



**UNIVERSIDAD CATOLICA ANDRES BELLO
VICERRECTORADO ACADEMICO
DIRECCION GENERAL DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
AREA DE INGENIERIA
POSTGRADO EN INGENIERIA AMBIENTAL**

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**EFICIENCIA DE ADSORCIÓN DE CO₂ DE BIOPOLIMEROS
FUNCIONALIZADOS DE QUITOSANO COMO SISTEMA DE CONTROL
DE EMISION DE GASES DE EFECTO INVERNADERO**

Presentado por
Galindo Velásquez Xacvier Alfonso

Para optar al Título de
Magíster en Ingeniería Ambiental

Tutor
Dr. Luis Tugues

Caracas, Julio 2014



**UNIVERSIDAD CATOLICA ANDRES BELLO
VICERRECTORADO ACADEMICO
DIRECCIÓN GENERAL DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
AREA DE INGENIERIA
MAESTRIA EN INGENIERIA AMBIENTAL**

APROBACIÓN DEL ASESOR – TUTOR

Por la presente hago constar que he leído el Trabajo Especial de Grado, presentado por el ciudadano Xacvier Alfonso Galindo Velasquez, titular de la Cedula de Identidad 15.370.130 para optar al Título de Magister en Ingeniería Ambiental, cuyo título definitivo es: Eficiencia de adsorción de CO₂ de biopolímeros funcionalizados de quitosano como sistema de control de emisión de gases de efecto invernadero; y manifiesto que dicho Trabajo reúne los requisitos y méritos suficientes para ser sometido a la evaluación por parte del jurado examinador que se designe.

En la Ciudad de Caracas, a los 04 días del mes de Julio de 2014

**Dr. Luis Tugues
C.I 991.641**

DEDICATORIA

- En primer lugar quiero agradecer a Dios, por haber puesto en mi camino a todas las personas maravillosas que hicieron posible la culminación de esta etapa de mi vida.
- A mis padres, Alfonso y Alicia, por haber dado todos los conocimientos, bases y amor necesarios para enfrentarme a nuevos retos.
- A mi hermano, Carlos Eduardo, por estar siempre ahí cuando más lo he necesitado, siendo ejemplo de constancia y perseverancia.
- A mi esposa, Maryesther, por haber estado a mi lado en todos los momentos difíciles, siempre con una palabra de aliento para levantarme cuando caía, y haberme dado el apoyo que tanto necesite durante la realización de este postgrado. Sin su apoyo todo hubiese sido más difícil.
- A mis amigos Andres, Christian, Carlos, Arimaria.... Por compartir tantos momentos dentro y fuera del salón de clases.
- A mi tutor Dr. Luis Tugues por su incondicional apoyo, integridad y aplomo así como por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo con el cual aprendí muchísimo.
- Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC.
- A todas aquellas personas que no he nombrado pero que de una forma u otra me ayudaron a llegar donde estoy ahora.



UNIVERSIDAD CATOLICA ANDRES BELLO
DIRECCIÓN GENERAL DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
AREA DE INGENIERIA
MAESTRIA EN INGENIERIA AMBIENTAL

EFICIENCIA DE ADSORCIÓN DE CO₂ DE BIOPOLIMEROS
FUNCIONALIZADOS DE QUITOSANO COMO SISTEMA DE CONTROL DE
EMISION DE GASES DE EFECTO INVERNADERO

Autor: Xacvier A. Galindo V.

Tutor: Dr. Luis Tugues.

Fecha: Julio 2014.

RESUMEN

La acumulación de gases de efecto invernadero inevitablemente influye en la temperatura de la atmósfera y de la superficie terrestre, siendo una de las principales causas del cambio climático global. La concentración atmosférica de CO₂, el cual es un gas de efecto invernadero, ha aumentado desde un valor pre-industrial (mediados del siglo XVIII) de 280 ppmv hasta los actuales 390 ppmv con un incremento de aprox. 1,8 ppmv/año. La disponibilidad de tecnologías de captura de CO₂ económicas y ambientalmente amigables como parte del abanico de opciones para reducir las emisiones de GEI, podría facilitar la consecución de los objetivos de estabilización de las concentraciones de CO₂. El empleo de películas de quitosano, un polisacárido catiónico natural, como adsorbente de CO₂, representa una opción económica alternativa, ya que el mismo puede ser obtenido en el país a partir de desechos de la industria pesquera (conchas de camarones, cangrejos), además que su baja toxicidad y biodegradabilidad facilita su manejo y reciclabilidad. En este sentido, la presente investigación tiene como objetivo fundamental evaluar la eficiencia de adsorción de CO₂ de películas de quitosano funcionalizado con aminas en sistemas de inyección por carga, mediante técnicas propias de la investigación experimental a nivel analítico, basadas en mediciones de capacidad de captura mediante caídas de presión, estabilidad térmica por calorimetría diferencial de barrido y capacidad de hinchamiento. De esta investigación, se concluye que las películas de quitosano poseen una alta estabilidad térmica (215°C), gran capacidad de hinchamiento (114,11 g H₂O/g película) y elevada capacidad de adsorción de CO₂ a temperatura ambiente y condiciones moderadas de presión (3,76 mmol CO₂/g película). Asimismo, la inmovilización de grupos básicos (TEPA y PEI) por impregnación mejora la capacidad de fijación de CO₂, incluso a altas temperaturas, lo que demuestra el gran potencial de aplicación que tienen estos materiales como sistema de control de emisión de CO₂.

Palabras clave: biopolímero, quitosano, quitina, adsorción, CO₂.

INDICE GENERAL

RESUMEN	iii
LISTA DE TABLAS	vi
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE SIGLAS	xv
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I: El Problema	4
A. Planteamiento del Problema	4
B. Objetivos	14
Objetivo general	14
Objetivos específicos	14
C. Justificación e Importancia	15
CAPITULO II: Marco Teórico	
A. Antecedentes del Problema	18
B. Antecedentes de la Investigación	28
C. Fundamentos teóricos	43
Química del quitosano	43
Características químicas	48
Modificaciones químicas de la quitina	50
Reacciones de entrecruzamiento covalente de quitosano	53
Reacciones de entrecruzamiento iónico de quitosano	56
Procesos para la captura de CO ₂	57
Dinámica de los procesos de adsorción	59
Criterios de selección de un adsorbente de CO ₂	61
Adsorbentes sólidos funcionalizados con aminas	64
Esquema de reacción del CO ₂ con aminas	66
CAPITULO III: Marco Metodológico	
A. Diseño de la Investigación	70
Materiales y Equipos	70
Reactivos	70
Síntesis de las películas de quitosano	71
Proceso de entrecruzamiento de las películas de quitosano	71
Funcionalización de las películas de quitosano por impregnación	72
Determinación de la capacidad adsorbente de CO ₂ de las películas de quitosano funcionalizadas con aminas en un sistema de inyección por carga	73
Montaje del sistema de adsorción	74
Método para calcular la capacidad de adsorción	76
B. Procedimiento experimental	76
C. Factibilidad de la investigación	81

D. Consideraciones éticas y legales	82
CAPITULO IV: Análisis e interpretación de resultados	
A. Síntesis de las películas funcionalizadas de quitosano	83
B. Caracterización de las películas funcionalizadas de quitosano	90
Espectroscopía infrarroja	90
Microscopía electrónica de barrido (MEB)	105
C. Capacidad de hinchamiento de las películas de quitosano entrecruzadas y funcionalizadas en medio acuoso	114
D. Estabilidad térmica de las películas de quitosano modificadas	127
E. Capacidad de adsorción de CO ₂ de las películas de quitosano entrecruzadas y funcionalizadas	145
F. Capacidad de regeneración de los derivados de quitosano en ciclos periódicos de adsorción –desorción de CO ₂	166
G. Procesos industriales donde se puede aplicar la remoción de CO ₂ mediante películas de quitosano funcionalizado	175
CAPITULO V: Conclusiones y recomendaciones	
REREFENCIAS BIBLIOGRAFICAS	189

UNIVERSIDAD CATOLICA ANDRES BELLO
DIRECCIÓN GENERAL DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
AREA DE INGENIERIA
MAESTRIA EN INGENIERIA AMBIENTAL

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1.	Ventajas y desventajas de los diferentes enfoques de captura de CO ₂	9
Tabla 2.	Balance global de CO ₂ (en Pg C/año) basados en la tendencia intra-década de CO ₂ atmosférico y O ₂	21
Tabla 3.	Composición típica de gases en procesos de postcombustión y precombustión y diámetro cinético de las moléculas de gas	26
Tabla 4.	Capacidades de adsorción de CO ₂ y condiciones de medición para aminas soportadas sobre materiales sólidos orgánicos	33
Tabla 5.	Perfil de solubilidad de la quitina y el quitosano	49
Tabla 6.	Estructura de las aminas más ampliamente usadas para la funcionalización de adsorbentes	66
Tabla 7.	Reactivos de síntesis	70
Tabla 8.	Rango de calibración y apreciación de los equipos medidores y transmisores de presión y temperatura	74
Tabla 9.	Procedimiento experimental de la investigación	77
Tabla 10.	Estimación de costos	81
Tabla 11.	Asignación de bandas de infrarrojo para quitosano 85% DA, 95% DA y comercial (Aldrich)	93

Tabla 12.	Asignación de bandas de infrarrojo para película de quitosano sin entrecruzamiento y entrecruzada con citrato de sodio al 1%	95
Tabla 13.	Asignación de bandas de infrarrojo para película de quitosano sin entrecruzamiento y entrecruzada con glutaraldehído al 25%	99
Tabla 14.	Asignación de bandas de infrarrojo para película de quitosano entrecruzada con NaCit al 1% y con impregnación de TEPA (tetraetilenpentamina) al 2%	102
Tabla 15.	Asignación de bandas de infrarrojo para película de quitosano entrecruzada con NaCit al 1% y con impregnación de PEI (polietilenimina)	104
Tabla 16.	Proporción de agua congelable en las muestras de quitosano	143
Tabla 17.	Capacidad de adsorción de CO ₂ de materiales de quitosano	164

UNIVERSIDAD CATOLICA ANDRES BELLO
DIRECCIÓN GENERAL DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
AREA DE INGENIERIA
MAESTRIA EN INGENIERIA AMBIENTAL

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1.	Balance térmico terrestre y el efecto invernadero	5
Figura 2.	Diagrama de bloque que ilustra los sistemas de postcombustión, precombustión y oxicomustión.	8
Figura 3.	Curva de Keeling: (A) Concentración atmosférica de CO ₂ entre 1000 y 2004 basado en análisis de núcleos de hielo y (B) Cocentración atmosférica de CO ₂ registrada durante 1958 - 2004	20
Figura 4.	Esquema experimental para la medición de la permeación de una mezcla de gases a través de una membrana húmeda de quitosano	34
Figura 5.	Diagrama del sistema de adsorción de CO ₂ para carbón activado impregnado con quitosano	36
Figura 6.	Estructura de la quitina	44
Figura 7.	Estructura del quitosano	44
Figura 8.	Procesos químicos de manufactura para la quitina, quitosano y quito-oligosacáridos	45
Figura 9.	Arreglo antiparalelo de las cadenas en la α -quitina	47
Figura 10.	Arreglo paralelo de las cadenas en la β -quitina	47
Figura 11.	Grupos funcionales reactivos del quitosano	52
Figura 12.	Derivatización multifacética de la quitina y el quitosano	52

Figura 13.	Estructura de los hidrogeles de quitosano formado por (a) quitosano entrecruzado con sí mismo; (b) red polimérica híbrida; (c) red semi-interpenetrada; (d) entrecruzamiento iónico	54
Figura 14.	Frente de onda de la adsorción	60
Figura 15.	Formación de carbamato por reacción del CO ₂ con aminas primarias, secundarias o estéricamente impedidas	67
Figura 16.	Mecanismo de reacción del CO ₂ con aminas terciarias	68
Figura 17.	Reacción del CO ₂ con aminas secundarias en presencia de H ₂ O	68
Figura 18.	Procedimiento de síntesis de las películas de quitosano	71
Figura 19.	Montaje experimental para medir capacidad de adsorción	73
Figura 20.	Isoterma de adsorción-desorción en N ₂ para quitosano con 85%DA	84
Figura 21.	Isoterma de adsorción-desorción en N ₂ para quitosano con 95%DA	84
Figura 22.	Isoterma de adsorción-desorción en N ₂ para quitosano comercial (Aldrich)	85
Figura 23.	Preparación de películas de quitosano: (a) Vertido de la solución de quitosano en capsula de Petri; (b) Membranas de quitosanos secas	86
Figura 24.	Entrecruzamiento iónico: (a) Inmersión de la película de quitosano en solución de citrato de sodio; (b) Estructura de membranas de quitosano entrecruzado iónicamente con citrato de sodio	87
Figura 25.	Entrecruzamiento covalente: (a) Inmersión de la película de quitosano en solución de glutaraldehído; (b) Estructura de membranas de quitosano entrecruzado covalentemente con glutaraldehído	88
Figura 26.	Impregnación de películas: (a) Evaporación del solvente y exceso de amina (impregnante) en estufa a 40°C; (b) Principio de impregnación húmeda mediante sorción física	89

Figura 27.	Espectro infrarrojo del quitosano 85% DA	91
Figura 28.	Espectro infrarrojo del quitosano 95% DA	92
Figura 29.	Espectro infrarrojo del quitosano commercial (Aldrich)	93
Figura 30.	Espectro infrarrojo de la película de quitosano	94
Figura 31.	Espectro infrarrojo de la película de quitosano entrecruzado con 1% de citrato de sodio	95
Figura 32.	Estructura de los productos de reacción del quitosano con el glutaraldehído, donde se muestra elongación de la cadena oligomérica de glutaraldehído	97
Figura 33.	Espectro infrarrojo de la película de quitosano entrecruzada con glutaraldehído al 25%	98
Figura 34.	Estructura del aducto tipo Michael formado durante el entrecruzamiento del quitosano con el glutaraldehído	99
Figura 35.	Estructura de oligómeros del glutaraldehído formados por polimerización	99
Figura 36.	Espectro infrarrojo de película de quitosano entrecruzada con 1% de citrato de sodio e impregnada con 2% TEPA (Tetraetilenpentamina)	101
Figura 37.	Espectro infrarrojo de película de quitosano entrecruzada con 1% de citrato de sodio e impregnada con PEI (polietilenimina)	103
Figura 38.	Micrografías de películas de quitosano sin modificar	105
Figura 39.	Micrografías de películas de quitosano entrecruzadas con solución de citrato de sodio al 20%	107
Figura 40.	Micrografías de películas de quitosano entrecruzadas con solución de glutaraldehído al 20%	108
Figura 41.	Micrografías de hojuelas de quitosano al 85% de desacetilación	109

Figura 42.	Jerarquía de los principales niveles estructurales y elementos del exoesqueleto de un artrópodo (referido a las capas de endocutícula y exocutícula)	110
Figura 43.	Micrografías de hojuelas de quitosano al 95% de desacetilación	111
Figura 44.	Micrografías de películas de quitosano entrecruzadas con citrato de sodio al 20% e impregnadas con: 1. Polietilenimina (PEI), Imágenes A, B y C; 2. Tetraetilenpentamina al 2% (TEPA), Imágenes D, E y F	112
Figura 45.	Curva de hinchamiento de la película de quitosano a pH = 7	115
Figura 46.	Curva de hinchamiento de la película de quitosano a pH = 2	116
Figura 47.	Cinética típica del hinchamiento de películas	117
Figura 48.	Curva de hinchamiento de la película de quitosano a pH = 9	119
Figura 49.	Fuerzas de hinchamiento en la película de quitosano	120
Figura 50.	Curva de hinchamiento de la película de quitosano entrecruzada con citrato de sodio al 1% (pH = 7)	121
Figura 51.	Curva de hinchamiento de la película de quitosano entrecruzada con citrato de sodio al 20% (pH = 7)	121
Figura 52.	Cinética de hinchamiento	123
Figura 53.	Curva de hinchamiento de la película de quitosano entrecruzada con glutaldehído al 10% (pH = 7)	125
Figura 54.	Curva de hinchamiento de la película de quitosano entrecruzada con citrato de sodio al 20% e impregnada con PEI (pH = 7)	126
Figura 55.	Análisis térmico de quitosano comercial: (a) TGA (curva verde), (b) DSC (curva azul), (c) DTG (Curva roja)	128
Figura 56.	Análisis térmico de quitosano 85% DA: (a) TGA (curva verde), (b) DSC (curva azul), (c) DTG (Curva roja)	128

Figura 57.	Análisis térmico de la película de quitosano: (a) TGA (curva verde), (b) DSC (curva azul), (c) DTG (Curva roja)	130
Figura 58.	Patrones de estructura cristalina de las películas de quitosano	131
Figura 59.	Esquema de mecanismo propuesto de depolimerización térmica en la película de quitosano	132
Figura 60.	Comparación de los patrones de enlaces de hidrógeno intermolecular para el quitosano y la membrana de quitosano	134
Figura 61.	Análisis térmico de la película de quitosano entrecruzada con NaCit al 1%: (a) TGA (curva verde), (b) DSC (curva azul), (c) DTG (Curva roja)	135
Figura 62.	Análisis térmico de la película de quitosano entrecruzada con glutaraldehído al 10%: (a) TGA (curva verde), (b) DSC (curva azul), (c) DTG (Curva roja)	137
Figura 63.	Análisis térmico de la película de quitosano entrecruzada con 1% de citrato de sodio e impregnada con TEPA al 2%: (a) TGA (curva verde), (b) DSC (curva azul), (c) DTG (Curva roja)	140
Figura 64.	Análisis térmico de la película de quitosano entrecruzada con 1% de citrato de sodio e impregnada con PEI: (a) TGA (curva verde), (b) DSC (curva azul), (c) DTG (Curva roja)	141
Figura 65.	Mecanismo de degradación de la polietilenimina (PEI)	142
Figura 66.	Diferentes tipos de agua en las películas de quitosano	144
Figura 67.	Capacidad de adsorción de CO ₂ de diferentes sistemas en el estado sólido (hojuelas, polvo y gel) a temperatura ambiente (T= 298,71K)	146
Figura 68.	Espectro EDS de quitosano al 85% DA	147
Figura 69.	Espectro EDS de (a) Quitosano al 95% DA, (b) Película de quitosano	147
Figura 70.	Mecanismo de fijación covalente reversible entre el CO ₂ y los grupos aminos de la cadena polimérica de quitosano	148

Figura 71.	Reacción de fijación de CO ₂ facilitada en la membrana de quitosano	149
Figura 72.	Capacidad de adsorción de CO ₂ de diferentes sistemas en el estado sólido a diferentes temperaturas (T ₁ = 323,55 K, T ₂ = 352,81 K)	153
Figura 73.	Capacidad de adsorción de CO ₂ de películas de quitosano entrecruzadas con diversos agentes químicos a diferentes temperaturas (T ₁ = 298,46 K, T ₂ = 353,84 K)	155
Figura 74.	Capacidad de adsorción de CO ₂ de películas de quitosano entrecruzadas con citrato de sodio al 1 y 20% e impregnadas con TEPA a diferentes temperaturas (T ₁ = 297,59 K, T ₂ = 324,48 K, T ₃ = 352,57 K)	157
Figura 75.	Gráfica de masa de CO ₂ en fase gaseosa vs. tiempo empleando como adsorbente película de quitosano entrecruzada con 1% citrato de sodio e impregnada con TEPA (T = 296,76 K)	159
Figura 76.	Gráfica de masa de CO ₂ en fase gaseosa vs. tiempo empleando como adsorbente película de quitosano entrecruzada con 20% citrato de sodio e impregnada con TEPA (T = 295,20 K)	159
Figura 77.	Capacidad de adsorción de CO ₂ de películas de quitosano entrecruzadas con citrato de sodio al 1 y 20% e impregnadas con PEI a diferentes temperaturas (T ₁ = 301,06 K, T ₂ = 322,41 K, T ₃ = 353,54 K)	160
Figura 78.	Capacidad de adsorción de CO ₂ y H ₂ S de quitosano al 85% DA a temperatura ambiente (T= 296,63 K) (presión parcial de H ₂ S = 45,32 psi, presión parcial de CO ₂ = 58,77 psi)	161
Figura 79.	Espectro EDS de película de quitosano entrecruzada con citrato del sodio al 20%	162
Figura 80.	Espectro EDS de (a) película de quitosano entrecruzada con citrato de sodio al 20% e impregnada con TEPA, (b) película de quitosano entrecruzada con citrato de sodio al 20% e impregnada con PEI	163

Figura 81.	Capacidad de regeneración en ciclos sucesivos de adsorción-desorción de CO ₂ del quitosano con 85% de desacetilación a temperatura ambiente (300,04 K)	167
Figura 82.	Esquema de reacción para la formación de urea a partir de aminas primarias	168
Figura 83.	Esquema de reacción de aminas secundarias con CO ₂	168
Figura 84.	Esquema de formación de ureas a partir de isocianato en presencia de aminas primarias y secundarias	169
Figura 85.	Espectro infrarrojo de quitosano 85% DA después de la adsorción de CO ₂	170
Figura 86.	Capacidad de regeneración en ciclos sucesivos de adsorción-desorción de CO ₂ de quitosano comercial a temperatura ambiente (301,78 K)	171
Figura 87.	Espectro infrarrojo de quitosano comercial después de la adsorción de CO ₂	172
Figura 88.	Capacidad de regeneración en ciclos sucesivos de adsorción-desorción de CO ₂ de película de quitosano a temperatura ambiente (300,88 K)	173
Figura 89.	Espectro infrarrojo de película de quitosano después de la adsorción de CO ₂	174
Figura 90.	Sistema de adsorción que emplea columnas de lecho fluidizado	180
Figura 91.	Sistema de adsorción que emplea bandas circulantes	182

UNIVERSIDAD CATOLICA ANDRES BELLO
DIRECCIÓN GENERAL DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
AREA DE INGENIERIA
MAESTRIA EN INGENIERIA AMBIENTAL

LISTA DE SIGLAS

SIGLA	
AIE	Agencia Internacional de Energía
AMP	2-amino-2-metil-1-propanol
AOS	Aminas orgánicamente funcionalizadas
AN	Acrilonitrilo
BET	Área superficial o isoterma de Brunauer-Emmer-Teller
BKR	Capacidad de ruptura (Breakthrough Capacity)
(Bmim)Cl	1-butil-3-metil-imidazolío
CA	Capacidad de adsorción
CAP	Capacidad de equilibrio
CCS	Captura y secuestro de carbono (Carbon Capture and Sequestering)
CG	Cromatografía de gases
CMNUCC	Convención marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático
DA	Grado de desacetilación
DBN	1,5-diazobicilo (4.3.0)-non-5-eno
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DC	Decoloración
DEA	Etanolamina
DGA	Diglicol-amina
DM	Desmineralización
DP	Desproteínización
DSC	Calorimetría diferencia de barrido (Differential Sweep Calorimetry)
ECH	Epiclorhidrina
EDX	Análisis de energía dispersiva de rayos-X (Electronic Dispersive X-ray)
EP	Resinas epoxi
FPO	Faja Petrolífera del Orinoco
FT-IR	Fotometría infrarroja
GAG	Glicosaminoglicoles
GEI	Gas de efecto invernadero
GlcN	D-glucosamina / 2-amino-2-desoxi-D-glucopiranososa
GlcNAc	N-acetil-D-glucosamina / 2-acetamido-2-desoxi-D-glucopiranososa
HFC	Hidrofluorocarbonos

ILs	Líquidos iónicos (Ionic Liquids)
IPCC	Panel Intergubernamental sobre cambio climático (Intergovernmental Panel on Climate Change)
IR	Radiación infrarroja
MDEA	N-metil-dietanolamina
MEA	Monoetanolamina
MTZ	Zona de transferencia de masa (Mass Transfer Zone)
NaCit	Citrato de sodio
NO _x	Óxidos de nitrógeno
OG	Oxido de grafeno
PEC	Complejos polielectrolíticos
PEG	Polietilenglicol
PEI	Polietilenimina
PFC	Perfluorocarbonos
PMMA	Polimetacrilato de metilo
PVA	Polivinilalcohol
PVP	Polivinil pirrolidona
QOS	Quito-oligosacáridos
RPH	Redes poliméricas híbridas
RPI	Redes poliméricas interpenetradas
SAT	Capacidad de saturación (Saturation)
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido (Sweep Electronic Microscopy)
SO _x	Óxidos de azufre
STP	Condiciones estándar de presión y temperatura
TEA	Trietanolamina
TIE	Tercer informe de Evaluación del IPCC
TGA	Análisis termogravimétrico (Thermogravimetry Analysis)
VA	Dispositivo volumétrico
VBC	Vinil-bencil cloruro
WC	Capacidad de trabajo (Work Charge)
λ	Longitud de onda

INTRODUCCIÓN

El Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático concluyó en su cuarto informe, en 2007, que la temperatura promedio en la superficie de la Tierra se incrementó 0,74°C a lo largo del siglo XX (más exactamente de 1906 a 2005) y pronostica que a fines del presente siglo podría subir de 1,4°C a 5,8°C. Los registros ubicaron las mayores temperaturas promedio en la década de 1990 y en el año 2005. Adicionalmente, se han estimado las temperaturas del planeta indirectamente a través de núcleos de hielo, anillos de troncos de árboles, bancos de corales y sedimentos, ratificando que la segunda mitad del siglo recién concluido ha sido la de mayor temperatura promedio al menos en los últimos nueve siglos.

