

Funcionalización y Caracterización de un Material a base de Zirconia para la Adsorción de
CO₂

María Fernanda Pereira Santana

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniera Metalúrgica

Director UFMG:

PhD. Wander Luiz Vasconcelos

Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Directora UIS:

PhD. Elcy Maria Cordoba Tuta

Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales.

Codirectora UFMG:

MSc. Débora Guimarães Da Silva

Magister en Ingeniería de Materiales.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2019

Dedicatoria

A Dios por ser el amor de mi vida, por su bondad infinita al permitirme sonreír ante este logro y recordarme en cada dificultad lo mucho que me ama.

Agradecimientos

A mis padres por su apoyo en todo momento, por inculcarme valores como la perseverancia, por ser los principales promotores de mis sueños, por confiar y creer en mí.

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

A la Universidad Industrial de Santander (UIS), institución que me forjó como profesional a lo largo de estos años.

A la Escuela Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales y a todos los profesores que compartieron conmigo sus conocimientos, enseñanzas, valores y consejos que me inspiraron a ser mejor profesional día a día.

Al Dr. Wander Luiz Vasconcelos, a la Dra. Elcy Maria Cordoba Tuta y a la MSc. Débora Guimarães Da Silva por sus valiosas asesorías durante la elaboración de este trabajo.

A la Universidad Federal de Minas Gerais por permitirme realizar este proyecto y hacer uso de las instalaciones junto con los equipos empleados.

Tabla de Contenido

Introducción	12
1. Objetivos.....	14
1.1 Objetivo General	14
1.2 Objetivos Específicos	14
2. Fundamentación Teórica.....	14
2.1 Dióxido de Carbono	14
2.1.1 El CO ₂ y el cambio climático.....	15
2.1.2 ¿Por qué capturar el CO ₂ ?	15
2.2 Métodos para Captura CO ₂	16
2.2.1 Adsorción.....	16
2.2.2 Adsorbentes funcionalizados con grupos amino..	17
2.3 Zirconia	20
2.4 Cinética de adsorción	20
3. Metodología y Materiales	21
3.1 Metodología	21
3.2. Materiales utilizados	23
4. Resultados y Discusión	24
4.1 funcionalización con aminas	24
4.2 Efecto de los reactivos MEA/DEA/TEA/BPEI en la variación de la capacidad de adsorción de CO ₂	26
4.3 Estudio cinético de adsorción.....	31
5. Conclusiones	35
6. Sugerencias	36
Referencias Bibliográficas	37
Apéndice	40

Lista de Tablas

Tabla 1. Reactivos utilizados en la funcionalización de la zirconia.	24
Tabla 2. Área superficial específica de las muestras antes y después de la funcionalización.	29
Tabla 3. Parámetros del modelo cinético de pseudo primer orden para los cinco tipos de muestras.	32
Tabla 4. Parámetros del modelo cinético de pseudo segundo orden para los cinco tipos de muestras.	33
Tabla 5. Cálculo del error de q_e para los pseudo modelos cinéticos de primer y segundo orden.	33

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema del mecanismo de la reacción entre amina primaria (monoetanolamina - MEA) enlazada a la superficie de la zirconia y moléculas de CO₂. Adaptado de: (DOS SANTOS; RONCONI, 2014)..... 17

Figura 2. Espectro de infrarrojo (FT-IR) de las muestras de zirconia antes y después de la funcionalización con diferentes reactivos..... 26

Figura 3. Curvas termogravimétricas de las muestras de zirconia antes y después de la funcionalización con diferentes reactivos (MEA, DEA, TEA y BPEI)..... 27

Figura 4. Cantidad de CO₂ adsorbido en mmol por gramo de zirconia antes y después de la funcionalización con diferentes reactivos..... 29

Figura 5. Gráfico representativo de la densidad de CO₂ adsorbido en la superficie de cada muestra. 31

Figura 6. Curvas de tasa de adsorción de las muestras de zirconia antes y después de la funcionalización con diferentes reactivos (MEA, DEA, TEA y BPEI)..... 34

Lista de Abreviaciones, Siglas y Símbolos

MCM-41 - Sílica mesoporosa Mobil Composition of Matter N° 41

SBA-15 - Sílica mesoporosa Santa Barbara Amorphous

MEA - Monoetanolamina

DEA - Dietanolamina

BPEI - Polietilenoimina

DRX – Difracción de rayos-X

TEA - Trietanolamina

TG - Termogravimetría

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry (Unión internacional de química pura y aplicada)

IR - Infrarrojo

FT-IR - Espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier

Resumen

Título: Funcionalización y Caracterización de un Material a Base de Zirconia para la Adsorción de CO₂

Autor: María Fernanda Pereira Santana

Palabras Clave: Zirconia, Aminas, Funcionalización, Adsorción.

El alcance de este proyecto fue estudiar la capacidad de captura de CO₂ empleando dióxido de zirconio, un sólido mesoporoso que posee excelentes características como material adsorbente, pero con la limitante de una baja selectividad para este gas. Una solución para este inconveniente es la modificación de la superficie del sólido con alquilaminas.

La funcionalización de la ZrO₂ con aminas fue hecha empleando los reactivos: Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), Trietanolamina (TEA) y Polietilenimina (BPEI). Fue confirmada la presencia de estas aminas en la superficie de la zirconia por medio del ensayo FT-IR, al advertirse la presencia de grupos funcionales C-N y C-H en las bandas generadas en los espectros para cada muestra. Posteriormente se caracterizó el material en cuanto a su capacidad de adsorción de CO₂ a través de termogravimetría, donde los resultados estimaron una eficiencia de adsorción en el orden de: BPEI>MEA>DEA>TEA> SIN AMINA. Este comportamiento es debido a la cantidad de N en la superficie de cada muestra capaz de formar una mayor cantidad de enlaces con los átomos de CO₂ y también al impedimento estérico que se hace más fuerte con el aumento del tamaño de la molécula funcionalizante. Por último, se estudió la cinética de cada muestra, los datos experimentales fueron modelados utilizando el pseudo modelo de primer y segundo orden de las ecuaciones *Langergren*, lo que reveló que el modelo de cinética de pseudo segundo orden se ajustaba bien a los datos de cinética de adsorción de CO₂ en la zirconia.

* Trabajo de grado

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales. Directores Dr. Wander Luiz Vasconcelos, Dra. Elcy María Cordoba Tuta. Codirectora Msc. Débora Guimarães Da Silva

Abstract

Title: Functionalization and Characterization of a Zirconia Base Material for the Adsorption of CO₂

Author: María Fernanda Pereira Santana

Keywords: Zirconia, Amines, Functionalization, Adsorption.

The scope of this project was to study the capture capacity of CO₂ using zirconium dioxide, which is a mesoporous solid that has excellent characteristics as an adsorbent material, but with the limitation of a low selectivity for this gas. A solution for this drawback is the modification of the surface of the solid with alkylamines.

Functionalization of ZrO₂ with amines was done using the reagents: Monoethanolamide (MEA), Diethanolamine (DEA), Triethanolamine (TEA) and Polyethyleneimine (BPEI). The presence of these amines on the surface of the zirconia was confirmed by means of the FT-IR assay, when the presence of functional groups C-N and C-H was detected in the bands generated in the spectra for each sample. Subsequently, the material was characterized in terms of its CO₂ adsorption capacity through thermogravimetry, where the results argued an adsorption efficiency in the order of: BPEI > MEA > DEA > TEA > SIN AMINA. This reaction is due to the amount of N to the surface of each of the samples can be formed a greater number of bonds with the CO₂ atoms and also the steric hindrance that is stronger with the increase in the size of the functionalizing molecule. Finally, the kinetics of each sample was studied, the experimental data were modeled using the pseudo first and second order model of the Langergren equations, which revealed that the pseudo second order kinetic model fitted well with the kinetic data of CO₂ adsorption in zirconia.

* Bachelor thesis

** Faculty of Physicochemical Engineering. Metallurgical and Materials Science School. Directores Dr. Wander Luiz Vasconcelos, Dra. Elcy Maria Cordoba Tuta. Codirectora Msc. Débora Guimarães Da Silva

Introducción

El CO₂ también llamado dióxido de carbono, es un compuesto químico encontrado en la naturaleza formado por un átomo de carbono unido con enlaces dobles covalentes a dos átomos de oxígeno. Sus fuentes de emisión pueden ser naturales o antropogénicas, ejemplo de las naturales son los incendios y las actividades volcánicas. Las antropogénicas son producidas por actividades humanas tales como la quema de combustibles fósiles en sistemas de calefacción, calderas industriales, sistemas de escape de vehículos y en nuestra industria, la siderurgia, la cual es una de las principales fuentes productoras de este gas (CHEN et al., 2017; MAFRA et al., 2018). Antes del inicio de la revolución industrial la concentración de CO₂ en la atmosfera era cerca de 280 ppm, al inicio del siglo XXI era 370 ppm y actualmente está en torno a 400 ppm (NOAA, 2018).

