



## Estudio de disoluciones acuosas poliméricas para la absorción de dióxido de carbono Study of aqueous polymer solutions for carbon dioxide absorption

Villavicencio-Márquez María De Los Ángeles

Universidad Autónoma de Zacatecas  
Unidad Académica de Ciencias Químicas  
Correo: [angelesmav@outlook.com](mailto:angelesmav@outlook.com)  
<https://orcid.org/0000-0001-9714-7196>

García-González Juan Manuel  
Universidad Autónoma de Zacatecas  
Unidad Académica de Ciencias Químicas  
Correo: [jmgarcia@uaz.edu.mx](mailto:jmgarcia@uaz.edu.mx)  
<https://orcid.org/0000-0001-7259-5021>

Conejo-Flores Ricardo

Universidad Autónoma de Zacatecas  
Unidad Académica de Ciencias Químicas  
Correo: [cone\\_22\\_23@hotmail.com](mailto:cone_22_23@hotmail.com)  
<https://orcid.org/0000-0002-8513-1821>

Almeida-Escalante Omayra  
Universidad Autónoma de Zacatecas  
Unidad Académica de Ciencias Químicas  
Correo: [omayra\\_ales@hotmail.com](mailto:omayra_ales@hotmail.com)  
<https://orcid.org/0000-0003-4650-3060>

### Resumen

El objetivo de la presente investigación es evaluar la absorción de CO<sub>2</sub> en una solución acuosa de quitosano y líquidos iónicos. Para alcanzar el objetivo propuesto, se preparan soluciones acuosas de MEA a 30%, con quitosano a 0.5% y 3.0%, además se elaboran soluciones de quitosano con líquidos iónicos, como son; el bromuro de 1-hexil-3-metilimidazolio; líquido iónico eutéctico con y sin Li<sub>2</sub>O; y Bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio. La experimentación se realiza en una celda de acero inoxidable donde se coloca el absorbente y una corriente directa de gas, ambas se mezclan a 300 rpm y temperatura de 30 °C hasta alcanzar el equilibrio. Además, para que la evaluación sea eficiente se modifica la presión (1 a 6 atm) y la concentración del quitosano en la solución, para determinar la capacidad de absorción del CO<sub>2</sub>. Al analizar los resultados se encuentra que de las soluciones preparadas la absorbe una mayor cantidad de CO<sub>2</sub> es la de 0.5% de quitosano, sin embargo la velocidad de absorción es lenta. También se observa que la capacidad de absorción de las soluciones se incrementa con la presión. Por último, la propiedad con mayor efecto en la transferencia de masa es la viscosidad. Se puede concluir que la eficiencia en la capacidad de absorción aumenta conforme disminuye la cantidad de quitosano en las soluciones. Además que, las soluciones de quitosano a 3% y 0.5% muestran una mejor capacidad de absorción que los líquidos iónicos. La máxima capacidad de absorción que se obtuvo en líquidos iónicos fue para el caso del eutéctico a 30% y 3 atm. El valor de pKa del ácido del anión del líquido iónico, juega un papel importante en la capacidad de absorción de CO<sub>2</sub>, a mayor valor de pKa, mayor capacidad de captura.

**Descriptor:** Dióxido de carbono, quitosano, líquidos iónicos.

### Abstract

The objective of the present investigation is to evaluate the absorption of CO<sub>2</sub> in an aqueous solution of chitosan and ionic liquids. To achieve the proposed goal, aqueous solutions of 30% MEA are prepared, with 0.5% and 3.0% chitosan, and chitosan solutions are also prepared with ionic liquids, such as; 1-hexyl-3-methylimidazolium bromide; eutectic ionic liquid with and without Li<sub>2</sub>O; and 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide. The experimentation is carried out in a stainless steel cell where the absorber and a direct gas stream are placed, both are mixed at 300 rpm and temperature of 30 °C until reaching equilibrium. In addition, for the evaluation to be efficient, the pressure (1 to 6 atm) and the concentration of the chitosan in the solution are modified to determine the CO<sub>2</sub> absorption capacity. When analyzing the results, it is found that of the prepared solutions the absorbs a greater amount of CO<sub>2</sub> is 0.5% of chitosan, however the speed of absorption is slow. It is also observed that the absorption capacity of the solutions increases with the pressure. Finally, the property with the greatest effect on mass transfer is viscosity. It can be concluded that the efficiency in the absorption capacity increases as the amount of chitosan in the solutions decreases. In addition, 3% and 0.5% chitosan solutions show a better absorption capacity than ionic liquids. The maximum absorption capacity that was obtained in ionic liquids was for the case of the eutectic at 30% and 3 atm. The pKa value of the anionic acid of the ionic liquid plays an important role in the CO<sub>2</sub> absorption capacity, the higher the pKa value, the greater the capture capacity.