Otro hecho científico relevante es que la emisión antropogénica de gases, principalmente, el dióxido de carbono (CO₂), es causa importante del fenómeno de efecto invernadero que conduce al calentamiento global. Aproximadamente tres cuartas partes de la emisión de CO₂ a la atmósfera en los últimos 20 años, proviene de la combustión de petróleo, carbón y en menor medida del gas natural; el resto se debe predominantemente a la deforestación y remoción de vegetación para ubicar asentamiento urbanos, cultivar la tierra y criar ganado. Por tanto, el calentamiento global provocado por actividades humanas se equipara a las fuerzas geológicas (erupciones volcánicas, por ejemplo) que han cambiado el clima en épocas pasadas.

Las acciones de mitigación (que en la terminología de cambio climático significa reducción en la emanación de GEI, tanto por la disminución de dichos gases como por el incremento de los sumideros que los absorben) determinarán la gravedad del calentamiento global a lo largo de los próximos decenios. Las estrategias de mitigación tratan básicamente de estabilizar la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera a niveles que permitan prevenir interferencias antropogénicas peligrosas en el sistema climático global. Entre las opciones de

mitigación más importantes se encuentran aquellas basadas en la captación y utilización del dióxido de carbono emitido por grandes fuentes puntuales como instalaciones de combustibles fósiles, producción de gas natural, plantas de combustible sintético y plantas de producción de hidrógeno alimentadas por combustibles fósiles. La finalidad de la captación de CO₂ es producir un flujo concentrado de CO₂ a alta presión que pueda ser fácilmente transportado y utilizado para fines comerciales. Si bien en principio, la totalidad del flujo de gas con bajas concentraciones de CO₂ podría ser transportada e inyectada bajo tierra, los costos energéticos y otros gastos conexos hacen que este método sea poco práctico. Por tanto, es preciso producir un flujo casi puro de CO₂ para su transporte y empleo.

Entre las alternativas tecnológicas empleadas para la captura de CO₂ proveniente de gases de combustión, existe un creciente interés en el uso de procesos de adsorción como técnica de separación promisoria. Los procesos de adsorción empleando sorbentes sólidos novedosos capaces de capturar reversiblemente el CO₂ de corrientes gaseosas de combustión tiene muchas ventajas potenciales comparadas con otras técnicas de captura de CO₂, tales como menor energía de regeneración, mayor capacidad de fijación de CO₂, selectividad y facilidad de manejo. Asimismo, la adsorción sobre medios sólidos porosos o películas (membranas) usando oscilación de presión o temperatura para su recuperación es una opción emergente que busca reducir los costos asociados con la etapa de captura. Los requerimientos energéticos para la regeneración del sorbente sólido seco es significativamente menor en comparación al proceso tradicional basado en soluciones acuosas de aminas, debido a la ausencia de grandes cantidades de agua.

Por tanto, el éxito de tal enfoque dependerá del desarrollo de nuevos materiales con una alta capacidad de adsorción, alta selectividad hacia el CO₂, durabilidad y rápida cinética de sorción y desorción. En este sentido, las películas de quitosano son consideradas como una opción viable para la captura post-combustión

de CO₂, debido a su biodegradabilidad, biorenovabilidad, biocompatibilidad, inercia fisiológica e hidrofilia. El quitosano es un polímero natural, producto de la N-desacetilación de la quitina, el cual es el segundo polímero natural más abundante después de la celulosa. El quitosano, al ser un polisacárido catiónico compuesto de unidades de D-glucosamina (GlcN, ~ 80%) y N-acetil-D-glucosamina (GlcNAc, ~ 20%), presenta un gran número de grupos aminos e hidroxilos libres en la cadena glucosídica, que facilitan la adsorción de moléculas ácidas de CO₂ en su estructura. En consecuencia, el presente trabajo de investigación tiene como objetivo general evaluar la eficiencia de adsorción de CO₂ de películas de quitosano funcionalizado con aminos en sistemas de inyección por carga. Basándose en algunos resultados preliminares, se pudo establecer que las membranas de quitosano exhiben una alta capacidad de adsorción del orden de 3,77 mmol CO₂/g a temperatura ambiente con una moderada capacidad de regeneración a 100°C.

El cuerpo del trabajo se estructuró de la siguiente manera: en el capítulo I, se presenta el problema, el cual incluye los objetivos que enmarcan el estudio, tanto general como específico. El capítulo II, contiene el marco teórico, donde se detallan los antecedentes que sirven de soporte a la investigación y se desarrollan las bases teóricas con diferentes enfoques que permiten una mejor comprensión del fenómeno bajo estudio. En el capítulo III, se puntualiza el marco metodológico donde se describe el procedimiento experimental asociado a la síntesis, funcionalización y caracterización térmica, estructural de las películas de quitosano. Asimismo, se detalla la metodología empleada para la determinación tanto de la capacidad adsorbente de CO₂ como de la capacidad de hinchamiento de las películas en medios acuosos a diferente pH. Posteriormente, en el capítulo IV, se presenta el análisis e interpretación de los resultados. Finalmente, el capítulo V, se esbozan algunas conclusiones y recomendaciones producto del estudio realizado.

CAPITULO I

El Problema

A. Planteamiento del Problema

Aunque no hay un acuerdo universal sobre la causa, hay un consenso creciente de que el cambio climático global está ocurriendo y muchos científicos creen que una de las principales causas es la emisión antropogénica de gases de efecto invernadero en la atmósfera. Debido a su bajo costo y disponibilidad, las tecnologías existentes para la producción de energía a base de combustibles fósiles proporcionan actualmente más del 85% de las necesidades energéticas del mundo (Metz, Davidson, De Coninck, Loos y Meyer, 2005). La quema de combustibles fósiles produce dióxido de carbono (CO₂), un gas de efecto invernadero.

La acumulación de gases de invernadero inevitablemente influye en la temperatura de la atmósfera y de la superficie terrestre. Las moléculas de oxígeno, nitrógeno, agua, anhídrido carbónico y del ozono son casi transparentes a la luz solar pero las moléculas de CO₂, H₂O, O₃, CH₄, NO₂, perfluorocarbonos (PFC), hidrofluorocarbonos (HFC) y HFS₆ son parcialmente opacas a las radiaciones infrarrojas, es decir, absorben las radiaciones emitidas por el suelo que ha sido previamente calentado por la luz solar. Cuando la radiación infrarroja incide sobre las moléculas de CO₂, H₂O, O₃, CH₄ y fluorocarbonos, ésta es absorbida por ellas. Estas moléculas vibran y re-emiten energía infrarroja, provocando el fenómeno conocido como efecto invernadero, que mantiene caliente la atmósfera terrestre. El efecto invernadero es esencial para la vida del planeta: sin CO₂ ni vapor de agua (sin el efecto invernadero), la temperatura media de la tierra sería unos 33°C menor, del orden de 18°C bajo cero, lo que haría inviable la vida (Solomon et al., 2007).

Asimismo, el CO_2 absorbe el 71% de la radiación de onda larga (IR, $\lambda = 13 - 17,5 \mu\text{m}$) emitida por la tierra liberándola a la atmósfera en forma de calor. Sin embargo, si su concentración aumenta, la atmósfera ofrece mayor resistencia al escape necesario de la radiación hacia el espacio, por lo que la temperatura de la superficie terrestre aumenta como consecuencia del incremento de la tasa de radiación absorbida por la superficie de 161 a 333 W/m^2 , como se observa en el balance térmico de la Figura 1. Este calentamiento ocasionará que se evapore más agua de los océanos. El vapor de agua actúa como el mejor gas invernadero, al menos en el muy corto plazo, por lo que habrá un mayor calentamiento, produciéndose de este modo un efecto amplificador.

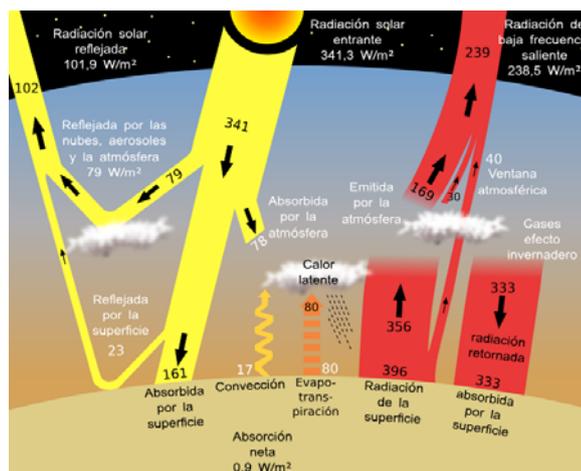


Figura 1. Balance térmico terrestre y el efecto invernadero.
Tomado de: Erickson, 1992.

Los GEI permanecen activos en la atmósfera mucho tiempo, por eso se les denomina de larga permanencia. El CO_2 es uno de los gases invernaderos antropogénicos de mayor tiempo de vida, con un promedio de permanencia en la atmósfera entre 50 a 200 años. Así, del CO_2 emitido a la atmósfera, alrededor del 50% tardará 30 años en desaparecer a través de los procesos de intercambio (absorción) con las aguas oceánicas superficiales, un 30% permanecerá varios siglos y el 20% restante se disipará en millones de años (Erickson, 1992).

El cuarto reporte del Panel Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) estableció que, como resultado de las emisiones antropogénicas de CO₂, la concentración global atmosférica de este gas, ha aumentado desde un valor pre-industrial de 280 ppmv a 379 ppmv en 2005 y 390 ppmv actualmente. Las emisiones mundiales anuales de CO₂ debido al uso de combustibles fósiles han aumentado en 80%, de 21 Gt en 1970 a 38 Gt en 2004 (Pachauri y Reisinger, 2007). Esto representa el 77% de las emisiones antropogénicas totales de GEI en 2004, y de este, cerca de 60% se atribuyó a grandes fuentes de emisión estacionaria (> 0,1 Mt de CO₂ al año), tales como: centrales eléctricas, industrias de procesamiento del gas, refinerías, industria química y petroquímica, industria del hierro y el acero y la industria cementera. Sin la introducción a corto plazo de una política de acción eficaz, las emisiones de GEI relacionadas con la energía, principalmente proveniente de la combustión de hidrocarburos fósiles, se prevé que aumenten en un 50%, pasando de 38 Gt de CO₂ en 2004 a 57 Gt de CO₂ en 2030, y posiblemente incluso mayor (Sims et al. 2007), por lo que la mitigación se ha vuelto un reto.

La preocupación mundial por esta situación se refleja muy bien en los profundos compromisos globales que se han establecido desde la Cumbre de la Tierra de Río en 1992, pasando por el Protocolo de Kioto de 1997 en la Convención Marco sobre Cambio Climático (CMNUCC) hasta la recientemente concluida Conferencia sobre Cambio Climático en Cancún, México, en Diciembre de 2010. Según el artículo 2 de la Convención Marco el objetivo fundamental es lograr la estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmosfera a un nivel que impida interferencias antropogénicas en el sistema climático en un plazo razonable a fin de permitir que los ecosistemas se adapten naturalmente al cambio, asegurar que la producción de alimentos no se vea amenazada y permitir que el desarrollo económico prosiga de manera sustentable.

De acuerdo con la Agencia Internacional de Energía (AIE), la inversión necesaria para reducir a la mitad las emisiones de CO₂ y desarrollar una “revolución internacional de tecnologías energéticas” asciende a 45.000 millones de dólares. Actualmente, existen diversos enfoques que pueden contribuir a reducir las emisiones de CO₂ en un gran número de plantas de energía. La primera es incrementar la eficiencia de los ciclos de generación de energía. La segunda es el desarrollo de nuevas tecnologías de producción de energía y el uso de fuentes de energías renovables. La tercera es desarrollar tecnologías de captura de CO₂ innovadoras y rentables que sean escalables al tamaño necesario para los sectores energéticos y no-energéticos. La captura de CO₂ proveniente de grandes fuentes puntuales, tales como plantas de energía a base de carbón, plantas de procesamiento de gas natural y plantas de cemento, así como su secuestro se identifica como una opción importante para hacer frente al problema del cambio climático. Sin embargo, hoy en día el principal objetivo de la captura y secuestro de CO₂ (CCS) son las plantas de energía a base de carbón. La CCS incluye cuatro pasos principales: la captura, compresión, transporte y almacenamiento de CO₂. La finalidad de la captación es producir un flujo concentrado de CO₂ a alta presión que pueda ser fácilmente transportado a un lugar de almacenamiento.

Considerando la mejor manera de capturar el CO₂, hay tres vías tecnológicas que pueden aplicarse: la captura postcombustión, precombustión y oxidación (Ver Figura 2 y Tabla 1). La captura postcombustión implica la remoción de CO₂ a partir de la corriente de gases producidos por la quema de hidrocarburos, mientras que en el enfoque precombustión, el CO₂ se recupera de la corriente de proceso antes que el combustible sea quemado; esto se hace a través del ciclo combinado de gasificación integrada, donde el carbón es primero gasificado con oxígeno para producir gas de síntesis (syngas), una mezcla principalmente de CO e H₂, para luego ser enviado junto con vapor al convertidor, donde ocurre la reacción de desplazamiento de vapor de agua ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$), convirtiendo el CO en

CO₂ mas H₂. El CO₂ es separado del H₂; éste último se mezcla con vapor o nitrógeno de la unidad de separación de aire y se envía finalmente a la turbina de combustión. En la oxicomcombustión, el combustible se quema en una corriente de oxígeno que contiene poco o nada de nitrógeno a fin de producir un flujo con alta concentración de CO₂.

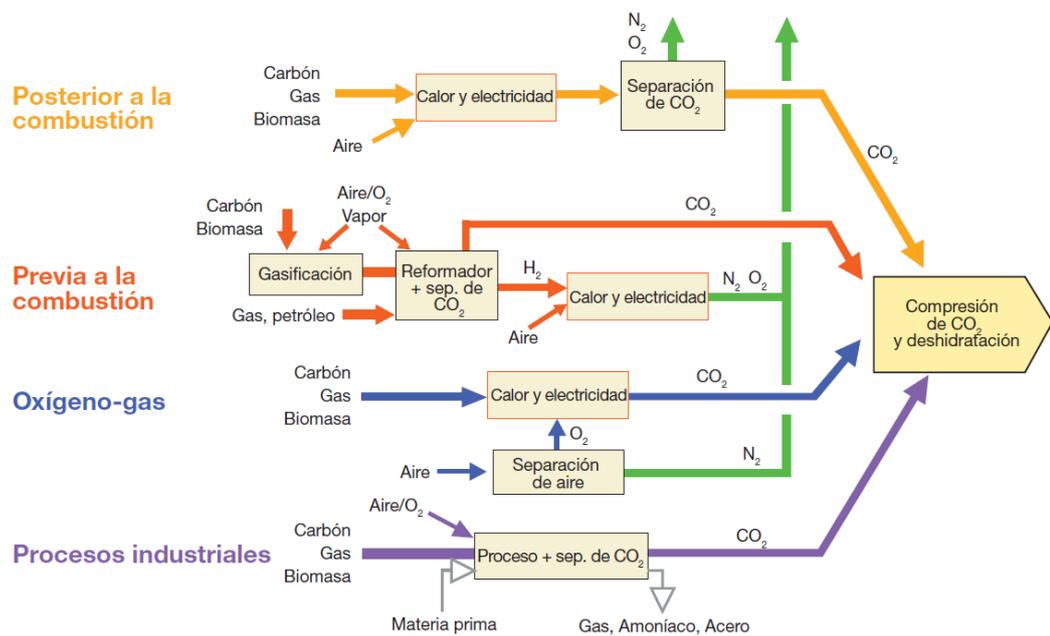


Figura 2. Diagrama de bloque que ilustra los sistemas de postcombustión, precombustión y oxicomcombustión. Tomado de D’Alessandro D. 2010.

En su etapa actual de desarrollo, estos enfoques todavía no están listos para su aplicación en plantas de energía, debido a dos razones principales: (i) no se han empleado a gran escala; (ii) las cargas necesarias para suministrar energía como vapor a la planta de captura de CO₂ reduciría la capacidad de generación de energía en aproximadamente un tercio.

Uno de los principales retos para la captura de CO₂ proveniente de las plantas de energía térmica basadas en combustibles fósiles son los grandes caudales de gas de combustión a presión esencialmente atmosférica con grandes cantidades de CO₂ a presiones parciales bajas en intervalos de temperatura entre 100 y 150°C. La presencia de SO_x, NO_x y una significativa presión parcial de oxígeno en el gas de combustión añade problemas en la captura de CO₂ proveniente de estas corrientes de gas de combustión.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los diferentes enfoques de captura de CO₂

Enfoque	Ventajas	Barreras para su implementación
Post-combustión	<ol style="list-style-type: none"> 1. Aplicable a la mayoría de las centrales de energía existentes operadas con carbón. 2. Opción de retroadaptación de la tecnología 	<p>El flujo de gas esta :</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Diluido en CO₂ 2. A presión atmosférica. <p>resulta en....</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Presión parcial baja de CO₂. 2. Es necesario un mayor desempeño o volumen de circulación para obtener altos niveles de captura. 3. El CO₂ se produce a baja presión comparado con los requerimientos de secuestro.
Pre-combustión	<p>El gas de síntesis esta...</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Concentrado en CO₂. 2. Alta presión. <p>resultando en....</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Alta presión parcial de CO₂ <ol style="list-style-type: none"> 1.1 Incremento en la fuerza de separación. 1.2 Gran variedad de tecnologías disponibles de separación. 2. Potencial reducción en los costos/cargas de compresión. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Aplicable principalmente a nuevas plantas, como plantas de gasificación que están actualmente en operación. 2. Algunas barreras para la aplicación comercial de la gasificación son comunes en la captura de precombustión <ol style="list-style-type: none"> 2.1 Disponibilidad. 2.2 Costo de equipos. 2.3 Requerimientos elevados en sistemas soportes.
Oxi-combustión	<ol style="list-style-type: none"> 1. Alta concentración de CO₂ en el flujo de gas 2. Opción de retroadaptación y repotenciación de la tecnología. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Elevados requerimientos criogénicos para la producción de O₂ (costoso). 2. Reciclo de CO₂ enfriado necesario para mantener las temperaturas dentro del límite de combustión de los materiales. <ol style="list-style-type: none"> 2.1 Disminución en la eficiencia de los procesos.

Fuente: Figueroa et al., 2008, p. 12.

La técnica de adsorción de CO₂, como sistema de control de emisión, es especialmente útil en este caso, ya que el gas contaminante (CO₂): (1) no es combustible por lo que es difícil su incineración catalítica o a la llama directa; (2) es suficientemente valioso para justificar su recuperación (el CO₂ se puede emplear para producir metanol); (3) se encuentra en una concentración muy diluida en el sistema de escape.

Los procesos químicos de absorción basados en aminas regenerativas en solución acuosa, tales como: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), diglicol-amina (DGA), N-metil-dietanolamina (MDEA) y 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) han sido ampliamente aplicados durante varios años para la captura de CO₂ en corrientes de gas natural, gases residuales de refinería y gas de síntesis de proceso (Astarita, Savage y Bisio, 1983, Kohl y Nielsen, 1997, Maddox y Morgan, 1998). Los procesos actuales utilizan soluciones acuosas de MEA al 20-30% en peso para la captura post-combustión de CO₂. Sin embargo, este proceso demanda una gran cantidad de energía en la etapa de regeneración de la amina. Además, la degradación térmica y oxidativa de los solventes genera una alta tasa de reposición del solvente, además de producir compuestos que son altamente tóxicos y corrosivos. Una evaluación técnico-económica y ambiental sugiere un aumento del 80% en los costos de energía eléctrica cuando se implementan procesos de absorción con solución acuosa de MEA al 30% para la captura de CO₂ en plantas de energía que operan con carbón (Rao y Rubin, 2002). En el balance de costos, el secuestro de CO₂ y su compresión abarca el 80% del costo total, mientras el 20% se debe al transporte y almacenamiento. Este alto costo en la captura de CO₂ reduce la implementación del proceso con MEA en corrientes de gas de combustión (Gabrielsen, Svendsen, Michelsen, Stenby y Kontogeorgis, 2007).

Por tanto hoy en día, los procesos rentables para la captura de CO₂ de las corrientes de gas de combustión provenientes de centrales eléctricas a base de carbón son esenciales para mitigar los problemas del calentamiento global. Entre las muchas opciones tecnológicas usadas para la captura de CO₂, existe un interés creciente en el uso de procesos de adsorción mediante sólidos porosos. Los procesos de adsorción que emplean compuestos sólidos capaces de captar reversiblemente el CO₂, tiene muchas ventajas potenciales, en comparación con otras técnicas de separación, entre ellas, emplean una mínima o reducida cantidad de energía para su regeneración, tienen mayor capacidad, selectividad y facilidad de manejo. La adsorción sobre medios sólidos utilizando procesos de oscilación de presión y/o temperatura para su regeneración es una alternativa emergente que busca reducir los costos asociados con el paso de captura. El éxito de este enfoque dependerá del desarrollo de nuevos materiales con alta capacidad de adsorción, alta selectividad hacia el CO₂, estabilidad térmica y mecánica así como cinética relativamente rápida de adsorción y desorción. Las zeolitas, los tamices moleculares y el carbón activado son típicamente utilizados en este sentido. Sin embargo, el efecto de deterioro debido a la presencia de humedad y la baja capacidad de adsorción a altas temperaturas necesita ser considerado para estos adsorbentes convencionales.

