

**NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE Y XEROGELES DE CARBÓN PARA
ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂): UN ENFOQUE A LA
PURIFICACIÓN DEL BIOGÁS**

**ALEXANDER MUÑOZ MUÑOZ
OMAR YESID MORENO MORENO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2019

**NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE Y XEROGELES DE CARBÓN PARA
ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂): UN ENFOQUE A LA
PURIFICACIÓN DEL BIOGÁS**

**ALEXANDER MUÑOZ MUÑOZ
OMAR YESID MORENO MORENO**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de
Ingenieros Químicos**

Directora

**LILIANA DEL PILAR CASTRO MOLANO
Ph.D. En Ingeniería Química**

Codirectores

**HUMBERTO ESCALANTE HERNÁNDEZ
Ph.D. En Ingeniería Química**

**FARID BERNARDO CORTÉS CORREA
Ph.D. En Ingeniería**

**KAROL ZAPATA ACOSTA
Ph.D. En Biotecnología**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2019

A Dios, el forjador de mi camino, mi padre celestial, el que me acompaña y siempre me levanta, el creador de mis padres y de las personas que amo.

A mis padres, por su amor, trabajo y sacrificio en todos estos años, gracias a ustedes he logrado llegar hasta aquí.

A mis hermanos, sobrinos y familia por estar siempre presentes acompañándome y por el apoyo moral que me brindaron a lo largo de esta etapa de mi vida.

A mis amigos. Con todos los que compartí dentro y fuera de las aulas, gracias por todo su apoyo y conocimiento compartido. A los Jerrys por su compañía y experiencias vividas.

A mis profesores los cuales han sido parte fundamental de mi formación como persona y profesional, a la profe Liliana por su confianza y apoyo.

A mí.

Alexander Muñoz Muñoz

Esta tesis la dedico:

A Dios que hace todo posible.

A mi padre, a mi madre y mi hermano que son mi principal fuerza y motivación.

A mi prima Liliana del Pilar por toda su ayuda y compañía.

A toda mi familia que siempre me brindó su respaldo incondicional.

A mis amigos por todos los momentos compartidos y apoyo en cada una de las
dificultades presentadas.

A todas las personas que de alguna u otra forma contribuyeron para cumplir esta
meta.

Omar Yesid Moreno Moreno

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este proyecto manifiestan sus más sinceros agradecimientos:

A la Universidad Industrial de Santander por brindarnos los espacios para formarnos, por ser nuestra alma mater y permitirnos hacer realidad nuestros sueños.

A nuestra directora Liliana Castro por guiarnos, por las oportunidades que nos brindó, la confianza y apoyo incondicional, por ser nuestra guía durante este proyecto.

Al profesor Humberto Escalante por su disposición, orientación y acompañamiento durante la realización del proyecto.

A los profesores Farid Cortés y Karol Zapata por confiar en nosotros y orientarnos en el proceso de investigación, por facilitarnos siempre los medios para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de este trabajo.

Al grupo de investigación Fenómenos de superficie “Michael Polanyi” por habernos brindado la oportunidad de desarrollar nuestro trabajo de grado en sus instalaciones y a cada uno de sus miembros por su amabilidad y colaboración prestada. A Santiago Céspedes por su ayuda en el desarrollo experimental del proyecto.

A todos los profesores, administrativos, compañeros y amigos que hicieron parte de este proceso.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. OBJETIVOS	19
1.1 OBJETIVO GENERAL	19
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
2. MARCO REFERENCIAL	20
2.1 BIOGÁS	20
2.1.1 Métodos de remoción del CO ₂ en biogás	22
2.2 ADSORCIÓN DE CO ₂ SOBRE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE Y XEROGELES DE CARBÓN.....	23
2.3 MODIFICACIÓN CON AMINAS.....	25
3. METODOLOGÍA	27
3.1 SÍNTESIS E IMPREGNACIÓN DE LOS MATERIALES	27
3.1.1 Síntesis de nanopartículas de sílice.....	27
3.1.2 Síntesis de xerogeles de carbón.....	27
3.1.3 Impregnación de los materiales	28
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	30
3.2.1 Tamaño de partícula y área superficial	30
3.2.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	30
3.2.4 Termogravimetría.....	30
3.3 ENSAYOS DE ADSORCIÓN	30
4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	32
4.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	32
4.1.1 Tamaño de partícula y área superficial	32
4.1.2 Espectroscopia con transformada de Fourier (FT-IR).....	34
4.1.3 Termogravimetría.....	37

4.2 ENSAYOS DE ADSORCIÓN DE CO ₂	39
4.2.1 Adsorción de CO ₂ húmedo	42
5. CONCLUSIONES	43
6. RECOMENDACIONES.....	44
BIBLIOGRAFÍA	45
ANEXOS.....	50

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Equivalencias del biogás con otros combustibles.....	22
Figura 2. Imágenes TEM de nanopartículas de sílice	32
Figura 3. Imágen SEM del xerogel de carbón.....	33
Figura 4. Espectros FT-IR de nanopartículas de sílice Aerosil 380	35
Figura 5. Espectros FT-IR de nanopartículas de sílice sintetizada	35
Figura 6. Espectros FT-IR de nanopartículas de xerogeles de carbón	36
Figura 7. Análisis termogravimétrico de nanopartículas de sílice Aerosil 380	38
Figura 8. Análisis termogravimétrico de nanopartículas de sílice sintetizada	38
Figura 9. Análisis termogravimétrico de xerogeles de carbón	39
Figura 10. Cinéticas de adsorción de CO ₂ en condiciones húmedas	42

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición del biogás en función del sustrato utilizado	20
Tabla 2. Técnicas para remoción de CO ₂ del biogás	23
Tabla 3. Aminas usadas para la impregnación	29
Tabla 4. Nomenclatura para los materiales funcionalizados con aminas.....	29
Tabla 5. Área superficial de las nanopartículas de sílice	34
Tabla 6. Área superficial de los xerogeles de carbón	34
Tabla 7. Capacidades de adsorción de CO ₂ de las nanopartículas de sílice	39
Tabla 8. Capacidades de adsorción de CO ₂ de los xerogeles de carbón	40
Tabla 9. Capacidades de adsorción de CO ₂ del biocarbón	41

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Sistema usado en las pruebas de adsorción de CO ₂	50
ANEXO B. Cinéticas de adsorción de CO ₂ anhidro	51

RESUMEN

TÍTULO: NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE Y XEROGELES DE CARBÓN PARA ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂): UN ENFOQUE A LA PURIFICACIÓN DEL BIOGÁS*

AUTORES: Alexander Muñoz Muñoz – Omar Yesid Moreno Moreno**

PALABRAS CLAVES: Adsorción de CO₂, nanopartículas de sílice, xerogeles de carbón, purificación de biogás.

DESCRIPCIÓN:

En los últimos años la producción de biogás en biodigestores domésticos ha tenido un creciente desarrollo, siendo empleado en zonas rurales principalmente para iluminar y calentar. Sin embargo, la presencia de CO₂ reduce considerablemente el valor calorífico del biogás, generando una disminución en la eficiencia térmica, lo que hace necesaria la remoción de este componente para mejorar la calidad del gas y aumentar sus posibilidades de aplicación como combustible.

En este trabajo se evaluó la capacidad de adsorción de CO₂ de nanopartículas de sílice, sílice pirogénica comercial Aerosil 380 y xerogeles de carbón impregnados con aminas. Las nanopartículas de sílice se prepararon mediante el método sol-gel usando como precursor de silicio Tetraetil ortosilicato, los xerogeles de carbón mediante carbonización de un gel de resorcinol-formaldehído. Los materiales se funcionalizaron mediante impregnación húmeda con 15 y 30% p/p de dietanolamina y etilendiamina. Las pruebas de caracterización permitieron determinar el tamaño de partícula (TEM, SEM), área superficial (BET), estabilidad térmica (TGA) y composición química (FTIR) de las nanoestructuras y relacionar dichas propiedades con la afinidad por el adsorbato. Los ensayos de adsorción de CO₂ se realizaron a una temperatura de 30 °C bajo un flujo de 60 ml/min de CO₂. Los materiales basados en xerogeles de carbón presentaron una mayor capacidad de adsorción comparados con los materiales de nanopartículas de sílice, se obtuvo la mayor capacidad de adsorción (71,1 mg/g) para la muestra impregnada al 30% p/p de dietanolamina, que además puede adsorber el CO₂ en condiciones de humedad.

* Trabajo de grado

** Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Liliana del Pilar Castro Molano, doctora en Ingeniería Química. Codirectores: Humberto Escalante Hernandez, doctor en Ingeniería Química; Farid Bernardo Cortés Correa, doctor en Ingeniería; Karol Zapata Acosta, doctora en Biotecnología.

ABSTRACT

TITLE: SILICA NANOPARTICLES AND CARBON XEROGELS FOR CARBON DIOXIDE ADSORPTION (CO₂): AN APPROACH TO BIOGAS PURIFICATION *

AUTHORS: Alexander Muñoz Muñoz – Omar Yesid Moreno Moreno**

KEYWORDS: CO₂ adsorption, silica nanoparticles, carbon xerogels, biogas purification.

DESCRIPTION:

In recent years the biogas production in domestic biodigesters has had a growing development, being used in rural areas mainly to illuminate and heat. However, the presence of CO₂ considerably reduces the calorific value of biogas, generating a decrease in thermal efficiency, which makes it necessary to remove this component to improve the quality of the gas and to increase its application possibilities as a fuel.

In this work, the CO₂ adsorption capacity of silica nanoparticles, commercial pyrogenic silica Aerosil 380 and carbon xerogels impregnated with amines, was evaluated. The silica nanoparticles were prepared by the sol-gel method using as precursor Tetraethyl orthosilicate and carbon xerogels were obtained by carbonization of a resorcinol formaldehyde gel. The materials were functionalized by wet impregnation with 15 and 30% w/w of diethanolamine and ethylenediamine. The characterization tests allowed us to determine the particle size (TEM, SEM), surface area (BET), thermal stability (TGA) and chemical composition (FTIR) of the nanostructures and to relate these properties to the affinity for adsorbate. The CO₂ adsorption tests were performed at a temperature of 30 °C under a flow of 60 ml / min of CO₂. Carbon xerogels materials had a higher adsorption capacity compared to silica nanoparticle materials, the highest adsorption capacity (71.1 mg / g) was obtained for the 30% w/w impregnated sample of diethanolamine, which can also adsorb CO₂ in humid conditions.

* Bachelor Thesis

** Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Liliana del Pilar Castro Molano, doctor in Chemical Engineering. Co-directors: Humberto Escalante Hernandez, doctor in Chemical Engineering; Farid Bernardo Cortés Correa, doctor in Engineering; Karol Zapata Acosta, doctor in Biotechnology.

INTRODUCCIÓN

En Colombia, aproximadamente el 52% de las zonas rurales son conocidas como “no interconectadas” y son de difícil acceso debido a sus caminos terciarios. En estas zonas, las personas usan leña y/o gas propano como combustible para cocinar. Sin embargo, el uso de leña genera impactos ambientales y sociales como la deforestación y enfermedades respiratorias, y en el caso del propano, se presentan limitaciones económicas (costo del cilindro de gas y costo de transporte) y técnicas (riesgo en la gestión de tanques de propano) para el acceso al combustible. De acuerdo con el contexto descrito, la producción de biogás mediante digestión anaerobia es una alternativa de energía renovable atractiva, que contribuye a mitigar los impactos y limitaciones mencionados¹.