La cantidad de emisiones de este subproducto es cada vez más preocupante porque estas superan la capacidad de reciclaje de la naturaleza a través de la fotosíntesis, trayendo graves problemas como el cambio climático y acidificación de los océanos. El cambio climático es la mayor amenaza que la humanidad enfrente y sus efectos ya son visibles. El aumento en la concentración de CO₂, juntamente con el de los otros gases de efecto invernadero, hacen que la radiación solar que llega a la tierra permanezca presa entre la parte inferior de la atmosfera y la superficie terrestre, causando un aumento de la temperatura media. El CO₂ es responsable por un tercio del efecto invernadero. Lo que a su vez, trae consecuencias como el aumento del nivel del mar, propagación de enfermedades, inundaciones y sequias (DOS SANTOS; RONCONI, 2014). La captura de CO₂ también es importante si es vista como una oportunidad para crear nuevos mercados en el sector industrial, ya que posee múltiples aplicaciones en diferentes campos (DOS SANTOS; RONCONI, 2014).

Por tanto, la temática de desarrollo de nuevos métodos de fisisorción y quimisorción para la captura de CO₂, tales como el uso de materiales adsorbentes como óxidos inorgánicos que contienen aminas ha motivado innumerables investigaciones en los últimos años. Esto debido a sus diversas propiedades entre las cuales se incluye la excelente selectividad para el CO₂ y buena estabilidad térmica y química, además de ser fácilmente elaborados. Estas características tornan estos materiales potencialmente aplicables a gran escala (CHEN et al., 2017; ZHANG et al., 2017).

La utilización de materiales sólidos en los procesos de captura y separación de CO₂ presenta limitaciones por factores tales como la débil interacción entre la superficie del material con este gas (fisisorción) y la humedad en el flujo de gas que aumenta la temperatura necesaria para recuperar el material. Una solución para este inconveniente es la modificación de las superficies de estos sólidos con alquilaminas, juntando de esa manera la alta afinidad de las aminas con el CO₂ y las ventajas de los poros. Una de las ventajas del uso de materiales sólidos porosos es la posibilidad de reutilizarlos después de su regeneración con vacío y/o calentamiento (DOS SANTOS; RONCONI, 2014).

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Promover la funcionalización de un material constituido de zirconia para aumentar su capacidad de adsorción de CO₂.

1.2 Objetivos Específicos

- Investigar la capacidad de adsorción de CO₂ del material virgen y promover la funcionalización con grupos aminas.
- Evaluar la capacidad de adsorción de CO₂ después de la funcionalización y estudiar el efecto del uso de los distintos grupos amina en la adsorción CO₂.
- Estudiar la cinética de adsorción de las muestras por el modelo dado por *Langergren*.

2. Fundamentación Teórica

2.1 Dióxido de Carbono

El dióxido de carbono (CO₂) es un gas muy importante para mantener las condiciones de la vida en la tierra, siendo uno de los componentes fundamentales para la realización de la fotosíntesis, pero también responsable por el aumento de la temperatura media del planeta (ÁVILA, 2015).

Con relación a los complejos industriales, el sector de energía es responsable por la mayor parte de las emisiones de CO₂ con 91,8% del total, y dentro de él, el sector de transporte registra 29,9% principalmente debido a la quema de gas, gasolina y otros derivados del petróleo. La industria del cemento y las instalaciones de incineración de residuos representan el 6,4% del total emitido, y

como fuente minoritaria la industria química y la industria metalúrgica con un 1,8% (PHILIPPI, 2017).

2.1.1 El CO₂ y el cambio climático. El aumento en la concentración de CO₂, juntamente con los otros gases generadores del efecto invernadero como el monóxido de carbono, metano y dióxido nitroso, causan el aumento de la absorción atmosférica en la zona infrarroja, haciendo que gran parte de esta radiación solar que llega a la tierra quede presa entre la parte inferior de la atmosfera y la superficie de la tierra, causando un aumento en la temperatura media de las áreas donde este fenómeno ocurre (DOS SANTOS; RONCONI, 2014).

2.1.2 ¿Por qué capturar el CO₂? Anualmente, cerca de 2650 billones de toneladas de CO₂ son liberadas en la atmosfera. Debido a que tiempo medio de permanencia de esta especie química en la atmosfera es próximo a 100 años, la disminución y estabilización de esta sustancia requiere una reducción significativa de su emisión (TOLENTINO; ROCHA-FILHO, 1998). Reducir esas emisiones es un desafío que representa una oportunidad para crear nuevos mercados en el sector industrial, acelerando así un desenvolvimiento y enlazando los procesos de producción de sectores independientes de manera innovadora. Todo esto lleva a pensar que su captura puede ser aprovechada por diferentes sectores como la industria alimenticia para la carbonatación de bebidas, embalaje de productos alimenticios y como fluido criogénico en refrigeración, en la insuflación intraabdominal durante procedimientos médicos para expandir el espacio en torno de órganos o tejidos para mejorar la visualización, extintores de incendios y control de pH para regulación de las aguas residuales en piscinas (SILVA 2015). Este también puede ser utilizado para acelerar el crecimiento de algas que posteriormente serán transformadas en biocombustibles y también para la producción de fertilizantes como urea y ácido fórmico (DOS SANTOS; RONCONI, 2014). En

la industria del petróleo el CO₂ también ha sido utilizado para aumentar la recuperación de crudo, con el objetivo de mejorar la eficacia y uso de los recursos naturales (DOS SANTOS; RONCONI, 2014).

2.2 Métodos para Captura CO₂

La principal característica para escoger un buen material que capture CO₂ es la identificación de la fuente emisora de este gas, así como de las especies contaminantes que hacen parte de este fluido gaseoso. La cantidad de CO₂ presente en el fluido dependerá de la fuente emisora. La literatura señala que existen 4 métodos actuales para la separación de CO₂ siendo ellos: membranas, criogenia, absorción y adsorción (CHEW; AHMAD; BHATIA, 2010; CHOI; DRESE; JONES, 2009; MOFARAHI et al., 2008).

2.2.1 Adsorción. La adsorción es un proceso en el que una molécula forma un enlace con la superficie de un material sólido, involucrando la concentración de uno o más componentes de un gas o líquido en la superficie del sólido. El sólido es llamado adsorbente y las moléculas adsorbidas en la superficie del sólido son conocidas como adsorbato. La adsorción es establecida debido a las fuerzas de atracción entre las moléculas del fluido y la superficie sólida.

La adsorción de CO₂ por medio de materiales porosos es otra buena solución ya que se basa en su adhesión a la superficie sólida (LOWELL et al., 2004). Esta implica el paso de una mezcla gaseosa con presión a través de un lecho que contiene un adsorbente de elevada área superficial específica y cuya función es aprisionar un determinado componente de la mezcla separándolo de los otros (NEVES; SCHVARTZMAN, 2005).

La textura porosa del adsorbente desempeña un papel decisivo en la adsorción. La accesibilidad de un adsorbato al sistema de poros del adsorbente depende del tamaño molecular del adsorbato y del tamaño del poro.

2.2.2 Adsorbentes funcionalizados con grupos amino. Algunos estudios han propuesto modificaciones en la estructura porosa y/ o química de la superficie de adsorbentes comerciales para aumentar su capacidad de adsorción y su selectividad. Estos cambios consisten en impregnaciones con grupos de naturaleza básica, como aminas. Esta modificación está relacionada al carácter ácido de la molécula de CO₂, pues confiriendo basicidad a la superficie de un adsorbente poroso, se eleva la selectividad y la capacidad de almacenamiento de este gas (BEZERRA, 2010).

La introducción de grupos amina en la zirconia hace que esta aumente su capacidad de adsorción de CO₂. La figura 1 muestra como ocurre el mecanismo de enlace de la amina primaria monoetanolamina (MEA) funcionalizada en un soporte mesoporoso con el dióxido de carbono. El grupo amina RNH₂ posee un átomo de nitrógeno que contiene un par aislado de electrones que puede fácilmente atacar el átomo de carbono, formando enlaces y estabilizando la adsorción con el CO₂. El aumento de la selectividad de los materiales porosos funcionalizados con aminas ocurre gracias a la formación de carbamatos en la superficie del material (DOS SANTOS; RONCONI, 2014). En principio la funcionalización con una variedad de grupos orgánicos puede ser realizada de esta manera variando apenas el grupo R (BARBOSA, 2013).

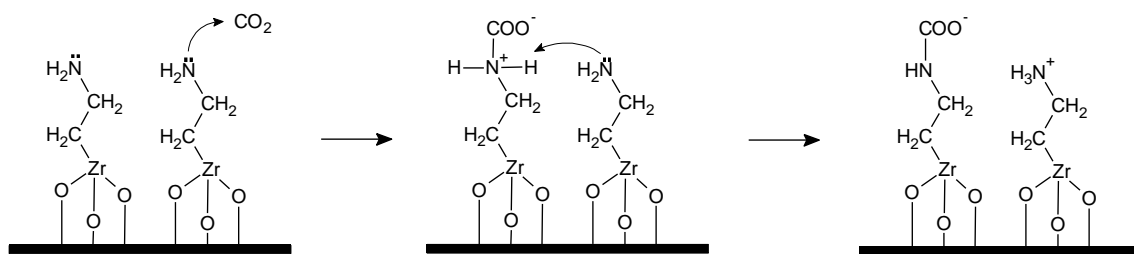


Figura 1. Esquema del mecanismo de la reacción entre amina primaria (monoetanolamina - MEA) enlazada a la superficie de la zirconia y moléculas de CO₂. Adaptado de: (DOS SANTOS; RONCONI, 2014).