En este contexto, las películas adsorbentes a base de quitosano son consideradas como una opción viable para la captura post-combustión de CO₂, debido a su biodegradabilidad, biorenovabilidad, biocompatibilidad, inercia fisiológica e hidrofilia. El quitosano es un polímero natural, producto de la N-desacetilación de la quitina, el cual es el segundo polímero natural más abundante después de la celulosa, con una producción mundial estimada en 10¹¹ toneladas por año aprox. (Kurita, 2006). La quitina está presente en los hongos, diatomeas, nematodos, artrópodos y un gran número de animales y plantas, estando su explotación comercial centrada en un número limitado de especies (Hayes, Carney, Slater y Bruck, 2008). Asimismo, las conchas de camarones, cangrejos, langostas así como desechos de calamares,

resultantes de la industria de procesamiento marina se han convertido en el principal recurso utilizado en la actualidad para producir quitosano (Teng, Khor, Tan, Lim y Tan, 2001).

Aproximadamente, el 70% de la pesca proveniente de la captura marina se utiliza para el procesamiento y una considerable cantidad restante de la pesca permanece como desecho (Kim y Mendis, 2006). El material descartado supera los 20 millones de toneladas anuales, lo que es equivalente al 25% de la producción anual total. En los crustáceos, los residuos constituyen el 45% en peso de los moluscos y comprenden cabeza, tórax, patas y conchas descartadas. Estos desechos quitinosos de mariscos son considerados peligrosos debido a su naturaleza altamente perecedera y efecto contaminante si se dispone costa fuera (Healy, Romo y Bustos, 1994). En el mar, los desechos quitinosos conducen rápidamente a la eutrofización y ejercen una gran demanda bioquímica de oxígeno (DBO), mientras que en la tierra, los residuos rápidamente llegan a ser colonizados por patógenos y organismos indeseables que causan problemas de salud pública y preocupación ambiental. La Unión Europea, Estados Unidos, Japón y otros países han respondido a estos problemas mediante el establecimiento de límites máximos específicos para los residuos municipales biodegradables que pueden ser dispuestos en rellenos sanitarios y en el mar. Esto ha llevado a la conversión de los desechos de pesca en productos de alto valor como alimento para peces y harinas de pescado, alimentos para mascotas, fertilizantes y posiblemente como sólidos adsorbente de CO₂ (Choudhury y Gogoi, 1995).

Aislado de los hongos en 1811 por Henry Braconnot, la quitina es el primer polisacárido identificado por el hombre, precediendo a la celulosa por unos 30 años (Braconnot, 1811; Labrude y Becq, 2003). En 1859, el Prof. C. Rouget sometió la quitina a un tratamiento alcalino que resultó en una sustancia que podría, a diferencia de la quitina en sí, ser disuelta en ácidos. El término “quitosano” fue dado a la quitina desacetilada por Hoppe-Seiler en 1894 (McKay, 1995). Mientras la quitina

permaneció como un recurso natural no utilizado durante largo tiempo, el interés en sus derivados tales como el quitosano y los quito-oligosacaridos (QOS) se ha incrementado en los últimos años ya que este polímero tiene la habilidad de enlazarse con compuestos cargados negativamente, tales como lípidos, proteínas, colorantes, lo que permite su uso como floculante, adherente y adsorbente. Hoy en día se sabe que la quitina y el quitosano han sido usados desde la antigüedad para acelerar el sanamiento de heridas (Goodman, 1989). Por ejemplo, los antepasados de los coreanos usaban la quitina en el tratamiento de abrasiones, mientras los antepasados de los mexicanos aplicaban quitosano para acelerar la cicatrización de las heridas (obteniéndolo de las paredes celulares de algunos hongos).

El quitosano, al ser un polisacárido catiónico compuesto de grupos D-glucosamina, presenta un gran número de grupos aminos e hidroxilos libres en la cadena glucosídica, que podrían facilitar la adsorción de moléculas acídicas de CO₂ en su estructura. Adicionalmente, el entrecruzamiento covalente e iónico del quitosano con glutaraldehído y citrato de sodio, respectivamente, incrementaría la estabilidad térmica de este material, haciéndolo adecuado para el tratamiento de corrientes de CO₂ a alta temperatura. La funcionalización mediante impregnación de grupos aminos adicionales permitiría el incremento de grupos básicos en la estructura, aumentando de este modo la capacidad de adsorción de CO₂ en estos sólidos. En este sentido, la película de quitosano funcionalizada se emplearía como dispositivo de control de las emisiones de CO₂ corriente abajo del proceso, extrayendo o removiendo suficiente CO₂ para hacer que la corriente gaseosa proveniente de procesos de combustión sea aceptable para su descarga al medio ambiente.

En línea con lo anteriormente expuesto ¿Cuál será la eficiencia de adsorción de CO₂ de películas de quitosano funcionalizado con aminos en sistemas de inyección por carga?

B. Objetivos

1. Objetivo General

Evaluar la eficiencia de adsorción de CO₂ de películas de quitosano funcionalizado con aminas en sistemas de inyección por carga.

2. Objetivo Específicos

1. Preparar películas funcionalizadas de quitosano mediante gelificación ácida, seguido por reacciones de entrecruzamiento iónico y covalente y anclaje de grupos aminos por impregnación.
2. Precisar la capacidad de hinchamiento de las películas de quitosano entrecruzadas y funcionalizadas en medio acuoso a diferentes pH.
3. Caracterizar las películas de quitosano sintetizadas mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR), microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis de energía dispersiva de rayos-X (EDX).
4. Analizar el efecto del grado de entrecruzamiento iónico y covalente sobre la estabilidad térmica de la película de quitosano mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).
5. Analizar el efecto de diversos agentes funcionalizantes (sistemas de aminas extendidas) y entrecruzantes (glutaraldehído, citrato de sodio) sobre la capacidad de adsorción de CO₂ de las películas de quitosano sintetizadas.
6. Analizar el efecto de la temperatura del sistema de inyección por carga sobre la capacidad de adsorción de CO₂ de las películas de quitosano sintetizadas.

7. Precisar la capacidad de regeneración de la película de quitosano en ciclos periódicos de adsorción-desorción de CO₂.
8. Identificar procesos industriales donde pueda aplicarse la remoción de CO₂ mediante películas de quitosano funcionalizado.

C. Justificación e Importancia

En 1992, la preocupación de la comunidad internacional por el cambio climático dio lugar a la creación de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC). El objetivo fundamental de la Convención es la “estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera a un nivel que impida una interferencia antropogénica peligrosa en el sistema climático”. Desde esa perspectiva, el contexto en que se considera la captura y almacenamiento de dióxido de carbono (así como otras opciones de mitigación) es el de un mundo con emisiones de CO₂ limitadas, de conformidad con la meta internacional de estabilizar las concentraciones atmosféricas de gases de efecto invernadero. La mayor parte de los escenarios del uso de energía mundial prevé un aumento sustancial de las emisiones de CO₂ a lo largo de este siglo si no se adoptan medidas específicas para mitigar el cambio climático. Asimismo, el suministro de energía primaria seguirá estando dominado por los combustibles fósiles hasta, al menos, mediados de siglo.

La magnitud de la reducción de emisiones necesaria para estabilizar la concentración atmosférica de CO₂ dependerá tanto del nivel de las emisiones futuras (la línea base) como del objetivo perseguido para la concentración de CO₂ a largo plazo: cuanto más bajo sea el objetivo de estabilización y más altas sean las emisiones de la línea base, mayor será la reducción de emisiones de CO₂ necesaria. El Tercer Informe de Evaluación (TIE) del IPCC establece que, según el escenario que

se considere, a lo largo de este siglo habría que evitar las emisiones acumulativas de cientos, o incluso miles de gigatoneladas de CO₂ para estabilizar la concentración de CO₂ a un nivel entre 450 y 750 ppmv. El TIE también avala que “la mayoría de los resultados de los modelos indican que las opciones tecnológicas conocidas podrían permitir alcanzar muy diversos niveles de estabilización del CO₂ atmosférico”, pero que “ninguna opción tecnológica podrá lograr por sí sola las reducciones de emisiones necesarias”. Más bien, se necesitará una combinación de medidas de mitigación para lograr la estabilización. Esas opciones tecnológicas conocidas pueden aplicarse a la estabilización, si bien el TIE advierte que “para poner en práctica estas opciones habría que introducir cambios socioeconómicos e institucionales conexos”.

En este marco, la disponibilidad de tecnologías de captura de CO₂ económicas, no-toxicas y biodegradables como parte del abanico de opciones para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero podría facilitar la consecución de los objetivos de estabilización. La fuerte dependencia actual de los combustibles fósiles a escala mundial (aproximadamente, el 80% de la energía utilizada en todo el mundo), el potencial de las tecnologías de captura de CO₂ para reducir estas emisiones durante el próximo siglo y la compatibilidad de los sistemas de captura de CO₂ con las infraestructuras energéticas existentes explican el interés en estas tecnologías.

El empleo de quitosano, un polisacárido catiónico natural, como adsorbente de CO₂, el cual puede ser obtenido a partir de desechos de la industria pesquera nacional (camarones, cangrejos, langostas y calamares), puede influir notablemente en los costos de implementación de los sistemas de captura basados en este material emergente. Para producir 1 kg de quitosano desacetilado al 70% a partir de cascaras de gambas, se necesitan 6,3 kg de HCl y 1,8 kg de NaOH, además de 0,5 t de agua de proceso y 0,9 t de agua de refrigeración. El precio mundial del quitosano (en pequeñas cantidades) es de aproximadamente 7,5 \$/ 10 g (Kumar, 2000), equivalente

a 750 \$/kg, mientras el quitosano producido en el país tiene un costo que oscila entre 110 a 160 \$/kg (lista de precios de Innovaquito C.A., 2013). Adicionalmente, la baja toxicidad y biodegradabilidad del quitosano facilita el manejo de los efluentes asociados, evitando los costos de recuperación del mismo.

Todas las consideraciones anteriores han llevado a explorar el uso de películas de quitosano funcionalizado como sólido adsorbente de CO₂ biocompatible y biodegradable, dentro del campo de la Ingeniería Ambiental, específicamente como sistemas de remoción de gases ácidos en corrientes de proceso. Mediante esto se pretende ampliar el conocimiento existente sobre la síntesis y caracterización de derivados de quitosano y su comportamiento como potencial sólido adsorbente, de manera de contribuir con el desarrollo de tecnologías de control de emisión más eficientes. El uso de este biopolímero como adsorbente de CO₂, contribuye al desarrollo de tecnologías innovadoras más compatibles con el medio ambiente, mediante el uso de compuestos químicos biodegradables, así como permite minimizar de forma efectiva el riesgo de exposición e impacto sobre los seres vivos debido al vertido accidental de sustancias tóxicas, causado por actividades antropogénicas, lo cual proporciona beneficios ecológicos y económicos para el medio ambiente y al ser humano en pro del desarrollo sustentable.

CAPITULO II

Marco Teórico

En este capítulo se presentan los antecedentes del problema y de la investigación que motivaron la realización del presente estudio, así como también los fundamentos teóricos que proporcionan los conceptos básicos para el entendimiento del contexto y el soporte de la ejecución de la investigación.

A. Antecedentes del Problema

Uno de los cambios ambientales más importantes que se están produciendo en la actualidad es la acumulación de dióxido de carbono (CO_2) atmosférico. Sin duda, este CO_2 adicional proviene de la quema de combustibles fósiles, la tala de bosques y el desgaste del humus del suelo (el complejo orgánico coloidal que contiene la tierra). Es probable que el resultado final de la acumulación sea un cambio en el clima, en especial hacia temperaturas más altas, producto del efecto invernadero. En síntesis, este fenómeno consiste en la retención de calor que ocurre en la parte baja de la atmósfera como resultado de la absorción por la tierra y la re-radiación de rayos de onda larga (infrarroja) a los que interfiere una capa de gases llamados de efecto invernadero (dióxido de carbono, vapor de agua, metano, óxido nitroso y otro grupo de gases industriales).

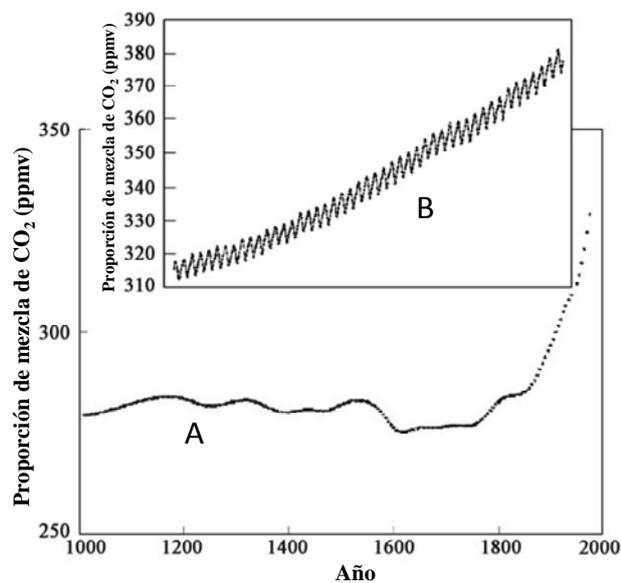
Quizás el primer científico que tuvo conciencia acerca del balance de energía de la Tierra fue Joseph Fourier, matemático y físico francés, quien realizó cálculos sobre propagación de calor en 1820 y cuyos resultados fueron publicados siete años más tarde (Fourier, 1827). Tomando información de algunos de sus colegas que habían experimentado con cajas de cristal para atrapar calor, Fourier compactó la atmósfera en un dispositivo similar a un invernadero para vegetales, planteando como resultado de su experimento una teoría muy cercana a la que hoy se conoce con este

nombre, la cual establece que la presencia en la atmósfera de moléculas capaces de absorber radiación infrarroja reflejada por la corteza terrestre propicia un fenómeno (ahora) llamado efecto invernadero, lo cual equivale al aumento paulatino de la temperatura media de la Tierra.

Unos años más tarde, en 1860, el científico irlandés John Tyndall documentó y estudió el poder físico de los gases que propician el efecto invernadero, observando el comportamiento de la luz al pasar por diferentes tipos de sustancias. Este descubrimiento lo llevo a trabajar con dióxido de carbono y vapor de agua que se mostraron como altamente absorbentes en determinadas partes del espectro infrarrojo.

Hasta aquí los trabajos científicos relacionados con el efecto invernadero demostraban que el fenómeno existía y producía un aumento de temperatura que podría provocar un cambio en el clima. Sin embargo, la presencia de gases producidos en procesos llevados a cabo por humanos no había sido considerada hasta esa segunda mitad del siglo XIX. Fue hasta 1896, cuando el químico sueco Svante Arrhenius publicó una primera estimación de cambio de temperatura atmosférica causada por emisiones industriales (Arrhenius, 1896). El principal aporte de este trabajo consiste en que la quema de combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas) y la consiguiente liberación de CO₂ podría entrapar el calor de la Tierra y evitar su escape al espacio. Otro pionero en el estudio del efecto invernadero en el siglo XX fue Guy Callendar, aficionado a las ciencias climáticas, quien documentó en 1930 que la producción humana de gases de efecto invernadero (destacadamente CO₂) eran causantes del incremento de las temperaturas del ambiente. Este ingeniero inglés estimó que las temperaturas globales podrían incrementarse 1°C para el año 2200, adicionalmente a la temperatura natural.

Las sospechas de Arrhenius y Callendar coinciden con el hallazgo del Observatorio de Mauna Loa, Hawai (a partir del año 1958), que muestra a través de la gráfica denominada Curva de Keeling o “diente de sierra” la acumulación permanente de CO₂ en la atmosfera (Figura 3), lo cual tiene una relación directa con el incremento de la temperatura media global, pues, como se sabe, a medida que se incrementa la concentración atmosférica de CO₂, también aumenta la temperatura. El autor de esa curva, Charles Keeling, tomó en cuenta la estabilidad y longevidad del CO₂ y supuso que este gas se mezcla homogéneamente en la atmosfera terrestre.



Fuente: Song, 2006, p. 3.

Figura 3. Curva de Keeling: (A) Concentración atmosférica de CO₂ entre 1000 y 2004 basado en análisis de núcleos de hielo y (B) Concentración atmosférica de CO₂ registrada durante 1958 – 2004.

Por tanto, los datos tomados en Mauna Loa podrían considerarse válidos para todo el planeta. La gráfica de la Figura 3 muestra un crecimiento general moderado pero sostenido de CO₂, al tiempo que se observa un acusado crecimiento y un decrecimiento cada año debido a la caída o existencia de hojas de los árboles que

absorben CO₂ en el proceso de fotosíntesis. Es decir, en verano, cuando los arboles tienen hojas, hay una gran absorción del gas (la línea descende) y en invierno, cuando los arboles no tienen hojas, la absorción es muy baja (la línea asciende). En la década de 1960, los científicos del clima concibieron la primera interpretación de la atmosfera terrestre mediante un modelo de computadora; el resultado indicó que podría presentarse un incremento en la temperatura de al menos 2°C al duplicarse la concentración de CO₂ en la atmosfera.

El balance de carbono global basado en mediciones de CO₂ y O₂ entre los años 1980s y 1990s se describe en la Tabla 2. En este se muestra que el CO₂ atmosférico está aumentando sólo en aproximadamente la mitad de la tasa de emisiones de los combustibles fósiles, ya que el resto del CO₂ emitido se disuelve en el agua de mar y se mezcla en el océano profundo o es adsorbido por los ecosistemas terrestres. La captura por parte de los ecosistemas terrestres se debe a un exceso de producción primaria (fotosíntesis) sobre la respiración y otros procesos oxidativos (descomposición o combustión del material orgánico).

Tabla 2. Balance global de CO₂ (en Pg C/año) basados en la tendencia intradécada de CO₂ atmosférico y O₂.

	1980s	1990s
Incremento atmosférico	3,3 ± 0,1	3,2 ± 0,1
Emisiones (combustible fósil, cemento)	5,4 ± 0,3	6,3 ± 0,3
Flujo océano - atmosfera	-1,9 ± 0,6	-1,7 ± 0,5
Flujo tierra - atmosfera*	-0,2 ± 0,7	-1,4 ± 0,7
* particionado como sigue		
Cambio en el uso del suelo	1,7 (0,6 a 2,5)	NA
Sumidero terrestre residual	-1,9 (-3,8 a 0,3)	NA

Los valores positivos son flujos hacia la atmosfera; los valores negativos representan captura desde la atmosfera

*El flujo tierra-atmosfera representa el balance de un termino positivo debido al cambio de uso de la tierra y un sumidero terrestre residual. Los dos términos no pueden ser separados en base a las mediciones actuales atmosféricas.

Fuente: Houghton, 1999 p. 298.

Los sistemas terrestres son también una fuente antropogénica de CO₂ cuando los cambios en el uso de la tierra (en particular la deforestación) conducen a la pérdida de carbono de las plantas y los suelos. No obstante, el balance global en los sistemas terrestres es actualmente una adsorción neta de CO₂ (Houghton, 1999).

Según diferentes escenarios, los científicos del clima predicen que las concentraciones atmosféricas del gas en cuestión podrían crecer hasta 490 -1260 ppm en este siglo. Las tres cuartas partes de esta concentración las aportaría el CO₂ proveniente de la combustión de petróleo, carbón y gas y la otra cuarta parte provendría de la quema de bosques y selvas para utilizar la tierra, así como la leña que emplean más de dos millones de personas pobres del mundo.

En Venezuela, las emisiones de gases de efecto invernadero representan igualmente un problema ambiental de gran repercusión. De acuerdo al inventario nacional de gases de efecto invernadero, las fuentes principales de CO₂ en Venezuela son la quema de combustibles fósiles (56%) y la deforestación (42%) (Ministerio de Energía y Minas, 1996). Ciertamente, las emisiones netas de Venezuela por el consumo de energía fósil apenas superaban en el 2007 los 150 millones de toneladas métricas de CO₂ por año, más 140 millones de toneladas adicionales como consecuencia de la deforestación. El total es equivalente a apenas 1% de los 30.000 millones de toneladas de CO₂ que se emiten a la atmósfera anualmente en todo el mundo (Sheinbaum, Ruiz y Ozawa, 2011).

Según el último estudio sobre cobertura vegetal en Venezuela, el área forestal del país en 1980 era de aprox. 57 millones de hectáreas (Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables, 1982), lo cual representa más del 60% del territorio nacional. Cerca del 75% de esta área forestal es clasificada como bosque tupido y más del 70% está localizada en la región sur del país, donde se ubica la

cuenca amazónica. La tasa anual de deforestación en Venezuela oscila entre 300.000 ha/año a 600.000 ha/año, sin que se evidencien políticas públicas efectivas para detener este peligroso proceso (Catalán, 1993; FAO, 1993).

Asimismo, Venezuela consume cerca de 270 millones de barriles de petróleo por año y más de 30 mil millones de metros cúbicos de gas anualmente. Sólo por concepto de consumo de combustibles fósiles, Venezuela se encuentra a la cabeza de todos los países de América Latina en cuanto a emisiones de carbono: cerca de 6 toneladas de CO₂ por habitante por año (Sheinbaum, Ruiz y Ozawa, 2011). Los altos índices de las emisiones de CO₂ por habitante en Venezuela generan responsabilidades que pueden y deben encararse con objetividad y responsabilidad. Afortunadamente, Venezuela dispone de un amplio espectro de opciones para reducir sus emisiones y contribuir significativamente a los esfuerzos internacionales por evitar un aumento en la temperatura global superior a los 2°C para finales de siglo, tal y como se acordó en la conferencia de Copenhague a finales del 2009 y como se confirma actualmente en la conferencia de Cancún.

Uno de tales objetivos estratégicos es el desarrollo de nuevas centrales termoeléctricas que funcionen a base de gas, en lugar de gasoil o gasolina, reduciéndose de este modo las emisiones de carbono en un 40% y generándose la misma cantidad de energía eléctrica. Considerando los gigantescos depósitos de gas del país, Venezuela podría igualmente fijarse como objetivo que para el año 2020 al menos un 25% del parque automotor funcione a gas (Pereira, Bonduk y Perdomo, 1997). Sin embargo, las reservas de gas natural (principalmente CH₄) están típicamente contaminados con más del 40% de CO₂ y N₂, por lo que la explotación sustentable de este recurso requiere disponer de tecnologías efectivas y ambientalmente amigables que permitan remover los gases agrios tales como el CO₂ de las corrientes de gas natural en las fuentes de producción.

Como medio para eliminar el CO₂ de los gases de combustión a gran escala, se han propuesto varios enfoques, entre ellos esta: la destilación criogénica, la purificación por membrana, la absorción en líquidos y la adsorción usando sólidos porosos. La destilación criogénica, aunque ampliamente utilizada para las separaciones de otros gases, generalmente no se considera como un medio práctico para separar CO₂ de los gases de combustión, debido a los altos costos de energía involucrados.