Actualmente, los sistemas más utilizados para llevar a cabo el proceso anaerobio en zonas rurales son los digestores de bajo costo, denominados biodigestores domésticos. Estos digestores, consisten en una bolsa de plástico, con una entrada (alimentación) y dos salidas en tubo de PVC (descarga de digerido y salida de biogás). El gas producido se recolecta en un reservorio también plástico. Este tipo de digestores, se caracterizan por no tener sistemas de agitación, ni calentamiento y ser de fácil adquisición, por lo cual son llamados sistemas de bajo costo. Los beneficios de estos sistemas, están asociados a la estabilización de materia orgánica (principalmente estiércoles), producción de biogás como combustible renovable, reducción de gases de efecto invernadero y uso agronómico del digerido (masa microbiana y biodegradada que se obtiene en la tubería de salida del digestor)².

¹ CASTRO MOLANO, Liliana, et al. Low-cost digester monitoring under realistic conditions: Rural use of biogas and digestate quality. En: Bioresource Technology. 2017, Vol. (239), p. 311-317.

² GARFI, Marianna, et al. Household anaerobic digesters for biogas production in Latin America: A review. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016, Vol. (60), p. 599-614.

A nivel nacional, se han instalado alrededor de 500 digestores domésticos en los cuales se utilizan como sustrato: estiércol bovino, estiércol porcino y la co-digestión de estiércol bovino y lactosuero, principalmente^{3,4}. El gas producido en estas pequeñas y medianas plantas de biogás está compuesto principalmente por metano (CH₄) 55%-65%, y dióxido de carbono (CO₂) 30%-45%. Adicionalmente, se presentan cantidades significativas de compuestos contaminantes como sulfuro de hidrógeno (H₂S) <3400 ppm y vapor de agua <1 %. Particularmente, la presencia de CO₂ origina corrosión de tuberías en presencia de agua y produce compuestos no deseados que además de contaminar el medio ambiente, generan una combustión incompleta en los procesos térmicos y disminuyen el poder calorífico del biogás⁵.

Una parte de los sistemas de generación de energía a partir del biogás no cuentan con un sistema de purificación, por lo que su uso se ha limitado en la mayoría de los casos a la cocción de alimentos, generando problemas de corrosión en los equipos, bajas eficiencias y problemas ambientales. Adicionalmente, el desarrollo de sistemas de purificación de biogás aplicados a este tipo de digestores se basa en la remoción selectiva de H₂S y humedad a partir de óxido de hierro (Fe₂O₃) y gel de sílice⁶. Sin embargo, para mejorar la calidad del biogás, disminuir los tiempos de cocción y aumentar sus posibilidades de aplicación como combustible es necesaria la remoción del CO₂.

³ Sistemabio. Beneficios e Impactos [en línea]. [Consultado: 14 de octubre de 2019]. Disponible en: <https://www.sistema.bio/co/>

⁴ ESCALANTE, Humberto, et al. Anaerobic digestion of cheese whey: Energetic and nutritional potential for the dairy sector in developing countries. En: Waste Management. 2018, Vol. (77), p. 711-718.

⁵ BHARATHIRAJA, B, et al. Biogas production—A review on composition, fuel properties, feed stock and principles of anaerobic digestion. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018, Vol. (90), p. 570-582.

⁶ CORREDOR CRUZ, Manuel. Remoción de H₂S del biogás producido a partir de estiércol bovino, en la unidad de digestión anaerobia de la finca Marcella (Km 9 casco urbano Girón, Santander). Trabajo de Grado (Ingeniería Química). Bucaramanga - Colombia: Universidad Industrial de Santander, 2017.

Las principales tecnologías a escala industrial para la remoción del CO₂ del biogás se basan en destilación criogénica, adsorción con cambio de presión usando carbones activados o zeolitas, separación por membranas y absorción con soluciones de amina. Sin embargo, estas alternativas no son viables para biodigestores de uso doméstico y comunitario por representar procesos complejos y de alta demanda energética. Además, un sistema de purificación aplicado a biodigestores de mediana y pequeña escala requiere tratar bajos flujos de gas a condiciones ambiente.

Las aminas se han usado por décadas para la remoción selectiva de CO₂ de corrientes de gas, principalmente en columnas de absorción, siendo las más usadas la monoetanolamina (MEA) y dietanolamina (DEA), pero este proceso tiene como principales desventajas la corrosión y el alto consumo energético⁷. Una alternativa para superar las limitaciones mencionadas es la adsorción con materiales nanoestructurados funcionalizados con amina. Estos adsorbentes presentan amplio potencial para la captura de CO₂ debido a su eficiencia energética y selectividad para la eliminación de gases ácidos⁸. Las nanopartículas de sílice modificadas con aminas son materiales fáciles de preparar, además se ha encontrado que estos materiales presentan una buena estabilidad térmica y son efectivos para la remoción de CO₂. Por otro lado, los xerogeles de carbón son materiales prometedores debido a su área superficial y su estructura porosa. Sin embargo, pocos estudios de modificación con aminas en procesos de captura de CO₂ han sido reportados.

Teniendo en cuenta el panorama descrito anteriormente, el objetivo de este trabajo de grado modalidad investigación fue sintetizar adsorbentes basados en nanopartículas de sílice y xerogeles de carbón impregnarlos con dietanolamina (D) y etilendiamina (E) para evaluar su capacidad de adsorción de CO₂ a condiciones

⁷ MAILE, O; MUZENDA, E y TEFAGIORGIS, H. Chemical Absorption of Carbon Dioxide in Biogas Purification. En: Procedia Manufacturing. 2017, Vol. (7), p. 639-646.

⁸ YOOSUK, Boonyawan; WONGSANGA, Tippayarat y PRASASSARAKICH, Pattarapan. CO₂ and H₂S binary sorption on polyamine modified fumed silica. En: Fuel. 2016, Vol. (168), p. 47-53.

de presión y temperatura típica del biogás producido en biodigestores domésticos. El indicador de este trabajo es la evaluación de diferentes materiales para la adsorción de CO₂, los cuales a futuro brindarán una alternativa para la purificación de biogás producido en biodigestores.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar materiales nano y micro estructurados para captura de dióxido de carbono.

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Sintetizar materiales basados en nanopartículas de sílice y xerogeles de carbón e impregnarlos con aminas;
- Caracterizar los materiales obtenidos mediante análisis fisicoquímicos como, microscopia electrónica de barrido y de transmisión, termogravimetría, fisisorción de N₂, y espectroscopia infrarroja;
- Realizar ensayos de adsorción para evaluar la capacidad de captura de CO₂ anhidro y en condiciones húmedas.

2. MARCO REFERENCIAL

2.1 BIOGÁS

La digestión anaerobia es un proceso biológico en el que la materia orgánica se descompone mediante un consorcio microbiano sensible o completamente inhibido por oxígeno⁹. El biogás es el principal producto de este proceso, cuya composición (Tabla 1) varía dependiendo del sustrato utilizado, pH, temperatura y de las condiciones de operación del biodigestor como velocidad de carga orgánica (VCO) y el tiempo de retención hidráulico (THR)¹⁰. Usualmente el biogás producido en biodigestores de uso doméstico y comunitario se usa para cocción de alimentos y en algunos casos para bombas y motores.

Tabla 1. Composición del biogás en función del sustrato utilizado

Componente	Residuos ganaderos	Residuos agrícolas	Fangos de depuradora	Residuos municipales	Gas de vertedero
CH ₄	50-80%	50-80%	50-80%	50-70%	45-60%
CO ₂	30-50%	30-50%	20-50%	30-50%	40-60%
H ₂ O	Saturado	Saturado	Saturado	Saturado	Saturado
H ₂	0-2%	0-2%	0-5%	0-2%	0-0,2%
H ₂ S	0-1%	100-700 ppm	0-1%	0-8%	0-1%
NH ₃	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas	0,1-1%
CO	0-1%	0-1%	0-1%	0-1%	0-0,2%
N ₂	0-1%	0-1%	0-3%	0-1%	2-5%
O ₂	0-1%	0-1%	0-1%	0-1%	0,1-1%

⁹ ESCALANTE, Humberto, et al. Producción de biogás como energía renovable a partir de los desechos del proceso de beneficio del Fique. En: Ciencia y tecnología para la competitividad del sector agropecuario 2002-2010: Resultados de algunos proyectos cofinanciados por el Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. Ed. por Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. 2010, p. 62-63

¹⁰ MORENO, María Teresa. Manual de biogás. Organización de las naciones unidas para la alimentación y la agricultura (FAO), 2011. ISBN 978-95-306892-0

Compuestos orgánicos	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas	0,01-0,6%
-----------------------------	--------	--------	--------	--------	-----------

Fuente: Castells, X. E.; Ripoll, X. F., y Pozuelo, E. C. Procesos biológicos. La digestión anaerobia y el compostaje: Tratamiento y valorización energética de residuos. Ediciones Díaz de Santos. 2012.

De manera general, el biogás está compuesto principalmente por CH₄ y CO₂, y en menor cantidad por H₂O, H₂S y trazas de otros compuestos. La eliminación del sulfuro de hidrógeno es importante pues es un gas altamente corrosivo y perjudicial para cualquier dispositivo de conversión térmica¹¹. No obstante, el dióxido de carbono a pesar de no ser el compuesto más indeseado reduce considerablemente el poder calorífico del biogás, y limita sus aplicaciones; además en presencia de agua puede generar problemas de corrosión en los equipos. La conversión del biogás a un combustible rico en metano se puede lograr mediante la eliminación del dióxido de carbono.

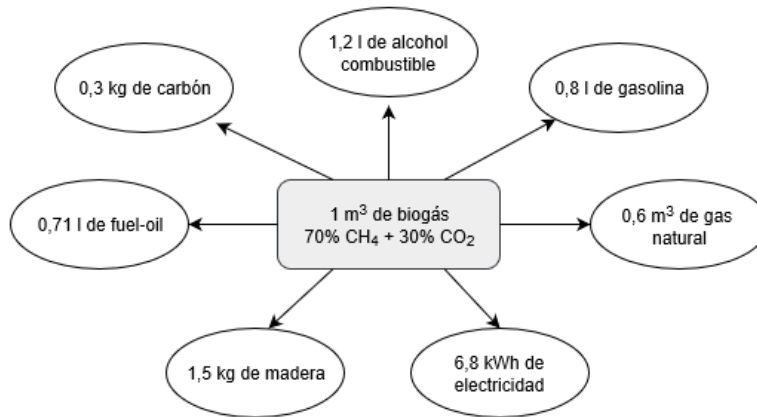
En el proceso de combustión del biogás, el único componente que contribuye al poder de combustión es el metano. El aumento en la concentración del CO₂ en la mezcla, produce simultáneamente incrementos en las emisiones de impurezas de hidrocarburos (THC) y de CO¹². Como consecuencia, al quemarse 1 m³ de gas compuesto por 60% de metano a presión y temperatura estándar, se obtiene un poder calorífico de 21.5 MJ mientras que un gas puro a las mismas condiciones produce 35.8 MJ, es decir, el contenido energético se ve reducido un 40%¹³. La figura 2 muestra las equivalencias con otros combustibles de un biogás que contiene un 30% de CO₂.