**Keywords:** Carbon dioxide, chitosan, ionic liquids.

## INTRODUCCIÓN

El problema ocasionado por las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera se ha incrementado en las últimas décadas, el cambio climático está afectando seriamente a la humanidad, el factor principal para el incremento se debe al crecimiento poblacional, el cual impacta directamente en una mayor demanda de energía, así como las fuentes para obtenerla. Por consiguiente, se requiere de una economía menos intensiva en carbono que permita reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> y mitigar el cambio climático.

La captación de dióxido de carbono, se considera una de las opciones para reducir las emisiones atmosféricas de CO<sub>2</sub> generadas por actividades humanas. El propósito del presente trabajo es evaluar soluciones poliméricas para determinar cuáles son las condiciones apropiadas para la absorción de CO<sub>2</sub>.

En México, la tecnología de almacenamiento geológico de carbono se considera la alternativa más importante para mitigar los efectos de la emisión de CO<sub>2</sub> provenientes de fuentes fijas como centrales de generación eléctrica, refinerías, industria siderúrgica y cementera, entre otras (Villavicencio, 2015).

México contribuye con 1.67% del total de las emisiones anuales de gases de efecto invernadero a nivel mundial (W.R. Institute, 2015). Ocupa el undécimo lugar entre los países con mayores emisiones. El total de emisiones de gases de efecto invernadero son alrededor de 709 millones de toneladas, de las cuales 493 millones de toneladas corresponden a CO<sub>2</sub>. La entidad federativa con mayores emisiones es Coahuila con un total de 24 millones de toneladas de CO<sub>2</sub>. El segundo lugar lo ocupa Tamaulipas con una aportación del orden de 19 millones, le siguen Campeche y Veracruz, ambas del orden de 15.5 millones de toneladas de CO<sub>2</sub>, respectivamente (Resnik, 2004).

En este trabajo se toma como proceso alternativo a los convencionales de absorción mediante etanol aminas y a los estudios realizados con base en líquidos iónicos, el uso del quitosano como agente que capture el CO<sub>2</sub>.

El quitosano es un biomaterial derivado de la desacetilación de la quitina, que es el segundo polímero natural más abundante después de la celulosa y tiene una estructura similar a esta (Foster, 1960). La quitina tiene dos grupos hidroxilos mientras que el quitosano tiene un grupo amina y dos grupos hidroxilos. Las propiedades biocompatibles y biodegradables del quitosano lo hacen especialmente útil para fertilizantes, membranas de separación industrial, resinas de intercambio iónico, farmacéuticos, cosmetología y así sucesivamente. Es necesario para algunas de las aplicaciones

realizar una modificación química de este biopolímero. Para hacer dichas modificaciones considerar que el quitosano es insoluble en solventes orgánicos convencionales y es soluble en algunos ácidos diluidos (Sun, 2014; Dash, 2011). El quitosano tiene un valor de pKa que está alrededor de 6.5, razón por la cual posee una ligera carga positiva y es soluble en medios ácidos diluidos y también está en función del valor DA (grado de desacetilación). Es por ello que puede utilizarse como bioadhesivo y puede ligarse a las superficies cargadas negativamente (Kumar, 2004).

## ANTECEDENTES

La tecnología de absorción química es la tecnología más madura para la captura de CO<sub>2</sub> y ha sido comercializada por muchas décadas, aunque no para la captura de CO<sub>2</sub> en centrales eléctricas. Sin embargo, esta tecnología tiene severas desventajas incluyendo la baja capacidad de carga de CO<sub>2</sub>, alta velocidad de corrosión en los equipos, degradación de las aminas por SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en el gas de combustión que induce a una alta tasa de distribución de absorbente, alto consumo de energía durante la regeneración del absorbente a altas temperaturas, y por último, gran tamaño de los equipos (Resnik, 2004; Haszeldine, 2009).

La absorción química es adecuada para capturar el CO<sub>2</sub> de los gases que son altamente diluidos (~ 10-15%). La absorción con disolventes basados en aminas se ha estudiado y considerado como la tecnología más eficaz para la captura de CO<sub>2</sub> (Rao, 2002; Mandal, 2003). La reacción amina-CO<sub>2</sub> puede ser revertida mediante el aumento de la temperatura.

Actualmente los procesos con solvente disponibles comercialmente para el tratamiento del CO<sub>2</sub> son: De Kerr-McGee (MEA en agua), ABB Lummus y Flúor-Daniel (Econamina), BASF (MDEA en agua) y Kansas Electric Mitsubishi (aminas con impedimento estérico).