Las membranas se han estudiado ampliamente para la separación de CO₂ a partir de fuentes relativamente concentradas, tales como depósitos de gas natural (Sridhar Smitha y Aminabhavi, 2007). Las membranas pueden ser agentes de separación altamente eficientes, especialmente cuando las especies que pasan a través de la membrana están presentes en gran concentración.

Los procesos de absorción que implican la captura de CO₂ en medios líquidos son ampliamente conocidos. Los medios líquidos son a menudo soluciones acuosas de aminas (por ejemplo, monoetanolamina) u otros líquidos con carácter básico, tal como amoníaco refrigerado, que químicamente absorben los gases ácidos (Danckwerts, 1979). Los procesos comerciales actualmente aplicados se basan en la absorción física, usando metanol o poli(etilenglicol) dimetil éter como fases de absorción (Sircar, 2006). Desafortunadamente, las aminas líquidas son altamente corrosivas hacia los equipos y tuberías y por tanto complican el mantenimiento. Además su regeneración requiere gran cantidad de energía debido a la capacidad calorífica elevada que poseen. Los sistemas de remoción de gases ácidos basados en aminas líquidas requieren de grandes torres contactoras, haciéndolo impráctico en espacios confinados. Este problema ha sido abordado inmovilizando las aminas líquidas dentro de los poros de un soporte sólido permitiendo así su uso sin requerir

un paso de separación de fases adicional. Los procesos de adsorción selectiva en medios sólidos son también bien conocidos (Yang, 1997, Bredesen, 2008). Estos adsorbentes puede operar a través de mecanismos de fisisorción débil o interacciones de quimisorción fuerte. Los adsorbentes sólidos se emplean típicamente en procesos cíclicos, multimodulares, con una desorción inducida por variación de presión o temperatura.

En este sentido, se deben considerar dos puntos importantes con respecto a las tecnologías potenciales de captura y los materiales adsorbentes, dada la magnitud de las emisiones globales de CO₂ (Electric Power Research Institute, 2008). En primer lugar, cualquier producto químico empleado para capturar el CO₂ rápidamente agotará su suministro mundial si se utiliza de forma no reciclable; y segundo, cualquier sustancia química producida a partir de CO₂ como reactivo, rápidamente saturará los mercados mundiales de este producto químico. Estas consideraciones subrayan la necesidad que los materiales de captura deben ser regenerables. En este caso, la energía asociada a la regeneración es uno de los factores claves en la determinación de la eficiencia y el costo. Se han considerado tres problemas principales de separación de CO₂ los cuales tienen el gran objetivo de reducir las emisiones globales de CO₂: (1) la separación en corrientes de gas de combustión proveniente de plantas de energía, (2) la separación en fuentes de gas natural agrio y (3) la separación en gas combustible (es decir, gas de síntesis). Cada aplicación impone distintos requisitos y limitaciones en los materiales. Por ejemplo, la separación de CO₂ a partir de gas combustible (salida de los reactores de gasificación, o reactores de desplazamiento del vapor de agua) debe producirse en condiciones de alta presión a altas temperaturas (250 - 450°C). La Tabla 3 resume las composiciones gaseosas típicas de los procesos de postcombustión y precombustión lo cual proporciona algunos criterios de referencia para los investigadores que estudian la separación de gases.

En la captura post- combustión, un obstáculo principal es la baja presión del gas de combustión (aproximadamente 1 atm). La concentración de CO₂ es baja (aprox. 15%), incluyendo además la separación en una corriente de alto volumen de gas de combustión que contiene otros componentes gaseosos, principalmente N₂ (Ver Tabla 3). Aunque la tecnología actual de captura postcombustión se puede adaptar a las instalaciones existentes, el costo energético para una central eléctrica de carbón que utiliza monoetanolamina acuosa tradicional (MEA) como técnica de captura se ha estimado entre un 25 a 40% (Rochelle, 2009, Haszeldine, 2009).

Tabla 3. Composición típica de gases de postcombustión y precombustión y diámetro cinético de las moléculas de gas

Composición	Postcombustión	Precombustión ^(a)	Diametro cinetico (Å)
CO ₂	15 - 16%	35,5 %	3,30
H ₂ O	5 - 7%	0,2 %	2,65
H ₂		61,5 %	2,89
O ₂	3 - 4%		3,45
CO	20 ppm	1,1%	3,75
N ₂	70 - 75%	0,25%	3,64
SO _x	< 800 ppm		
NO _x	500 ppm		
H ₂ S		1,1%	
Condiciones			
Temperatura	50 -75 °C	40 °C	
Presión	1 bar	30 bar	

^(a)Despues de la reaccion de desplazamiento con vapor de agua

Fuente: Sircar, 2006 p. 5435.

Uno de los desafíos claves para los materiales adsorbentes está representando por las pequeñas diferencias en las propiedades fisicoquímicas de los gases presentes en las corrientes de proceso, como es evidente a partir de los diámetros cinéticos proporcionados en la Tabla 3 (Nótese que el diámetro cinético es un reflejo de la

dimensión más pequeña efectiva de una molécula dada). Sin embargo, existen diferencias en las propiedades electrónicas (el momento cuadrupolar y la polarización) de los gases que permiten su separación: el CO₂ tiene un gran momento cuadrupolar de $13,4 \times 10^{-40} \text{ C m}^2$ vs. $4,7 \times 10^{-40} \text{ C m}^2$ para N₂, mientras el CH₄ se adsorbe preferentemente en comparación con el N₂ debido a su alta polarizabilidad ($26,3 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ para CO₂ vs. $17,6 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ para N₂ y $26,0 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ para CH₄) (Chowdhury, Bikkina y Gumma, 2009).

Por tanto, los nuevos conceptos de captura requieren un control a nivel molecular que debe tomar ventaja de las diferencias en la reactividad química de las moléculas de gas. La introducción de grupos funcionales que se unen específicamente a una especie y mejora la selectividad de adsorción, simultáneamente disminuyen la difusión de CO₂. Por tanto, existe la necesidad de diseñar materiales en los cuales se pueda de forma independiente, afinar la difusión y la selectividad de adsorción a nivel molecular. La captura de CO₂ del aire ambiental también ha sido citada como una estrategia para reducir los niveles atmosféricos de CO₂, en particular con respecto a las fuentes pequeñas de emisión y fuentes móviles (p. Ej. hornos, aviones y casas). Claramente, la baja concentración de CO₂ en el aire (0,04%) representa una barrera termodinámica significativamente mayor para la captura en comparación con los métodos de postcombustión, mientras que el gasto de mover grandes volúmenes de aire a través de un material absorbente constituye un reto adicional.

En 2008, un informe sobre tecnologías de captura postcombustión de CO₂ determinó que la energía de regeneración, seguido por el costo de capital asociado al equipo específico de captura son las dos variables que más contribuyen significativamente al costo total de captura de CO₂ (Electric Power Research Institute, 2008). Un factor que influye en la energía de regeneración es la máxima eficiencia de separación que puede alcanzarse mediante un material dado. La mejora

de esta eficiencia tendrá el mayor impacto en la reducción del costo global de los sistemas de captura a corto plazo (Electric Power Research Institute, 2008). En este sentido, existe una gran necesidad de investigación sobre nuevos materiales adsorbentes novedosos con el fin de reducir el tiempo de comercialización. Es en este punto, donde el empleo de películas de quitosano funcionalizado, como adsorbentes de CO₂, juega un papel importante contribuyendo al desarrollo de tecnologías más eficientes y amigables con el ambiente. Este proceso será descrito en detalle más adelante en este capítulo.

B. Antecedentes de la investigación

Ha habido un gran número de investigaciones citadas en la literatura sobre el uso de aminas orgánicamente soportadas (AOS) como adsorbentes de CO₂. Existen diferentes configuraciones de estos adsorbentes, incluyendo carbones porosos, resinas orgánicas y polímeros funcionalizados con aminas, todos ellos basados en la quimisorción, como mecanismo de captura. Los adsorbentes funcionalizados con aminas poliméricas han sido usados durante años en entornos cerrados, tales como aviones, submarinos y naves espaciales, para capturar CO₂ en concentraciones <1% (Birbara y Nalette, 1997; Satyapal, Filburn, Trela y Strange, 2001). Existen dos maneras de sintetizar adsorbentes con aminas: (i) método de impregnación o funcionalización covalente por reacción química del polímero/oligómero con alto contenido de aminas sobre un soporte polimérico, y (ii) síntesis de copolímeros con monómeros que contienen aminas o monómeros que puede ser posteriormente y fácilmente aminados a través de la reacción de sus grupos funcionales (Choi, Drese y Jones, 2009). El enfoque de síntesis aplicado en el presente trabajo involucró la incorporación de aminas alifáticas insaturadas (TEPA) y poliméricas (PEI) sobre el quitosano desacetilado mediante método físico de impregnación, el cual consistió en inmovilizar la amina líquida dentro de los poros del soporte biopolimérico.

En este sentido, uno de los primeros investigadores en sintetizar adsorbentes de CO₂ basados en aminas poliméricas fue Satyapal et al. (2001) de la United Technologies Research Center en Connecticut. Ellos reportaron un adsorbente patentado denominado HSC⁺, constituido por polietilenimina (PEI) unido a un soporte polimérico sólido de polimetacrilato de metilo de alta área superficial (PMMA) recubierto con polietilenglicol (PEG), el cual fue usado como sistema de remoción de CO₂ regenerable en los compartimientos de tripulación de naves espaciales de la NASA. El PEG se usó para mejorar la capacidad cíclica del material adsorbente. La capacidad de adsorción del material, medida a través de sistemas de flujo continuo, se estimó en 0,91 mmol/g a presión ambiente y 40°C. Esta capacidad exhibida excede las especificaciones para sistema de remoción de CO₂ en espacios confinados para naves espaciales, con una tasa promedio de adsorción de 7 Kg de CO₂ por día. El análisis gravimétrico del sólido mostró que la amina está fuertemente unida al sustrato, comenzando a perder la amina y el recubrimiento por encima de los 100°C. Otra de las principales ventajas de este adsorbente es la alta capacidad de remoción a bajas concentración de CO₂ (\approx 1 torr.) a presión y temperatura ambiente además de su alta capacidad de regeneración, desorbiendo CO₂ a 40°C. Estas propiedades de adsorción fueron en su mayoría reproducidas por la película de quitosano impregnado con la amina polimérica bajo las mismas condiciones de operación.

Asimismo Filburn, Helble y Weiss (2005) del Department of Chemical Engineering de la Universidad de Connecticut, impregnaron etanolaminas (MEA, DEA y TEA) y sus mezclas dentro de los poros de las perlas de polimetacrilato de metilo (PMMA) de alta área superficial (BET = 470 m²/g, volumen de poro de 1,2 mL/g y diámetro promedio de poro de 17 nm). El procedimiento de impregnación produjo adsorbentes que consistieron de un soporte polimérico de PMMA con 30 – 85% de su volumen de poro teórico lleno con la amina líquida. Las cargas de

etanolaminas alcanzadas fueron de 0,34 g de MEA, 0,47 g de DEA y 0,53 g de TEA por gramo de PMMA seco. Las mediciones de CO₂ fueron hechas en un sistema de adsorción de dos lechos semicontinuos, usando un tiempo de adsorción fijo de 25 min., seguido por una desorción de vacío de 25 min. La capacidad de adsorción de la DEA fue de 0,24 moles de CO₂ /mol de amina en comparación al soporte con MEA que fue de 0,14 moles de CO₂ / mol amina. Estos ensayos demuestran la importancia del tipo de amina en la remoción de bajos niveles de CO₂ a partir de un proceso de oscilación de presión usando un soporte polimérico. Asimismo, los resultados mostraron una ventaja de las aminas secundarias sobre otros tipos de aminas en la remoción de bajos niveles de CO₂ usando un proceso de oscilación de presión para su regeneración. La habilidad del soporte de resistir la corrosión y la formación de espumas mientras se incrementa la concentración de la amina comparado con los sistemas acuosos bombeados puede ser de gran utilidad en muchas aplicaciones como endulzamiento de gas natural.

En otros estudios, realizados por Lee, Filburn, Gray, Park y Song (2008) del Clean Energy Institute de la Universidad de Hartford, usaron MEA, tetraetilenpentamina (TEPA), TEPA modificada por reacción con acrilonitrilo (referido en adelante como TEPAN con proporción molar 1:1 TEPA:AN), etilenamina (E-100), etilenamina modificada por reacción con acrilonitrilo (E-100AN con proporción molar 1:1 E-100 : AN) y 1,5-diazobiciclo (4.3.0)- non-5-eno (DBN), a fin de funcionalizar el PMMA. El objetivo de la investigación era estudiar la capacidad total de adsorción-desorción, la regeneración, la velocidad de adsorción – desorción y el efecto de mezcla de varias aminas dentro de un soporte simple para la captura de CO₂. Los adsorbentes sólidos con aminas dispersas en soportes de alta área superficial tienen la ventaja de la recuperación de gas a baja presión, bajo costo de capital y baja energía de regeneración comparada con la gran cantidad de energía

necesaria para calentar el agua de la solución acuosa del proceso de adsorción con aminas.

Las curvas de avance de equilibrio de CO₂ se midieron en una celda de equilibrio a presión atmosférica en un reactor saturado de 500 mL colocado dentro de baño de agua. La composición de los gases de combustión fueron 79% N₂, 15% CO₂ y 4% O₂. Las capacidades cíclicas para estos adsorbentes a la más baja temperatura de adsorción (40°C) siguió el orden E-100AN > TEPAN > MEA > TEPA = E-100 > DBN. Por tanto, TEPAN y E-100AN demostraron capacidades cíclicas de CO₂ notablemente superiores, así como gran reproducibilidad. Por ejemplo, el TEPAN soportado sobre PMMA exhibió capacidades cíclicas tan altas como 10,21 mmol CO₂/g a 40°C, mientras que para E-100AN fue de 9,47 mmol CO₂/g a 40°C.

Además del PMMA (polimetil-metacrilato, Diaion: área superficial 470 m²/g y volumen de poro = 1,2 mL/g), otros soportes tales como el dióxido de silicio (CARiACT, área superficial 300 m²/g y volumen de poro = 1,3 mL/g) y poliestireno (Macronet, área superficial 1000 m²/g y volumen de poro = 1,0 mL/g) fueron también comparados por Gray et al. (2009) del National Energy Technology Laboratory del US Department of Energy. Para la inmovilización de la polietilenimina (PEI) sobre el soporte, la amina fue disuelta en metanol y combinado con el soporte polimérico en una proporción molar 0,67 amina / 2,0 metanol / 1,0 soporte, resultando en una adsorción física de la amina sobre el soporte con un 40% en peso de PEI inmovilizado en cada uno de los sustratos. Las capacidades de captura de CO₂ se determinaron en una corriente de gas constituido por 10% de CO₂ en helio o 10% de CO₂ y un 7% de vapor de agua en helio usando un espectrómetro de masa a una velocidad de flujo de 100 mL /min y una temperatura de 45°C para el reactor a presión atmosférica.

Los adsorbentes exhibieron capacidades de captura de CO₂ aceptables entre 2,5 – 3,5 mmol/ g en condiciones de humedad y estabilidad en el rango de temperatura entre 25 y 105°C durante 10 ciclos. Esto representa un novedoso intento por estudiar el efecto de la humedad de las corrientes de proceso sobre la capacidad adsorbente de CO₂.

Li et al. (2008) del Material Science Institute de la Universidad de Sun Yat-Sen reportaron el desarrollo de adsorbentes fibrosos para la captura de CO₂ por recubrimiento con PEI de una matriz comercial de fibra de vidrio con alta área superficial específica, utilizando resinas epoxi (EP) y epiclohidrina (ECH) como agente de entrecruzamiento. El adsorbente de fibra con PEI utilizando resina epoxi como agente de entrecruzamiento conduce a una pobre difusión de CO₂ en el adsorbente, debido a su alto peso molecular y gran obstrucción estérica. Por lo que en este trabajo se empleó epiclohidrina de bajo peso molecular como agente de entrecruzamiento, el cual tiene grupos epoxi que pueden actuar con grupos aminos para formar una red estructural.

Las capacidades de adsorción de CO₂ fueron medidas usando un cromatógrafo de gases con 1 g de muestra, desgasificada a 80°C bajo vacío y colocado en un tubo de muestra en la cual una corriente de CO₂/N₂ fue introducida a 25 mL/min. Las capacidades de adsorción de CO₂ obtenidas fueron de 6,30 mmol/g para la fibra con PEI entrecruzado recubierto con resina epoxi y 4,12 mmol/g para la fibra con PEI entrecruzado revestida con epiclohidrina a 30°C, 1 atm y en condiciones de humedad (proporción PEI/ECH de 20:1). Ambos adsorbentes fibrosos modificados pudieron ser completamente regenerados a 120°C. Sin embargo, estos adsorbentes modificados de fibra de vidrio fueron más eficientes a temperatura ambiente. A una temperatura superior a 50°C, la capacidad de adsorción disminuye drásticamente. Las ventajas de este adsorbente incluyen: alta estabilidad térmica (por encima de 250°C), alta

capacidad de adsorción de CO₂ a temperatura ambiente y baja temperatura de regeneración de 120°C. Las capacidades de adsorción de CO₂ de aminas poliméricas varían en un amplio rango, como puede apreciarse en la Tabla 4. Esto no es sólo debido a las diferencias en las condiciones de análisis y dispositivos de adsorción, sino también a las grandes diferencias entre los propios materiales.

Tabla 4. Capacidades de adsorción de CO₂ y condiciones de medición para aminas soportadas sobre materiales sólidos orgánicos.

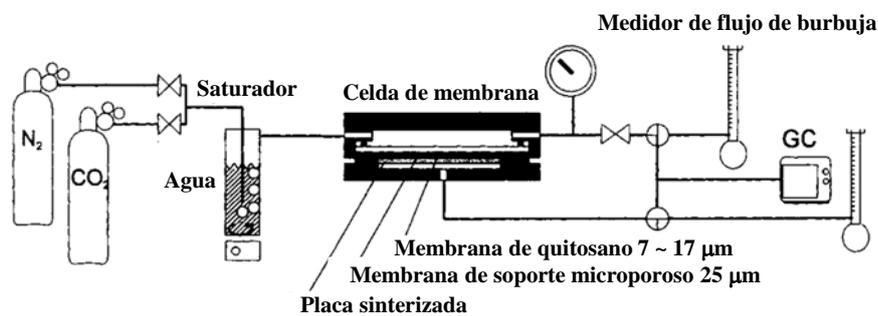
Amina	Soporte	T(K)	Anhidro			Húmedo		Metodo
			P CO ₂ (bar)	q ^a (mmol/g)	Eficiencia de amina ^(b) mol CO ₂ /mol N	q ^a (mmol/g)	Eficiencia de amina ^(b) mol CO ₂ /mol N	
Dietilentriamina	Carbon	298	1	0,91	0,12	--	--	TGA
Pentaetilenhexamina	Carbon	298	1	1,09	0,14	--	--	TGA
Polietilenimina (PEI)	Carbon	298	1	1,11	0,16	--	--	TGA
PEI	Nanotubos de carbono purificados de pared simple	348	1	1,64	0,16	--	--	TGA
PEI	Polimetacrilato de metilo	298	0,02	0,91	--	--	--	IR
PEI	Poli(acrilonitrilo)	303	0,01	--	--	3,4	0,71	VA
PEI / Epiclorhidrina	Fibra de vidrio	303	0,16	0,26	0,04	3,98	0,56	CG
Etilendiamina	Vinilbencil-cloruro (VBC)/ Divinilbenceno entrecruzado	298	0,14	2,16	--	--	--	TGA
Etilendiamina	VBC lineal		0,14	2,62	--	--	--	TGA
Diamina	VBC / estireno lineal	298	1	0,67	--	--	--	TGA
1,5-diazobicyclo(4,3,0)-non-5-eno (DBN)	estireno	298	1	0,76	--	--	--	TGA
DBN	Dimetilacrilamida	298	1	0,39	--	--	--	TGA
Resina urea-formaldehido	Resina	298	1	1,86	--	--	--	TGA
Resina melamina-formaldehido	Resina	298	1	1,03	--	--	--	TGA

^(a) Reportado como capacidad de CO₂. ^(b) Eficiencia de amina. ^(c) TGA: analisis termogravimetrico, CG: cromatografia de gases; VA: dispositivo volumetrico; IR: Infrarrojo

Fuente: Satyapal et al., 2001 p. 250.

Hasta la fecha, el área de investigación relacionada con el uso de biopolímeros como soporte para la dispersión de grupos aminos activos hacia la adsorción de CO₂, se encuentra en estado incipiente. En la literatura solo existen limitados estudios correspondientes al tratamiento de corrientes de proceso para la remoción de gases agrios mediante películas funcionalizadas de quitosano. Entre algunas investigaciones realizadas actualmente, destacan los estudios de permeabilidad de CO₂ a través de membranas de quitosano hinchadas con vapor de agua, realizado por Ito, Sato y Anna (1997) del Department of Material and Chemical Engineering de la

Universidad de Niigata. Las medidas de permeación fueron hechas en una celda tipo membrana plana con un área de permeación de 19 cm^2 , un sistema de flujo compuesto de CO_2/N_2 y un saturador de vapor de agua (Ver figura 4). Las presiones corriente arriba y corriente abajo del sistema se mantuvieron a 354 kPa y presión atmosférica respectivamente. Las membranas de quitosano poseían un grado de desacetilación de 70% con un 40% de porosidad y un espesor entre $7 - 17 \mu\text{m}$.



Fuente: Ito, Sato y Anma, 1997, p. 87.

Figura 4. Esquema experimental para la medición de la permeación de una mezcla de gases a través de una membrana húmeda de quitosano.

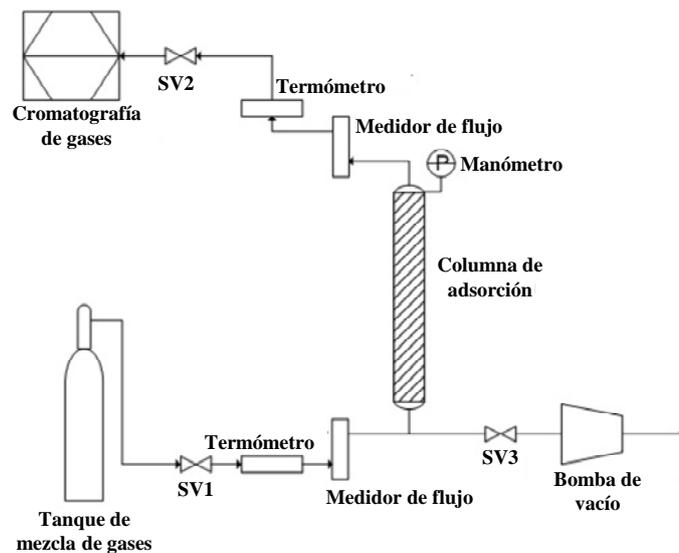
Estas membranas de quitosano exhibieron una gran permeabilidad al gas cuando se hincharon con vapor de agua procedente del gas de alimentación. El CO_2 permeó preferencialmente a través de la membrana de quitosano hinchada con un valor de $2,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm} / (\text{s cm}^2 \text{ cm Hg})$ y un factor de separación CO_2/N_2 de 70 a temperatura ambiente. Este gran desempeño de separación del CO_2 se debió a la propiedad básica de los grupos aminos en las moléculas de quitosano. El método de preparación de la membrana así como la concentración de ácido acético en la solución de polímero afectó la velocidad de permeación en la membrana. Usando una solución de moldeo para la membrana más concentrada en ácido acético, se incrementó la velocidad de permeación en un factor de 2,5. Este efecto se atribuyó a la formación de una estructura semi-microporosa durante el proceso de evaporación del agua y el ácido acético.

