten óptimas para ser implementada como tecnología. De tal forma que es necesario profundizar los estudios de la impregnación de la fibra carbonizada con el líquido iónico y optimizar tiempos de impregnación.

Se propone probar con otros líquidos iónicos con cationes de sustituyentes alquilados de mayor longitud, con mayor cantidad de anillos de imidazol o pirozoles y con aniones de mayor peso atómico para favorecer la estabilidad del líquido iónico, además de que estas condiciones pueden ser benéficas para la impregnación en las fibras carbonizadas. Se considera importante no considerar líquidos iónicos con compuestos clorados o iodados por sus posibles consecuencias ambientales.

Considerar el escalamiento de los experimentos de captura de CO₂, en el que además de tomar en cuenta el balance de masa de CO₂, contemple la optimización de empaque del reactor y condiciones de operación, ya sea fuentes fijas o presencia ambiental de CO₂.



11 Productos de tesis

3 er lugar en presentación de cartel

A.J. García-Pérez, J.R. Rangel-Méndez *Cinética de captura de CO₂ de un biocarbón modificado químicamente*. X Simposio de Avances de Tesis de los Posgrados en Ciencias Ambientales 2019. San Luis Potosí, San Luis Potosí, México, 25 y 26 de abril de 2019.

Presentación de cartel

A.J. García-Pérez, J.R. Rangel-Méndez *Cinética de captura de CO₂ de un biocarbón modificado químicamente*. 3er Congreso de la Asociación Mexicana de Carbono 2019, San Luis Potosí, San Luis Potosí, México, 05-08 de noviembre del 2019.

Trámite de Patente

CO₂ CAPTURE SYSTEM AND METHOD OF USE THEREOF, con número de registro 45,630.



12 Referencias

- Afrane, G., and Osei-Wusu Achaw. 2008. "Effect of the Concentration of Inherent Mineral Elements on the Adsorption Capacity of Coconut Shell-Based Activated Carbons." *Bioresource Technology* 99(14): 6678–82. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407010061> (August 11, 2019).
- Anderson, Thomas R., Ed Hawkins, and Philip D. Jones. 2016. "CO₂, the Greenhouse Effect and Global Warming: From the Pioneering Work of Arrhenius and Callendar to Today's Earth System Models." *Endeavour* 40(3): 178–87. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160932716300308> (March 18, 2019).
- Anusorn Boonpoke*, Siriluk Chiarakorn**, Navadol Laosiripojana*, and † Sirintornthep Towprayoon*, and Amnat Chidthaisong*. 2012. *Investigation of CO₂ Adsorption by Bagasse-Based Activated Carbon*. Bangkok . <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s11814-011-0143-0.pdf> (July 26, 2019).
- Arellano, Ian Harvey, Junhua Huang, and Phillip Pendleton. 2015a. "High Capacity CO₂ Sorbents Based on Zinc-Functionalized Ionic Liquid Confined in Morphologically Diverse Porous Matrices." *RSC Adv.* 5(80): 65074–83. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ra/c5ra12738f>.
- . 2015b. "High Capacity CO₂ Sorbents Based on Zinc-Functionalized Ionic Liquid Confined in Morphologically Diverse Porous Matrices." *RSC Advances* 5(80): 65074–83. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra12738f#!divAbstract> (October 5, 2018).
- Bernardo, Garcia Reyes Refugio, Rangel Mendez Jose Rene, and Alfaro De la Torre Alfaro-De la. 2009. "Chromium (III) Uptake by Agro-Waste Biosorbents: Chemical Characterization, Sorption-Desorption Studies, and Mechanism."



Journal of Hazardous Materials.