Entre la gran variedad que existe de líquidos iónicos, se ha demostrado que aquéllos que se basan en sales de imidazolio presentan una mayor efectividad en la separación de CO<sub>2</sub> de CH<sub>4</sub> (Santamaría, 2014), así como en la separación del par CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (Morgan, 2005). También se han realizado estudios acerca de la influencia de la estructura del líquido iónico sobre la efectividad en dicha separación (Uchytíl, 2011), donde los principales líquidos iónicos se prueban basados en la estructura 1-etil, 3-metilimidazolio y 1-butil, 3-metilimidazolio como catión, variando la parte aniónica en estructuras tales como: [TfO]<sup>-</sup>, [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (Scovazzo, 2009).

## EXPERIMENTACIÓN

Se usa agua destilada como blanco para la experimentación. Se preparan soluciones acuosas de MEA a 30%, de quitosano a 0.5 y 3.0% y quitosano con líquidos iónicos. Los líquidos iónicos utilizados son bromuro de 1-hexil-3-metilimidazolio (HMIN-Br), líquido iónico eutéctico con y sin  $\text{Li}_2\text{O}$ , Bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIN-Br). Los reactivos son marca Aldrich y gases de alta pureza (<99.96%), marca Prax Air.

El procedimiento experimental que se realiza se describe a continuación: En una celda de acero inoxidable (Figura 1) se colocan tres gramos de absorbente, se desgasifica generando vacío por 3 minutos. A continuación, se transfiere un volumen de 243ml  $\text{CO}_2$ . Se cierra la válvula de la celda de absorción y el contenido se mezcla a 300 rpm. La celda se mantiene a una temperatura de 30 °C. Al alcanzar el sistema el equilibrio, la experimentación se detiene, La absorción se realiza a temperatura constante, a una presión en un rango de 1 a 6 atm y diluciones de 0.5 a 30% para definir las variables con mayor influencia en la absorción de  $\text{CO}_2$  en las disoluciones.

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el experimento realizado para cuantificar la absorción de  $\text{CO}_2$  en agua destilada (Figura 2) se observa que la velocidad de absorción es baja e igual a 3.5 .

La absorción de  $\text{CO}_2$  en MEA (Figura 3) es más eficiente que la que se lleva a cabo en agua destilada. La velocidad de absorción en MEA es de 561 .

La velocidad de absorción de  $\text{CO}_2$  en 10 g de una solución de quitosano a 3% (Figura 4) es de 53.45 .

En la Figura 5 se muestra el comportamiento de la absorción de  $\text{CO}_2$  en una masa de 10 g de una solución de quitosano a 3%, a 3 atm de presión y 30 °C de temperatura. La velocidad de absorción es de 108.9 .

En el gráfico siguiente (Figura 6), de la solución anterior modificando la presión a 1 atmósfera. De acuerdo con el resultado que se obtuvo, se demuestra lo que se afirma en la literatura, es decir, que disminuyendo la presión la capacidad de absorción disminuye. La velocidad de absorción que se obtiene es igual a 58.42 .

La absorción de  $\text{CO}_2$  en 10 g de una solución de quitosano a 0.5%, a una temperatura de 30 °C y 3 atm de presión, se presenta en la Figura 7. La velocidad de absorción observada es igual a 1102.3 .

Al disminuir la viscosidad de la solución de quitosano (0.5%) agregando agua destilada, los resultados fueron mejores que para las otras soluciones, sin embargo, la velocidad de absorción no se favorece.

En la Figura 8, se presenta el comportamiento de la absorción de  $\text{CO}_2$  en 10 g de una solución de HMIN-Br, a 30 °C de temperatura y una presión de 3 atm. La velocidad de absorción es de 6.67 .

A partir de la Figura 9, que es el comportamiento de la absorción de  $\text{CO}_2$  en 10 g de una solución de EMIN-Br, a una temperatura de 30 °C y 3 atm de presión, se determinó que la velocidad de absorción del  $\text{CO}_2$  es 15.43 .

La velocidad de absorción del  $\text{CO}_2$  en 10 g de una solución de líquido iónico eutéctico con  $\text{Li}_2\text{O}$ , a una temperatura de 30 °C y 1 atm de presión de acuerdo con la Figura 10 es de 20.

En la Figura 11 se presenta el comportamiento de la misma solución anterior incrementando la presión a 3 atm. La velocidad de absorción del  $\text{CO}_2$  es de 10 , disminuye la velocidad de absorción 50% al modificar la presión.

La velocidad de absorción empleando el líquido iónico eutéctico sin  $\text{Li}_2\text{O}$  es de 14 . El comportamiento de la absorción del  $\text{CO}_2$  se observa en la Figura 12.