El uso de líquidos iónicos (ILs) con excelentes propiedades de solubilidad, despreciables presiones de vapor y gran estabilidad térmica, han recibido recientemente especial atención como solventes ambientalmente amigables y como método novedoso de disolución de la quitina y el quitosano, sustituyendo a polímeros sintéticos amino-funcionalizados en la captura y desorción de CO₂. Xie, Xhang y Li (2006) del Stay Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, fueron los primeros en estudiar estos sistemas de captura, disolviendo quitosano de 88% de desacetilación (peso molecular promedio entre 3×10^5 a 4×10^6) en 10 g del líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolio ([Bmim]Cl) bajo atmosfera inerte de N₂ y 110°C. La habilidad del [Bmim]Cl para destruir enlaces de hidrógeno, hace que los grupos aminos en el quitosano sean libres de la restricción de puentes de hidrógeno intermolecular y estén expuestos completamente. La fijación y desorción de CO₂ sobre la solución de quitosano/IL se llevó a cabo a 30°C y 1 atm. de presión de CO₂, estimándose la eficiencia de fijación ($[\text{mmol CO}_2/\text{mmol de líquido iónico}] * 100$) a través del incremento de peso en la mezcla de reacción.

En el equilibrio, la solución quitosano/IL exhibió una eficiencia de adsorción de 8,1% en comparación al 3,8% de eficiencia de la solución quitina/IL. Es razonable considerar que el CO₂ disuelto físicamente es responsable de la capacidad de sorción de CO₂ de la solución de quitina/IL mientras el CO₂ disuelto físicamente y aquel unido químicamente son los responsables de la capacidad efectiva de sorción de CO₂ en la solución quitosano/IL. La velocidad de sorción de estas soluciones fue rápida, solo tomó 180 min. a la solución de quitosano/IL alcanzar el 98% de la capacidad de sorción, mientras que la solución quitina/IL alcanza el 95% bajo las mismas condiciones. La reversibilidad de la fijación de CO₂ para estos sistemas también fue estudiada. Tomando la solución quitosano al 10% IL, como ejemplo, el CO₂ fue reducido en 1,4% en 30 min. a 100°C y fue liberado completamente bajo vacío.

Después de liberar el CO₂ completamente, la solución fue enfriada a 30°C y usada directamente en los subsecuentes ciclos de fijación/desorción.

Por otro lado, Phalakornkule, Foungchuen y Pitakchon (2012) del Department of Chemical Engineering en la Universidad King Mongkut en Bangkok, Tailandia, impregnaron carbón activado (densidad volumétrica= 0,59 g/mL) con soluciones de quitosano (93,8% de DA y PM= 17010 Daltons) de concentración entre 0,1 a 2 g/L a fin de adsorber selectivamente el CO₂ proveniente de corrientes de biogás y gases de combustión. La adsorción dinámica fue llevada a cabo haciendo pasar una mezcla estándar binaria de gases (CO₂/CH₄, CO₂/H₂ y CO₂/N₂ 50%/50% v/v) a través de la columna de adsorción a 298K. Antes de cada experimento el gas fue desalojado a 30 kPA usando una bomba de vacío (Ver Figura 5).



Fuente: Phalakornkule, Foungchuen y Pitakchon, 2012, p. 154.

Figura 5. Diagrama del sistema de adsorción de CO₂ para carbón activado impregnado con quitosano.

El ciclo de adsorción de tres pasos comprendía: (1) Presurización, (2) Adsorción y (3) Despresurización, mediante una válvula automática de solenoide. La

presión durante las etapas de presurización y adsorción fue de 400 kPa. La velocidad de flujo de alimentación durante la presurización fue de 2 L STP /min. durante 2 min. En el paso de adsorción, el sistema se mantuvo constante por 15 min. para asegurar que el equilibrio fuese alcanzado. Durante la despresurización, el gas de salida al final de la columna así como la composición del gas fue determinado con un cromatógrafo de gases (CG) equipado con un detector de conductividad térmica.

El carbón activado impregnado con quitosano que fue más adecuado para la separación de CO_2/H_2 (corriente de hidrogeno procedente de la reformación con vapor) fue aquel impregnado con 0,1 g/L de sol. quitosano obteniendo hidrógeno 100% puro durante 8 ciclos sucesivos antes de alcanzar el punto de ruptura de CO_2 , mientras con el carbón activado solo, se alcanzaron solo 3 ciclos. En cuanto a la separación de CO_2/CH_4 de las corrientes de biogás producidos por digestión anaerobia, el carbón activado más adecuado para llevar a cabo esta separación fue aquel impregnado con sol. quitosano de 2 g/L, generándose CH_4 ultra puro durante 3 ciclos continuos antes de alcanzar el punto de ruptura. Para la adsorción dinámica en la mezcla CO_2/N_2 procedente de los gases de combustión, se empleó el sistema carbón activado/ quitosano 0,12% p/p, obteniéndose nitrógeno 100% puro entre 1-8 ciclos, mientras que con el sistema carbón activado/quitosano al 0,76% p/p, se obtuvo nitrógeno puro entre 1 a 9 ciclos.

Es importante destacar que el almacenamiento de CO_2 en sólidos adsorbentes puede reducir el volumen del contenedor sustancialmente. Considerando el almacenamiento de CO_2 a 4 bar y 298 K en un tanque de volumen de 1m^3 , usando la ley de gases ideales ($pV = nRT$), la cantidad de CO_2 en el tanque se estima en 164 moles. Si esta cantidad fuera adsorbida por el carbón activado impregnado con quitosano, la cantidad requerida de adsorbente estimada a partir de la capacidad de adsorción (3,76 moles de CO_2 por kg) sería de 43,62 kg (obtenido de $164\text{ mol}/3,76$).

A partir de la densidad volumétrica del adsorbente (0,59 g/mL o 590 kg/m³), el volumen requerido sería de 0,074 m³. Por tanto, el almacenamiento de CO₂ bajo la misma presión sobre carbón activado modificado, puede reducir el volumen del tanque 14 veces.

En otro enfoque, Valechna, Thote, Labhsetwar y Rayalu (2012) de la National Environmental Engineering Research Institute en Nagpur, reportaron el desarrollo de adsorbentes basados en hidrogeles de quitosano a fin de estudiar la interacción de los grupos aminos disponibles anclados con corrientes de CO₂. Estos fueron preparados por gelificación del quitosano, disolviendo una cierta cantidad de quitosano en ácido acético al 5% y luego precipitándolo por neutralización con NH₄OH 1M. Luego, los hidrogeles obtenidos fueron impregnados con solución al 25% de 2-amino-2-metil-1-propanol y entrecruzados con glutaraldehído 1M para obtener el derivado entrecruzado funcionalizado. Los estudios dinámicos de adsorción de CO₂ fueron realizados en una columna empacada de vidrio con una corriente de gas al 15% en volumen de CO₂ a 20 mL/min. La corriente efluente fue continuamente analizada utilizando un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica.

La capacidad adsorbente del hidrogel natural fue de 2,5 mg CO₂/g adsorbente en una corriente CO₂/N₂. Este valor ascendió a 6,62 mg CO₂/g por presencia de humedad en la corriente de gas (CO₂/N₂/H₂O). En estos ensayos, la capacidad adsorbente del hidrogel entrecruzado y funcionalizado también fue determinada, incrementándose a 5,02 mg CO₂/g para una corriente de gas CO₂/N₂ a 55°C. Este incremento en la capacidad de adsorción del hidrogel entrecruzado y funcionalizado se debe a la adsorción de CO₂ en los sitios de imina funcional (Valechna, Thote, Labhsetwar y Rayalu, 2012).

Lo anteriormente expuesto señala a los hidrogeles funcionalizados de quitosano como potenciales sólidos adsorbentes emergentes, por lo que actualmente se llevan a cabo estudios de laboratorio y pruebas piloto relacionadas con la adsorción de CO₂. Vijag y Sadhana (2012) de la National Environmental Engineering Research Institute de Nagpur sintetizaron un material oligomérico de quitosano para su aplicación en la captura y almacenamiento de CO₂ procedente de fuentes puntuales industriales. Los estudios de adsorción de CO₂ fueron realizados directamente en una corriente de gas de combustión al 12,61% vol de CO₂. La carbonatación de la solución oligomérica de quitosano formó complejos quito-amonio y sales de carbonato.

El método de análisis usado fue agregar sal de cloruro de bario saturada a una alícuota diluida de la muestra para precipitar cualquier carbonato. El hidróxido fue titulado con HCl 0,1 M, dando la alcalinidad por hidróxido, utilizando fenolftaleína como indicador. Luego, la muestra fue titulada con HCl 0,1M usando verde de bromocresol para dar la alcalinidad total. La concentración de carbonato y por ende de CO₂ se estimó a partir de la alcalinidad total y la concentración de bicarbonato.

El quitosano oligomérico mostró una capacidad de adsorción de 10,65 g de CO₂ en 100 mL de solución de quitosano al 1%, lo cual fue mayor en un factor de 21,5, si se compara con el agente de lavado convencional basado en solución de monoetanolamina al 1%. En base a este trabajo, la impregnación de películas de quitosano con aminas surge como un enfoque novedoso para la introducción de grupos básicos, lo cual fue desarrollado en el presente trabajo.

Alhwaige, Agag, Ishida y Qutubuddin (2013) del Department of Chemical Engineering en la Universidad Case Western Reserve en Cleveland, E.E.U.U, utilizaron aerogeles monolíticos híbridos de quitosano (CTS) con diferente cantidad

de óxido de grafeno (OG) para la adsorción de CO₂. El aerogel fue preparado dispersando una cantidad de óxido de grafeno en agua, acidificando el medio con ácido acético hasta alcanzar solución acuosa al 1% v/v y subsecuentemente disolviendo el quitosano en la mezcla. El gel fue luego enfriado a -70°C con hielo seco y calcinado hasta 400°C bajo nitrógeno con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

La adsorción de CO₂ fue determinada mediante método gravimétrico a diferentes temperaturas. Antes de cada ensayo de adsorción, la muestra fue desgasificada durante 4 h a 150°C bajo alto vacío (1×10^{-5} mbar) para asegurar que la humedad residual fuera removida. El área superficial BET se incrementó dramáticamente de 153 a 415 m²/g cargando 20% p de óxido de grafeno en el adsorbente CTS. La cantidad de CO₂ adsorbido a 25°C y 1 bar se incrementó de 1,92 a 4,15 mol/g con la adición de 20% en peso de óxido de grafeno. La presencia del óxido de grafeno en el aerogel mejora el área interfacial entre el CO₂ y la superficie del poro. Además, los grupos funcionales del óxido de grafeno tales como el -COOH, -OH -NH₂, -NO₂ y -CH₃ son buenos candidatos para la unión con CO₂.

Asimismo, Huang y Shen (2013) del Department of Chemical and Materials Engineering de la Universidad Nacional de Yunlin en Taiwán, sintetizaron carbón mesoporoso modificado por inmersión en solución de quitosano a fin de introducir grupos funcionales nitrogenados superficiales para la adsorción de CO₂. En esta síntesis típica, 1 g de SBA-15 fue añadido a una solución acuosa de sacarosa y ácido sulfúrico y posteriormente colocada en un horno a 373 K durante 6 h. El sistema templante - polímero fue luego pirolizado bajo atmósfera de nitrógeno hasta 1173K con una tasa de calentamiento de 5K/min. El carbón mesoporoso obtenido fue modificado por inmersión en solución de quitosano a 303 K durante 2h. Algunas

muestras fueron activadas por tratamiento térmico hasta 873 K con rampa de calentamiento de 5K/min. por 2h.

Las mediciones de adsorción de CO₂ fueron realizadas por método gravimétrico. Se mantuvo un flujo de helio de 30 mL/min. para purgar el sistema a fin de asegurar la estabilidad del peso en el sistema TG. Las áreas superficiales y los volúmenes de microporo disminuyeron posterior a la modificación de 1075 m²/g para el carbón mesoporoso a 649 m²/g para el material impregnado con solución de 4 g de quitosano. Esto se atribuyó al bloqueo de poro y cobertura superficial del quitosano. La capacidad de adsorción de CO₂ a 303K y 0,1 MPa fue mucho mayor (7,4% de CO₂) que aquel registrado por el SBA-15 (2,1 % de CO₂). A pesar de la introducción de grupos nitrogenados en el carbón mesoporoso, la capacidad de adsorción de CO₂ del carbón impregnado con quitosano es menor (aprox. la mitad) en comparación al carbón mesoporoso no modificado. El contenido de nitrógeno en las muestras de carbón se incrementó en 2,0% después de la impregnación con quitosano. La disminución en la capacidad de captura de CO₂ fue atribuido al bloqueo de poro. Este resultado indica que la adsorción de CO₂ está afectada en mayor grado por las características texturales del carbón mesoporoso que por los grupos funcionales nitrogenados superficiales. Los resultados también revelaron que tanto los grupos funcionales nitrogenados (piridina y pirrol) y los supermicroporos (<1,0 nm) del carbón mesoporoso impregnado con quitosano se incrementaron después de la activación con una mejora del 30% en la adsorción de CO₂ de 7,4% a 9,6%.

Como con cualquier otro compuesto orgánico, los adsorbentes de AOS se degradan a temperaturas elevadas. La degradación del adsorbente se puede manifestar de varias maneras, tales como la pérdida del área superficial o porosidad generada por la transición de fase, la oxidación de aminas, combustión o incluso evaporación de aminas de bajo peso molecular. Desafortunadamente, no ha habido muchas

investigaciones sobre la estabilidad térmica de las aminas orgánicamente soportadas, por lo que es difícil dar una descripción general de intervalos seguros de temperatura de operación. Más bien, es adecuado caracterizar la estabilidad térmica de cada AOS individualmente, ya que su composición química varía en un amplio rango.

Un factor importante en la degradación de las aminas poliméricas es la temperatura de transición vítrea del soporte polimérico, por encima de la cual, el polímero sufre cambios conformacionales que pueden ser perjudiciales para la difusión del gas. En este sentido, Sanchez, Sibaja y Baudrit (2007) del Instituto Tecnológico de Costa Rica estudiaron la estabilidad térmica de hidrogeles de quitosano al 1 y 3% sin entrecruzar. El objetivo principal del estudio era caracterizar física y químicamente el quitosano que proviene de los desechos de industrialización del camarón y langostas y su aplicación en cirugía y reparación de tejidos dañados. La temperatura inicial de descomposición encontrada fue de 236,6°C y 241,8°C para hidrogeles al 1 y 3% en quitosano, con porcentajes de masa residual a 550°C de 56,1% y 54,4%, respectivamente. Ellos compararon estos resultados con los obtenidos para los materiales entrecruzados observando una temperatura inicial de descomposición para el hidrogel al 1% y 3%, entrecruzado con glutaraldehído al 50% de 244,2 y 245,8°C. En el caso de los hidrogeles sin entrecruzar, la disminución en la temperatura de descomposición indica que la protonación de grupos aminos para disolver el quitosano afecta la estabilidad térmica del polisacárido. Con los resultados obtenidos se determinó que el hidrogel de quitosano entrecruzado con glioxal al 20% posee las mejores condiciones para ser empleado como soporte en el crecimiento de fibroblastos humanos. A partir de estos estudios, se evidencia que el empleo de entrecruzantes covalentes, le imparten buenas propiedades mecánicas y térmicas al biopolímero, por lo que este criterio fue considerado en la preparación de películas de quitosano como adsorbentes de CO₂.

C. Fundamentos teóricos

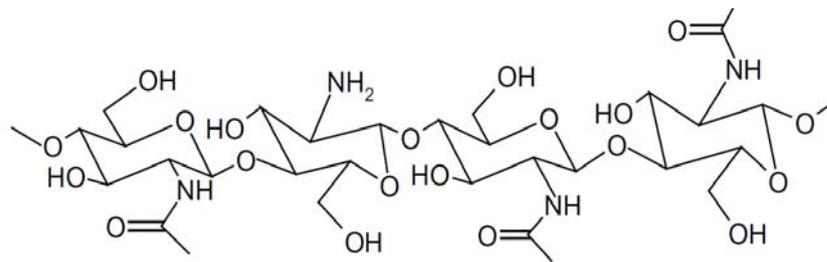
En esta sección se presentan los fundamentos teóricos que proporcionan los conceptos básicos para el entendimiento del entorno de la presente investigación.

Química del quitosano

La quitina es el segundo biopolímero natural más abundante derivado de los exoesqueletos de los crustáceos y también de las paredes celulares de los hongos y los insectos (Peter, Steinbuchel y Marchessault, 2005). La quitina es un heteropolímero catiónico lineal compuesto de unidades de GlcNAc (N-acetil-D-glucosamina) y GlcN (D-glucosamina) distribuidos al azar con enlaces β -1,4 glucosídicos. La quitobiosa, 4-O-(2-amino-2-desoxi- β -D-glucopiranosil)-(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glucosa, es la unidad estructural de la quitina nativa (Ver Figura 6) (Yui, Kobayashi, Kitamura, Imada, 1994). La estructura de la quitina puede ser modificada mediante la eliminación de los grupos acetilo, que se vinculan a los grupos amino en la posición C₂ del anillo por medio de una hidrólisis química en solución alcalina concentrada a temperatura elevada para producir una forma desacetilada. El grado de desacetilación en la quitina puede ser tan baja como <10% y el peso molecular de este polisacárido lineal puede ser tan alto como $1 - 2,5 \times 10^6$ Da lo que corresponde a un grado de polimerización de aprox. 5.000 – 10.000. Cuando la quitina alcanza un contenido en nitrógeno de más de 7% en peso o cuando la fracción de grupos aminos acetilados se reduce a 35-40%, el copolímero resultante (1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi- β -D-glucano y (1 \rightarrow 4)-2-acetamida-2-desoxi- β -D-glucano se conoce como quitosano (Ver Figura 7). El quitosano es un biopolímero que contiene unidades de D-glucosamina (GlcN, ~ 80%) y GlcNAc (~ 20%) y pertenece a la familia de los glicosaminoglicoles (GAG).

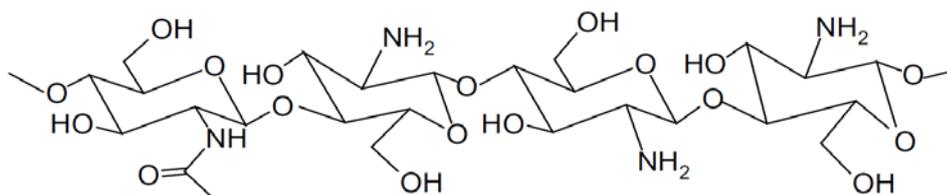
En el quitosano, el grado de desacetilación oscila entre 40% y 98% y el peso molecular entre 5×10^4 Da a 2×10^6 Da (100 – 1000 g/mol). Generalmente, se establece que el quitosano de bajo peso molecular corresponde a valores menores de

50 g/mol, de mediano peso molecular a valores entre 50 y 150 g/mol y de alto peso molecular a valores mayores de 150 g/mol. El grado de desacetilación y el grado de polimerización que a su vez determina el peso molecular del polímero, son dos importantes parámetros que dictan el uso del quitosano en diversas aplicaciones.



Fuente: Varum, 1991, p. 17

Figura 6. Estructura de la quitina.

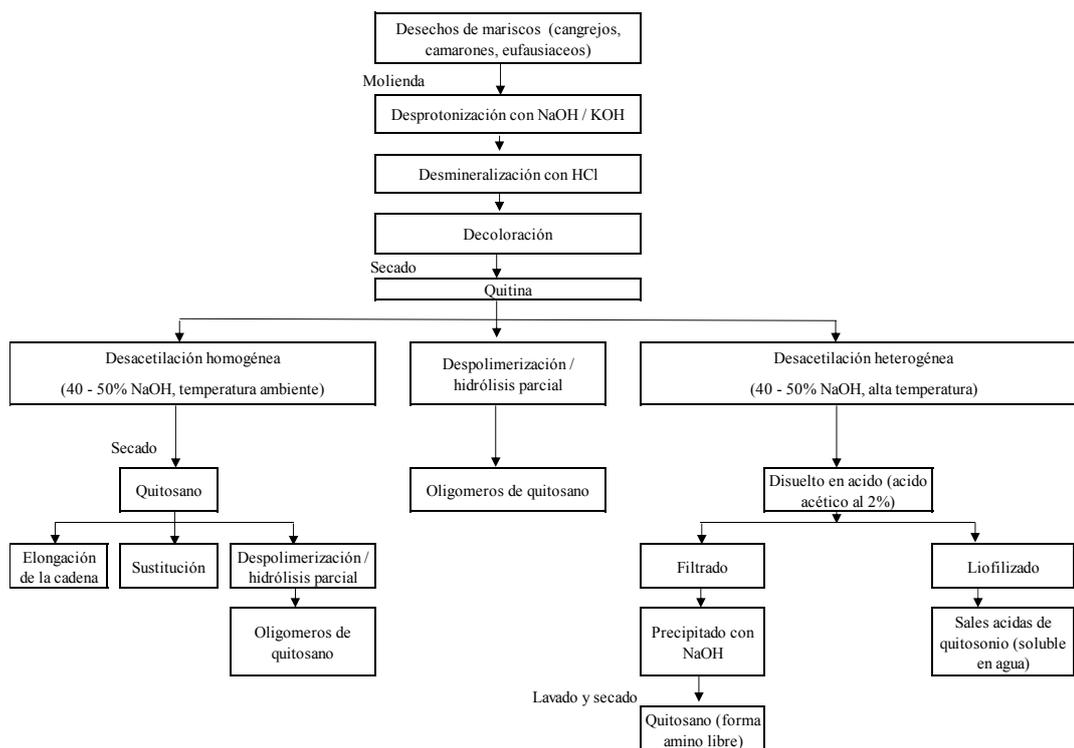


Fuente: Varum, 1991, p. 17

Figura 7. Estructura del quitosano

Mientras que otros polisacáridos de origen natural son ácidos de naturaleza, tanto la quitina como el quitosano son básicos y como tal, sufren reacciones típicas de neutralización de compuestos alcalinos (Kumar, 2000). Comercialmente, la quitina y el quitosano se producen a partir de biodesechos obtenidos de organismos acuáticos. Las proporciones de la quitina de estas fuentes puede variar según la estación y la especie pero, en general, los exoesqueletos contienen entre 15 y 40% de quitina, 20% - 40% de proteínas, y 20% - 50% de carbonato, con otros componentes tales como pigmentos, lípidos y otras sales de metales presentes, como componentes minoritarios (Singer y Wooten, 2003).

El aislamiento de quitina a partir de residuos de marisco consta de tres pasos: desproteinización (DP), desmineralización (DM), y decoloración (DC). La quitina es adicionalmente desacetilada (DA) para generar quitosano y otros productos para una amplia gama de aplicaciones. Una representación de las diferentes etapas de procesamiento para la obtención de quitina y sus derivados se resume en la Figura 8. Las técnicas industriales para la producción de quitina y la extracción de quitosano a partir de diferentes corrientes de conchas de desecho normalmente se basan en procesos químicos severos debido a las asociaciones covalentes con otros constituyentes. En general, las proteínas se retiran en primer lugar de las conchas trituradas mediante tratamiento suave con hidróxido de sodio o solución de hidróxido de potasio a temperatura elevada.