La eficiencia de adsorción de CO₂ por parte de las aminas aumenta en el siguiente orden: terciaria < secundaria < primaria. Este comportamiento es debido al efecto de impedimento estérico. Las aminas terciarias presentan mayor impedimento debido a su tamaño superior. Este efecto se produce cuando el volumen ocupado por una parte de la molécula impide o retarda que otra parte de esta reaccione con otra molécula, imposibilitando de alguna manera su rotación y dejándola en una posición más distante. Lo que hace que la amina terciaria sea menos reactiva, disminuyendo así la capacidad de reacción con CO₂.

2.2.2.1 Agentes amino-funcionalizantes y técnicas de funcionalización. En la captura y separación del CO₂ en materiales funcionalizados con aminas, pueden ser empleadas soluciones acuosas de los tres grupos de aminas, mono, di y trisustituídas. La selección del tipo de amina a ser empleada es basada en las características que el material mesoporoso presenta como por ejemplo el diámetro de los poros, cantidad de área superficial y los grupos químicos presentes en la superficie del sólido (DOS SANTOS; RONCONI, 2014).

Las aminas pueden ser incorporados a la zirconia por impregnación, inserción pos-síntesis o co-condensación. En la impregnación, el compuesto a ser incorporado es solubilizado en un solvente orgánico y adicionado a la zirconia. El solvente es removido por evaporación, dejando el compuesto disperso en los poros de la zirconia (ZHAO et al., 2007).

2.2.2.2 Mecanismos de adsorción de CO₂ en adsorbentes funcionalizados con grupos amino. Cuanto mayor la densidad de grupos amino en la superficie de un material, mayor será su capacidad de adsorción de CO₂. En cuanto que, a menor sea el diámetro de sus poros menos accesibles estarán los grupos amino más internos, perjudicando su capacidad de adsorción. En contrapartida, los poros de menor longitud presentan un mejor desempeño. Concluyendo,

propiedades como tamaño, volumen y longitud de los poros pueden ser tan importantes como el área superficial del material adsorbente.

Entre los tipos de aminas, el mejor desempeño es el de las aminas primarias, seguido de las secundarias y por último las terciarias. Roncony y Santos (2013), investigaron los productos de la reacción del CO₂, en condiciones anhidras, con cada una de estas aminas. Según los autores las aminas primarias forman carbamatos, las aminas terciarias no reaccionan con el CO₂ en condición anhidra y las secundarias son menos reactivas que las primarias. Sin embargo, cuando los materiales que contiene aminas primarias y secundarias, respectivamente, son sometidos a varios ciclos de adsorción/desorción de CO₂ en condición anhidra, las aminas primarias pierden su capacidad de adsorción mientras que las secundarias mantienen su capacidad inalterada. Los autores constataron que, juntamente con el carbamato, había señal referente a urea, en cuanto que este último producto no fue observado en las aminas secundarias. Por tanto, a pesar de que las aminas primarias son más eficientes en la captura de CO₂, bajo varios ciclos de adsorción/desorción, estas son desactivadas más fácilmente en relación a las aminas secundarias debido a la formación de la urea, que es un producto más estable que el carbamato.

En el trabajo hecho por Barbosa (2013), es evaluado el potencial de dos materiales funcionalizados con diferentes aminas (APTES, MEA, DEA, PEI), fueron realizados ensayos de adsorción de CO₂ con el fin de estudiar las capacidades de adsorción de estos materiales como adsorbentes para la captura del dióxido de carbono. Las curvas de adsorción de los materiales funcionalizados con aminas (ver apéndice A y B) muestran sus capacidades de adsorción de CO₂ en función de la variación del tiempo. En los ensayos se perciben que el área específica puede ser uno de los factores que afectan la capacidad de adsorción, pero no el único factor, pues otros parámetros importantes pueden influenciar los ensayos de adsorción como, por ejemplo, el

diámetro de poro que puede facilitar la accesibilidad del gas en sus poros. Además, otros factores deben ser llevados a consideración como la naturaleza de la amina y del propio soporte mesoporoso.

2.3 Zirconia

El dióxido de zirconio (ZrO₂) es un óxido de gran relevancia a nivel industrial por sus múltiples aplicaciones. Este presenta diferentes fases cristalinas dependientes de la temperatura. Cada una de estas estructuras posee diferentes propiedades y, por tanto, diferentes aplicaciones para el material.

El dióxido de zirconio posee excelentes características para aplicación como adsorbente de CO₂ por ser un material químicamente inerte, con una alta estabilidad térmica, resistencia mecánica y resistencia a la fractura, tolerancia a la humedad, elevada densidad superficial de grupos hidroxilo (-OH), capacidad de adsorción a temperatura ambiente y fácil regeneración (KAMIMURA; ENDO, 2016; THAKARE, 2012).

2.4 Cinética de adsorción

La mayoría de los investigadores estudian la capacidad de adsorción de adsorbentes sólidos midiendo las isotermas de adsorción y muy pocos investigadores analizan la cinética de adsorción de CO₂ de estos materiales. Estudiar la cinética de adsorción es útil para una mejor comprensión de los fenómenos involucrados durante la reacción adsorbente-adsorbato, también para describir la tasa de adsorción y determinar el tiempo en el que el equilibrio es alcanzado. La velocidad de este proceso es uno de los criterios más importantes para la selección del adsorbente sólido utilizado en sistemas de almacenamiento de gas (KUMAR et al., 2015). De acuerdo con Murillo (2011) el tiempo de equilibrio se establece cuando la cantidad de CO₂ adsorbido varía menos del

0,2% por minuto. Las ecuaciones de pseudo primer orden y pseudo segundo orden del modelo dado por Lagergren son comúnmente usadas como modelos simplificados en la dinámica de adsorción y se presentan en los apéndices C y D respectivamente.

- ***Modelo cinético de pseudo primer orden:***

Este modelo asume que la tasa de adsorción es proporcional al número de sitios activos libres disponibles en la superficie adsorbente. Donde k_1 es la constante de velocidad de adsorción de Lagergren (min^{-1}); q_t y q_e son las cantidades de CO₂ adsorbidas en el tiempo t y en el equilibrio respectivamente, t (min) (AHMAD; HAMEED; AZIZ, 2007).

- ***Modelo cinético de pseudo segundo orden:***

La suposición de este modelo cinético es que la tasa de adsorción es proporcional al cuadrado del número de locales libres disponibles en la superficie del adsorbente. Muchos investigadores utilizaron este modelo para ajustar datos cinéticos experimentales para la adsorción de CO₂. Donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); q_t y q_e son las cantidades de CO₂ adsorbido en el tiempo t y en el equilibrio respectivamente (HO, 2006).

3. Metodología y Materiales

3.1 Metodología

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó un material constituido de zirconia amorfa que fue previamente sintetizado en el Laboratorio de Materiales Cerámicos de la UFMG. La investigación propuesta fue dividida en tres etapas, siendo ellas:

Primera etapa

La funcionalización del óxido de zirconio fue hecha por impregnación por vía húmeda. La alícuota con la muestra permaneció en agitación en una solución que contenía amina (alcohol y amina) durante 24 horas. En secuencia la muestra fue filtrada, lavada con etanol y secada en una estufa a 100 °C por 48 horas. Después del secado el material fue nuevamente caracterizado en cuanto a su capacidad de adsorción de CO₂ a través de análisis termogravimétricos. Se realizaron pruebas de FT-IR para confirmar la presencia de grupos amino en las muestras de zirconia después de la funcionalización, utilizando el equipo Frontier FT-IR / FIR Spectrometer; Perkinelmer. Para la realización del ensayo se fabricaron pastillas de bromuro de potasio (KBr), las cuales fueron producidas a través de una mezcla de 0,099 g de KBr y 0,001 g de la muestra funcionalizada, aplicando en ella una presión de 8000 kgf/m² en vacío y por un tiempo de 15 min.

El área superficial específica de las muestras fue determinada por el método BET utilizando el equipo de la marca Quantachrome, modelo Autosorb 1-C. La determinación del área superficial específica es importante porque este parámetro está generalmente asociado a la cantidad de sitios activos para la adsorción física, así como a la disponibilidad de área para la funcionalización de la superficie del material.

Segunda etapa

Se evaluó la capacidad de adsorción de CO₂ a través de ensayos de termogravimetría. Para ello se utilizó un equipo PerkinElmer, modelo STA 6000. Las pruebas se realizaron mediante el siguiente procesamiento:

- 1°. Desgasificación y limpieza de la muestra por medio de su calentamiento de 30°C a 150 °C con una tasa de crecimiento de 10 °C/min, permaneciendo después 30 min con temperatura de 150°C y posteriormente enfriamiento hasta los 30°C iniciales. A lo largo de la desgasificación se mantuvo un flujo de nitrógeno gaseoso de 50 ml / min.