En la siguiente Tabla 1, se presentan los resultados que se obtienen en este trabajo de la capacidad de absorción de las diferentes soluciones de absorbentes utilizados, así como las condiciones de operación



Figura 1. Celda de absorción y experimento a temperatura constante con agitación. Foto de los laboratorios del Instituto Mexicano del Petróleo (2014)

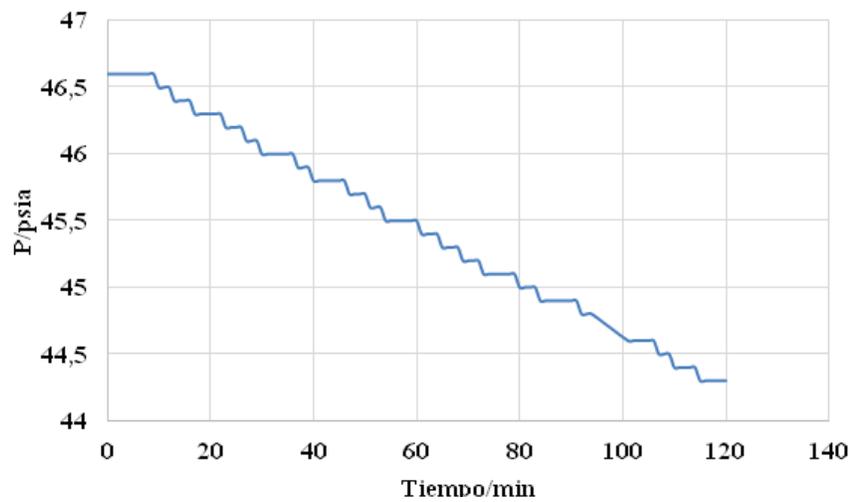


Figura 2. Absorción de CO<sub>2</sub> en agua destilada

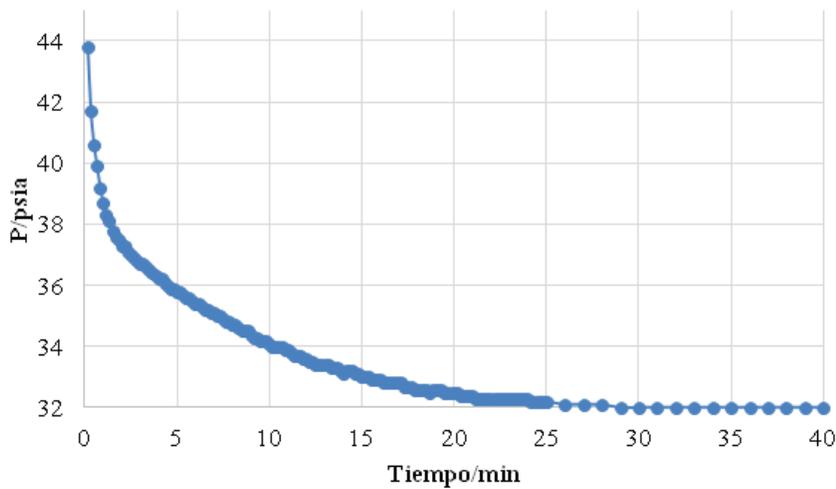


Figura 3. Absorción de CO<sub>2</sub> en MEA

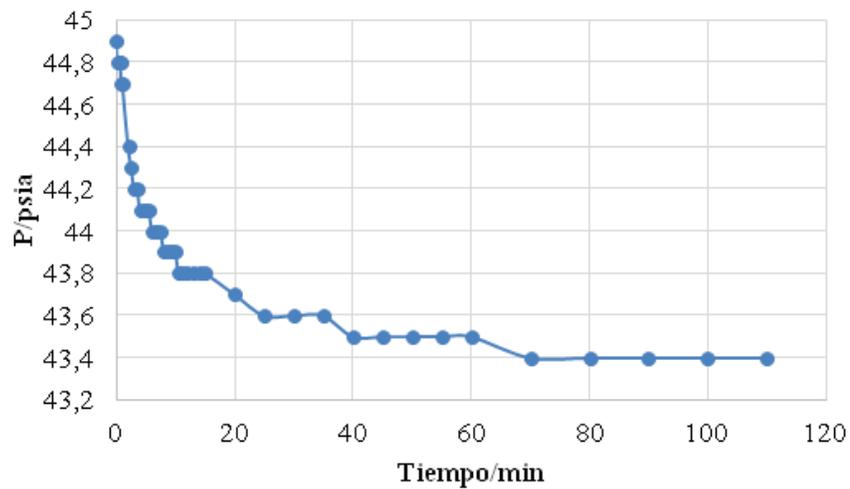


Figura 4. Absorción de CO<sub>2</sub> en 10 g de una solución de quitosano a 3%, 30 °C y 3 atm