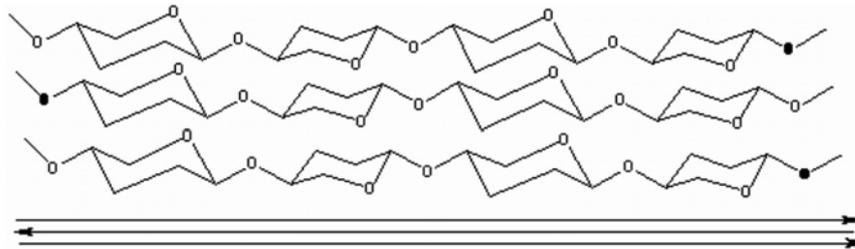
Fuente: Kurita et al., 1993, p. 2393.

Figura 8. Procesos químicos de manufactura para la quitina, quitosano y quito-oligosacáridos

Mientras que el quitosano puede ser producido por desacetilación utilizando soluciones altamente concentradas de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio (40%-50%) a alta temperatura (superior a 100°C) en una atmósfera inerte, el quitosano altamente desacetilado generalmente no se obtiene mediante estos métodos. Las temperaturas más altas reducen el peso molecular del quitosano resultante. Los métodos para la producción de quitosano a partir de residuos de calamar son generalmente mucho más suaves debido a las fuerzas intermoleculares relativamente débiles y el estado cristalino de la β -quitina. Esto quedó claramente demostrado por Kurita, Tomita, Ishii, Nishimura y Shimoda (1993) quienes obtuvieron una desacetilación del 70% a partir de la α -quitina de residuos de calamar en comparación con el 20% obtenido de la α -quitina de la cáscara del camarón con NaOH al 30% a 100°C durante 2 h.

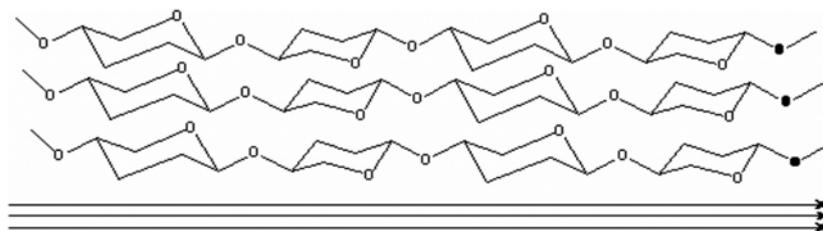
La quitina y el quitosano son también conocidos por exhibir polimorfismo. Las formas polimórficas de la quitina difieren en el empaquetamiento y las polaridades de las cadenas adyacentes en planos sucesivos. Generalmente, las cadenas individuales asumen una estructura esencialmente lineal, las cuales experimentan un giro completo, cada 10,1 – 10,5 Å a lo largo del eje de la cadena. Debido a que cada unidad glucosídica en la cadena es quiral y todas las unidades están conectadas por un átomo de oxígeno que une el C-1 de una unidad glucosídica a un C-4 de una unidad adyacente, puede ser asignada una dirección distinta "izquierda" o "derecha" a cada cadena de polímero. El alomorfo más común exhibido por la quitina es conocido como la conformación α , donde la celda unitaria es ortorrómbica y las cadenas individuales están dispuestas en arreglo antiparalelo (Figura 9). Así, las cadenas adyacentes están orientadas en sentido opuesto. Uno de los alomorfos menos comunes, es la conocida conformación β , correspondiente a una celda unitaria monoclinica con las cadenas de polímeros dispuestos de forma paralela lo que lleva a fuerzas intermoleculares más débiles (Figura 10). Una tercera forma, la γ -quitina,

poseen dos cadenas paralelas en asociación con una cadena antiparalela. Esto puede considerarse como una variante de la forma α .



Fuente: Kurita et al., 1993, p. 2394.

Figura 9. Arreglo antiparalelo de las cadenas en la α -quitina



Fuente: Kurita et al., 1993, p. 2394.

Figura 10. Arreglo paralelo de las cadenas en la β -quitina

Dependiendo del origen del polímero y su tratamiento durante el proceso de extracción, el quitosano muestra cristalinidad y polimorfismo. La cristalinidad es máxima para la quitina (es decir, 0% desacetilado) y el quitosano completamente desacetilado (es decir, 100% desacetilado). La viscosidad de una solución de quitosano se incrementa con un aumento en la concentración de quitosano, disminuye con la temperatura y con el aumento en el grado de desacetilación (el grado de acetilación se define como la proporción entre unidades estructurales de 2-acetamido-2-desoxi-D-glucopiranosas y 2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosas). La degradación se ha demostrado que aumenta a medida que disminuye el grado de desacetilación. Asimismo, la cinética de degradación parece estar inversamente relacionada con el

grado de cristalinidad la cual es controlada principalmente por el grado de desacetilación. La distribución de los grupos acetilo parece afectar la biodegradabilidad; la disposición de los grupos acetilo y su distribución heterogénea (al azar más que en bloque) se traduce en tasas muy bajas de degradación enzimática.

Características químicas

Aunque la estructura molecular de la quitina y el quitosano parecen muy similares, las características físicas y las reacciones químicas que ellos sufren a menudo son sorprendentemente distintas. Ambos polímeros poseen hidroxilos reactivos y grupos aminos, pero el quitosano es por lo general menos cristalino que la quitina, lo cual hace que presumiblemente el quitosano sea más accesible a los reactivos. Después de calentar, ellos se descomponen antes de la fusión, por lo tanto estos polímeros no tienen puntos de fusión. Probablemente, la diferencia más sorprendente entre la quitina y el quitosano está en sus solubilidades (Ver Tabla 5). Hay relativamente pocos disolventes para la quitina, mientras casi todos los ácidos acuosos disuelven el quitosano, de los cuales el más comúnmente utilizado es el ácido fórmico y el ácido acético. La multitud de sitios catiónicos formados debido a la protonación de los grupos amino por los ácidos a lo largo de la cadena de quitosano, aumenta su solubilidad por incremento de la polaridad y el grado de repulsión electrostática. Algunas de las sales de quitosano que son solubles en agua incluyen formiato, acetato, lactato, malato, citrato, tartrato, glioxilato, glicolato, piruvato, malonato y ascorbato.

La quitina natural es insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos pero el quitosano es fácilmente soluble en medio ácido diluido a $\text{pH} \leq 6$ debido a la cuaternización de los grupos aminos que tienen un valor de $\text{pK}_a = 6,3$. La presencia de grupos amino indica que el pH altera sustancialmente el estado de carga y las

propiedades del quitosano. A pH bajo, estas aminas se protonan y se cargan positivamente y hacen al quitosano un polielectrolito catiónico soluble en agua. Por otra parte, cuando el pH se incrementa por encima de 6, la amina del quitosano se desprotona y el polímero pierde su carga y se convierte en insoluble. La transición soluble - insoluble se produce en su valor de pKa alrededor de un pH entre 6 y 6,5. Como el valor de pKa es altamente dependiente del grado de N-desacetilación, la solubilidad del quitosano es dependiente del método de desacetilación utilizado.

Tabla 5. Perfil de solubilidad de la quitina y el quitosano

Quitina, Soluble en	Quitosano, Soluble en
5 % de LiCl en dimetilacetamida, dietilacetamida	Ácidos minerales u orgánicos acuosos diluidos por debajo de pH = 6,5
LiCl en N-metil-2-pirrolidona	Dimetilsulfóxido
CaCl ₂ .2H ₂ O saturado en metanol	Acido p-toluen sulfónico
Hexafluoroisopropil alcohol	Acido 10-canforsulfónico
Hexafluoroacetanona sesquihidrato	
Mezcla de 1,2-dicloroetano y acido tricloroacético (35:65)	
Solución fresca saturada de tiocianato de litio	

Fuente: Mourya et al., 2008, p. 1015

Otra característica adicional del quitosano es el carácter altamente hidrófilico del polímero debido a la gran cantidad de grupos hidroxilos que posee en su cadena principal. Otros parámetros que tienen gran impacto en los fenómenos de adsorción son la porosidad del polímero y la cristalinidad del material. La cristalinidad controla la hidratación del polímero, que a su vez determina la accesibilidad a los sitios internos. Este parámetro influye fuertemente en la cinética de hidratación y absorción. La disolución del polímero rompe el enlace de hidrógeno entre las cadenas de polímero. La reducida cristalinidad del polímero se puede mantener a través de la liofilización de una solución de quitosano, mientras que un procedimiento de secado al aire o en el horno restablece parcialmente la cristalinidad del polímero. La baja porosidad de las hojuelas de quitosano es también un importante parámetro limitante:

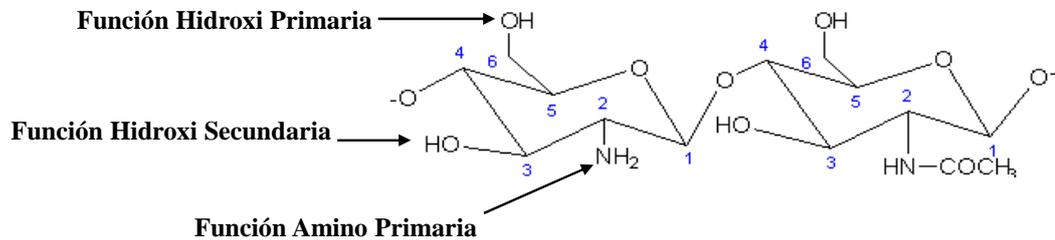
el tiempo de contacto requerido para alcanzar el equilibrio de absorción generalmente se alarga con el incremento en el tamaño de las hojuelas de quitosano. La resistencia a la difusión intrapartícula controla la cinética global de absorción, especialmente en especies polinucleares de gran tamaño. La disminución del tamaño de las partículas adsorbentes mejora las propiedades de sorción del biopolímero; especialmente cuando el quitosano está entrecruzado. En efecto, este tratamiento químico implica enlaces complementarios que limitan la transferencia de moléculas de soluto. Sin embargo, los tamaños de partícula especialmente pequeños no son compatibles con aplicaciones a gran escala, por ejemplo, en columnas de lechos fijos, ya que las pequeñas partículas inducen pérdida de carga y el bloqueo de la columna. Este efecto limitante puede ser compensado por la modificación física del polímero: acondicionamiento en cuencas de gel, además de la disminución en la cristalinidad del polímero, que permite la expansión de la red estructural porosa, que a su vez aumenta el transporte de moléculas de adsorbato.

Modificaciones químicas de la quitina

La quitina es un biopolímero químicamente estable. La existencia en el estado sólido de enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares, además, plantea problemas adicionales. La α -quitina debido a su insolubilidad, rara vez sufre reacciones químicas, excepto para la preparación del quitosano por desacetilación. La β -quitina tiene relativamente elevada reactividad. Se confirma que para llegar a ser soluble en agua, el grado de desacetilación tiene que ser alrededor de 50% y probablemente, los grupos acetilos deben estar distribuidos regularmente a lo largo de la cadena para impedir el empaque de las cadenas resultantes de la ruptura de la estructura secundaria en medio alcalino fuerte (Sannan, Kurita, Iwakura, 1976, Kubota, Eguchi, 1997). Tanto los enlaces β -(1-4) glucosídicos y los grupos N-acetilo son susceptibles a la hidrólisis ácida o alcalina. Generalmente, se utiliza ácido como solvente de la

quitina / quitosano en solución acuosa. Si la hidrólisis se produce en el enlace glucosídico β -(1-4), se genera una disminución en el peso molecular de los polímeros. Si la hidrólisis toma lugar en los grupos N-acetilo, se obtiene una disminución del grado de acetilación. La velocidad de degradación depende de la concentración del ácido y la temperatura. Los ácidos fuertes o concentrados no son disolventes apropiados debido a la severa degradación de las cadenas de polímeros y los grupos N-acetilo. La degradación de los grupos N-acetilo aumenta con un incremento en la temperatura. En solución, la flexibilidad de determinados enlaces glucosídicos produce diferentes conformaciones que coexisten en equilibrio. Dos unidades de monómeros diferentes en quitina / quitosano se unen por enlaces glucosídicos para formar oligómeros y polímeros. Ellos pueden estar unidos al azar o en bloque.

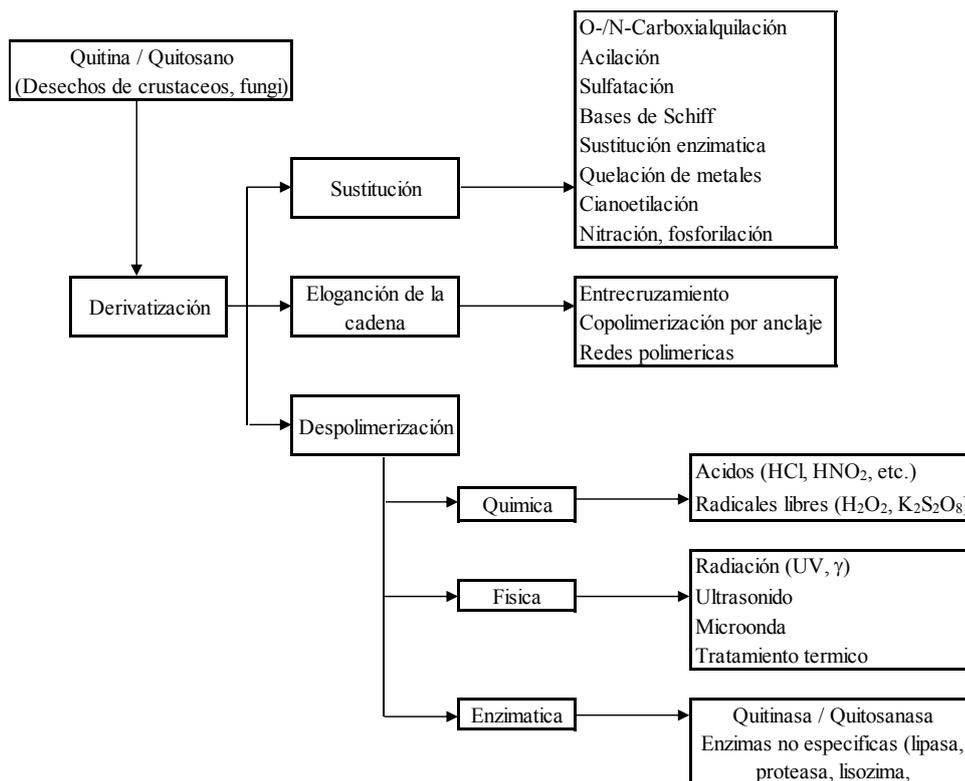
Entre las muchas menciones de derivados de quitosano en la literatura, se puede diferenciar reacciones específicas que implican el grupo -NH_2 en las posiciones C-2 o reacciones no específicas de grupos -OH en las posiciones C-3 y C-6 (especialmente esterificación y eterificación) (Ver Figura 11). El -NH_2 en la posición C-2 es el punto importante de diferencia entre el quitosano y la celulosa, éste último con tres grupos -OH de reactividad casi iguales disponibles. La reacción principal que involucra la posición C-2 es la cuaternización de los grupos amino o una reacción en la que una función aldehído reacciona con los -NH_2 por aminación reductiva. Esta última reacción puede realizarse en solución acuosa bajo condiciones muy suaves para obtener aleatoriamente sustituyentes distribuidos en una cantidad controlada a lo largo de la cadena de quitosano. Este método ha sido propuesto para introducir diferentes grupos funcionales en el quitosano usando reactivos de acrílo en una solución acuosa y la introducción de grupos N-cianoetilo para producir algo de entrecruzamiento a través de la reacción entre el grupo nitrilo y el grupo amino.



Fuente: Mourya et al., 2008, p. 1017.

Figura 11. Grupos funcionales reactivos del quitosano

Algunos ejemplos importantes de la modificación del quitosano que conducen a importantes derivados se resumen en la Figura 12.



Fuente: Rinaudo et al., 1993, p. 283.

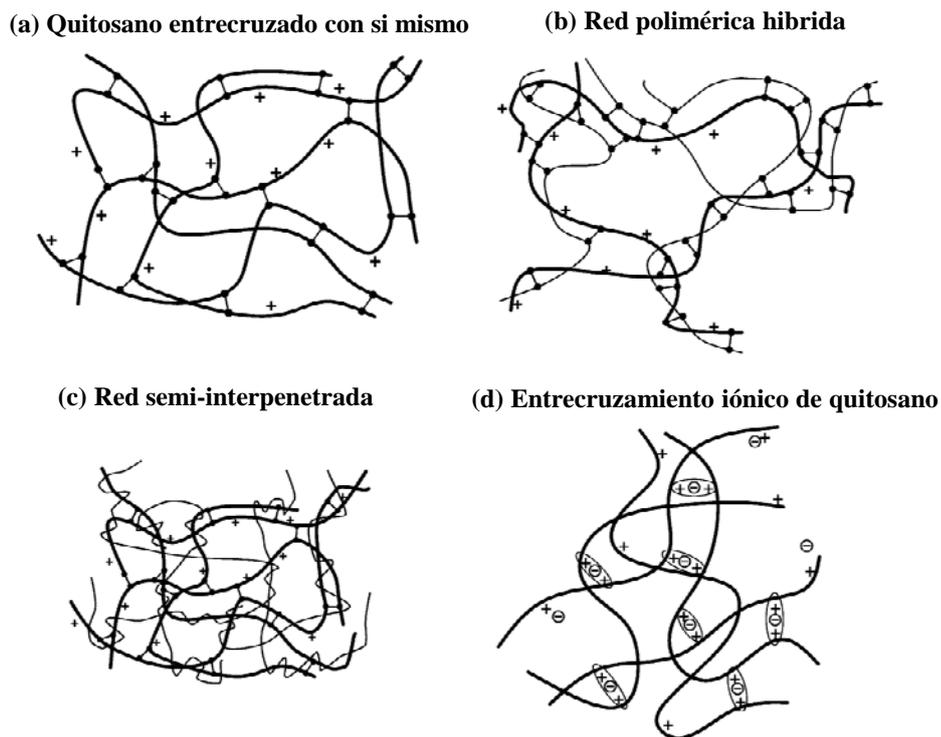
Figura 12. Derivatización multifacética de la quitina y el quitosano.

Reacciones de entrecruzamiento covalente de quitosano

Un hidrogel se define como una red macromolecular tridimensional hinchada en agua o en un fluido biológico (Peppas, 1986). Basado en esta definición, los hidrogeles a menudo se clasifican en tres tipos dependiendo de su estructura: (1) redes enmarañadas, (2) redes entrecruzadas covalentemente y (3) redes formadas por interacciones secundarias. Sin embargo, con respecto a los hidrogeles de quitosano, esta clasificación no es completamente adecuada. Berger y col. (2004) han sugerido la separación de los hidrogeles de quitosano en: (1) hidrogeles químicos: redes formadas por enlaces covalentes irreversibles e (2) hidrogeles físicos: formados por enlaces reversibles. En éstos últimos puede haber interacciones iónicas del tipo complejos polielectrolíticos (PEC) o interacciones secundarias como en los hidrogeles complejos de quitosano/poli(vinil alcohol) (PVA), hidrogeles de quitosano anclados e hidrogeles enmarañados.

Los hidrogeles a base de quitosano entrecruzado covalentemente pueden dividirse en tres tipos con respecto a su estructura: quitosano entrecruzado con sí mismo (Figura 13a), redes poliméricas híbridas (RPH) (Figura 13b) y redes poliméricas semi o completamente interpenetradas (RPI) (Figura 13c). La estructura más simple que aquí se presenta es el quitosano entrecruzado con sí mismo. Como se muestra en la Figura 13a, el entrecruzamiento involucra dos unidades estructurales que pueden o no pueden pertenecer a la misma cadena polimérica de quitosano. La estructura final de tal hidrogel podría ser considerada como una red de gel entrecruzada disuelta en una segunda red enmarañada formada por cadenas de quitosano de movilidad restringida. En hidrogeles formados por una RPH, la reacción de entrecruzamiento se produce entre una unidad estructural de una cadena de quitosano y una unidad estructural de una cadena polimérica de otro tipo (Figura 13b).

Por último, las redes poliméricas semi o completamente interpenetradas contienen un polímero no reactivo añadido a la solución de quitosano antes del entrecruzamiento. Esto conduce a la formación de una red de quitosano entrecruzado en la cual el polímero que no reacciona es atrapado (semi-RPI).



Fuente: Berger et al., 2004, p. 20

Figura 13. Estructura de los hidrogeles de quitosano formado por (a) quitosano entrecruzado con sí mismo; (b) red polimérica hibrida; (c) red semi-interpenetrada; (d) entrecruzamiento iónico.

En cada uno de los tres tipos de estructuras, los enlaces covalentes son las interacciones principales que forman las redes, pero no pueden ser excluidas otras interacciones. En efecto, las interacciones secundarias, tales como puentes de hidrógeno e interacciones hidrófobas, se producen entre las unidades acetiladas de quitosano y dar lugar a un gel más sólido, si la desacetilación es lo suficientemente

baja. Sin embargo, a medida que aumenta la densidad de entrecruzamiento, los enlaces covalentes tienden a ser predominantes.

Los entrecruzantes son moléculas con al menos dos grupos funcionales reactivos que permiten la formación de puentes entre las cadenas poliméricas. Hasta la fecha, los entrecruzantes más comunes utilizados con quitosano son los dialdehídos tales como glioxal y glutaraldehído; los grupos aldehídos forman enlaces covalentes imina con los grupos amino del quitosano, debido a la resonancia establecida con los dobles enlaces etilénicos adyacentes a través de una reacción de Schiff. Sin embargo, el principal inconveniente de los dialdehídos, tales como el glutaraldehído es que es considerado tóxico.

Además de los dialdehídos, los agentes de entrecruzamiento tales como el dietil escuarato, ácido oxálico o genipin pueden exhibir mecanismos directos de entrecruzamiento, aunque no están completamente elucidados. La preparación de una red polimérica híbrida (RPH) requiere el uso de polímeros adicionales que lleven grupos reactivos, capaces de sufrir entrecruzamiento con el quitosano. Por ejemplo, estos pueden ser la gelatina, el colágeno o un agente sililante, los cuales contienen grupos aminos que pueden ser entrecruzados a través de glutaraldehídos con los grupos amino del quitosano. Para la preparación de una semi-RPI, se utilizan polímeros sin grupos funcionales que son capaces de reaccionar con el entrecruzante. Ejemplos son el poliéter, poli(vinil pirrolidona) (PVP), seda fibroína, poli (N-isopropilacrilamida) y PEG. La formación de una red polimérica completamente interpenetrada requiere el entrecruzamiento de un polímero adicional. Esto se puede realizar mediante irradiación UV para polimerizar y entrecruzar macrómeros de PEG o por la adición de un segundo agente de entrecruzamiento, tal como metilen-bis-acrilamida para entrecruzar las redes de poli(N-isopropilacrilamida).