2°. Adsorción de dióxido de carbono a 30°C por sesenta minutos con flujo de gas CO₂ de 50 ml / min. Se evaluó la masa al inicio y al final de la etapa de adsorción de CO₂, el aumento en la masa corresponde a la cantidad de CO₂ adsorbido que se calculó como miligramo de CO₂ por gramo de muestra.

El análisis se hizo primero para tres muestras funcionalizadas con reactivos que contienen solamente un grupo amina en su molécula, y posteriormente fue trabajado con otro reactivo que contiene una gran cantidad de grupos amino en su cadena. Esto con el propósito de evaluar la efectividad en la capacidad de adsorción de CO₂ en la superficie de la zirconia, debido a la formación de diferentes fracciones de carbamatos.

Tercera etapa

Para el estudio de la cinética se utilizaron los datos obtenidos por el ensayo de termogravimetría de la muestra sin funcionalizar y las funcionalizadas con MEA, DEA, TEA y BPEI junto con las ecuaciones del modelo de Langergren. Se realizaron los cálculos para cada muestra tanto por el modelo pseudo primer orden, así como para el modelo pseudo segundo orden. Los resultados se compararon para determinar qué modelo cinético se ajusta mejor en la adsorción de CO₂ en la zirconia. El análisis se hizo basándose en el coeficiente de correlación R² y en la comparación de los valores de q_e experimentales obtenidos en la TG con los valores q_e calculados a partir del modelo. De esta forma se obtuvo el valor de la constante de velocidad de adsorción (K) y la capacidad de adsorción en el equilibrio para cada material trabajado (q_e).

3.2. Materiales utilizados

Para el desarrollo de este trabajo, además de la zirconia amorfa, también fue utilizado etanol (Pureza ≥ 99,5%, Sigma-Aldrich) y cuatro reactivos que contienen grupos amino conforme se

fuerte banda de absorción localizada entre 3000 y 3700 cm⁻¹ es asignada a la frecuencia de alargamiento de los enlaces O-H de las diferentes especies presentes en el sólido y la banda situada alrededor de 1550 cm⁻¹ se atribuye a vibraciones de los protones de agua adsorbida físicamente (Arregoitia et al.,2013). La banda situada entre 1250 y 1400 cm⁻¹ pertenece a la señal de flexión de los enlaces C-H. Por otra parte, la señal ubicada entre los 400 y 800 cm⁻¹ corresponden a estiramientos del grupo Zr-O. Ahora, para los espectros de la ZrO₂ modificada con aminas, se observa la región 1 (Detalle de la región 1 ver apéndice E). Aquí, en las bandas situada entre 1040 y 1110 cm⁻¹ es posible ver el cambio en el espectro de los materiales funcionalizados con MEA, DEA y TEA producto de la vibración de estiramiento del grupo C-N, sucediendo lo mismo para el espectro de la muestra tratada con BPEI solo que para este caso, la banda se aprecia en aproximadamente 1030 cm⁻¹, (PAVIA et al., 2010). Estos cambios demuestran la presencia de los grupos amina en la superficie del material mesoporoso utilizado en esta investigación. Diferentes números de onda se utilizaron para la observación de las aminas debido a que pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción. De esta manera, se puede concluir que el método de funcionalización por impregnación de vía húmeda fue eficiente para estos cuatro reactivos.

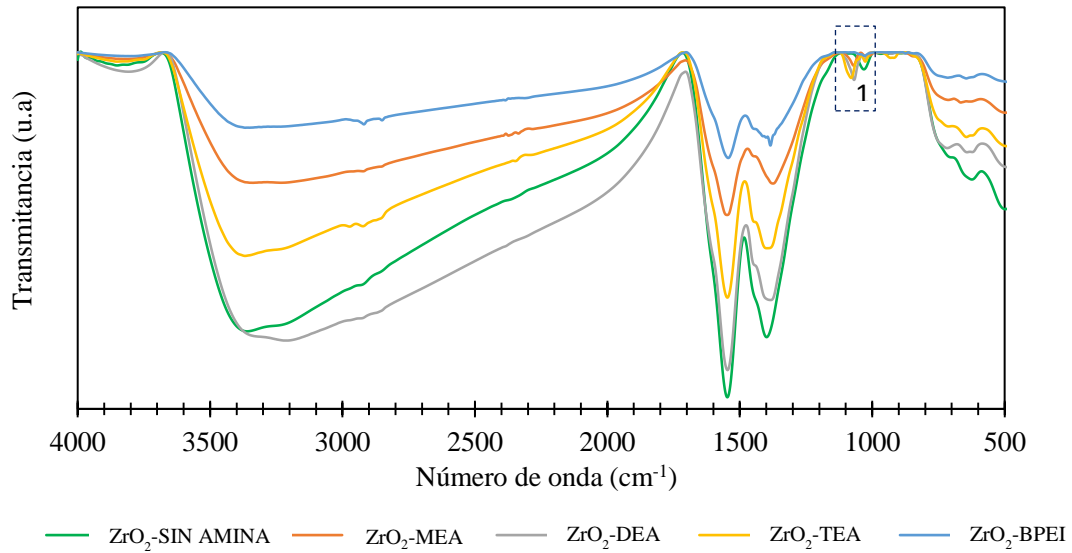


Figura 2. Espectro de infrarrojo (FT-IR) de las muestras de zirconia antes y después de la funcionalización con diferentes reactivos.

4.2 Efecto de los reactivos MEA/DEA/TEA/BPEI en la variación de la capacidad de adsorción de CO₂

Con la certeza de que el material sólido tenía en su superficie el grupo amina, se realizó el ensayo de análisis termogravimétrico, cuyos productos se muestran en la Figura 3. Los resultados demostraron que a través del proceso de funcionalización de la ZrO₂ con los distintos grupos amino, se aumentó la adsorción de CO₂ en comparación con la muestra sin funcionalizar.

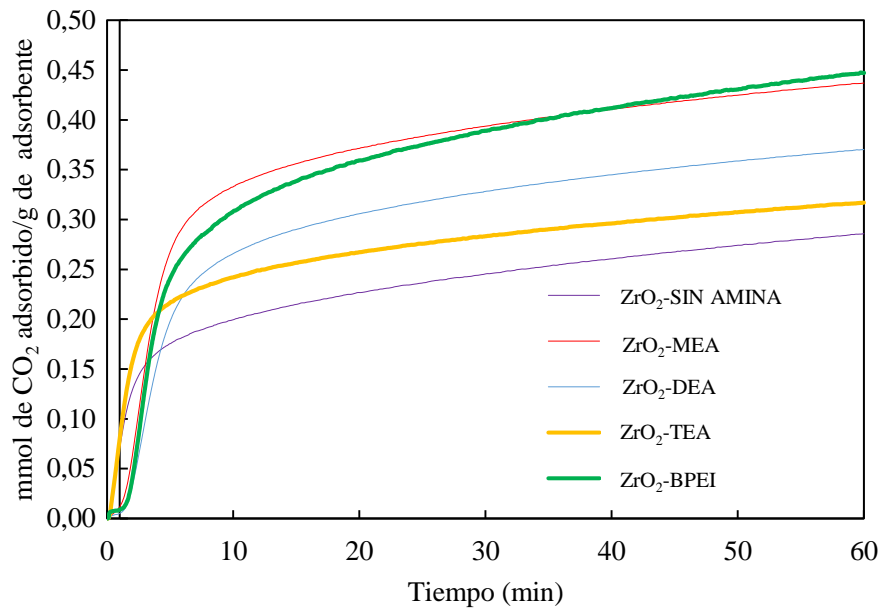


Figura 3. Curvas termogravimétricas de las muestras de zirconia antes y después de la funcionalización con diferentes reactivos (MEA, DEA, TEA y BPEI).

Santos y Ronconi (2014) aseguraron que los óxidos metálicos tienen la desventaja de una baja tasa de selectividad de CO₂, además de una débil interacción con él, y que para superar esas dificultades estas superficies de sólidos se modifican con alquilaminas, que poseen elevada afinidad para el CO₂. Esto fue verificado en los resultados obtenidos, pues todas las muestras con grupo amina en su superficie tuvieron mayor adsorción de CO₂ que la muestra sin amina.

Conforme a la figura 3 la mayor adsorción en cuanto a la zirconia funcionalizada con aminas primaria, secundaria y terciaria fue presentada por la muestra tratada con Monoetanolamina con un valor de 0,43 mmol de CO₂ adsorbido por g de ZrO₂, seguido de la Dietanolamina con 0,37 mmol de CO₂ adsorbido por g de ZrO₂, y por último la Trietanolamina con 0,32 mmol de CO₂ adsorbido por g de ZrO₂, en relación con la zirconia sin amina con un valor aproximado es de 0,28 mmol de CO₂ adsorbido por g de ZrO₂.