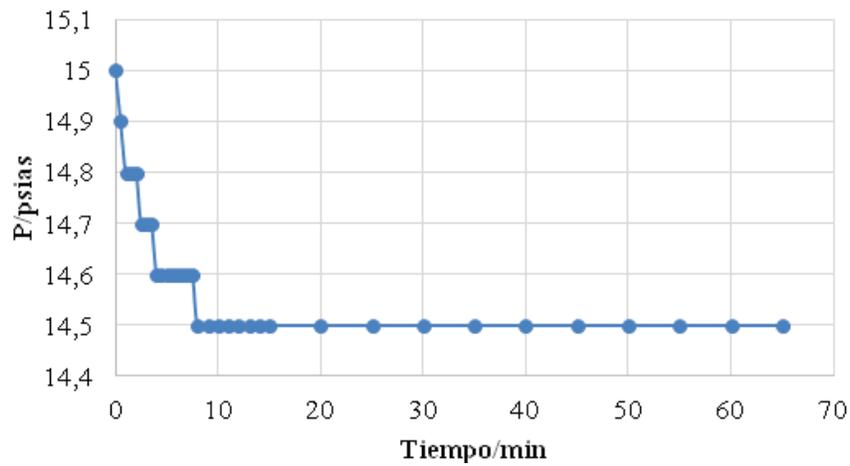


Figura 5. Absorción de CO<sub>2</sub> en 10 g de una solución de quitosano a 3%, 30 °C y 3 atm

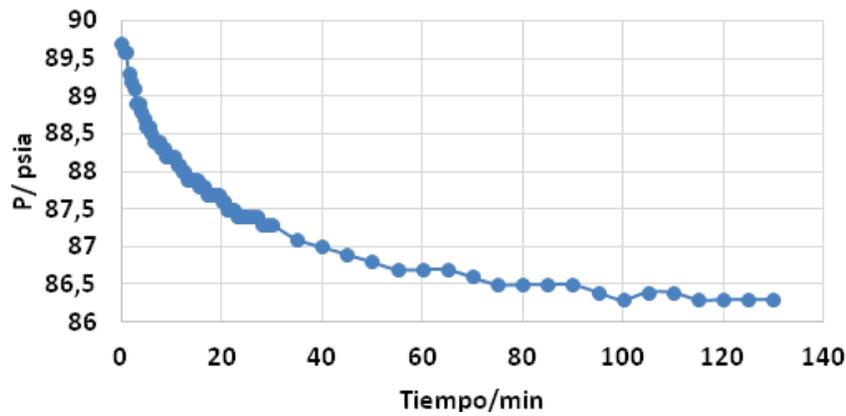


Figura 6. Absorción de CO<sub>2</sub> en 10 g de una solución de quitosano a 3%, 30 °C y 1 atm

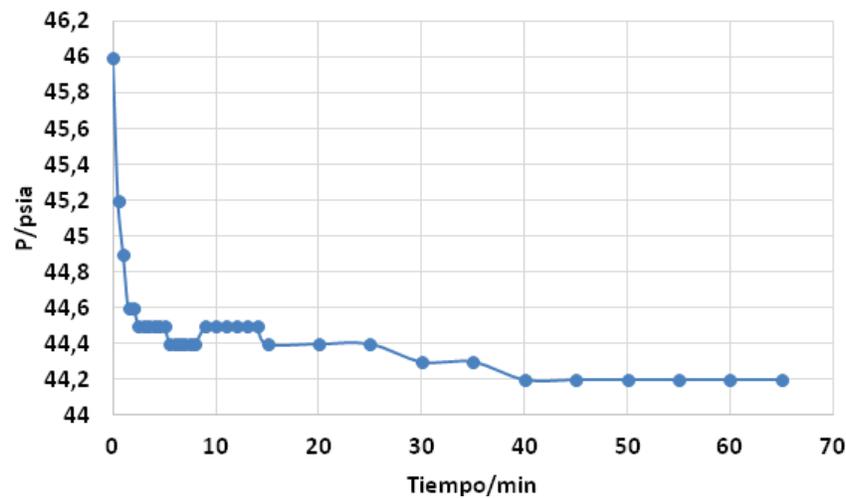


Figura 7. Absorción de CO<sub>2</sub> en 10 g de una solución de quitosano a 0.5%, 30 °C y 3 atm