Reacciones de entrecruzamiento iónico de quitosano

El quitosano es un polímero policatiónico, bien conocido por sus propiedades quelantes. Por lo tanto, las reacciones con componentes cargados negativamente o iones, puede conducir a la formación de una red a través puentes iónicos entre cadenas poliméricas. Las redes de quitosano entrecruzadas iónicamente pueden ser divididas en dos grupos según el tipo de agente entrecruzante utilizado: aniones o moléculas aniónicas. Las interacciones iónicas entre las cargas negativas de los grupos entrecruzantes y el quitosano cargado positivamente son las principales interacciones dentro de la red. Los iones metálicos, que son de uso común, inducen la formación de enlaces covalentes coordinados entre los grupos amonio cargado positivamente del quitosano. Este tipo de enlace es una unión más fuerte que las interacciones electrostáticas formadas por las moléculas aniónicas utilizadas como agente entrecruzante. Además de los grupos amonio cargados positivamente del quitosano, otras funcionalidades a lo largo de las cadenas de quitosano, tales como los hidroxilos pueden también reaccionar con el entrecruzante iónico. Asimismo, dentro de la red pueden ocurrir interacciones hidrofóbicas favorecidas por una disminución del grado de desacetilación del quitosano o enlaces de hidrógeno intercadenas debido a una reducción en la repulsión electrostática después de la neutralización del quitosano por el agente de entrecruzamiento. La formación simultánea de un complejo polielectrolito con un polímero adicional, tal como sulfato de condroitina, puede también ocurrir.

Como el entrecruzamiento covalente requiere moléculas multifuncionales como entrecruzantes, el entrecruzamiento iónico requiere contra-iones multivalentes como entrecruzantes para formar puentes entre las cadenas poliméricas. Los aniones metálicos, como Mo (VI) o Pt (II), son comúnmente utilizados como entrecruzantes iónicos. Entre las moléculas aniónicas, los grupos que contienen fosfato, tales como

β -glicerofosfato y especialmente el tripolifosfato se utilizan comúnmente. El quitosano puede ser entrecruzado por inmersión simplemente de la película de quitosano en la disolución del entrecruzante o mediante la adición de solución de quitosano al medio entrecruzante a través de una jeringa. Estos últimos métodos inducen la formación de sistemas que son similares a las partículas de gel. Estos están formados por un núcleo sin reaccionar y una superficie altamente entrecruzada que reduce e inhibe finalmente la difusión del agente de entrecruzamiento hacia el núcleo de la red.

Como en los hidrogeles entrecruzados covalentemente, la densidad de entrecruzamiento influye notablemente en la fuerza mecánica e hinchamiento de los hidrogeles entrecruzados iónicamente. Por tanto, es importante determinar las condiciones de reacción que influyen en la densidad de entrecruzamiento, con el fin de controlar las propiedades de la red. La reacción de entrecruzamiento esta principalmente influenciada por el tamaño del entrecruzante y las cargas globales de quitosano y el entrecruzante durante la reacción. Cuanto menor sea el tamaño molecular del agente entrecruzante, más rápida es la reacción de entrecruzamiento, ya que su difusión es más fácil.

Procesos para la captura de CO₂

En general, la adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Por ello se considera un fenómeno subsuperficial. Las moléculas de gas que están siendo removidas son denominadas adsorbato, mientras el sólido en el cual se adsorben es llamado adsorbente. Los adsorbentes son partículas altamente porosas. La adsorción ocurre principalmente en la superficie interna de las partículas.

Como sistema de control de contaminación del aire, la adsorción no es un proceso final. El gas contaminante es almacenado en la superficie del adsorbente. Después que llega a estar saturado con el adsorbato, el adsorbente debe ser dispuesto y reemplazado, o los gases pueden ser desorbidos. Los vapores desorbidos están altamente concentrados y pueden ser recuperados más fácilmente y económicamente que antes del paso de adsorción.

Existen dos tipos de adsorción: **física y química**. La **adsorción física** es aquella que se produce cuando las moléculas de gas se adhieren a la superficie del adsorbente sólido como resultado de las fuerzas débiles de cohesión intermolecular, entre ellas: fuerzas de Van Der Waals. En la adsorción física, la naturaleza química del gas adsorbido no cambia, por lo que es un proceso fácilmente reversible. Las fuerzas activas en la adsorción física son de naturaleza electrostática, siendo producidas a partir de tres diferentes efectos: un efecto de orientación, un efecto de dispersión y un efecto de inducción. En contraste, la **adsorción química** se produce cuando los enlaces entre adsorbente y adsorbato son de tipo covalente que hacen perder la movilidad a las moléculas de gas como consecuencia de la formación de compuestos superficiales. Esta particularidad hace que la adsorción química sea localizada e irreversible. Todos los procesos conocidos de adsorción son exotérmicos, ya sea si la adsorción ocurre por fuerzas químicas o físicas.

Los adsorbentes más comunes usados industrialmente son: carbón activado, gel de sílice, alúmina activada y zeolitas (tamices moleculares). Los adsorbentes se caracterizan por su naturaleza química, área superficial, distribución de tamaño de poro y tamaño de partícula. En la adsorción física, la característica más importante que se distingue entre adsorbentes es la polaridad superficial.

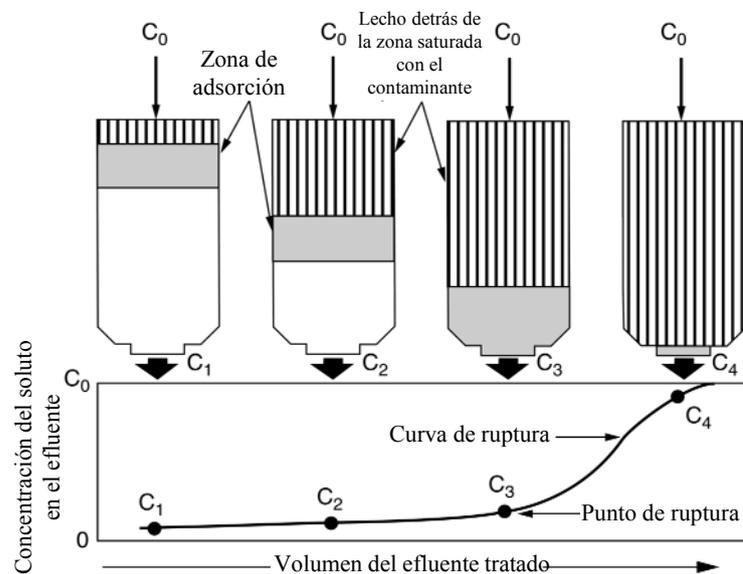
Dinámica de los procesos de adsorción

La mayoría de los datos disponibles en sistemas de adsorción son determinados en condiciones de equilibrio. El **equilibrio de adsorción** es el conjunto de condiciones a la cual el número de moléculas que llegan a la superficie del adsorbente es igual al número de moléculas que la dejan. El equilibrio determina la máxima cantidad de vapor o gas que puede ser adsorbido en un dado conjunto de condiciones de operación. Las dos variables que determinan el equilibrio para un dado sistema son la temperatura y la presión.

El movimiento del vapor o gas a través del lecho adsorbente es a menudo referido como un proceso dinámico. El término dinámico se refiere al movimiento tanto del gas a través del lecho adsorbente como el cambio en la concentración del gas cuando éste se mueve a través del lecho. La corriente de gas que contiene el contaminante, pasa a través de un lecho de material adsorbente que está libre de contaminantes. La mayoría del contaminante es fácilmente adsorbido en el tope superior de lecho. La cantidad pequeña de contaminante que sale es fácilmente adsorbido en la sección remanente del lecho. El efluente proveniente del fondo del lecho es esencialmente libre de contaminante (Ver Figura 14). Después de un período de tiempo, la capa superior del lecho adsorbente llega a estar saturado con el contaminante. La mayoría de la adsorción (aprox. 95%) ocurre en una porción estrecha del lecho directamente por debajo de la sección saturada. La zona estrecha de adsorción es referida como la **zona de transferencia de masa** (MTZ).

Cuando el vapor contaminante adicional pasa a través del lecho, la sección saturada del lecho llega a ser más grande y la MTZ se mueve hacia adelante en la longitud del adsorbente. Finalmente, cuando la porción inferior de MTZ alcanza el fondo del lecho, la concentración del contaminante en el efluente de repente

comienza a aumentar. Esto es referido como **Punto de Ruptura o Ruptura**, donde los gases no tratados están siendo desalojados del adsorbedor. Si la corriente de aire contaminado no es desviada hacia un lecho fresco, la concentración del contaminante en la salida aumentara rápidamente hasta aproximarse a la concentración inicial. Para lograr la operación continua, el adsorbente debe ser reemplazado o cambiado desde el modo de adsorción hacia la desorción antes que la ruptura ocurra. En la desorción, el gas contaminante es removido del lecho gastado en la preparación para el próximo ciclo (Ver Figura 14).



Fuente: Theodore, 2008, p. 195.

Figura 14. Frente de onda de la adsorción

En los sistemas de adsorción regenerables, son usados tres términos para describir la capacidad de equilibrio (CAP) del lecho adsorbente: (1) **Capacidad de ruptura (breakthrough capacity, BRK):** es definida como la capacidad del lecho a la cual los gases sin reaccionar comienzan a ser desalojados; (2) **Capacidad de saturación (SAT):** es la máxima cantidad de vapor que puede ser adsorbido por unidad de masa de adsorbente (esta es la capacidad leída de la isoterma de adsorción)

y es igual a CAP y (3) **Capacidad de trabajo o carga de trabajo (WC)**: es la cantidad real adsorbida en el adsorbedor. La capacidad de trabajo es una cierta fracción de la capacidad de saturación y puede oscilar entre 0,1 a 0,7 veces la capacidad de saturación. El reemplazo periódico o la regeneración del lecho adsorbente es obligatorio a fin de mantener la operación continua. Comercialmente, existen cuatro métodos usados para la regeneración: (1) Oscilación térmica; (2) Oscilación de presión; (3) Despojamiento con gas inerte de purga y (4) Ciclo de desplazamiento.

Criterios de selección de un adsorbente de CO₂

Hay numerosos factores que describen la calidad o utilidad de los adsorbentes de CO₂. La rápida cinética de adsorción - desorción, gran capacidad de adsorción, regenerabilidad infinita y estabilidad así como adaptabilidad a una amplia gama de condiciones de operación, podrían definir un adsorbente ideal o hipotético. En realidad, todos los adsorbentes tienen ventajas y desventajas, y en este trabajo, la matriz de adsorbentes de CO₂ se examina en el contexto de la conducta de cada adsorbente con respecto a varios parámetros importantes, incluyendo:

- **Capacidad de adsorción de CO₂**: la capacidad de adsorción en el equilibrio de un material adsorbente representado por su isoterma de adsorción es de suma importancia para estimar el costo de capital del sistema de captura, ya que dicta la cantidad requerida de adsorbente, lo cual también fija el volumen de los recipientes de adsorción. Es decir, una alta capacidad de adsorción de CO₂ reduce tanto la cantidad de adsorbente como el tamaño de los equipos de proceso. En la práctica, la capacidad de trabajo establecido para un período corto de adsorción (referido a la cantidad de CO₂ que puede ser adsorbido y exitosamente removido durante la regeneración del adsorbente) se prefiere

utilizar en lugar de la capacidad de equilibrio. Para que los adsorbentes sólidos sean competitivos con los sistemas de remoción existentes de MEA, la capacidad de trabajo de CO₂ debe estar en el intervalo entre 3 - 4 mmoles/g de adsorbente (Gray, Champagne, Fauth, Baltrus y Pennline, 2008).

- **Selectividad hacia el CO₂:** la selectividad, que se define como la relación de la capacidad de adsorción de CO₂ a la de otro componente (por ejemplo, N₂) en una dada composición de gases de combustión, tiene un impacto directo en la pureza del CO₂ capturado y desempeña un papel importante en la economía de secuestro de CO₂. Las corrientes del gas de combustión provenientes de las plantas de energía contienen N₂ y O₂. Un buen material adsorbente debe exhibir alta selectividad hacia el CO₂ sobre estos otros componentes volumétricos del gas. También es importante que los adsorbentes sólidos muestren una alta capacidad hacia el CO₂ en presencia de cantidades significativas de vapor de agua en el gas de combustión (Samanta, Zhao, Shimizu, Sarkar y Gupta, 2012).
- **Cinética de Adsorción/desorción:** la cinética de adsorción y desorción controla el ciclo de tiempo del sistema de captura de lecho fijo. Una cinética rápida genera una curva pronunciada (aguda) de avance de CO₂ en la cual los cambios de concentración de CO₂ en el efluente se miden como una función del tiempo, mientras que una cinética lenta proporciona una curva distendida o prolongada de avance. Ambos impactan sobre la cantidad de adsorbente requerido. La cinética global de adsorción de CO₂ en un adsorbente sólido funcionalizado está influenciada por la reacción intrínseca de CO₂ con el grupo funcional presente, así como la transferencia de masa o la resistencia difusional de la fase gas a través de la estructura del adsorbente. Cuanto más

rápido un sólido sea capaz de adsorber CO₂ y desorber, menos de este será necesario para capturar un volumen dado en el gas de combustión (Samanta, Zhao, Shimizu, Sarkar y Gupta, 2012).

- **Resistencia mecánica de las partículas adsorbentes:** El adsorbente debe demostrar una estabilidad microestructural y morfológica así como mantener la capacidad de captura de CO₂ durante multiciclos de adsorción y etapas de regeneración. La estabilidad microestructural y morfológica de un adsorbente regenerable en operación multiciclo es fundamental para mantener una cinética alta. Algunas condiciones de operación, tales como una alta velocidad de flujo volumétrico de gas de combustión, vibración y temperatura no debería causar desintegración apreciable de las partículas sorbentes. Esto también podría ocurrir a través de la abrasión o trituración. Por lo tanto, es crítico una resistencia mecánica adecuada de las partículas adsorbentes a fin de reducir al mínimo la tasa de reposición del sólido y para mantener la rentabilidad del proceso de captura de CO₂ (Samanta, Zhao, Shimizu, Sarkar y Gupta, 2012).
- **Estabilidad química y tolerancia a las impurezas:** los adsorbentes sólidos para la captura de CO₂ en particular, aquellos funcionalizados con aminas, deben ser estables en entornos oxidantes y ser resistentes a los contaminantes comunes de los gases de combustión. Es probable que contaminantes tales como SO_x, NO_x y metales pesados también requieran ser removidos del gas de combustión, ya que ellos desfavorablemente afectan la capacidad de adsorción de CO₂ de los materiales adsorbentes (Adams, 2010).

- **Regeneración de los adsorbentes:** El calor de adsorción, la cual es una medida de la energía necesaria para la regeneración, debe ser sustancialmente bajo. Los calores de adsorción oscilan entre - 25 a -50 kJ/mol para los casos de fisisorción (comparable al calor de condensación o vaporización) y -60 a -90 kJ/mol para los casos de quimisorción (comparable al calor desprendido de una reacción química). Por otra parte, el adsorbente debe ser regenerable a través de una vía adecuada (por variaciones de presión o temperatura) manteniendo al mismo tiempo una capacidad eficiente de captura de CO₂ durante ciclos sucesivos de adsorción – desorción en corrientes de gas de combustión de una central eléctrica (Samanta, Zhao, Shimizu, Sarkar y Gupta, 2012).
- **Costos de los adsorbentes:** representan quizás la característica más sutil. Tarka, Ciferno, Gray y Fauth (2006) han usado una línea base de 10 \$/kg de adsorbente en su análisis de sensibilidad para el desempeño económico. Según ellos, un costo de 5 \$/kg de adsorbente representa un escenario muy bueno y un costo de 15 \$/kg de adsorbente no sería rentable. Por lo tanto, para ser más económico, el costo del adsorbente para captura de CO₂ debe estar alrededor de **10 \$/kg**.

Adsorbentes sólidos funcionalizados con aminas

Una gran variedad de materiales microporosos / mesoporosos cargados con una funcionalidad de nitrógeno básico (amina orgánica) han sido empleados en la quimisorción del CO₂ proveniente de corrientes de gases de combustión. Los adsorbentes funcionalizados con aminas pueden ser clasificados en tres tipos (Li y col., 2010; Jones, 2011):

- **Clase 1:** adsorbentes preparados por carga física de la amina monomérica o polimérica en o sobre el soporte poroso (típicamente, en el gel de sílice poroso mediante la técnica de la impregnación).
- **Clase 2:** adsorbentes donde la amina, principalmente un amino-silano, es covalentemente unido a un soporte sólido, tal como un gel de sílice poroso. Esto proporciona adsorbentes con aminas covalentemente enlazadas con el potencial de ser completamente regenerables a través de multiciclos de adsorción / desorción. Existen tres métodos que pueden ser utilizados para incorporar amino-silanos sobre un soporte sólido: (1) anclaje post-sintético o grafting: consiste en la modificación posterior de la superficie externa e interna de la fase sólida con grupos orgánicos o metal-orgánicos mediante reacción de la funcionalidad hidroxílica del soporte con el amino-silano activo; (2) síntesis directa por co-codensación: involucra la generación in situ del soporte poroso correspondiente y la incorporación simultánea de los precursores básicos de amino silano y (3) síntesis por templatados aniónicos a través de la interacción entre el aminosilano de extremo catiónico y los surfactantes aniónicos. La naturaleza porosa del soporte permitirá una buena difusividad de la amina orgánica en el sólido adsorbente mientras la funcionalización facilita la difusión masiva de moléculas de CO₂ dentro y fuera de la estructura (Chew, Ahmad, Bhatia, 2010).
- **Clase 3:** adsorbentes constituidos por un soporte poroso sobre el cual los amino-polímeros son polimerizados in situ. Esta categoría de adsorbentes soportados puede ser considerada un híbrido de las otras dos clases (Li y col., 2010). La estructura de las aminas utilizadas ampliamente para la funcionalización de adsorbentes sólidos se da en la Tabla 6.

Tabla 6. Estructura de las aminas más ampliamente usadas para la funcionalización de adsorbentes.

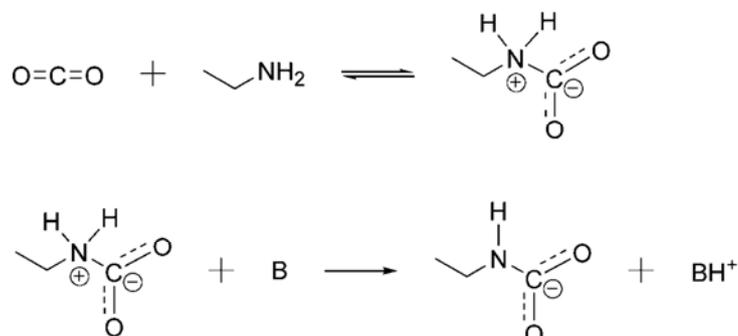
Nombre	Estructura	Nombre	Estructura
Aminas alifáticas		Amino-silanos	
Monoetanolamina (MEA)		3-aminopropil trimetoxisilano (APTS)	
Dietanolamina (DEA)		3-aminopropil trietoxisilano (APTES)	
Trietanolamina (TEA)		N-(3-(trimetoxisilil)propil)-etilendiamina (AEAPTS)	
Poli(etil)enimina (PEI)		N-(3-(trimetoxisilil)propil)-dietilentriammina (DAEAPTS)	
	(R = H para lineales, R = H o CH3, para ramificados)	Etilhidroxil-aminopropil-trimetoxisilano (EHAPTS)	
Dietilentriammina (DETA)		Dietilhidroxil-aminopropil-trimetoxisilano (DEHAPTS)	
Tetraetilenpentamina (TEPA)		Aminas cíclicas	
Tetraetilenpentamina-acrilonitrilo (TEPAN)		Aziridina	
Pentaetilenhexamina (PEHA)		1,8-diazobicyclo(5,4,0)undec-7-eno (DBU)	
2-amino-2-metil-1,3-propanodiol (AMPD)		1,5-diazobicyclo(4,3,0) non-5-eno (DBN)	
2-(2-aminoetilamino) etanol (AEAE)		N-metiltetrahidropirimidina (MTHP)	

Fuente: Samanta et al., 2012, p. 1447

Esquema de reacción del CO₂ con aminas

La interacción de CO₂ gaseoso con aminas soportadas puede seguir diversas vías de reacción. El mecanismo zwitteriónico originalmente propuesto por Caplow (1968) y reintroducido por Danckwerts (1976) es el esquema generalmente aceptado para la reacción del CO₂ con aminas primarias y secundarias. El mecanismo consta de

dos etapas; el primer paso procede por el ataque de la amina sobre el carbono del CO₂ para formar el zwitterion. Luego, una base libre cataliza la desprotonación del zwitterion para formar el carbamato como se muestra en la Figura 15. En solución acuosa esta base puede ser otra amina, H₂O u OH⁻. Este mecanismo es aplicable a aminas secundarias y estéricamente impedidas, siendo estas últimas definidas estructuralmente como aminas primarias donde el grupo amino se encuentra unido a un átomo de carbono terciario o aminas secundarias donde el grupo amino se encuentra unido a un átomo de carbono secundario o terciario (Sartori, Savage, 1983).



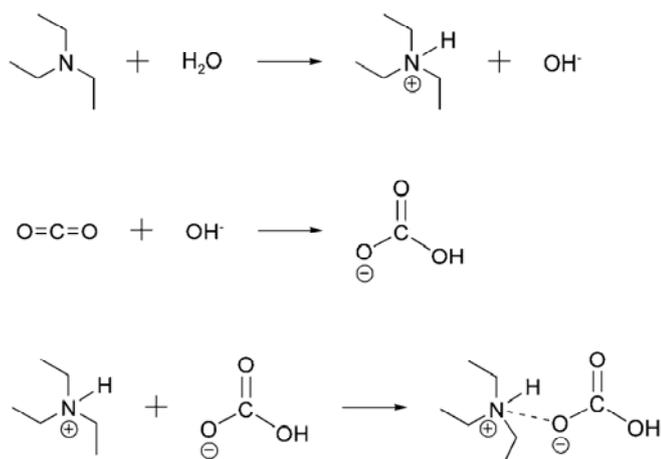
Fuente: Choi et al., 2009, p. 822

Figura 15. Formación de carbamato por reacción del CO₂ con aminas primarias, secundarias o estéricamente impedidas.

De este modo, bajo condiciones anhidras, donde el H₂O y el OH⁻ están ausentes, la eficiencia máxima de una amina soportada adsorbente es 0,5 mol de CO₂/mol de N. La eficiencia de amina, se define como el número de moles de CO₂ capturado por unidad de masa dividido por los moles de N por unidad de masa. Bajo condiciones húmedas, donde el H₂O puede actuar como una base, la eficiencia máxima de la amina soportada es 1,0 mol de CO₂ por mol de N.

Las aminas terciarias reaccionan con el CO₂ a través de un mecanismo diferente. En lugar de reaccionar directamente con el CO₂, las aminas terciarias

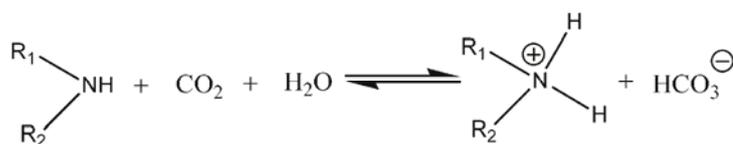
catalizan la formación de bicarbonato. El mecanismo que involucra la hidratación catalizada por base del CO₂ a través de la interacción del CO₂ con aminas terciarias fue originalmente propuesto por Donaldson (1980) y posteriormente revisado por Kenig (2007).