A pesar del aumento en la adsorción de CO₂ que presentaron estas muestras, la cantidad de CO₂ puede ser aumentada por medio de la variación en la cantidad de grupos amino en el reactivo que se utiliza, para una mayor interacción de CO₂ en la superficie del material en comparación con los tres reactivos utilizados anteriormente que sólo tenían un grupo amino en su composición. Pues, cuanto mayor es el número de átomos de nitrógeno en la amina mayor es la disponibilidad de que existan pares de electrones libres para que se enlacen a los átomos del CO₂. Por eso se implementó la Polietilenimina (BPEI) que contiene en su estructura un gran número de grupos amino, que pueden ser primarios, secundarios o terciarios, en la cual el valor de adsorción alcanzado fue de 0,447 mmol de CO₂ adsorbido por g de ZrO₂. Los porcentajes del aumento de adsorción de CO₂ en comparación con la muestra sin funcionalidad fueron los siguientes: TEA 14%, DEA 32%, MEA 54% y BPEI 58%. Santiago (2017) afirma que el comportamiento de las tres primeras muestras funcionalizadas es debido al efecto de impedimento estérico, el cual es mayor en las aminas terciarias por el tamaño superior de la molécula que imposibilita su movimiento y por ende su reacción, lo que hace que la molécula sea menos reactiva, disminuyendo así su capacidad de reacción con el CO₂, mientras que las aminas primarias son más eficientes. Ahora bien, se verificó un aumento del 4% en la adsorción de CO₂ de la muestra de BPEI comparada con el resultado obtenido por la muestra tratada con MEA, que fue la muestra que presentó una mayor adsorción de CO₂ en el ensayo anterior. Para la muestra tratada con BPEI se esperaba un incremento más significativo en la captación de CO₂. Este resultado es consecuencia debido a la obstrucción de los poros gracias al gran tamaño de la molécula, lo que llevó a la pérdida de área útil (Tabla 2) para funcionalización y consecuentemente adsorción de CO₂ (BEZERRA, 2010).

Tabla 2.

Área superficial específica de las muestras antes y después de la funcionalización.

<i>Muestra</i>	<i>Área superficial específica m²/g</i>
SIN AMINA	160,81
MEA	159,55
DEA	147,96
TEA	151,30
BPEI	136,87

Como los reactivos MEA, DEA y TEA poseen moléculas pequeñas, la pérdida de área superficial fue irrelevante, de forma que la capacidad de adsorción fue mínimamente afectada.

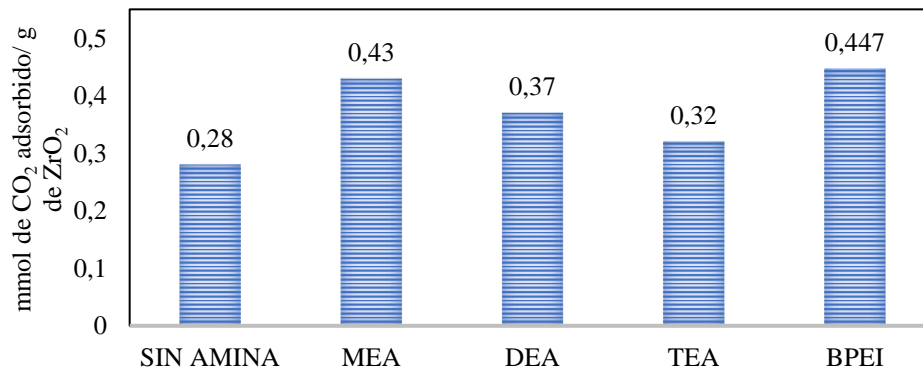


Figura 4. Cantidad de CO₂ adsorbido en mmol por gramo de zirconia antes y después de la funcionalización con diferentes reactivos.

Según Alvarez Gutierrez (2017) la adsorción y desorción ocurren simultáneamente y continuamente. Mientras que el soluto se acumula en la superficie del material adsorbente sólido, ocurre una disminución en la concentración del adsorbato en la solución, causando una disminución en la velocidad de adsorción a medida que la diferencia en las concentraciones entre

las dos fases disminuye siendo visto en el gráfico como la disminución de la pendiente de la curva con el paso del tiempo. Mientras la tasa de adsorción disminuye, la tasa de desorción aumenta y viceversa. En ese momento, las tasas de adsorción y desorción se equilibran y no se produce más acumulación de adsorbato en la superficie del sólido. Es un equilibrio dinámico característico de cada sistema adsorbente-adsorbato.

En la figura 5 se observa la densidad de adsorción de CO₂ (mg CO₂ / m²) que presenta cada muestra y cuyo parámetro tiene gran importancia a nivel industrial, ya que expone qué material tiene una mayor cantidad de sitios activos para adsorción. Los resultados revelan que la muestra funcionalizada con BPEI es capaz de adsorber una mayor cantidad de CO₂ en un área más reducida, y luego en el siguiente orden de mayor a menor adsorción quedan las muestras que contienen MEA, DEA, TEA y por último a ZrO₂ sin amina. Este resultado tiene sentido por lo mismo que se mencionó anteriormente; la muestra con BPEI presenta un reactivo que contiene más grupos amino por molécula en su superficie optimizando este sistema y aumentando la cantidad de gas adsorbido. En cuanto a la muestra con MEA, presenta un menor impedimento estérico lo que hace que adsorba más CO₂ en comparación con muestras que también fueron funcionalizadas con el grupo amino que posee un solo nitrógeno en su cadena, haciendo que ésta tenga mejor actuación, seguida de la DEA y posteriormente la TEA.

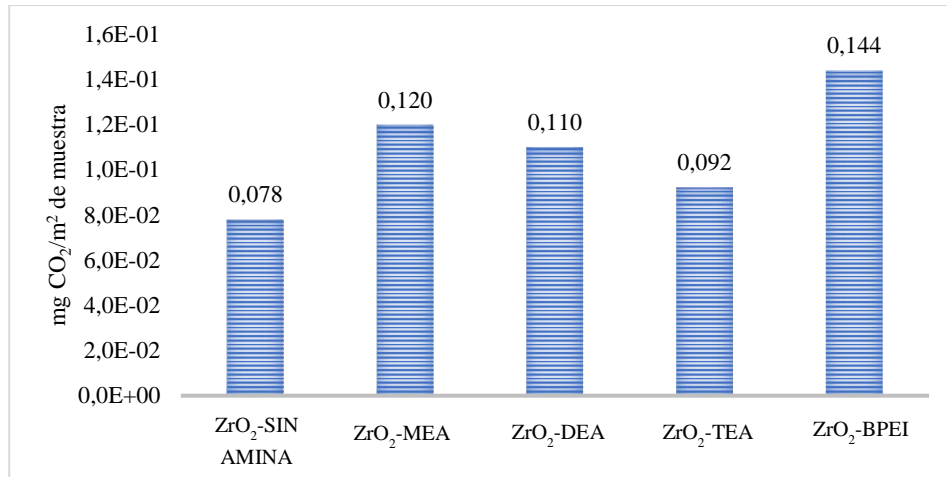


Figura 5. Gráfico representativo de la densidad de CO₂ adsorbido en la superficie de cada muestra.

4.3 Estudio cinético de adsorción

En esta parte de la investigación, las ecuaciones de pseudo primer orden y pseudo segundo orden del modelo dado por Langergren, fueron aplicadas para el estudio de la adsorción de CO₂ tanto de las muestras funcionalizadas con aminos como para la que no fue funcionalizada, previamente testadas en la TG. Los gráficos y los cálculos se desarrollaron a partir de los 2 minutos de comenzado el ensayo de adsorción, pues en estos primeros minutos el flujo de gas de CO₂ no es constante en el valor de 50 ml / min presentando grandes variaciones en el aumento de flujo, generando un comportamiento no representativo del sistema.

En la Figura 3, los valores de la cantidad de CO₂ adsorbido q_t fueron trazados en función del tiempo para las cinco muestras estudiadas. Esto permitió determinar que el tiempo de equilibrio para cada muestra era de 1 hora, el cual es establecido en el momento en que la variación de la cantidad de CO₂ adsorbido cambia menos del 0,2% por minuto (MURILLO, GIRALDO, MORENO, 2007).

En el modelo de pseudo primer orden el gráfico de $\log (q_e - q_t)$ en función del tiempo se observa en el apéndice F, en el que la intersección es $\log q_e$ y la inclinación es k_1 . Los valores de k_1 y el

coeficiente de correlación R² se obtienen a partir de los puntos de adsorción de CO₂ en la zirconia y son representados en la tabla 3. Los valores de R² varían de 0,835 a 0,869 para las 5 muestras. Además, se observa que los valores experimentales q_e no concuerdan con los valores calculados a partir del modelo. Esto muestra que la adsorción de CO₂ en la zirconia no se ajusta a este modelo cinético.

Tabla 3.

Parámetros del modelo cinético de pseudo primer orden para los cinco tipos de muestras.