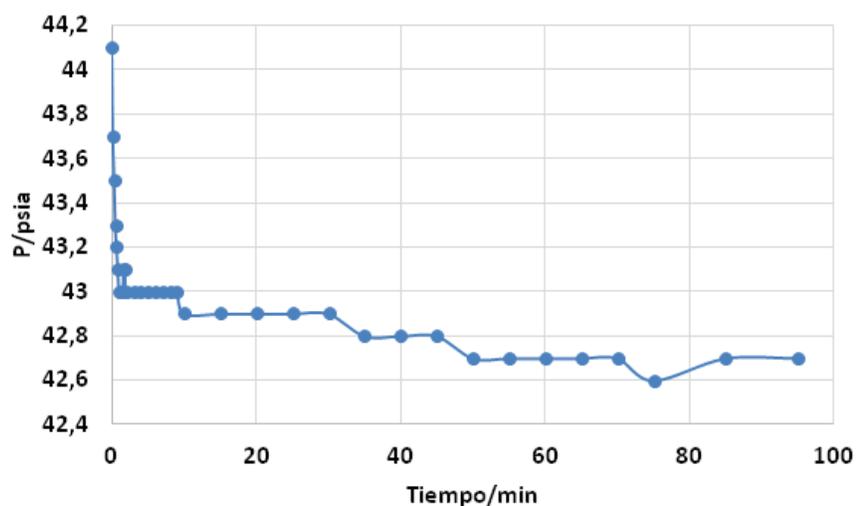


Figura 8. Absorción de CO<sub>2</sub> en 10 g de una solución de HMIN-Br, 30 °C y 3 atm

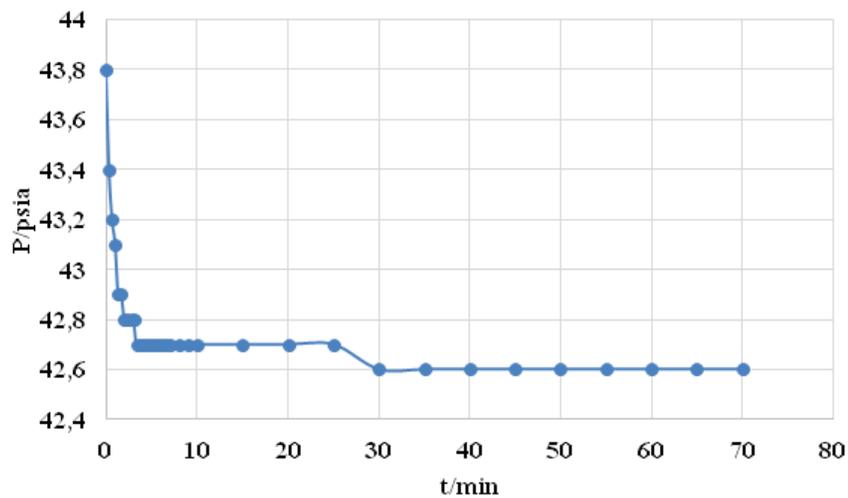


Figura 9. Absorción de CO<sub>2</sub> en 10 g de una solución de EMIN-Br, 30 °C y 3 atm

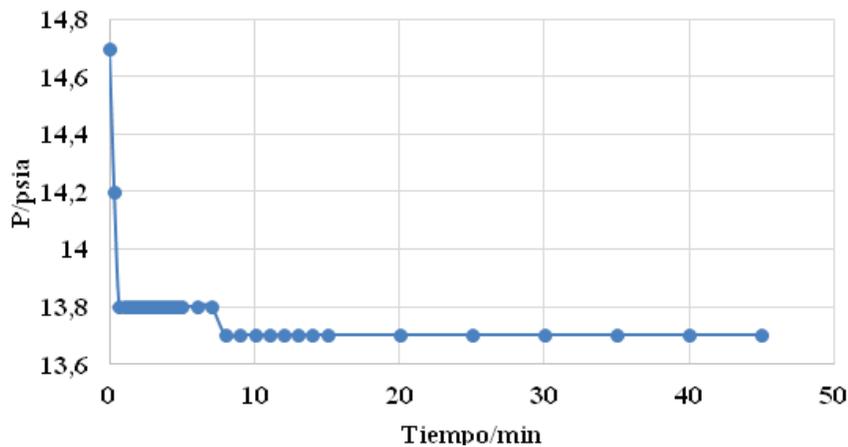


Figura 10. Absorción de CO<sub>2</sub> en 10 g de una solución de líquido iónico eutéctico con Li<sub>2</sub>O, 30 °C y 1 atm

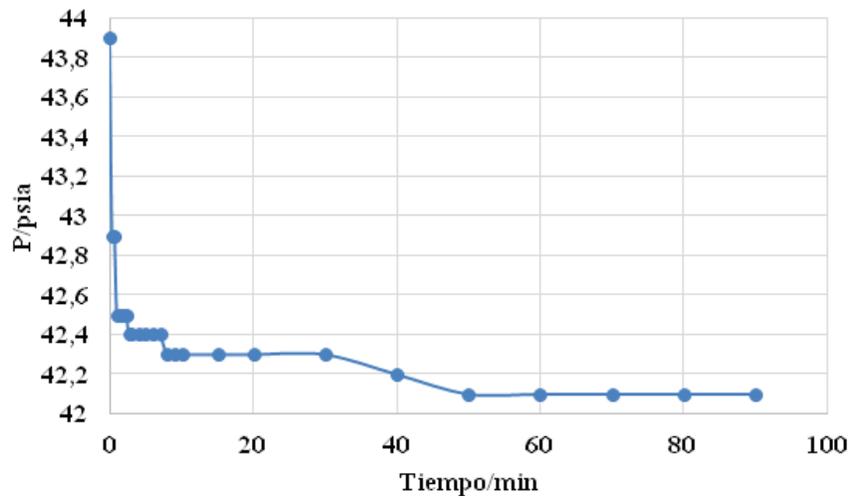


Figura 11. Absorción de CO<sub>2</sub> en 10 g de una solución de líquido iónico eutéctico con Li<sub>2</sub>O, 30 °C y 3 atm