- Besnard, Marcel et al. 2012. "On the Spontaneous Carboxylation of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Acetate by Carbon Dioxide." *Chemical Communications* 48(9): 1245–47.
- Bogolitsyn, K G, T E Skrebets, and T A Makhova. 2009. "Physicochemical Properties of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Acetate." *Russian Journal of General Chemistry* 79(1): 128–31.
<https://link.springer.com/content/pdf/10.1134%2FS1070363209010198.pdf>
(August 24, 2018).
- Cabaço, M. Isabel, M. Besnard, Y. Danten, and J. A. P. Coutinho. 2012. "Carbon Dioxide in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Acetate. I. Unusual Solubility Investigated by Raman Spectroscopy and DFT Calculations." *The Journal of Physical Chemistry A* 116(6): 1605–20.
<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp211211n> (August 12, 2019).
- Cao, Yuanyuan, and Tiancheng Mu. 2014. "Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53(20): 8651–64.
<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie5009597> (February 21, 2019).
- Chatterjee, Riya et al. 2018. "Ultrasound Cavitation Intensified Amine Functionalization: A Feasible Strategy for Enhancing CO₂ Capture Capacity of Biochar." *Fuel* 225: 287–98.
<https://biblos.ipicyt.edu.mx:2111/science/article/pii/S0016236118305532> (July 12, 2018).
- Chen, Yu et al. 2014. "The Dynamic Process of Atmospheric Water Sorption in [BMIM][Ac]: Quantifying Bulk versus Surface Sorption and Utilizing Atmospheric Water as a Structure Probe." <http://sci-tech.ksc>. (January 25, 2019).
- Chisti, Yusuf. 2007. "Biodiesel from Microalgae." *Biotechnology Advances* 25: 294–306. www.elsevier.com/locate/biotechadv (November 19, 2018).



- Coleman, Fergal et al. 2013. "Lead(II) Chloride Ionic Liquids and Organic/Inorganic Hybrid Materials – a Study of Chloroplumbate(II) Speciation." *Dalton Transactions* 42(14): 5025. <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3dt32742f> (November 27, 2018).
- Dongargaonkar, Alpana A., and Jeffrey D. Clogston. 2018. "Quantitation of Surface Coating on Nanoparticles Using Thermogravimetric Analysis." In Humana Press, New York, NY, 57–63. http://link.springer.com/10.1007/978-1-4939-7352-1_6 (November 8, 2018).
- Fernández, Marisol et al. 2016. "Poly(Ionic Liquid)s Nanoparticles Applied in CO₂ Capture." *Macromolecular Symposia* 368(1): 98–106.
- Ghosh, Saunab et al. 2016. "Defining a Performance Map of Porous Carbon Sorbents for High-Pressure Carbon Dioxide Uptake and Carbon Dioxide–methane Selectivity." *J. Mater. Chem. A* 4(38): 14739–51. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6TA04936B>.
- Gurau, Gabriela et al. 2011. "Demonstration of Chemisorption of Carbon Dioxide in 1,3-Dialkylimidazolium Acetate Ionic Liquids." *Angewandte Chemie - International Edition* 50(50): 12024–26.
- Hasib-ur-Rahman, M., M. Siaj, and F. Larachi. 2010. "Ionic Liquids for CO₂ Capture-Development and Progress." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 49(4): 313–22.
- Houghton, R. A. 2007. "Balancing the Global Carbon Budget." www.annualreviews.org (March 21, 2019).
- Huang, Lei et al. 2017. "Graphene Oxide Functionalized by Poly(Ionic Liquid)s for Carbon Dioxide Capture." *Journal of Applied Polymer Science* 134(11): 1–8.
- Hunt, Andrew J., Emily H.K. Sin, Ray Marriott, and James H. Clark. 2010. "Generation, Capture, and Utilization of Industrial Carbon Dioxide." *ChemSusChem* 3(3): 306–22.
- Iniesta, Estefanía, Francisca Sánchez, Angela N. García, and Antonio Marcilla.



2001. "Yields and CO₂ Reactivity of Chars from Almond Shells Obtained by a Two Heating Step Carbonisation Process. Effect of Different Chemical Pre-Treatments and Ash Content." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58–59: 983–94. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237000002126> (August 6, 2019).
- Kalderis, Dimitrios, Sophia Bethanis, Panagiota Paraskeva, and Evan Diamadopoulos. 2008. "Production of Activated Carbon from Bagasse and Rice Husk by a Single-Stage Chemical Activation Method at Low Retention Times." *Bioresource Technology* 99(15): 6809–16. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852408000795> (August 12, 2019).
- Kirchner, Barbara. 2010. *Topics in Current Chemistry - Ionic Liquids*.
- Lemus, Jesús et al. 2018. "Solubility of Carbon Dioxide in Encapsulated Ionic Liquids." *Separation and Purification Technology* 196(September): 41–46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.032>.
- Li, Xueqin et al. 2015. "Efficient CO₂ Capture by Functionalized Graphene Oxide Nanosheets as Fillers To Fabricate Multi-Permselective Mixed Matrix Membranes." www.acsami.org (July 26, 2019).
- Li, Yilun et al. 2016. "Biochar as a Renewable Source for High-Performance CO₂ Sorbent." *Carbon* 107: 344–51. <https://biblos.ipicyt.edu.mx:2111/science/article/pii/S0008622316304614> (July 13, 2018).
- Liu, Shou-Heng, and Yi-Yang Huang. 2018. "Valorization of Coffee Grounds to Biochar-Derived Adsorbents for CO₂ Adsorption." *Journal of Cleaner Production* 175: 354–60. <https://biblos.ipicyt.edu.mx:2111/science/article/pii/S0959652617330111> (July 12, 2018).
- Liu, Zhen-Shu, Yu-Hui Peng, Chun-Yi Huang, and Ming-Jui Hung. 2015. "Application