<i>Temp. ensayo 30°C</i>	<i>q_{e, exp} (mg/g)</i>	<i>Modelo cinético pseudo primer orden</i>		
		<i>q_e (m_gg⁻¹)</i>	<i>K₁(min⁻¹)</i>	<i>R²</i>
<i>SIN AMINA</i>	12,57	8,92	6,1x 10 ⁻²	0,835
<i>MEA</i>	19,23	12,23	6,8x 10 ⁻²	0,865
<i>DEA</i>	16,29	12,42	6,9x 10 ⁻²	0,855
<i>TEA</i>	13,94	7,91	6,3x 10 ⁻²	0,854
<i>BPEI</i>	19,67	15,40	6,6 x10 ⁻²	0,869

Para el modelo pseudo segundo orden el gráfico lineal de t / q_t en función del tiempo, tiene 1 / q_e como inclinación y 1 / k₂q_e² como el intercepto. En el apéndice G, se observa una correlación entre el q_e experimental y los valores calculados de q_e por el modelo (Tabla 4). Además, los coeficientes de correlación para el modelo cinético de segundo orden variaron entre los valores de 0,993 a 0,997, lo que indica la aplicabilidad del modelo para describir la cinética de adsorción de CO₂ en la zirconia. También se puede inferir de la tabla 5, al considerar los valores del error para el parámetro q_e, que la cantidad de CO₂ adsorbido en el equilibrio en los ensayos de TG y los valores estimados a partir del modelo cinético de pseudo segundo orden, están más cerca que los

valores logrados con la ecuación de primer orden, reforzando así la idea de que este modelo es el mejor para el material utilizado en este trabajo.

Tabla 4.

Parámetros del modelo cinético de pseudo segundo orden para los cinco tipos de muestras.

<i>Temp. ensayo 30°C</i>	<i>q_e, exp (mg/g)</i>	<i>Modelo cinético pseudo segundo orden</i>		
		<i>q_e (m_gg⁻¹)</i>	<i>K₂ (m_gg⁻¹ min⁻¹)</i>	<i>R²</i>
<i>SIN AMINA</i>	<i>12,57</i>	<i>13,33</i>	<i>1,2 x 10⁻²</i>	<i>0,995</i>
<i>MEA</i>	<i>19,23</i>	<i>20,49</i>	<i>0,9 x 10⁻²</i>	<i>0,997</i>
<i>DEA</i>	<i>16,29</i>	<i>17,85</i>	<i>1,6 x 10⁻²</i>	<i>0,993</i>
<i>TEA</i>	<i>13,94</i>	<i>14,55</i>	<i>1,7 x 10⁻²</i>	<i>0,997</i>
<i>BPEI</i>	<i>19,67</i>	<i>21,599</i>	<i>0,6 x 10⁻²</i>	<i>0,994</i>

En la tabla 4, se observan las constantes de las velocidades de adsorción de CO₂ (k₂) según el modelo cinético de pseudo segundo orden en el siguiente arreglo de mayor a menor: TEA> DEA> SIN AMINA> MEA> BPEI. Estas constantes son utilizadas para hallar la velocidad de adsorción de cada muestra.

Tabla 5.

Cálculo del error de q_e para los pseudo modelos cinéticos de primer y segundo orden.

<i>% Erro q_e</i>	<i>Modelo cinético pseudo primer orden</i>	<i>Modelo cinético pseudo segundo orden</i>
	<i>SIN AMINA</i>	<i>29,03</i>
<i>MEA</i>	<i>35,41</i>	<i>6,55</i>
<i>DEA</i>	<i>23,75</i>	<i>9,57</i>
<i>TEA</i>	<i>43,45</i>	<i>4,37</i>
<i>BPEI</i>	<i>21,70</i>	<i>9,76</i>

En la figura 6 se aprecia que en los primeros minutos la tasa de adsorción para todas las muestras es máxima, presentando el siguiente orden de mayor a menor velocidad: MEA, seguida de BPEI, DEA, TEA y por último SIN AMINA. posteriormente, próximo al minuto 12, dicha velocidad de adsorción disminuye notablemente y se torna constante tendiendo a cero para todas las muestras. Es decir, que realmente la capacidad de adsorción máxima de cada material se da en los primeros minutos lo que determina su eficiencia con respecto al tiempo. A partir de este punto el aumento en la adsorción de CO₂ es mínima con respecto a los primeros minutos.

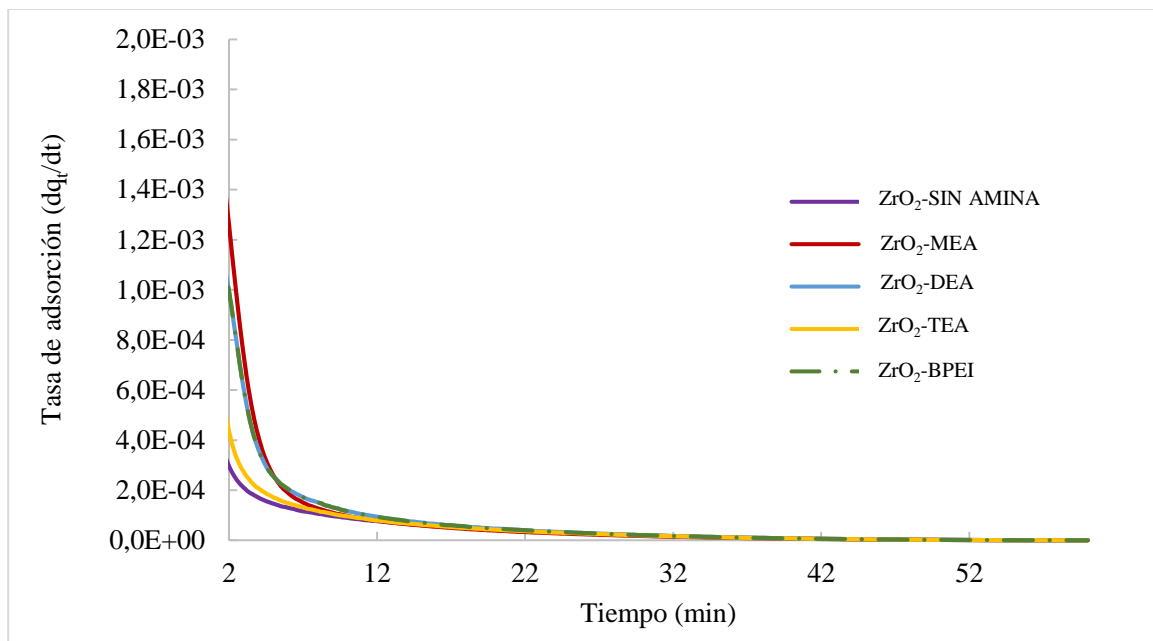


Figura 6. Curvas de tasa de adsorción de las muestras de zirconia antes y después de la funcionalización con diferentes reactivos (MEA, DEA, TEA y BPEI).

La alteración de la tasa de adsorción se debe a que el parámetro $(q_e - q_t)^2$ disminuye dado que q_t se aproxima al valor de q_e producto de que los sitios activos libres para adsorción disminuyen por lo cual el parámetro tendiendo a cero, dando como resultado la reducción de esta velocidad.

5. Conclusiones

La funcionalización del material a base de zirconia fue eficiente para todos los reactivos utilizados. Con el ensayo de espectroscopia de infrarrojo se confirmó la presencia del grupo amino en el material debido a la aparición de las bandas correspondientes a la vibración C-N. La funcionalización también fue confirmada a través de los ensayos termogravimétricos con el aumento en la captura de CO₂ en comparación con la muestra de zirconia virgen.

De acuerdo con los resultados, la zirconia tratada con el reactivo BPEI fue la muestra con mayor captura de CO₂, seguida por las muestras tratadas con MEA > DEA > TEA > SEM AMINA. Estos resultados son producto de la capacidad que tienen los diferentes grupos amino de reaccionar y propiciar la formación de carbamatos en la superficie del material.

Con el estudio cinético de la adsorción por el modelo de Langergren fue posible evaluar la aplicabilidad del modelo de pseudo segundo orden en este trabajo. Así, al hacer la comparación de los resultados de tasa de adsorción se verificó que esta es superior en los primeros 12 minutos (aproximadamente) y a partir de este punto disminuye considerablemente tendiendo a cero.

6. Sugerencias

Como sugerencias de temas para trabajos que podrán dar continuidad a esta investigación se tiene:

- La hidroxilación de las muestras antes de la etapa de funcionalización con el objetivo de aumentar la cantidad de grupos OH en la superficie del material, y así obtener una mejor funcionalización de la zirconia con los cuatro diferentes grupos amino utilizados en este trabajo, elevando la capacidad de adsorción de CO₂.
- Variar la temperatura de adsorción de CO₂ en los ensayos termogravimétricos, con el propósito de investigar los posibles nuevos valores de adsorción de CO₂ capturados por las muestras de zirconia.
- Investigar la capacidad de adsorción de CO₂ de la zirconia cuando se encuentra en sus diferentes fases cristalinas.
- Evaluar el comportamiento de adsorción de CO₂ de las muestras de zirconia cuando están sometidas a ciclos de adsorción, y así estimar el tiempo de vida útil.