¹¹ ANGELIDAKI, Irini, et al. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. En: *Biotechnology Advances*. 2016, Vol. (2), p. 452-466.

¹² BHARATHIRAJA, B. op. cit.

¹³ ANGELIDAKI, Irini, op. cit.

Figura 1. Equivalencias del biogás con otros combustibles.



Fuente: Ciemat, J. D. C. León, La Biomasa como Fuente de Energía y Productos para la Agricultura y la Industria. Volumen I y II. 1990.

2.1.1 Métodos de remoción del CO₂ en biogás. El biogás contiene algunas impurezas que también se encuentran en el gas natural, como el CO₂ y H₂S, por lo que a escala industrial suelen usarse algunas de las técnicas de purificación de gas natural. Las principales tecnologías para el enriquecimiento de biogás en metano se basan en absorción, adsorción, separación por membrana y separación criogénica. La tabla 2 presenta sus principales ventajas y desventajas de cada una de las técnicas usadas.

La adsorción es un método ampliamente utilizado para el tratamiento del biogás debido a su eficiencia, confiabilidad y al rango de temperaturas de operación¹⁴. Adicionalmente, se debe tener en cuenta que la minimización del costo no es el único criterio para seleccionar una tecnología de purificación apropiada; además, es importante pueda satisfacer los requisitos de calidad del gas¹⁵.

¹⁴ GARCÉS, Hector, et al. Low temperature H₂S dry-desulfurization with zinc oxide. En: Microporous and Mesoporous Materials. 2010, Vol. (127), p. 190-197.

¹⁵ SUN, Qie, et al. Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015, Vol. (51), p. 521-532.

Tabla 2. Técnicas para remoción de CO₂ del biogás

Método	Tipo de Tecnología	Ventajas	Desventajas
Absorción	Química	Alta eficiencia, tolera impurezas, remoción simultánea	Elevado costo, regeneración compleja, corrosión, uso de químicos
Adsorción	Fisicoquímica	Alta eficiencia, fácil regeneración, remoción simultánea, proceso Seco	Alto control del proceso
Separación por membrana	Fisicoquímica	Remoción múltiple, no usa químicos, proceso seco	Elevado costo, baja selectividad, pretratamiento requerido
Separación criogénica	Química	Alta eficiencia, no requiere químicos	Elevado Costo, pretratamiento requerido, implementación reciente

Fuente: WESLEY AWE, Olumide, et al. A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. En: Waste and Biomass Valorization. Vol; 8. (2017); p. 267-283.

2.2 ADSORCIÓN DE CO₂ SOBRE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE Y XEROGELES DE CARBÓN

El proceso de adsorción se fundamenta en la concentración del adsorbato de una corriente de gas en la superficie de un sólido, específicamente sobre las paredes de los poros o en sitios específicos dentro del adsorbente¹⁶. La captura se produce debido a fuerzas intermoleculares que pueden ser de dos tipos: física, donde las moléculas contaminantes se mantienen en los poros por fuerzas de atracción

¹⁶ McCABE, Warren, SMITH, Julian y HARRIOT, Peter. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química 7 ed. México D.F.: McGraw-Hill Interamericana. 2007. ISBN 0-07-284823-5

relativamente débiles y química, en la que también están presentes fuerzas de unión mucho más fuertes¹⁷.

Diferentes materiales han sido utilizados para remoción de CO₂, principalmente tamices mesoporosos de sílice (MCM-41 y SBA-15) y zeolita (13X), carbón activado y xerogeles de carbón. Las nanopartículas de sílice son materiales que también son usados en procesos de adsorción debido a sus propiedades de área superficial, y tamaño, además de abundantes grupos hidroxilo en la superficie para funcionalización orgánica¹⁸. Dentro de las diversas rutas de obtención, el método sol-gel ha sido ampliamente utilizado y adaptado debido a que permite controlar el tamaño de las partículas, su distribución y la morfología a través de los parámetros de reacción¹⁹. Meth et al²⁰ desarrollaron adsorbentes basados en nanopartículas de sílice funcionalizados con polietilamina (PEI) al 45% en peso, a 50 °C lograron mejorar la capacidad de adsorción de 10 mg/g a 85 mg/g cuando se realiza la modificación del material.

Por otro lado, los xerogeles de carbón son de gran interés porque poseen características sobresalientes de área superficial y distribución de poros; y a través de las condiciones de síntesis, las propiedades texturales y estructurales de sus redes poliméricas son fácilmente modificables para diferentes aplicaciones relacionadas con adsorción²¹. Algunos autores como Vivo-Vilches et al²² produjeron

¹⁷ KAMADURIN, K y ALIAS, N. Adsorption performance of MCM-41 impregnated with amine for CO₂ removal. En: Fuel Processing Technology. 2013, Vol. (106), p. 332–337.

¹⁸ ZHANG, Siquian; CHAO, Chen y AHN, Wha-Seung. Recent progress on CO₂ capture using amine-functionalized silica. En: Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2019, Vol. (16), p. 26–32.

¹⁹ NARAYAN, Reema, et al. Mesoporous Silica Nanoparticles: A Comprehensive Review on Synthesis and Recent Advances. En: Pharmaceutics. 2018, Vol. (10), p.118-167.

²⁰ METH, Sergio, et al. Silica Nanoparticles as Supports for Regenerable CO₂ Sorbents. En: Energy & fuels. 2012, Vol. (26), p.3082-3090.

²¹ PTASZKOWSKA, Magdalena; GOSCIANSKA, Joanna y PIETRZAK, Robert. Removal of rhodamine B from water by modified carbon xerogels. En: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2018, Vol. (543), p. 109-117.

²² VIVO-VILCHES, Jose, et al. Resorcinol–formaldehyde carbon xerogel as selective adsorbent of carbon dioxide present on biogas. En: Adsorption. 2018, Vol. (24), p.169-177.

xerogeles de carbón para purificación de biogás, utilizando mezclas de CO₂/CH₄ se encontró alta selectividad del material por el adsorbato a presión atmosférica. Wang et al²³ sintetizaron xerogeles de carbono en presencia de tensioactivos y hexamina (HMTA) para adsorción de CO₂, obteniendo capacidades de 2,89 mmol/g mayores que el material base.

2.3 MODIFICACIÓN CON AMINAS

A pesar de los rendimientos de las nanopartículas de sílice y xerogeles de carbón en la adsorción de CO₂, la incorporación de grupos amino en la superficie, puede aumentar la capacidad adsorptiva, así como la selectividad por el adsorbato²⁴. Las ventajas de modificar los adsorbentes con compuestos nitrogenados como las aminas, incluyen también la reducción del consumo energético, menor costo, alta capacidad de captura y cinéticas de adsorción rápida²⁵.

La modificación con aminas suele hacerse mediante unión covalente al soporte (injerto) y por impregnación húmeda utilizando un solvente orgánico como la acetona, etanol o metanol. Aunque por el primer método normalmente se obtiene materiales más estables, en el segundo se pueden realizar mayores cargas de amina, aparte de ser una técnica más económica y de fácil preparación²⁶.

La reacción producida entre el adsorbente y el adsorbato se basa en un equilibrio ácido-base, el CO₂ es una molécula no polar que puede aceptar un par de electrones (ácido débil de Lewis)²⁷ mientras la amina por su comportamiento básico

²³ WANG, Shasha, et al. The effect of surfactants on carbon xerogel structure and CO₂ capture. En: *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018, Vol. (499), p.101-106.

²⁴ ZHAO, Peiyu, et al. CO₂ Adsorption Behavior and Kinetics on Amine-Functionalized Composites Silica with Trimodal Nanoporous Structure. En: *Energy & Fuels*. 2017, Vol. (31), p. 12508-12520.

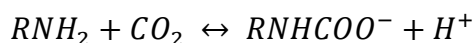
²⁵ LAI, Qinghua, et al. Amine-impregnated silicic acid composite as an efficient adsorbent for CO₂ capture. En: *Applied Energy*. 2018, Vol. (223), p. 293-301.

²⁶ YUE, Ming, et al. Efficient CO₂ Capturer Derived from As-Synthesized MCM-41 Modified with Amine. En: *Chemistry - A European Journal*. 2008, Vol. (14), p. 3442-3451.

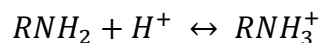
²⁷ REILLY, J.T; BOKIS, C.P. y DONOHUE, M.D. An experimental investigation of Lewis acid-base interactions of liquid carbon dioxide using Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy. *Int. J. Thermophys.* 1995, Vol. (16), 599-610.

y nucleofílico es capaz de cederlos, permitiendo interaccionar con ácidos y moléculas de agua para formar sales y puentes de hidrógeno respectivamente²⁸. De esta manera, la molécula del CO₂ consigue reaccionar con los grupos amino ubicados en los sitios activos modificados de los adsorbentes.

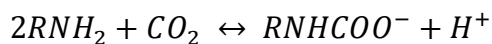
En el caso de las aminas primarias y secundarias se produce la formación de iones carbamato de acuerdo con el siguiente mecanismo²⁹:



Seguido por:



Se obtiene la reacción general:



²⁸ MCMURRY, Jhon. Organic chemistry. 7 ed. Boston, MA, USA: Cengage Learning. 2008.

²⁹ ÜNVEREN, Elif, et al. Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review. En: Petroleum. 2017, Vol. (3), p. 37-50.

3. METODOLOGIA

El desarrollo de este trabajo se llevó a cabo en tres etapas: a) síntesis e impregnación de los materiales nanoestructurados; b) Caracterización de materiales base y modificados y c) realización de ensayos de adsorción de CO₂ y evaluación de la captura en condiciones húmedas para los materiales de mayor capacidad adsorptiva. En este trabajo de investigación se utilizaron tres materiales base (no modificados), nanopartículas de sílice comerciales Aerosil 380 y se sintetizaron nanopartículas de sílice y xerogeles de carbón.

3.1 SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN DE LOS MATERIALES

3.1.1 Síntesis de nanopartículas de sílice. Las nanopartículas de sílice fueron sintetizadas por el método sol-gel., Se usó como precursor de silicio ortosilicato de tetraetilo (TEOS, 99%), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, 99%) como agente tensioactivo y dietilamina como catalizador. Los precursores restantes utilizados fueron reactantes de grado analítico. Inicialmente se mezcló etanol, agua destilada y dietilamina. Luego, se añadió CTAB a la solución y se mantuvo bajo agitación a una temperatura de 40 °C durante 30 minutos. Finalmente se añadió gota a gota TEOS y se dejó bajo agitación continua (130 rpm) durante 2 horas y se mantuvo a la misma temperatura. El precipitado obtenido se centrifugó a 4500 rpm durante 45 minutos y se lavó con etanol. Las nanopartículas se secaron en una mufla a 200 °C durante 2 horas y se calcinaron a 500 °C durante 5 horas. La composición molar resultante del gel fue 1 TEOS: 0,235 CTAB: 0,086 dietilamina: 5,932 etanol: 108,87 H₂O.