- of Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry for the Evaluation of CO₂ Adsorption on Chemically Modified Adsorbents.” *Thermochimica Acta* 602: 8–14.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603115000039> (June 1, 2018).
- Luo, Shihe et al. 2016. “Preparation and Characterization of Amine-Functionalized Sugarcane Bagasse for CO₂ Capture.” *Journal of Environmental Management* 168: 142–48.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479715302851?via%3Dihub> (May 5, 2018).
- Maroto-Valer, M. Mercedes, Zhong Tang, and Yinzhi Zhang. 2005. “CO₂ Capture by Activated and Impregnated Anthracites.” *Fuel Processing Technology* 86(14–15): 1487–1502.
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382005000172> (August 12, 2019).
- Martinez-Gutierrez, Gabino Alberto et al. 2013. “Tiempos de Apilado Del Bagazo Del Maguey Mezcalero y Su Efecto En Las Propiedades Del Compost Para Sustrato de Tomate.” *Revista internacional de contaminación ambiental* 29(3): 209–16.
http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992013000300007 (November 27, 2018).
- Moya, Cristian et al. 2016. “Encapsulated Ionic Liquids for CO₂ Capture: Using 1-Butyl-Methylimidazolium Acetate for Quick and Reversible CO₂ Chemical Absorption.” *ChemPhysChem* 17(23): 3891–99.
- Mumford, Kathryn A, Yue Wu, Kathryn H Smith, and Geoffrey W Stevens. 2015. “Review of Solvent Based Carbon-Dioxide Capture Technologies.” *Frontiers of Chemical Science and Engineering* 9(2): 125–41.
<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s11705-015-1514-6.pdf> (May 5, 2018).
- Nieto-Delgado, C., M. Terrones, and J.R. Rangel-Mendez. 2011. “Development of



- Highly Microporous Activated Carbon from the Alcoholic Beverage Industry Organic By-Products.” *Biomass and Bioenergy* 35(1): 103–12. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953410002825> (August 16, 2018).
- Nieto-Delgado, Cesar, and Jose Rene Rangel-Mendez. 2013. “In Situ Transformation of Agave Bagasse into Activated Carbon by Use of an Environmental Scanning Electron Microscope.” *Microporous and Mesoporous Materials* 167: 249–53. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181112005549#b0045> (May 5, 2018).
- Orhan, Ozge Yuksel, Cyril Sunday Ume, and Erdogan Alper. 2017. “The Absorption Kinetics of CO₂ into Ionic Liquid—CO₂ Binding Organic Liquid and Hybrid Solvents.” In Springer, Cham, 241–61. http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-47262-1_11 (May 5, 2018).
- Perdikaki, Anna V. et al. 2012a. “Ionic Liquid-Modified Porous Materials for Gas Separation and Heterogeneous Catalysis.” *Journal of Physical Chemistry C*.
- Perdikaki, Anna V et al. 2012b. “Ionic Liquid-Modified Porous Materials for Gas Separation and Heterogeneous Catalysis.” <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> (August 16, 2018).
- Pérez del Pino, Angel et al. 2018. “Synthesis of Graphene-Based Photocatalysts for Water Splitting by Laser-Induced Doping with Ionic Liquids.” *Carbon* 130: 48–58. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622317313490> (February 13, 2019).
- Puxty, Graeme, Robert Rowland, and Moetaz Attalla. 2009. “Comparison of the Rate of CO₂ Absorption into Aqueous Ammonia and Monoethanolamine.” www.elsevier.com/locate/ces (May 12, 2019).
- Ramdin, Mahinder, Theo W. De Loos, and Thijs J H Vlugt. 2012. “State-of-the-Art of CO₂ Capture with Ionic Liquids.” *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51(24): 8149–77.