Referencias Bibliográficas

- AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H.; AZIZ, N. Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling. *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, n. 1, p. 70–76, 2007.
- ALVAREZ GUTIÉRREZ, N. Procesos de adsorción para la captura de CO₂ en corrientes de biogás. 2017.
- ARREGOITIA QUEZADA M. I., et al. Síntesis y caracterización de óxido de circonio modificado con ión fosfato. *Instituto Tecnológico de Cd. Madero, 2013*
- ÁVILA, S. G. Síntese, caracterização e modificação de superfícies de sílicas mesoporosas ordenadas para captura de CO₂. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2015.
- BARBOSA, M. N. Estudo de materiais mesoporosos funcionalizados com diferentes aminas para captura do dióxido de carbono através do processo de adsorção. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.
- BEZERRA, D. P. Captura de CO₂ - Estudo do equilíbrio de adsorção por técnica gravimétrica com adsorventes comerciais e modificados. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2010.
- CARDONA, G. L. O.; ÁVILA, A. D. P. Síntesis y Caracterización de ZrO₂. Universidad Nacional de Colombia, p. 1–14, 2013.
- CHEN, C. et al. Amine–silica composites for CO₂ capture: A short review. *Journal of Energy Chemistry*, v. 26, n. 5, p. 868–880, 2017.
- CHEW, T. L.; AHMAD, A. L.; BHATIA, S. Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO₂). *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 153, n. 1–2, p. 43–57, 2010.
- CHOI, S.; DRESE, J. H.; JONES, C. W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem*, v. 2, n. 9, p. 796–854, 2009.

- DOS SANTOS, T. C.; RONCONI, C. M. Captura de CO₂ em materiais híbridos. *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 1, p. 112–130, 2014.
- GODOY, S. G. M. O Protocolo de Kyoto e os países em desenvolvimento : uma avaliação da utilização do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2010.
- HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, n. 3, p. 681–689, 2006.
- KAMIMURA, Y.; ENDO, A. CO₂ adsorption–desorption performance of mesoporous zirconium hydroxide with robust water durability. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 18, n. 4, p. 2699–2709, 2016.
- KUMAR, A. et al. Sol-Gel Derived Nanomaterials and It 's Applications: A Review. *Research Journal of chemistry Science*, v. 5, n. 12, p. 98–105, 2015.
- LOWELL, S. et al. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Dordrecht: [s.n.].
- MAFRA, L. et al. Amine functionalized porous silica for CO₂/CH₄ separation by adsorption: Which amine and why *Chemical Engineering Journal*, 2018.
- MOFARAHI, M. et al. Design of CO₂ absorption plant for recovery of CO₂ from flue gases of gas turbine. *Energy*, v. 33, n. 8, p. 1311–1319, 2008.
- MURILLO, Y. S.; GIRALDO, L.; MORENO, J. C. Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-Vis. *Journal of Experimental Psychology: General*, v. 136, n. 1, p. 23–42, 2007.
- NASCIMENTO, A. R. et al. Síntese e caracterização de materiais mesoporosos modificados com níquel para a captura de CO₂. *Cerâmica*, v. 60, n. 356, p. 482–489, 2014.
- NEVES, C. DE F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. DE A. M. Separação de CO₂ por meio da tecnologia PSA. *Química Nova*, v. 28, n. 4, p. 622–628, 2005.

NOAA, N. O. AND A. A. National Oceanic and Atmospheric Administration - Recent Global CO₂. Disponível em: <<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>>. Acesso em: 3 set. 2018.

PAVIA, D. L. et al. Introdução à Espectroscopia. [s.l.] Cengage Learning, 2010.

PHILIPPI, M. Síntese e caracterização de metal-organic framework (MOF) para uso na adsorção de CO₂. [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2017.

SANTIAGO, R. G. Sílica mesoporosa funcionalizada com APTES para captura de CO₂ em cenários de pós-combustão: Um estudo em leito fixo. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2017.

SILVA, E. G. DA. Adsorção de CO₂ utilizando material mesoporoso impregnado com amina. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.

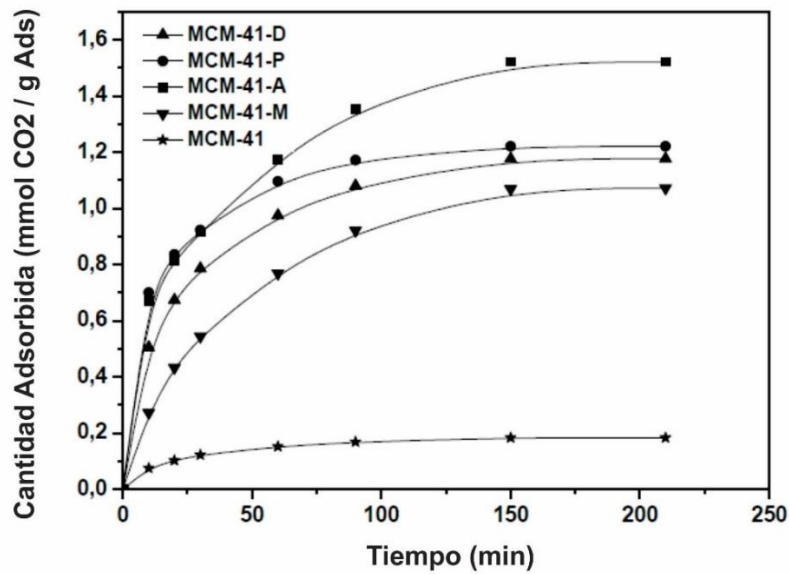
THAKARE, V. Progress in Synthesis and Applications of Zirconia. International Journal of Engineering Research and Development, v. 5, n. 1, p. 2278–67, 2012.

TOLENTINO, M.; ROCHA-FILHO, R. C. O que é uma estufa. Química Nova Escola, n. 8, p. 1–5, 1998.

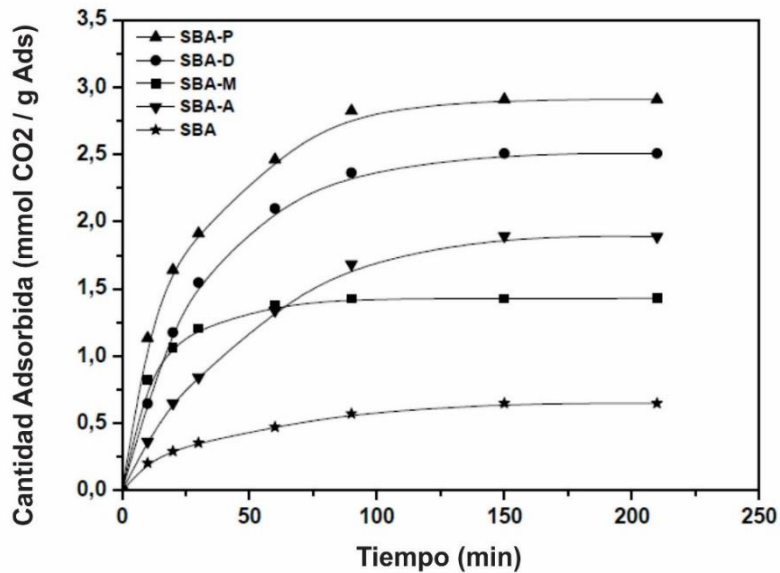
ZHANG, H. et al. Remarkable effect of moisture on the CO₂ adsorption of nano-silica supported linear and branched polyethylenimine. Journal of CO₂ Utilization, v. 19, p. 91–99, 2017.

ZHAO, H. et al. CO₂ capture by the amine-modified mesoporous materials. Acta Physico-Chimica Sinica, v. 23, n. 6, p. 801–806, 2007.

Apéndice



Apéndice A. Capacidad de adsorción de CO₂ de las muestras de MCM-41 puras y funcionalizadas (BARBOSA, 2013).



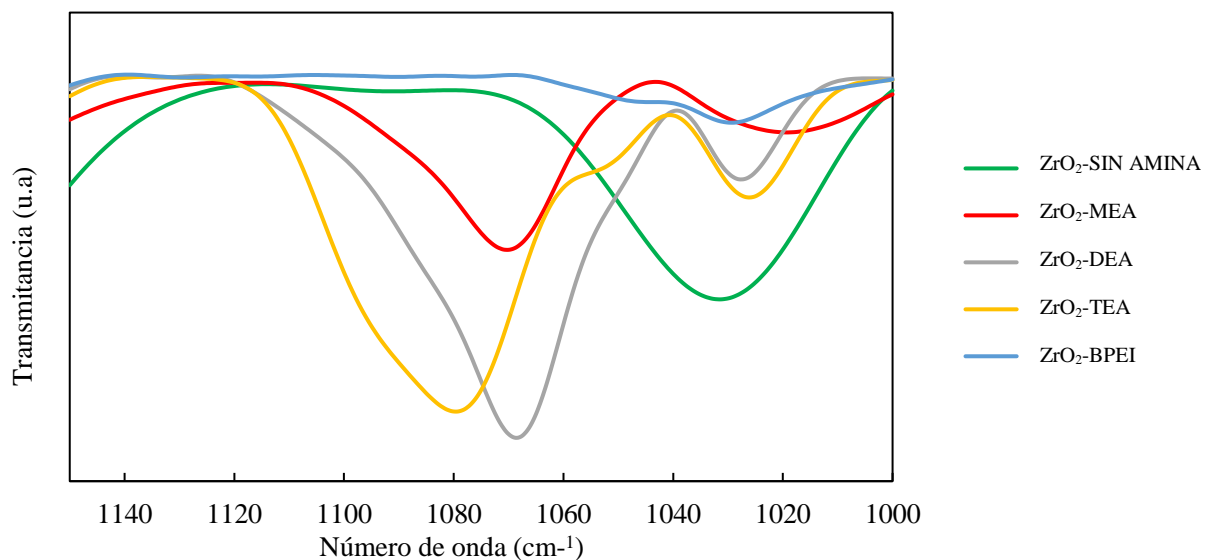
Apéndice B. Capacidad de adsorción de CO₂ de las muestras de SBA-15, pura y funcionalizada (BARBOSA, 2013).