3.1.2 Síntesis de xerogeles de carbón. Los xerogeles de carbón se obtuvieron por carbonización de un gel de resorcinol (R) - formaldehído (F) en una solución acuosa (W), usando como catalizador acetato de potasio (C). Inicialmente el resorcinol junto con acetato de potasio (R/C=300) se disolvieron en agua (R/W=0,00412). Una vez

disueltos, la solución se llevó a un balón de tres bocas hasta una temperatura aproximada de 62 °C usando un baño termostatzado. Cuando la temperatura se estabilizó se goteó formaldehído (R/F=0,185) y se mantuvo bajo agitación constante a 480 rpm durante 20 horas.

El gel reticulado se centrifugó durante 20 minutos a 4500 rpm para remover el agua y luego se lavó con acetona con el fin de disminuir la diferencia entre la tensión superficial de las fases que coexisten durante el secado (sólido – vapor) y evitar el estrés mecánico que genera el colapso del poro lo que llevaría a una disminución en el área superficial del material³⁰. Posteriormente, el gel se secó subcríticamente en nitrógeno a condiciones atmosféricas, lo que produjo un xerogel orgánico. Para producir el xerogel carbonizado (XC), el gel seco se pirolizó en un horno tubular bajo un flujo nitrógeno (50 cm³/min) desde 110 °C hasta 840 °C donde se mantuvo dos horas, se usó una rampa de calentamiento de 2 °C/min.

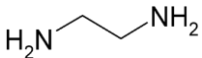
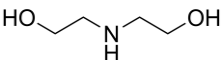
3.1.3 Funcionalización de los materiales. La impregnación de los materiales se realizó mediante impregnación húmeda usando dietanolamina (D) y etilendiamina (E) de pureza analítica. Se utilizó metanol grado reactivo como disolvente, ya que se pueden lograr mayores cargas de amina en un menor tiempo comparado con otros solventes como el agua, además de tener un punto de ebullición bajo, lo que representa un menor tiempo de secado de la muestra después de la impregnación³¹.

Inicialmente, se prepararon soluciones de amina en metanol agregando una cantidad de amina necesaria para obtener una relación en peso del 15% y 30% con respecto al material base, las soluciones se dejaron agitando durante 20 minutos.

³⁰ AL-MUHTSABED, Shaheen y RITTER, James. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels". En: *Advanced Materials*. 2003, Vol. (15), p. 101-114.

³¹ CHATTI, Ravikrishna, et al. Amine loaded zeolites for carbon dioxide capture: Amine loading and adsorption studies. En: *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009, Vol. (121), p. 84-89.

Tabla 3. Aminas usadas para la impregnación

Amina	Fórmula Química	Masa Molecular (g/mol)	Punto de Ebullición (°C)	Estructura Molecular
EDA	C ₂ H ₈ N ₂	60	105	
DEA	C ₄ H ₁₁ NO ₂	116	271	

Luego de tener una solución homogénea, una cantidad necesaria de material base se agregó a la solución de amina en una relación sólido líquido de 1:10 (mg sólido/mL solución). Después de mantener bajo agitación constante la mezcla durante aproximadamente 8 horas, la solución se secó en una estufa a 50 °C durante 10 horas a presión atmosférica. La nomenclatura adoptada para los materiales resultantes de la impregnación se presenta en la tabla 4.

Tabla 4. Nomenclatura para los materiales funcionalizados con aminas

Material base	Amina	Carga %	Nomenclatura
S	D	15	SD15
		30	SD30
	E	15	SE15
		30	SE30
A	D	15	AD15
		30	AD30
	E	15	AE15
		30	AE30
XC	D	15	XCD15
		30	XCD30
	E	15	XCE15
		30	XCE30

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

3.2.1 Tamaño de partícula y área superficial. El tamaño de partícula y la morfología de las nanopartículas de sílice (S, A) y el xerogel de carbón se analizaron mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) respectivamente. Las áreas superficiales (S_{BET}) de los materiales base se obtuvieron mediante fisisorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ usando un analizador Gemini VII 2930 de Micrometrics.

3.2.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). La presencia de los diferentes grupos funcionales en los materiales base y modificados con amina fue determinada mediante un espectrómetro infrarrojo IRAffinity-1S (Shimadzu, Japón). Para la preparación de las muestras, se maceraron los materiales con bromuro de potasio (KBr) en relación 30:70 p/p y se dispusieron aproximadamente 5 mg de cada adsorbente en el equipo. Los espectros se tomaron en un rango de frecuencia entre $650\text{--}4500\text{ cm}^{-1}$.

3.2.4 Termogravimetría. La estabilidad térmica de los materiales y la cantidad aproximada de amina impregnada se verificó a través de análisis termogravimétrico (TGA) en una termobalanza Q50 (TA Instrument, Inc); se depositaron aproximadamente 5 mg de cada muestra en un crisol de platino de $50\text{ }\mu\text{L}$ y se sometieron a una rampa de calentamiento desde $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una tasa de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bajo un flujo de $60\text{ mL}/\text{min}$ de aire seco y nitrógeno para los adsorbentes de sílice y carbón respectivamente; la pérdida de peso se fue censando paralelamente.

3.3 ENSAYOS DE ADSORCIÓN

Las pruebas de adsorción de CO_2 se llevaron a cabo en dos etapas. La primera consistió en una limpieza del material en la que se busca remover parte de la

humedad adsorbida, el solvente residual de la impregnación y demás impurezas; para ello se usó nitrógeno como pretratamiento. Se cargaron en un crisol aproximadamente 3,7 mg de nanopartículas de sílice y para el caso de los xerogeles de carbón se dispusieron 10,5 mg. Las muestras se sometieron a un flujo de 60 ml/min durante aproximadamente 30 minutos a una temperatura de 50 °C. En la segunda etapa, la temperatura del horno de la termobalanza se estableció en 30 °C y el flujo se cambió por dióxido de carbono (grado prepurificado 99,95%, Praxair) de 60 mL/min de CO₂ a una presión de 20 psi durante 180 minutos que fue suficiente para alcanzar el equilibrio.

La capacidad de adsorción se calculó en función del aumento de masa observada hasta alcanzar el equilibrio o la saturación del adsorbente. El sistema utilizado para los ensayos de adsorción de CO₂ se presenta en el Anexo A. Para las pruebas de adsorción en condiciones húmedas, la corriente de CO₂ se hizo pasar a través de un burbujeador antes de ingresarla al horno de la termobalanza. Estas pruebas se realizaron sólo con los adsorbentes que presentaron mayor capacidad de adsorción de cada material base.

Adicionalmente, como trabajo preliminar se realizaron pruebas de adsorción de CO₂ con un biocarbón (BC), subproducto de la gasificación de biomasa, específicamente cáscara de café seco obtenida en la finca ecológica TOSOLY en Guapotá, Santander. Las pruebas se realizaron bajo las mismas condiciones de los demás materiales.

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

4.1.1 Tamaño de partícula y área superficial. El tamaño de partícula obtenido de S y A fue de aproximadamente 85 nm y 4 nm respectivamente; aunque algunos autores reportan un tamaño de 7 nm para las nanopartículas comerciales Aerosil 380³². Para el material S se aprecian macroporos interparticulares que se relacionan con una separación controlada de fases y una cinética de gelificación, mientras que los mesoporos intraparticulares se asocian al vacío existente entre las nanopartículas de sílice³³. Con respecto al material A no se apreció en detalle la superficie a causa de la resolución del equipo empleado.

Las micrografías SEM de los xerogeles de carbón muestran que la morfología y topografía obtenida es la característica para geles de carbón de resorcinol formaldehído. Se puede observar que el material está conformado por pequeñas partículas esféricas de diámetro variable (0,6–1,1 μm) e interconectadas entre sí, formando aglomeraciones.

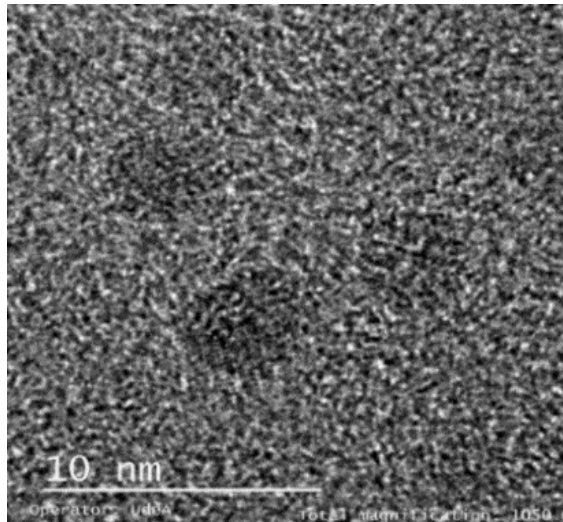
Las áreas superficiales S_{BET} obtenidas por fisisorción de N_2 se muestran en la tabla 5 (nanopartículas de sílice) y tabla 6 (xerogeles de carbón). Las nanopartículas de sílice base A y S exhibieron áreas de 380 y 208,4 m^2/g respectivamente. El gel orgánico presentó un área superficial de 3,3 m^2/g , y el gel ya carbonizado un área de 526,1 m^2/g ; ese incremento es de esperarse, debido a que en el proceso de pirólisis se desarrolla la estructura porosa del material. Al modificarse con D y E se produjo una disminución en las áreas, existiendo una relación directa entre la carga

³² WANG, Liang; DE CUI, Fu y SUNADA, Hisakasu. Preparation and Evaluation of Solid Dispersions of Nitrendipine Prepared with Fine Silica Particles Using the Melt-Mixing Method. En: Chemical and Pharmaceutical Bulletin. 2006, Vol. (54), p. 37-43.

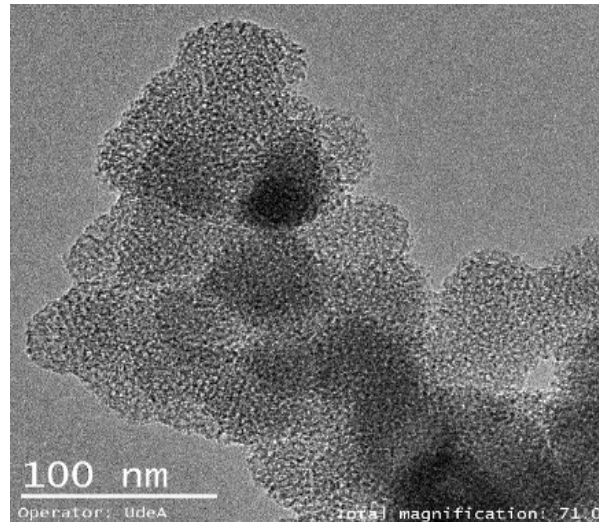
³³ CHEN, Q, et al. Poly(ethyleneimine)-Loaded Silica Monolith with a Hierarchical Pore Structure for H₂S Adsorptive Removal. En: Industrial & Engineering Chemistry Research. 2010, Vol. (49), p. 11408–11414.

de amina y la reducción del área superficial, lo que sugiere que las aminas se introdujeron en parte del espacio poroso y superficie del portador.