- Rodriguez-Rivas, David. 2009. *Curso de Cultivos Protegidos*. 1st ed. ed. David Rodriguez-Rivas. Bogotá: Sistema de Bibliotecas SENA. <https://vdocuments.mx/curso-de-cultivos-protegidos.html> (November 27, 2018).
- Ruckart, K. Neil, Richard A. O'Brien, et al. 2015. "Porous Solids Impregnated with Task-Specific Ionic Liquids as Composite Sorbents." *Journal of Physical Chemistry C* 119(35): 20681–97.
- Ruckart, K Neil, Richard A O'brien, et al. 2015. "Porous Solids Impregnated with Task-Specific Ionic Liquids as Composite Sorbents." <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> (October 22, 2018).
- Ruckart, K Neil et al. "Supplemental Information for: Porous Solids Impregnated with Task-Specific Ionic Liquids as Composite Sorbents." https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.jpcc.5b04646/suppl_file/jp5b04646_si_002.pdf (June 4, 2018).
- SAGARPA, Secretaria de agricultura, ganaderia, desarrollo rural, pesca y alimentación. 2017. *AGAVE TEQUILERO Y MEZCALERO Mexicano Planeación Agrícola Nacional*. Ciudad de México. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/257066/Potencial-Agave_Tequilero_y_Mezcalero.pdf (November 27, 2018).
- Santiago, R. et al. 2018a. "From Kinetics to Equilibrium Control in CO₂ Capture Columns Using Encapsulated Ionic Liquids (ENILs)." *Chemical Engineering Journal* 348: 661–68. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894718308180> (August 3, 2018).
- . 2018b. "From Kinetics to Equilibrium Control in CO₂ Capture Columns Using Encapsulated Ionic Liquids (ENILs)." *Chemical Engineering Journal* 348: 661–68. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894718308180?via%3Dihub> (August 3, 2018).
- Sethupathi, Sumathi et al. 2017. "Biochars as Potential Adsorbers of CH₄, CO₂ and



- H2S.” *Sustainability* 9(1): 121. <http://www.mdpi.com/2071-1050/9/1/121> (June 21, 2018).
- Shim, Jae-Woon, Soo-Jin Park, and Seung-Kon Ryu. 2001. “Effect of Modification with HNO₃ and NaOH on Metal Adsorption by Pitch-Based Activated Carbon Fibers.” *Carbon* 39(11): 1635–42. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622300002906> (November 26, 2018).
- Sing, Kenneth. 2001. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects The Use of Nitrogen Adsorption for the Characterisation of Porous Materials*. www.elsevier.nl/locate/colsurfa (October 26, 2019).
- Tamilarasan, P., and S. Ramaprabhu. 2015. “Integration of Polymerized Ionic Liquid with Graphene for Enhanced CO₂ Adsorption.” *Journal of Materials Chemistry A* 3(1): 101–8. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TA04808C> (August 16, 2018).
- Tan, Y.L., Md. Azharul Islam, M. Asif, and B.H. Hameed. 2014. “Adsorption of Carbon Dioxide by Sodium Hydroxide-Modified Granular Coconut Shell Activated Carbon in a Fixed Bed.” *Energy* 77: 926–31. <https://biblos.ipicyt.edu.mx:2111/science/article/pii/S0360544214011463> (June 4, 2018).
- Vega, Lourdes F., Oriol Vilaseca, Fèlix Llovel, and Jordi S. Andreu. 2010. “Modeling Ionic Liquids and the Solubility of Gases in Them: Recent Advances and Perspectives.” *Fluid Phase Equilibria* 294(1–2): 15–30.
- Wang, Congmin et al. 2010. “Equimolar CO₂ Capture by Imidazolium-Based Ionic Liquids and Superbase Systems.” *Green Chemistry* 12(11): 2019. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-78049366793&partnerID=40&md5=ddc9aa478e1a7354e8b613685112e930%5Cnhttp://xlink.rsc.org/?DOI=c0gc00070a>.
- Zhou, Lingyun, Xiaomin Shang, Jing Fan, and Jianji Wang. 2016. “Solubility and Selectivity of CO₂ in Ether-Functionalized Imidazolium Ionic Liquids.” *Journal of Chemical Thermodynamics* 103: 292–98.



Referencias

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2016.08.028>.