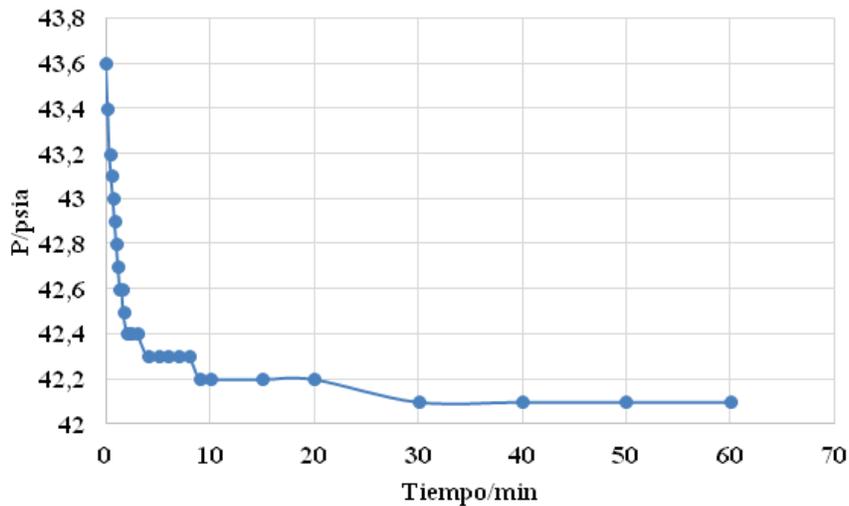


Figura 12. Absorción de CO<sub>2</sub> en 10 g de una solución de líquido iónico eutéctico sin Li<sub>2</sub>O, 30 °C y 3 atm

Tabla 1. Resultados experimentales de las diferentes soluciones utilizadas

Sustancia	Presión (atm)	Temperatura (°C)	Cantidad de Abs. (g)	Capacidad de Abs. mg CO <sub>2</sub> /g <sub>Sust</sub>
Agua destilada	3	30	10	7
MEA 30%	3	30	3	374
Quitosano 3%	1	30	10	49
Quitosano 3%	3	30	10	127
Quitosano 3%	6	30	10	331
Eut-Li <sub>2</sub> O 30%	1	30	10	10
Eut-Li <sub>2</sub> O 30%	3	30	10	18
Eut s/Li <sub>2</sub> O 30%	3	30	10	15
EMIN-Br 30%	3	30	10	13
HMIN-Br 30%	3	30	10	14

De acuerdo con lo observado la variación de la presión y la concentración generan cambios notables en la capacidad de absorción en las soluciones. Como era de esperarse, el agua destilada tiene una capacidad de absorción baja, ya que el CO<sub>2</sub> es poco soluble en agua, y por tanto suele estar separado como gas. Por el contrario, la MEA, con tan solo 3 g, a las mismas condiciones que la mayoría de las demás disoluciones, absorbe 374 mgCO<sub>2</sub>/g MEA, tal como se reporta en la literatura.

Es notorio que la eficiencia de absorción de la solución de quitosano no mejora con el incremento de la concentración. Para una presión de 1 atmósfera se aprecia que la absorción ocurre en un menor tiempo (10 min) es razonable, ya que se está absorbiendo una menor cantidad de CO<sub>2</sub>. El valor de la capacidad de absorción calculado es de 48 mg de CO<sub>2</sub>/g de Quitosano, que comparado con la MEA a 3 atmósferas es 10% de su absorción, y de la misma solución, pero a 3 atm es un 38% lo que se absorbe.

El HMIN-Br (Bromuro de 1-hexil-3-metilimidazolio), la capacidad de absorción resultó ser de 13.64 mg de CO<sub>2</sub>/g de HMIN-Br, muy probablemente eso se deba al pKa del líquido iónico que le confiere el anión Br por su electronegatividad. La capacidad de absorción del EMIN-Br (bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio) es 12.66 mg de CO<sub>2</sub>/g de EMIN-Br menor que la del HMIN-Br, esto se debe a que el aumento de la longitud de las cadenas de alquilo tiende a aumentar la solubilidad del CO<sub>2</sub>.