MODELO CINÉTICO	PSEUDO PRIMER ORDEN
<i>Ecuación no lineal</i>	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$
<i>Ecuación lineal</i>	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t$
<i>Gráfico</i>	$\log(q_e - q_t)$ vs t
<i>Inclinación e Intersección</i>	Inclinación = $\frac{k_1}{2,303}$ intersección = $\log(q_e)$

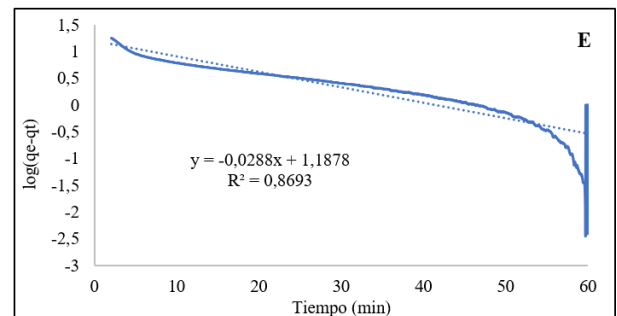
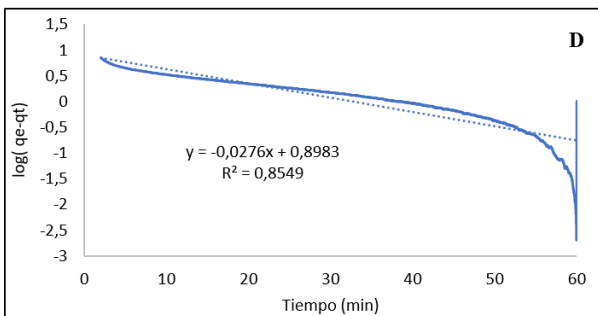
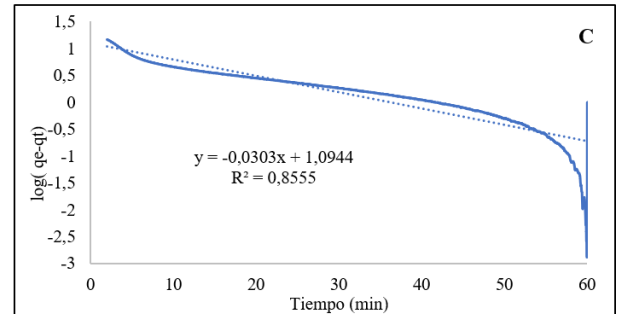
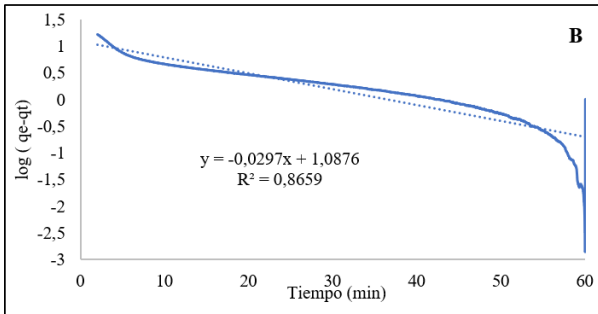
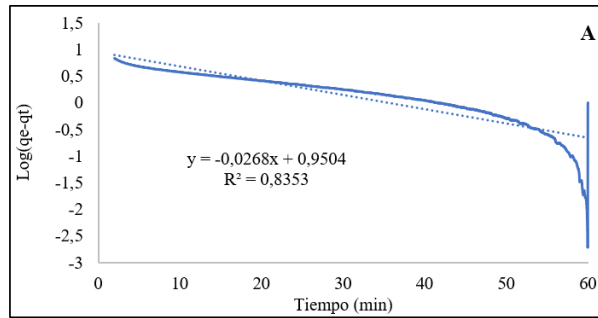
Apéndice C. Modelos de pseudo de primer orden para la cinética de adsorción (HO et al., 2000).

MODELO CINÉTICO	PSEUDO SEGUNDA ORDEN
<i>Ecuación no lineal</i>	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$
<i>Ecuación lineal</i>	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
<i>Gráfico</i>	$\frac{t}{q_t}$ vs t
<i>Inclinación e Intersección</i>	Inclinación = $\frac{1}{q_e}$ Intersección = $\frac{1}{k_2 q_e^2}$

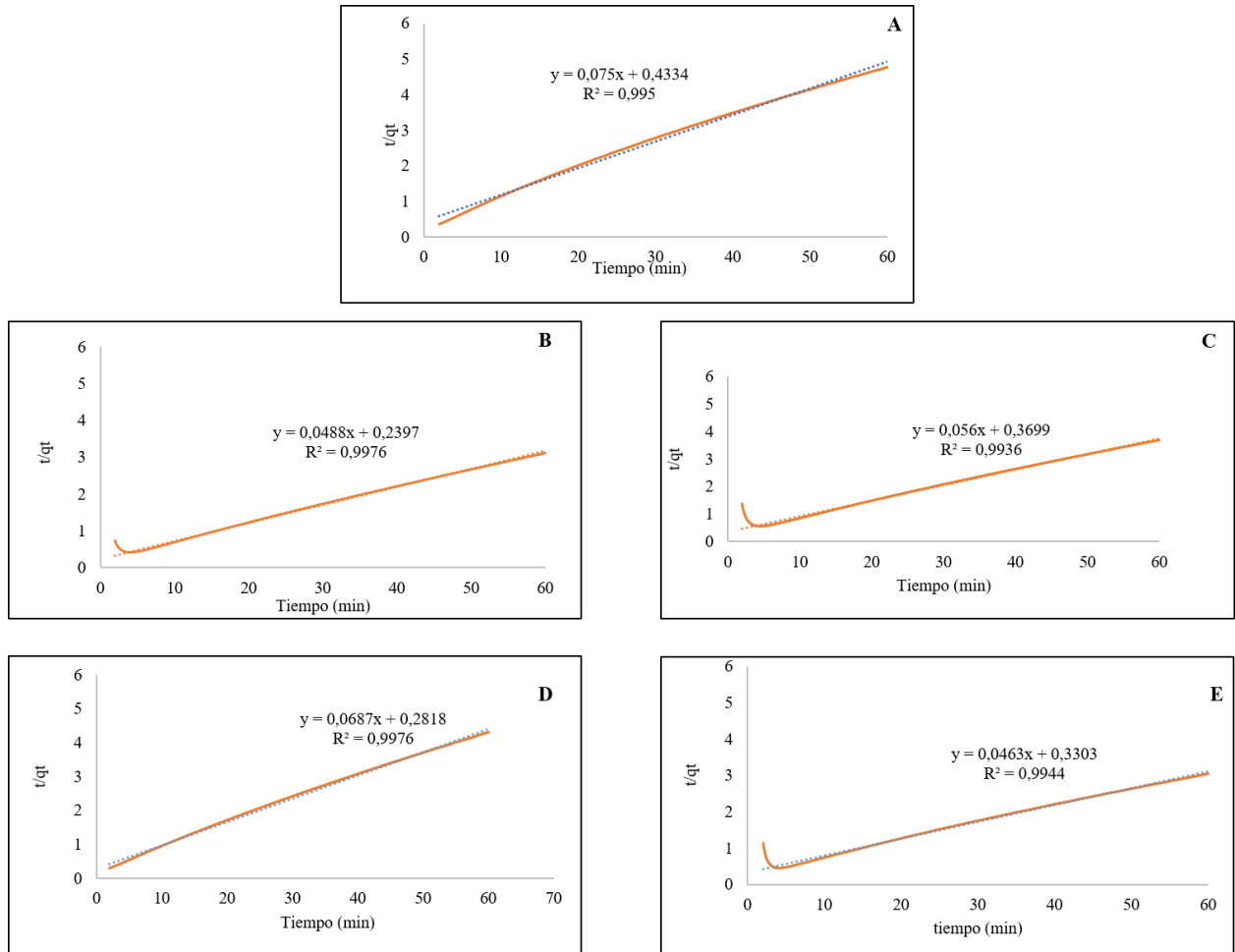
Apéndice D. Modelos de pseudo segundo orden para la cinética de adsorción (HO et al., 2000).



Apéndice E. Detalle de la región 1 de la figura 18 de FT-IR de las muestras de zirconia antes y después de la funcionalización con los reactivos MEA, DEA y TEA.



Apéndice F. Modelos cinéticos de pseudo primer orden para la adsorción de CO₂ en muestras de zirconia sin funcionalizar (A) y funcionalizadas con MEA (B), DEA (C), TEA (D), BPEI (E).



Apéndice G. Modelos cinéticos de pseudo segundo orden para la adsorción de CO₂ en muestras de zirconia sin funcionalizar (A) y funcionalizadas con MEA (B), DEA (C), TEA (D), BPEI (E).