Figura 2. Imágenes TEM de nanopartículas de sílice



Aerosil 380



Nanopartículas sintetizadas

Figura 3. Imagen SEM del xerogel de carbón

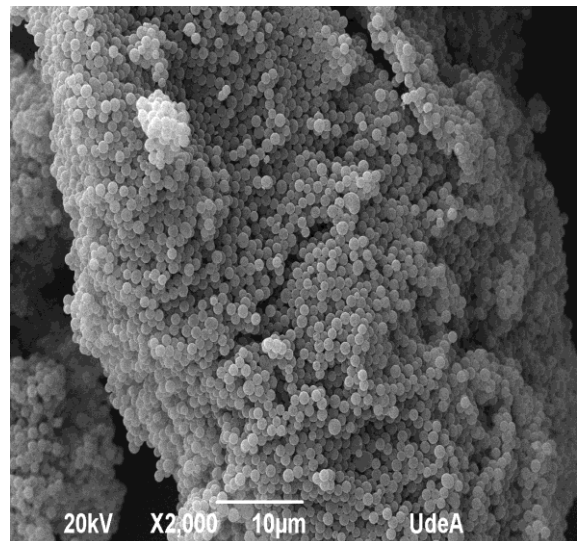
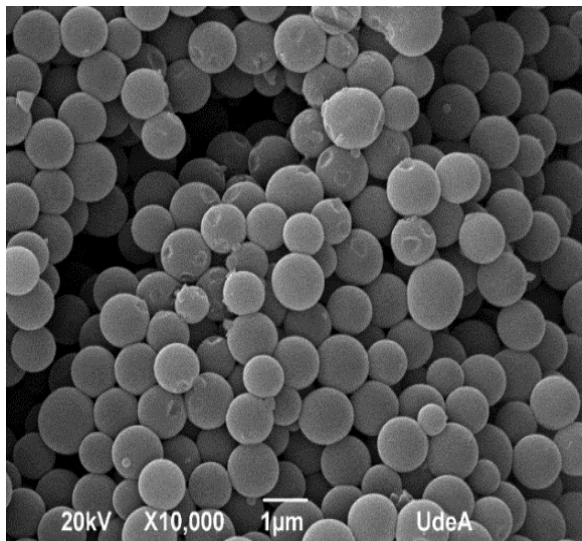


Tabla 5. Área superficial de las nanopartículas de sílice

	Material									
	A	AE15	AE30	AD15	AD30	S	SE15	SE30	SD15	SD30
S_{BET} (m²/g)	380	267	134,4	225,1	172,1	208,4	146,4	73,7	123,5	94,4

Tabla 6. Área superficial de los xerogeles de carbón

	Material					
	XO	XC	XCE15	XCE30	XCD15	XCD30
S_{BET} (m²/g)	3,3	526,1	394,6	289,4	420,9	315,7

4.1.2 Espectroscopia con transformada de Fourier (FT-IR). Los espectros FT-IR de los adsorbentes A, S, XC y sus modificaciones se muestran en las figuras 4, 5 y 6 respectivamente. Para las nanopartículas de sílice se evidencian varias longitudes de onda representativas, una banda ancha alrededor de 3500 y a 1645 cm⁻¹ que se atribuye al enlace de los grupos silanol unidos a hidrógeno (Si-OH) y grupos hidroxilo libres (-OH) del agua adsorbida en la superficie³⁴; las bandas alrededor de 1111 y 812 cm⁻¹ se pueden asignar al enlace Si-O-Si³⁵, sin embargo, para el material S ésta flexión también puede relacionarse al ion silicato (SiO₄⁴⁻) derivado de la presencia de TEOS en el proceso de síntesis³⁶.

³⁴ FIDALGO, Alexandra y ILHARCO, Laura. Correlation between physical properties and structure of silica xerogels. En: Journal of Non-Crystalline Solids. 2004, Vol. (347), p. 128–137.

³⁵ XU, Xia, et al. Synthesis and antimicrobial activity of nano-fumed silica derivative with N, N-dimethyl-n-hexadecylamine. En: Life Science Journal. 2006, Vol. (3), p. 59–62.

³⁶ BETANCUR, Stefania. Desarrollo de nanopartículas basadas en sílice para la inhibición de la precipitación/depositación de asfaltenos. Trabajo de Grado (Magister en Ingeniería de Petróleos). Medellín - Colombia: Universidad Nacional de Colombia. 2015.

Figura 4. Espectros FT-IR de nanopartículas de sílice Aerosil 380

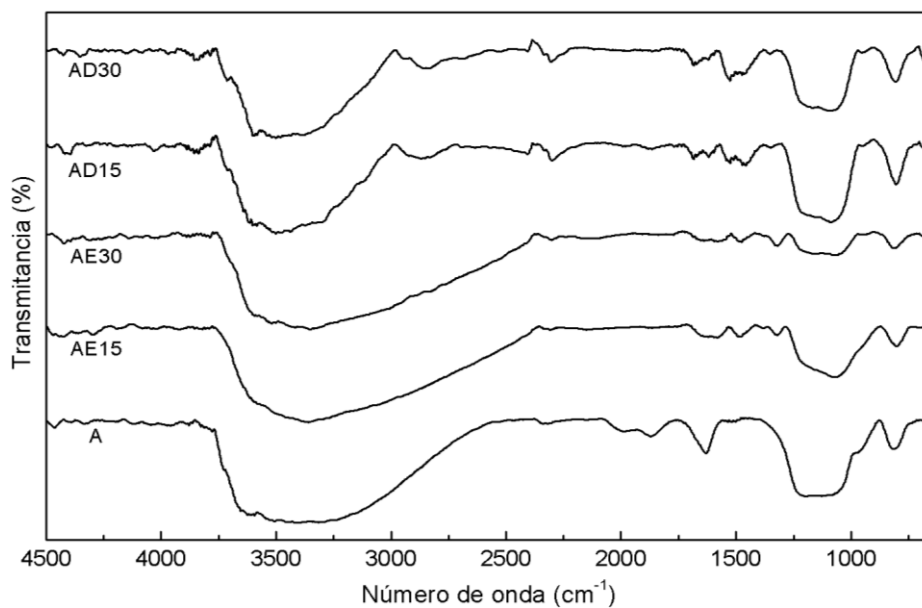
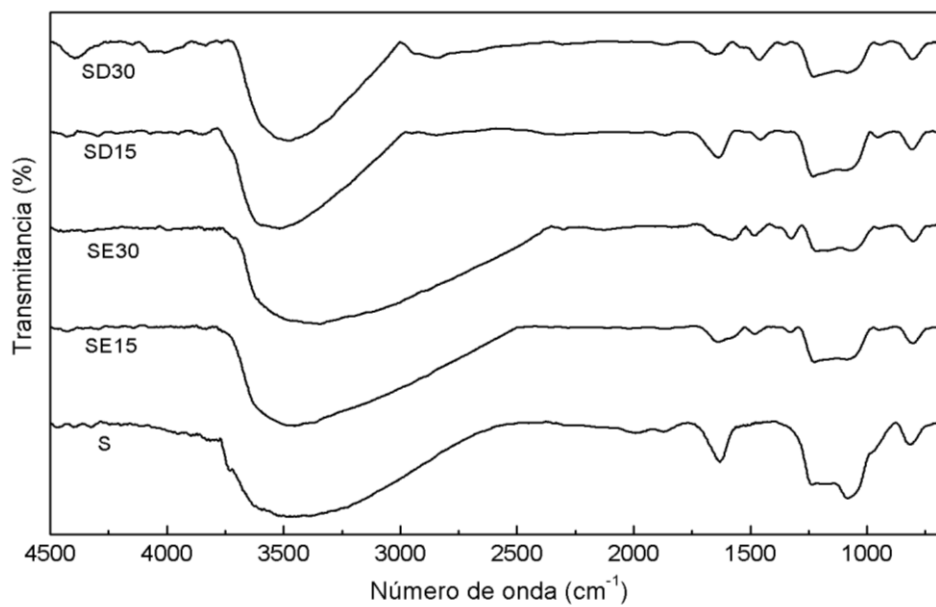
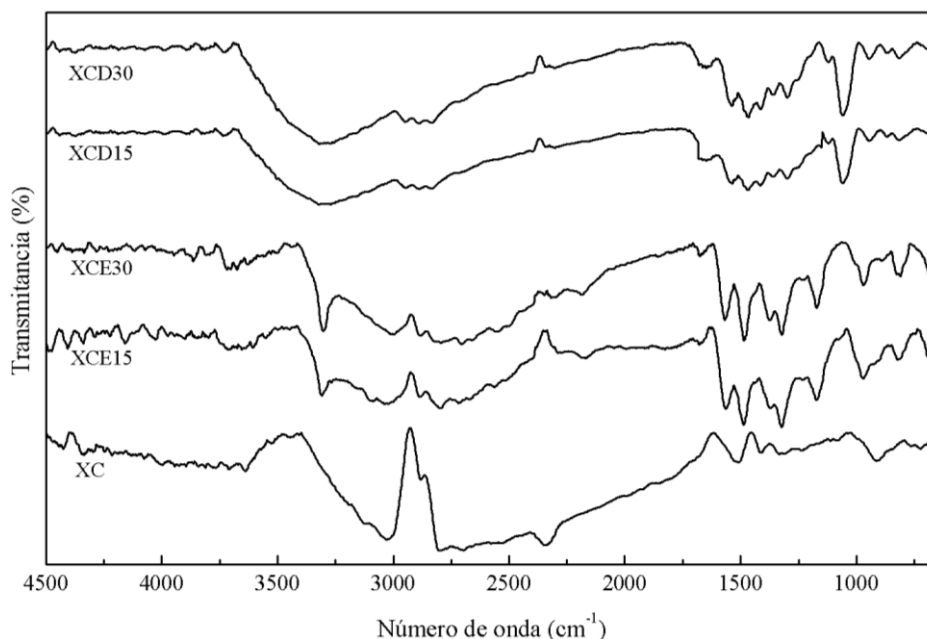


Figura 5. Espectros FT-IR de nanopartículas de sílice sintetizada



Para el xerogel de carbón se evidencian diversas longitudes de onda importantes, una banda ancha en torno a 3000 cm^{-1} característica de grupos de tipo hidroxilo (-OH) del agua adsorbida en la superficie³⁷. Los picos a 2960, 2880, 1415 y 1340 cm^{-1} se atribuyen al enlace CH de grupos alcanos o alquenos en el carbón³⁸, y algunas otras flexiones en 1516, 1240 y 1087 cm^{-1} que se puede relacionar a enlaces del tipo C=O y C-O de grupos carboxilo en ésteres, lactonas y quinonas³⁹.

Figura 6. Espectros FT-IR de nanopartículas de xerogel de carbón



Cuando se modifica la superficie de los materiales base con E, se encontraron dos bandas a 1564 y 1480 cm^{-1} que se atribuyen a grupos de aminas primarias (-NH₂)⁴⁰. En el caso de D, presentó un pico emergente a 1645 cm^{-1} que se asigna a la flexión

³⁷ ALVAREZ, Silvia, et al. Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. En: Chemical Engineering Research and Design. 2014, Vol. (95), p. 229-238.