La capacidad de absorción del líquido iónico eutéctico con Li<sub>2</sub>O es de 18 mg de CO<sub>2</sub>/g de líquido iónico a una presión de 3 atm, ocho unidades mayor a la que se obtiene a 1 atm, y tres unidades mayor que para cuando solo se utilizó el líquido iónico eutéctico sin Li<sub>2</sub>O. Lo cual puede atribuirse al pH por la presencia del Li<sub>2</sub>O y muy probablemente la absorción es química.

### CONCLUSIONES

La eficiencia en la capacidad de absorción aumenta conforme disminuye la cantidad de quitosano en las soluciones.

Las soluciones de quitosano a 3% y 0.5% muestran una mejor capacidad de absorción que los líquidos iónicos.

La máxima capacidad de absorción que se obtuvo en líquidos iónicos fue para el caso del eutéctico a 30% y a 3 atm, con una capacidad de absorción de 18 mg CO<sub>2</sub>/g de líquido iónico.

El trabajo actual podría ofrecer nuevas estrategias para la expansión de la modificación química y las aplicaciones de estos polímeros biodegradables. Es posible

la polimerización de algunos líquidos iónicos formándose polímeros iónicos con capacidades de absorción de CO<sub>2</sub> mayores que las de sus ILs precursores, debido a mayores velocidades de absorción y desorción. Además, el valor de pKa del ácido del anión correspondiente juega un papel clave sobre el tipo de captura (química o física) y por lo tanto sobre la capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> observándose que cuanto mayor es el valor de pKa mayor es la capacidad de captura.

### REFERENCIAS

- Chichowska, I., Joskowska, M., Debski, B., Luczak, J., Aranowski, R. (2013). Influence of Ionic Liquid Structure on Supported Ionic Liquid Membranes Effectiveness in Carbon Dioxide/Methane Separation. *J. Chem.*, 89-98. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/980689>
- F.C. E. A. Dash, M. (2011). Chitosan-A versatile semi-synthetic polymer in biomedical. *Progress in Polymer Science*, 36, 981-1014. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.02.001>
- Foster, A.B. y Webbe, J.M. (1960). *Adv Carbohydr Chem., Chem Sci*, 4, 15.
- Haszeldine, R.S. (2009). Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be Science, 325, 1647-1651. DOI: 10.1126/science.1172246
- Iarikov, D.D., Hacırlıoğlu, P., Oyama, S.T. (2011). Supported room temperature ionic liquid membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Chem. Eng. J.*, 166, 401-406. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.060>
- Kumar, M., Muzzarelli, R.A.A., et al. (2004). Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives. *Chem Rev.*, 104 (12), 6017-6084.
- Mandal, B., Biswas, A., Bandyopadhyay, S. et al. (2003). Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and diethanolamine. *Chemical Engineering Science*, 58, 4137-4144. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(03\)00280-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00280-X)
- Morgan, D., Ferguson, L., Scovazzo, P. (2005). Diffusivities of Gases in Room-Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations Obtained Using a Lag-Time Technique. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 4815-4823. DOI: 10.1021/ie048825v
- Rao, A.B. y Rubin, E.S. et al. (2002). A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO<sub>2</sub> capture technology for power plant greenhouse gas control. *Environmental science & technology*, 36, 4467-4475. DOI: 10.1021/es0158861
- Resnik, K.P. (2004). Aqua Ammonia Process for, Aqua Ammonia Process for simultaneous removal of CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>. *Int. J. Environ. Technol. Manage*, 4, 89-104. <https://doi.org/10.1504/IJETM.2004.004634>
- Santamaría, E.S. (2014). Separación de dióxido de carbono utilizando membranas soportadas con líquidos iónicos, Cantabria: Departamento de Ingeniería Química y Biomolecular.

- Scovazzo, P., Havard, D., McShea, M., Mixon, S., Morgan, D. (2009). Long-term continuous mixed-gas dry fed CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes. *J. Membr. Sci.*, 327, 41-49. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.10.056>
- Sun, X., Chib, Y., Mu. (2014). Studies on staged precipitation of cellulose from an ionic liquid by compressed carbon dioxide. *Green Chem*, 16, 2736-2744. 10.1039/C4GC00085D
- Uchytíl, P., Schauer, J., Petrychkovich, K., Setnickova, K., & Suen, S.Y. (2011). Ionic liquid membranes for carbon dioxide-methane separation. *J. Membr. Sci.*, 383, 262-271. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.08.061>
- Villavicencio, M.A. (2015). *Estudio de disoluciones acuosas poliméricas para la absorción de dióxido de carbón*. Tesina defendida en el P.A.I.Q. de la U.A.C.Q. de la U.A.Z.
- W.R. (2015). Institute, climate analysis indicator Tool [en línea]. Disponible en: <http://www.wri.org/blog/2015/03/mexico-becomes-first-developing-country-release-new-climate-plan-indc>