³⁸ FANNING, Paul y VANNICE, Albert. A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. En: Carbon. 1993, Vol. (31), p. 721-730.

³⁹ PTASZKOWSKA, Magdalena; GOSCIANSKA, Joanna y PIETRZAK, Robert, op. Cit., p. 112.

⁴⁰ ZHAO, Peiyu, et al, op. cit., p. 12512

de la amina secundaria (-N(R)H)⁴¹, y dos bandas a 2845 y 2960 cm⁻¹ que representan los grupos metileno CH₂ de las cadenas⁴². Las bandas de adsorción de los grupos funcionales de los materiales base se debilitaron notablemente, estos cambios en la superficie pueden generarse cuando los grupos de silanol reaccionan durante la etapa de condensación (A, S), mientras que para XC se asocian a la interacción de los grupos oxigenados superficiales del carbón.

4.1.3 Termogravimetría. Las figuras 7, 8 y 9 representan los perfiles termogravimétricos de los adsorbentes bases y modificados. Los materiales base tuvieron una etapa de pérdida de peso aproximada del 2 % en los primeros 100 °C, esto se atribuye a la humedad adsorbida; después de 100 °C no se evidenciaron pérdidas de peso importantes. Los adsorbentes modificados con E y D presentaron una primera disminución de peso relacionada con la liberación de agua, solvente residual (metanol) y CO₂ previamente adsorbidos.

Las muestras impregnadas con E presentan pérdidas de peso importantes entre 60 – 250 °C debido a la volatilización y descomposición de la amina, observando que la temperatura de mayor pérdida ocurrió aproximadamente a los 80 °C. Para el caso de las muestras modificadas con D, las reducciones de peso se dan entre 80 - 450 °C, se atribuyeron al desprendimiento y descomposición de la amina adherida a la superficie, a la temperatura cercana a 150 °C se observó la mayor pérdida de peso. Los perfiles mostraron que las muestras impregnadas con etilendiamina son menos estables ya que la amina presenta un punto de ebullición menor que la dietanolamina, por lo que se puede volatilizar y degradar a una menor temperatura. Para determinar la cantidad estimada de carga de amina se excluyó la masa pérdida en los materiales base (A, S) y se encontró que las cantidades impregnadas estuvieron cerca de los valores establecidos.

⁴¹ YOOSUK, Boonyawan, WONGSANGA, Tippayarat, PRASASSARAKICH, Pattarapan, Op. cit.

⁴² ZHENG, Feng, et al. Ethylenediamine-Modified SBA-15 as Regenerable CO₂ Sorbent. En: Industrial & Engineering Chemistry Research. 2005, Vol. (44), p. 3099-3105

Figura 7. Análisis termogravimétrico de nanopartículas de sílice Aerosil 380

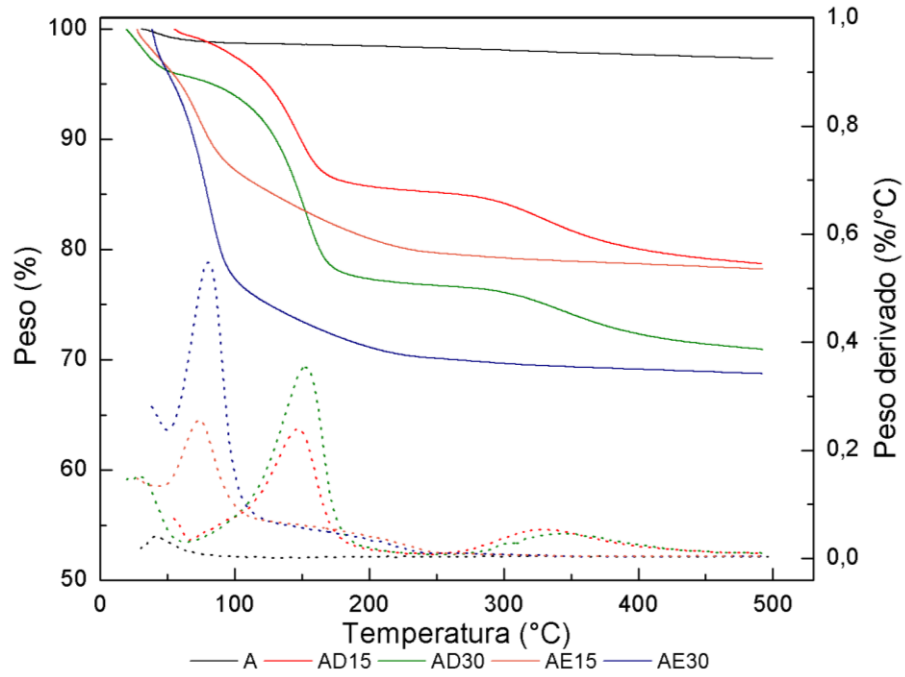


Figura 8. Análisis termogravimétrico de nanopartículas de sílice sintetizada

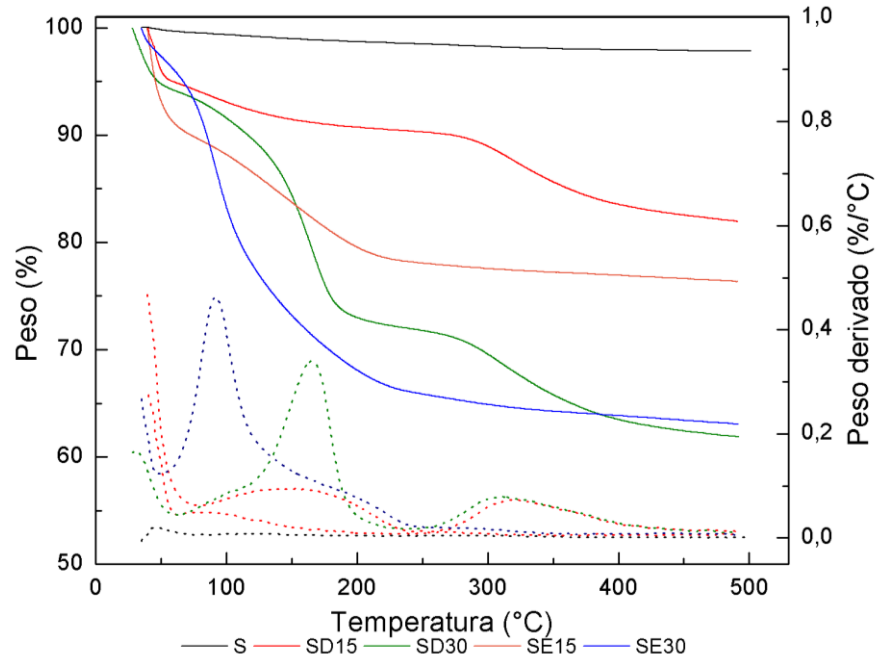
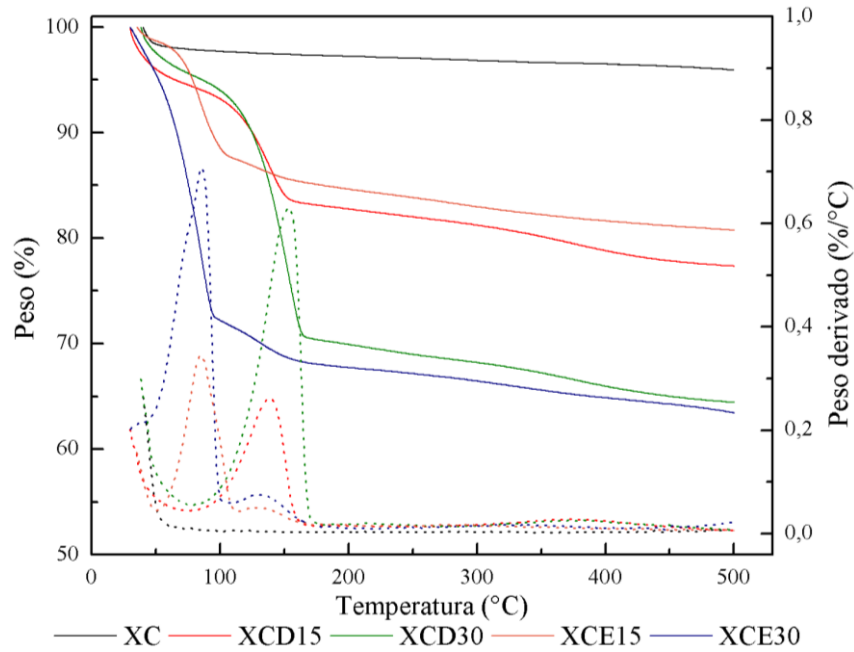


Figura 9. Análisis termogravimétrico de xerogeles de carbón



4.2 ENSAYOS DE ADSORCIÓN DE CO₂

Para evaluar el potencial de los materiales funcionalizadas con aminas mediante el método de impregnación húmeda, se realizaron pruebas de adsorción de CO₂ a 30 °C. Las capacidades de adsorción se presentan en las tablas 7 y 8, las curvas de adsorción de los materiales (anexo C) muestran la cinética de adsorción de CO₂ en función de la variación del tiempo. Las muestras impregnadas con dietanolamina al 30% en peso (AD30, SD30 y XCD30) mostraron la mayor capacidad de adsorción (35,4 - 30,94 y 71,1 mg CO₂/g respectivamente) comparadas con las demás de cada material base.

Tabla 7. Capacidades de adsorción de CO₂ de las nanopartículas de sílice

	Adsorbente									
	A	AE15	AE30	AD15	AD30	S	SE15	SE30	SD15	SD30
Capacidad de adsorción (mg/g)	2,05	25,08	15,41	22,08	35,4	7,1	18,4	7,51	11,03	30,94

Tabla 8. Capacidades de adsorción de CO₂ de los xerogeles de carbón

	Adsorbente				
	XC	XCE15	XCE30	XCD15	XCD30
Capacidad de adsorción (mg/g)	54,62	29,67	27,63	49,49	71,11

La baja capacidad de adsorción de los materiales base A y S se debe a la débil fisisorción del CO₂ sobre su superficie. No obstante, el xerogel de carbón presentó una capacidad adsorptiva muy superior en comparación con las nanopartículas de sílice base, que se atribuye a su elevada área superficial y estructura porosa. A pesar de la reducción de área superficial después de la modificación, la presencia de aminas en las nanopartículas de sílice generó un aumento en la adsorción de CO₂, esta interacción se atribuye a la formación de carbamatos de amonio en la superficie⁴³. Sin embargo, las modificaciones con aminas en los xerogeles no tuvieron un efecto positivo en la adsorción de CO₂ (a excepción de XCD30), debido a que la capacidad de captura disminuyó considerablemente en comparación con el material base, especialmente en los modificados con etilendiamina.

Para las nanopartículas de sílice comerciales, cuando se añadió un 15% de amina, la capacidad de adsorción aumento 12 veces para la etilendiamina y 10,8 veces para las modificadas con dietanolamina. Esto implica que la presencia de amina da como resultado una mejor capacidad de adsorción de CO₂ dado que se encuentra dispersada en la superficie del material soporte, donde hay una reacción ácido-base que ocurre entre el CO₂ y los núcleos activos de la amina (NH₂, NH, OH). Sin embargo, al aumentar la carga de amina a un 30%, la capacidad de adsorción sólo aumentó 7,4 veces para la funcionalizada con etilendiamina, aproximadamente un 40% menos de capacidad adsorptiva comparada con la AE15, lo que sugiere que una parte de los grupos amino no están disponibles debido a la aglomeración de

⁴³ KAMADURIN, K y ALIAS, N. Op. cit., p. 333.

partículas, y esto condujo a una mayor dificultad de difusión del CO₂ en los grupos amino internos, obteniendo así una disminución en la eficiencia del material. Esto no ocurrió con la muestra AD30 ya que la reducción del espacio poroso se compensa con una alta interacción de la dietanolamina con el CO₂ al tener tres núcleos activos, específicamente dos grupos hidroxilo y un grupo amino. Los resultados tienen la misma tendencia cuando la base son las nanopartículas sintetizadas.

Para los xerogeles de carbón modificados con 15% de dietanolamina, la capacidad adsorptiva se reduce en un 10%, sin embargo, cuando se impregna con el 30% la capacidad aumenta un 32% comparada con el material base, aunque presenta una cinética lenta debido a sitios de adsorción no tan accesibles. Respecto a los modificados con etilendiamina, para ambas cargas de amina la capacidad se reduce en un 50%, lo que sugiere que la amina se está degradando en el proceso de limpieza del material o durante la adsorción de CO₂.

Respecto a la adsorción de CO₂ sobre el biocarbón, las pruebas se realizaron sólo con el material base (BC) y el material modificado al 30% de dietanolamina (BCD30). Los resultados muestran una capacidad de adsorción mayor comparada con las nanopartículas de sílice base e inferior respecto a los xerogeles de carbón. De igual modo, al modificarse con amina la capacidad de adsorción aumenta aproximadamente un 90% respecto a BC.

Tabla 9. Capacidades de adsorción de CO₂ del biocarbón

	Adsorbente	
	BC	BCD30
Capacidad de adsorción (mg/g)	22,9	44,2

4.2.1 Adsorción de CO₂ húmedo. Las pruebas de adsorción de CO₂ en condiciones húmedas se realizaron con los materiales impregnados con dietanolamina al 30% p/p. Las cinéticas de adsorción se muestran en la figura 10. La capacidad adsortiva aumentó debido a que también se está adsorbiendo agua en el espacio poroso y en la superficie del material donde además de las reacciones descritas anteriormente existe una adicional:

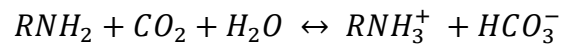
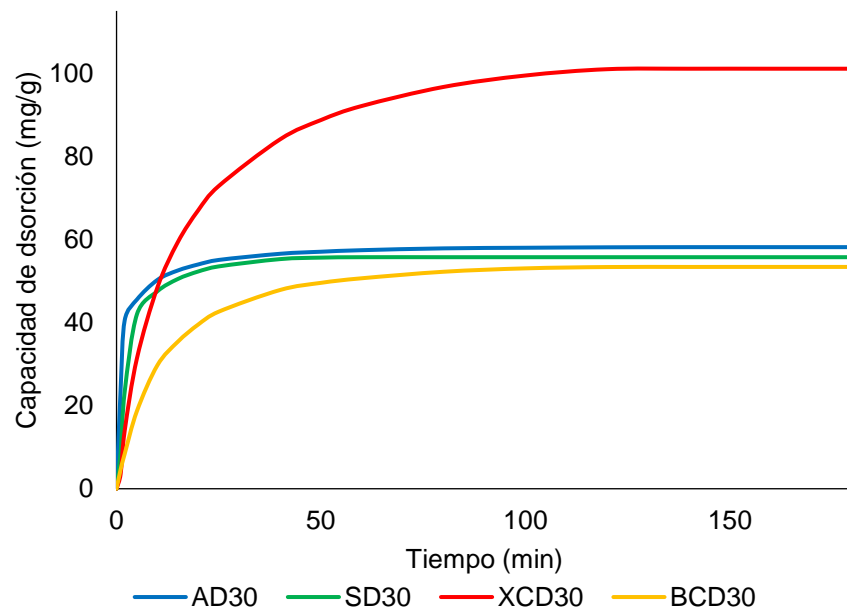


Figura 10. Cinéticas de adsorción de CO₂ en condiciones húmedas.



5. CONCLUSIONES

- Los materiales basados en nanopartículas de sílice y xerogeles de carbón modificados con aminas por impregnación húmeda tienen la capacidad de remover CO₂ a una temperatura de 30°C, típica del biogás producido en biodigestores domésticos.
- Las pruebas de caracterización de TGA, FT-IR y fisisorción con N₂, mostraron que las aminas se impregnaron sobre los materiales base.
- Los xerogeles de carbón base y modificados presentaron una mayor capacidad de adsorción comparado con las nanopartículas de sílice, que se atribuye a su elevada área superficial y estructura porosa. Sin embargo, los XC impregnados con etilendiamina presentan una disminución en la captura de CO₂ lo que indica que la reducción del espacio poroso no se compensa con la carga de amina.
- Los adsorbentes impregnados con dietanolamina al 30% p/p mostraron las mayores capacidades de adsorción. Además, pueden también adsorber CO₂ en condiciones húmedas, mostrando un gran potencial para su uso en sistemas de purificación de biogás producido en biodigestores de bajo costo.

6. RECOMENDACIONES

Para futuros estudios se recomienda:

- Realizar un análisis detallado de las propiedades porosas y determinar el porcentaje de nitrógeno en los materiales funcionalizados para una mejor interpretación de los resultados.
- Estudiar la regeneración de los materiales para evaluar la eficiencia de adsorción de CO₂ en cada ciclo.
- Evaluar el efecto de una corriente real de biogás en los ensayos de adsorción, así como la selectividad de los materiales para cada componente.
- Diseñar un sistema de purificación con los materiales sintetizados y evaluar la viabilidad económica de su implementación en biodigestores de bajo costo.
- Estudiar las propiedades del biocarbón y su capacidad como soporte para mejorar la remoción del CO₂ presente en biogás.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-MUHTSABED, Shaheen y RITTER, James. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels". En: Advanced Materials. 2003, Vol. (15), p. 101-114.

ALVAREZ, Silvia, et al. Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. En: Chemical Engineering Research and Design. 2014, Vol. (95), p. 229-238.

ANGELIDAKI, Irini, et al. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. En: Biotechnology Advances. 2016, Vol. (2), p. 452-466.

BETANCUR, Stefania. Desarrollo de nanopartículas basadas en sílice para la inhibición de la precipitación/depositación de asfaltenos. Trabajo de Grado (Magister en Ingeniería de Petróleos). Medellín - Colombia: Universidad Nacional de Colombia. 2015.

BHARATHIRAJA, B, et al. Biogas production—A review on composition, fuel properties, feed stock and principles of anaerobic digestion. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018, Vol. (90), p. 570-582.

CASTRO MOLANO, Lilibiana, et al. Low-cost digester monitoring under realistic conditions: Rural use of biogas and digestate quality. En: Bioresource Technology. 2017, Vol. (239), p. 311-317.

CHATTI, Ravikrishna, et al. Amine loaded zeolites for carbon dioxide capture: Amine loading and adsorption studies. En: Microporous and Mesoporous Materials. 2009, Vol. (121), p. 84-89.

CHEN, Qingjun, et al. Poly(ethyleneimine)-Loaded Silica Monolith with a Hierarchical Pore Structure for H₂S Adsorptive Removal. En: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010, Vol. (49), p. 11408–11414.

CORREDOR CRUZ, Manuel. Remoción de H₂S del biogás producido a partir de estiércol bovino, en la unidad de digestión anaerobia de la finca Marcella (Km 9 casco urbano Girón, Santander). Trabajo de Grado (Ingeniería Química). Bucaramanga - Colombia: Universidad Industrial de Santander, 2017.

ESCALANTE, Humberto, et al. Anaerobic digestion of cheese whey: Energetic and nutritional potential for the dairy sector in developing countries. En: *Waste Management*. 2018, Vol. (77), p. 711-718.

ESCALANTE, Humberto, et al. Producción de biogás como energía renovable a partir de los desechos del proceso de beneficio del Fique. En: *Ciencia y tecnología para la competitividad del sector agropecuario 2002-2010: Resultados de algunos proyectos cofinanciados por el Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural*. Ed. por Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. 2010, p. 62-63.

FANNING, Paul y VANNICE, Albert. A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. En: *Carbon*. 1993, Vol. (31), p. 721–730.

FIDALGO, Alexandra y ILHARCO, Laura. Correlation between physical properties and structure of silica xerogels. En: *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004, Vol. (347), p. 128–137.

GARCÉS, Hector, et al. Low temperature H₂S dry-desulfurization with zinc oxide. En: *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010, Vol. (127), p. 190-197.

GARFI, Marianna, et al. Household anaerobic digesters for biogas production in Latin America: A review. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016, Vol. (60), p. 599-614.

KAMADURIN, K y ALIAS, N. Adsorption performance of MCM-41 impregnated with amine for CO₂ removal. En: Fuel Processing Technology. 2013, Vol. (106), p. 332–337.

LAI, Qinghua, et al. Amine-impregnated silicic acid composite as an efficient adsorbent for CO₂ capture. En: Applied Energy. 2018, Vol. (223), p. 293-301.

MAILE, O; MUZENDA, E y TESFAGIORGIS, H. Chemical Absorption of Carbon Dioxide in Biogas Purification. En: Procedia Manufacturing. 2017, Vol. (7), p. 639-646.

MCCABE, Warren, SMITH, Julian y HARRIOT, Peter. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química 7 ed. México D.F.: McGraw-Hill Interamericana. 2007.

MCMURRY, Jhon. Organic chemistry. 7 ed. Boston, MA, USA: Cengage Learning. 2008.

METH, Sergio, et al. Silica Nanoparticles as Supports for Regenerable CO₂ Sorbents. En: Energy & fuels. 2012, Vol. (26), p.3082-3090.

MORENO, María Teresa. Manual de biogás. Organización de las naciones unidas para la alimentación y la agricultura (FAO), 2011. ISBN 978-95-306892-0.

NARAYAN, Reema, et al. Mesoporous Silica Nanoparticles: A Comprehensive Review on Synthesis and Recent Advances. En: Pharmaceutics. 2018, Vol. (10), p.118-167.

PTASZKOWSKA, Magdalena; GOSCIANSKA, Joanna y PIETRZAK, Robert. Removal of rhodamine B from water by modified carbon xerogels. En: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2018, Vol. (543), p. 109-117.

REILLY, J.T; BOKIS, C.P. y DONOHUE, M.D. An experimental investigation of Lewis acid-base interactions of liquid carbon dioxide using Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy. Int. J. Thermophys. 1995, Vol. (16), 599-610.

Sistemabio. Beneficios e Impactos [en línea]. [Consultado: 14 de octubre de 2019]. Disponible en: <https://www.sistema.bio/co/>

SUN, Qie, et al. Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015, Vol. (51), p. 521–532.

ÜNVEREN, Elif, et al. Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review. En: Petroleum. 2017, Vol. (3), p. 37-50.

VIVO-VILCHES, Jose, et al. Resorcinol–formaldehyde carbon xerogel as selective adsorbent of carbon dioxide present on biogas. En: Adsorption. 2018, Vol. (24), p.169-177.

WANG, Liang; DE CUI, Fu y SUNADA, Hisakasu. Preparation and Evaluation of Solid Dispersions of Nitrendipine Prepared with Fine Silica Particles Using the Melt-Mixing Method. En: Chemical and Pharmaceutical Bulletin. 2006, Vol. (54), p. 37-43.

WANG, Shasha, et al. The effect of surfactants on carbon xerogel structure and CO₂ capture. En: Journal of Non-Crystalline Solids. 2018, Vol. (499), p.101-106.

WESLEY AWE, Olumide, et al. A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. En: Waste and Biomass Valorization. Vol; 8. (2017); p. 267-283.

YOOSUK, Boonyawan; WONGSANGA, Tippayarat y PRASASSARAKICH, Pattarapan. CO₂ and H₂S binary sorption on polyamine modified fumed silica. En: Fuel. 2016, Vol. (168), p. 47-53.

YUE, Ming, et al. Efficient CO₂ Capturer Derived from As-Synthesized MCM-41 Modified with Amine. En: Chemistry - A European Journal. 2008, Vol. (14), p. 3442-3451.

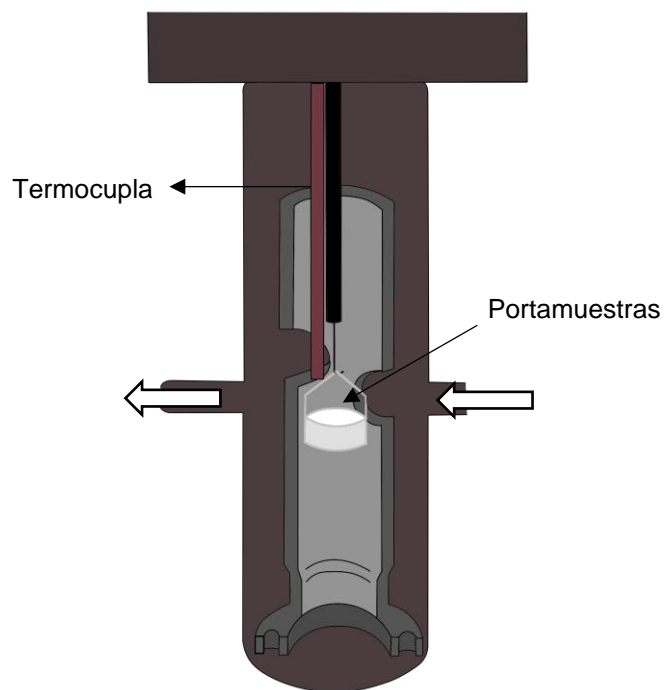
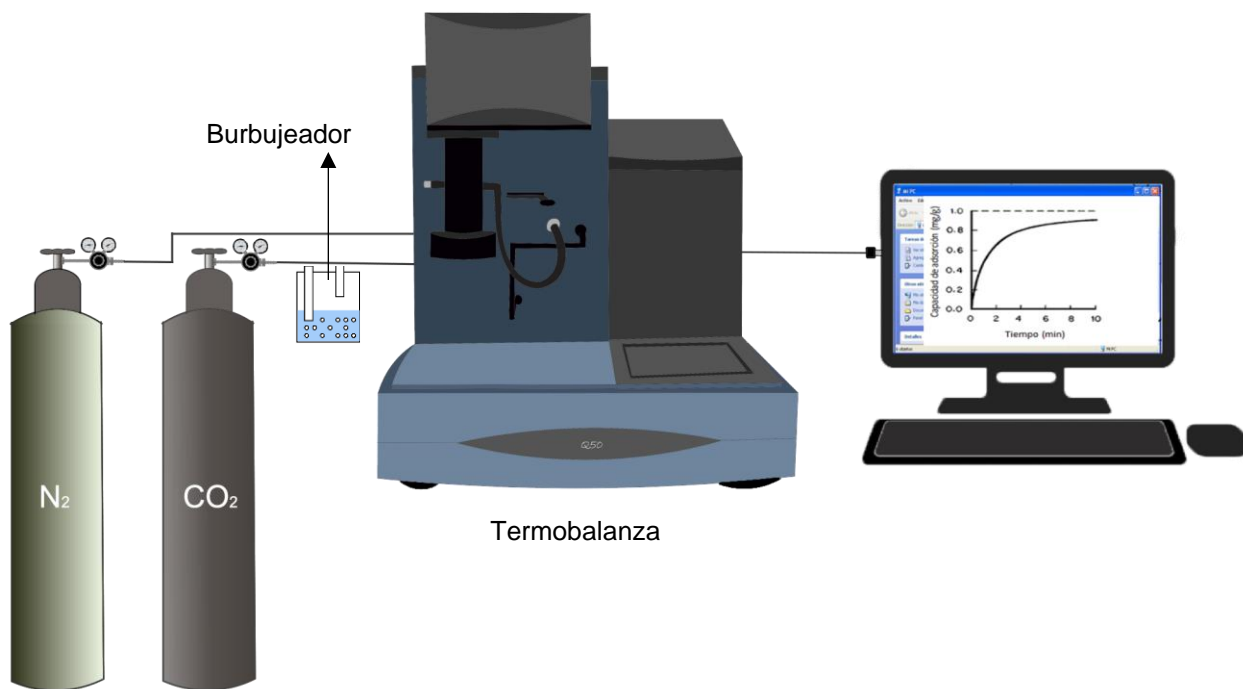
ZHANG, Siquian; CHAO, Chen y AHN, Wha-Seung. Recent progress on CO₂ capture using amine-functionalized silica. En: Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2019, Vol. (16), p. 26–32.

ZHAO, Peiyu, et al. CO₂ Adsorption Behavior and Kinetics on Amine-Functionalized Composites Silica with Trimodal Nanoporous Structure. En: Energy & Fuels. 2017, Vol. (31), p. 12508-12520.

ZHENG, Feng, et al. Ethylenediamine-Modified SBA-15 as Regenerable CO₂ Sorbent. En: Industrial & Engineering Chemistry Research. 2005, Vol. (44), p. 3099-3105.

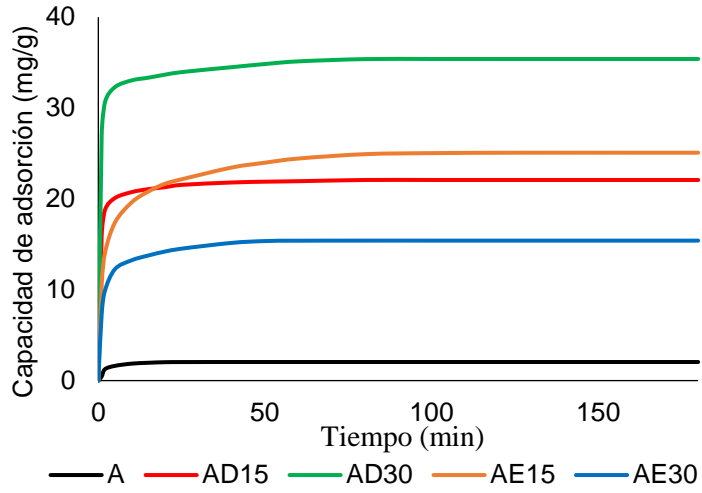
ANEXOS

ANEXO A. Sistema usado en las pruebas de adsorción de CO₂

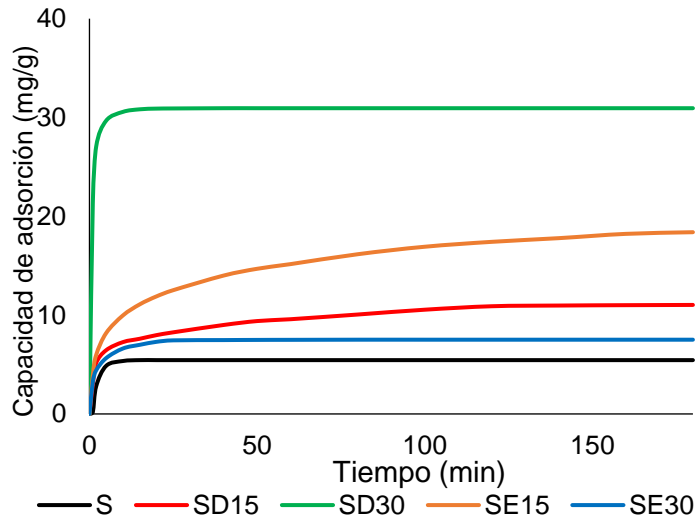


Horno de la termobalanza Q50

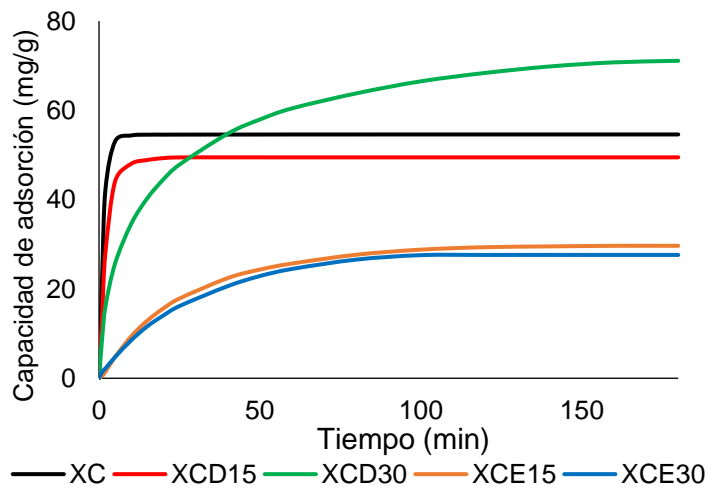
ANEXO B. Cinéticas de adsorción de CO₂ anhidro



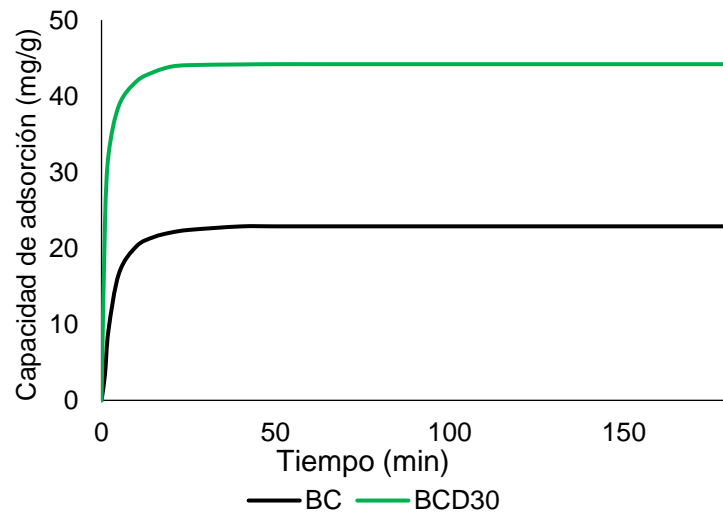
Nanopartículas
de sílice Aerosil
380



Nanopartículas
de sílice
sintetizadas



Xerogeles de
carbón



Biocarbón