Fuente: Choi et al., 2009, p. 822

Figura 16. Mecanismo de reacción del CO₂ con aminas terciarias.

En el primer paso, la amina terciaria disocia el H₂O para formar una especie catiónica cuaternaria y OH⁻. El ion hidróxido (OH⁻) luego ataca el CO₂ para formar el anión bicarbonato (Ver Figura 16). Las aminas primarias y secundarias pueden también reaccionar con H₂O y CO₂ de esta forma (Ver Figura 17).



Fuente: Samanta et al., 2012, p. 1448

Figura 17. Reacción del CO₂ con aminas secundarias en presencia de H₂O

En la captura del CO₂ proveniente de gases de combustión, la inmovilización de aminos acuosas sobre soportes solidos podría tener diversas ventajas. Un gran costo energético es requerido para calentar el H₂O en la solución acuosa de amina durante el proceso de regeneración (desorción de CO₂). Una parte de este costo puede evitarse eliminando el agua y reemplazándola por un soporte sólido de baja capacidad calórica (capacidad calórica del H₂O = 4,2 kJ /Kg K). Asimismo, a diferencia de las aminos en solución, la degradación por evaporación puede ser menor en las aminos soportadas. Adicionalmente debido a que el contacto sólido-sólido entre las partículas del soporte y otras superficies sólidas es pobre, se evitan problemas de corrosión de tuberías y contenedores, si se compara con los sistemas de aminos acuosas.

CAPITULO III

Marco Metodológico

A. Diseño de la investigación

En este capítulo se describe el procedimiento experimental seguido para la síntesis y caracterización de las películas de quitosano funcionalizadas con aminas y su aplicación como potencial material adsorbente de CO₂ en sistemas de inyección por carga.

Materiales y Equipos

En esta sección se presentan los materiales y equipos utilizados para cada ensayo a ser realizado en la presente investigación.

Reactivos

Las hojuelas de quitosano empleadas para la síntesis de las películas fueron proporcionadas por la empresa INNOVAQUITO con un grado de desacetilación del 95%. Los agentes entrecruzantes empleados fueron: citrato de sodio y glutaraldehído grado reactivo, los cuales no requirieron purificación adicional. Las concentraciones de las soluciones para la gelificación, entrecruzamiento y funcionalización de las películas se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Reactivos de síntesis

Variable experimental	Agente de reacción
Soporte orgánico empleado	Quitosano con 95% de grado de desacetilación.
Agentes entrecruzantes	Entrecruzantes covalentes: soluciones de glutaraldehído al 10 y 25% v/v.
	Entrecruzantes iónicos: soluciones de citrato de sodio al 1 y 20% m/v.
Agentes funcionalizantes	Polietilenimina ramificada (PEI) y tetraetilenpentamina (TEPA)
Agente de gelificación	Solución de ácido acético al 2%

Síntesis de las películas de quitosano

Para la obtención de las películas de este biopolímero, se siguió el método de gelificación ácida propuesto por Silva et al. (2004). Inicialmente, se preparó una solución de quitosano disolviendo una porción de hojuelas de quitosano en 300 mL de solución de ácido acético al 2% v/v. La solución se agitó mecánicamente a velocidad constante durante 4 horas, y luego se filtró al vacío con ayuda de una bomba Leybold-Trivac a fin de remover cualquier sólido suspendido insoluble presente en el medio. Una vez que la solución estuvo completamente homogénea, se vertió una porción de la solución de quitosano en un molde o capsula de Petri y se llevó a una estufa a 40°C durante 24 horas a fin de evaporar el solvente y de este modo obtener las películas de quitosano correspondientes (Ver Figura 18).

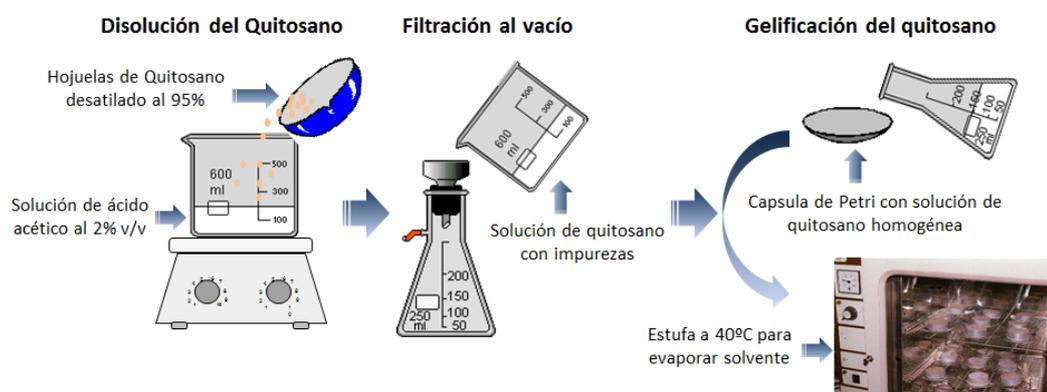


Figura 18. Procedimiento de síntesis de las películas de quitosano

Proceso de entrecruzamiento de las películas de quitosano

Las películas de quitosano son muy estables en soluciones alcalinas y neutras. Sin embargo, ellas se disuelven fácilmente en medio ácido, como por ejemplo ácido acético diluido. A fin de hacerlas resistentes a medios ácidos y básicos, se entrecruzaron covalentemente empleando compuestos difuncionales (glutaraldehído) e iónicamente empleando sales de ácidos carboxílicos (citrato de sodio). El

procedimiento de entrecruzamiento covalente se realizó por inmersión de las películas en una solución con concentraciones de glutaraldehído del 10% y 25%. Después de 24 horas, se retiraron las películas del sistema y éstas fueron lavadas con etanol durante 10 minutos para remover el exceso de reactivo. Por último, se hicieron tres lavados con agua destilada y posteriormente se procedió a secar las películas entrecruzadas a temperatura ambiente durante 24 horas.

El procedimiento de entrecruzamiento iónico se realizó de igual manera por inmersión de las películas del biopolímero en una solución con concentraciones de citrato de sodio del 1% y 20% m/v, durante 24 horas (sin ajuste de pH). Luego, se retiraron las películas del sistema y se lavaron con abundante agua a fin de remover el exceso de reactivo. Posteriormente se procedió a secar la película entrecruzada a temperatura ambiente por 24 horas.

Funcionalización de las películas de quitosano por impregnación

La funcionalización por impregnación se realizó por inmersión de la película de quitosano entrecruzado en un matraz que contenía una solución formada por la amina disuelta en etanol (p. ej. 1 g de TEPA + 10 g de etanol). Luego la mezcla se llevó a una estufa a 40°C durante 24 horas a fin de evaporar lentamente el etanol de la solución. A continuación la película impregnada se secó al vacío durante 3-4 horas en un balón provisto con una llave de paso y con ayuda de una bomba de vacío Leybold-Trivac.

Determinación de la capacidad adsorbente de CO₂ de las películas de quitosano funcionalizadas en un sistema de inyección por carga

Los ensayos de capacidad de adsorción de las películas de quitosano se realizaron en un autoclave (reactor cilíndrico tipo batch), el cual consistía en un recipiente de acero inoxidable que puede soportar presiones hasta 3000 psig y una temperatura máxima de 350°C. El autoclave se encontraba compuesto de un vaso de 100 ml, una tapa que tiene una conexión de entrada y salida de gases, un manómetro, un conector unido a un transmisor de presión que se encontraba acoplado a una interfaz que registraba la presión del sistema en función del tiempo, una termocupla que permitía el registro de la temperatura del sistema, la cual igualmente estaba acoplada a la misma interfaz. Adicionalmente, el autoclave poseía dos mordazas con tornillos y un anillo de seguridad para ajustar la tapa al vaso del autoclave y así evitar cualquier tipo de fuga en los ensayos (Figura 19).

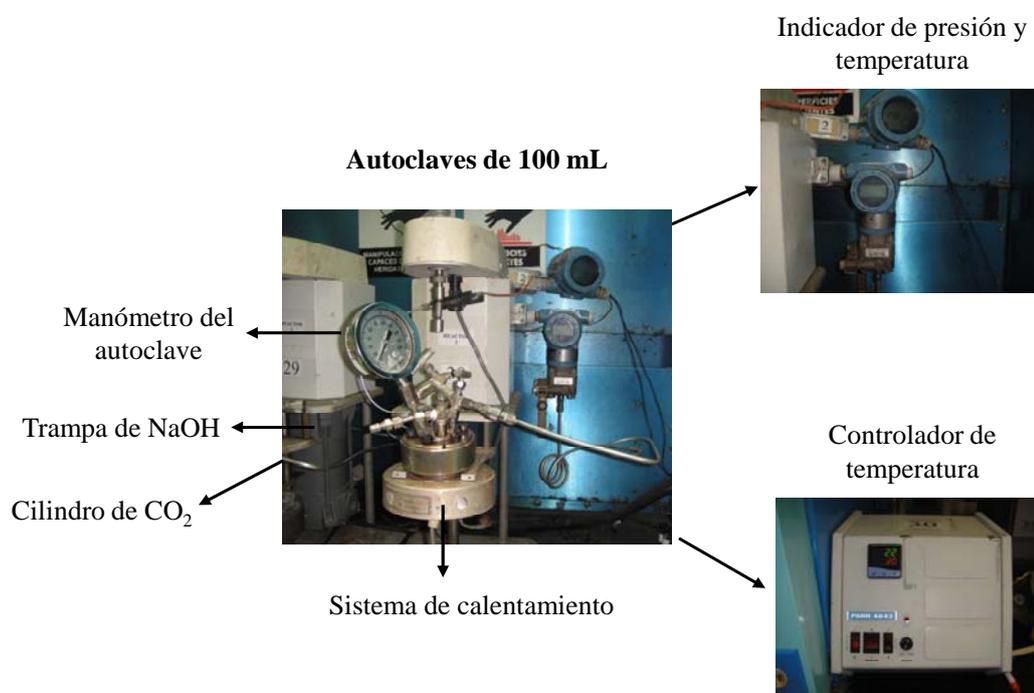


Figura 19. Montaje experimental para medir capacidad de adsorción

Igualmente, se contó con una manta de calentamiento y con un controlador de temperatura, que permitió mantener la temperatura del contenido del autoclave en el valor deseado. Los rangos de calibración y apreciación de los equipos medidores y transmisores de presión y temperatura se encuentran reportados en la Tabla 8:

Tabla 8. Rango de calibración y apreciación de los equipos medidores y transmisores de presión y temperatura

Equipo	Rangos de medición	Error de lectura
Transmisor de temperatura	(0,000 - 750,000) °C	± 0,001 °C
Transmisor de presión	(0,000 - 2000,000) psig	± 0,001 psi
Manometro de autoclave	(0 - 100) psig	± 5 psi

La inyección del CO₂ se realizó mediante la conexión del reactor de adsorción a una manguera acoplada a un cilindro. Durante el desmontaje del ensayo, los residuos de CO₂ fueron desalojados del autoclave hacia una trampa de NaOH, con la finalidad de neutralizar los remanentes ácidos presentes antes de expulsar el gas a la atmósfera.

Montaje del sistema de adsorción

1. Se pesó en una balanza analítica la masa necesaria de la película de quitosano funcionalizada a evaluar.
2. Se colocó la película de quitosano funcionalizada previamente pesada dentro del reactor de adsorción.
3. Se colocó el anillo de seguridad para ajustar la tapa del reactor al vaso y se selló el sistema a través de los tornillos de las mordazas para evitar fugas.
4. Se procedió a purgar el sistema con un flujo constante de nitrógeno a fin de desalojar cualquier agente oxidante presente e inertizar la atmósfera dentro del reactor de adsorción.

5. Se presurizó el reactor con nitrógeno, verificando la existencia de fugas en el sistema.
6. Se colocó el reactor en un soporte dentro de la campana de extracción, ajustándose la manta de calentamiento, la termocupla y el sensor de presión.
7. Se activó el sistema de recolección de datos y el controlador de temperatura, fijándose la temperatura de ensayo de acuerdo a las condiciones de estudio requerida.
8. Una vez alcanzada la temperatura de ensayo, se dejó estabilizar el sistema durante 5 min.
9. Una vez estabilizada la temperatura del sistema, se inició el registro en el sistema de recolección de datos.
10. Se conectó el cilindro de CO₂ a la válvula de entrada del reactor, presurizando el sistema de acuerdo a las condiciones de presión requeridas.
11. Se desconectó el cilindro de CO₂ de la válvula de entrada al reactor y se llevó un registro de la presión y la temperatura del sistema mediante la toma de datos por intervalos de tiempo dependiendo de los requerimientos y del desarrollo de la prueba.
12. Una vez que la presión permanecía constante en el sistema, se finalizó el ensayo, procediendo al desmontaje del reactor y se determinó la capacidad de adsorción según la ecuación 1.

Para analizar el efecto de los agentes funcionalizantes y entrecruzantes sobre la capacidad de adsorción, se realizó el ensayo de captura anteriormente descrito a tres temperaturas diferentes (ambiente, 50°C y 80°C) con 60 psi de presión parcial de CO₂, variando el tipo de película funcionalizada evaluada. Asimismo, para precisar la capacidad de regeneración del biopolímero bajo estudio se sometió la película de quitosano a ciclos continuos de adsorción y desorción de CO₂ a temperatura ambiente y 60 psi de presión.

Método para calcular la capacidad de adsorción

Para calcular la capacidad de adsorción de la película de quitosano se empleó el método de la presión inicial y final (García y Castillo, 2005). Este método consiste en reportar la masa del gas adsorbido (CO₂, calculado mediante la Ley de Gases ideales) con relación a la masa de película de quitosano utilizada, según las ecuaciones 1 y 2:

$$CA = \frac{n_{CO_2}}{m_{\text{quitosano}}} \quad (1)$$

Donde,

CA: capacidad de adsorción (mmoles CO₂/ g película de quitosano)

m_{quitosano}: masa de película de quitosano (g)

n_{CO₂}: moles de CO₂ adsorbido (mmoles)

$$n_{CO_2} = \frac{V}{R} \left(\frac{P_o}{T_o} - \frac{P_f}{T_f} \right) \quad (2)$$

P_o : presión parcial inicial de CO₂ en el sistema (atm)

P_f : presión parcial final de CO₂ en el sistema (atm)

T_o : temperatura inicial (K)

T_f : temperatura final (K)

R: constante universal de los gases = 0,0821 atm L / mol K

V: volumen del reactor de adsorción (0,1 L)

B. Procedimiento experimental

En la Tabla 9, se presenta el procedimiento detallado de las experiencias llevadas a cabo para cumplir con los objetivos planteados en el estudio.

Tabla 9. Procedimiento experimental de la investigación

Objetivos específicos	Técnica e instrumentos	Procedimiento y materiales
<p>Caracterizar las películas de quitosano sintetizadas mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR), microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX).</p>	<p>Método estándar para obtener espectros infrarrojos para análisis cualitativo (Norma ASTM E1252-98).</p> <p>Equipo marca Shimadzu Modelo FTIR 8400. Pastillas de KBr seco en una proporción (2:100)</p>	<p>Principio de la técnica: cuando un haz de radiación infrarroja se hace pasar a través de una fina película del material, ésta absorbe la radiación como consecuencia de un cambio neto en el momento dipolar motivado por el movimiento de vibración (tensión y flexión) que sufre la molécula de analito. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos, mientras las vibraciones de flexión son originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. El espectro resultante se presenta en un gráfico donde se muestra el porcentaje de transmitancia (%T) frente al número o longitud de onda en cm^{-1} a la cual la muestra ha adsorbido la radiación. Esta longitud de onda se encuentra asociada a (1) la identidad de los átomos en la molécula, (2) la estructura molecular y (3) el tipo de enlace entre átomos.</p> <p>Procedimiento: se realizó la caracterización por espectroscopia FT-IR de las películas entrecruzadas y funcionalizadas de quitosano en el intervalo de IR: $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, con 50 barridos espectrales y resolución de 2 cm^{-1} a fin de determinar la presencia de grupos aminos y verificar el entrecruzamiento de la película de quitosano. La muestra sólida fue triturada hasta que el tamaño de sus partículas fuera menor que la longitud de onda de la radiación para evitar los efectos de dispersión de la radiación. Antes de registrar el espectro, la muestra fue mezclada a fondo con KBr seco (en una proporción de 2:100) y prensada a fin de generar una pastilla transparente de 0,25 mm de espesor, bajo atmósfera controlada de humedad. La pastilla se colocó en la trayectoria del haz del instrumento para su examen espectroscópico. Para identificar los picos asociados a los grupos funcionales incorporados, se registró el espectro infrarrojo del quitosano sin entrecruzar y funcionalizar y se comparó con el espectro de la película modificada.</p>

Tabla 9. Procedimiento experimental de la investigación. (Continuación)

Objetivos específicos	Técnica e instrumentos	Procedimiento y materiales
<p>Caracterizar las películas de quitosano sintetizadas mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR), microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX).</p>	<p>Análisis de superficie por microscopia electrónica de barrido y cuantificación de nitrógeno básico en la película por análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX)</p> <p>Microscopio electrónico de barrido Marca FEI Modelo Quanta 200.</p>	<p>Principio de la técnica: el microscopio electrónico de barrido opera haciendo incidir un haz de electrones de energía de 20 KeV sobre un objeto y realizando una exploración, barriendo por toda la superficie el haz primario de alta energía que dispersa electrones secundarios de baja energía fuera del objeto debido a las colisiones producidas. Estos electrones secundarios producidos dependen de la composición de la muestra y la topografía superficial. Ellos son detectados mediante un fotomultiplicador y tratados electrónicamente para crear la imagen ampliada del objeto mediante la sincronización con el haz de electrones original. Los microscopios electrónicos de barrido tienen una resolución aproximada de 10 nm y una amplificación que varía desde 10 hasta 100.000. Además de los electrones secundarios, se producen electrones Auger retro dispersados y rayos X característicos, generados cuando las partículas de alta energía impactan los átomos de la muestra; estos últimos dan información sobre la composición química de la misma. Los rayos X son detectados por un espectrómetro de dispersión de energía (EDS o EDX del inglés, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). El EDS es la técnica comúnmente acoplada a un microscopio electrónico de barrido y provee información cualitativa rápida sobre la muestra.</p> <p>Procedimiento: para los estudios analíticos de superficie, la muestra se colocó en una cámara de vacío de alta capacidad que permitió disminuir la presión entre 4 - 10 torr o incluso menos. El soporte de la muestra fue un portaobjetos, capaz de sujetar por el borde, muestras de varios centímetros. El portaobjetos se movió en las direcciones x, y y z, rotando alrededor de cada uno de los ejes; como consecuencia, las superficies de las muestras pudieron ser observadas desde casi cualquier perspectiva. La imagen formada proporcionó información morfológica y topográfica de la superficie de las películas. El análisis por EDS permitió determinar de forma cuantitativa la composición química de la capa superficial de la película y de este modo precisar la proporción de nitrógeno básico incorporado por impregnación al biopolímero.</p>

Tabla 9. Procedimiento experimental de la investigación. (Continuación)

Objetivos específicos	Técnica e instrumentos	Procedimiento y materiales
<p>Analizar el efecto del grado de entrecruzamiento iónico y covalente sobre la estabilidad térmica de la película de quitosano mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).</p>	<p>Método estándar para análisis de composición por termogravimetría (Norma ASTM E1131 - 08).</p>	<p>Principio de la técnica: en el análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra bajo una atmosfera controlada, en función del incremento de la temperatura (normalmente de forma lineal con el tiempo). En la termobalanza un cambio en la masa de la muestra provoca una desviación del brazo, que cierra el paso de luz entre una lámpara y uno de los dos fotodiodos. El desequilibrio resultante en la corriente fotodiodica se amplifica y se transforma en información sobre la pérdida de masa en el sistema de adquisición de datos, obteniendo el termograma o curva de descomposición térmica. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica donde se miden las diferencias en la cantidad de calor aportado a una sustancia y a una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado. El análisis térmico de las películas de quitosano proporcionó información sobre los mecanismos de descomposición, temperatura inicial de degradación, velocidad de descomposición, además de ser un medida del grado de acetilación del polímero bajo estudio.</p>
	<p>Termobalanza Perkin-Elmer TGA-7</p>	<p>Procedimiento: para los estudios termogravimétricos, se tomaron 10 mg de la película y se llevaron a la termobalanza, iniciando el calentamiento en un intervalo de temperatura desde 30°C hasta 600°C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min en flujo constante de nitrógeno gaseoso de 20 mL/min. A partir de los datos térmicos obtenidos, se estimó la primera derivada (dm/dT), a fin de determinar la temperatura a la cual se presentaba la velocidad máxima de descomposición. De igual forma, las medidas de calorimetría diferencial de barrido se realizaron en atmósfera dinámica de nitrógeno (20mL/min), empleando 10 mg del material y una rampa de calentamiento de 20°C/min en un intervalo de temperaturas entre 30 y 600°C.</p>

Tabla 9. Procedimiento experimental de la investigación. (Continuación)

Objetivos específicos	Técnica e instrumentos	Procedimiento y materiales
<p>Precisar la capacidad de hinchamiento de las películas de quitosano entrecruzadas y funcionalizadas en medio acuoso a diferente pH</p>	<p>Material volumétrico de vidrio, Solución acuosa de ácido acético a pH = 2,85 e hidróxido de amonio a pH = 9,0.</p>	<p>Principio de la técnica: las películas de quitosano son estructuras tridimensionales que tienden a hincharse en presencia de agua o fluidos biológicos. La capacidad de hinchamiento viene determinada por la cantidad de espacio dentro de la red del gel disponible para acomodar agua. La base fundamental que determina el hinchamiento del gel comienza con las fuerzas interactivas polímero-agua. El gel con grupos funcionales hidrofílicos se hinchan en agua exclusivamente como resultado de las fuerzas de interacción polímero-agua. Si la estructura del gel contiene grupos iónicos se genera la osmosis debido a la diferencia en concentración de iones dentro de los geles y la solución externa. Adicionalmente, las cargas iónicas en la cadena principal del polímero se repelen entre sí en una solución acuosa y generan expansiones significativas dentro del gel para la absorción de agua. En conjunto, las tres fuerzas: interacciones polímero-agua, electrostáticas y la ósmosis amplían la red del gel. El hinchamiento de los geles, por definición, es una solubilidad restringida. En otras palabras, la solubilidad infinita de un gel se evita por las fuerzas elásticas que se originan a partir del entrecruzamiento de la red.</p> <p>Procedimiento: la capacidad de hinchamiento (q) de las películas de quitosano se determinó por inmersión de las muestras en solución de diferente pH a temperatura ambiente. Para las pruebas de hinchamiento se cortaron películas de unos 7 mm de diámetro, las cuales se sumergieron en agua destilada a diferente pH, pesándose periódicamente hasta alcanzar su estado de equilibrio. El grado de hinchamiento se determinó por técnica gravimétrica usando la siguiente ecuación:</p> $\text{Capacidad de hinchamiento (\%)} = \left(\frac{W_s - W_d}{W_d} \right) * 100$ <p>donde W_s es el peso de la película hinchada a diferentes intervalos de tiempo y W_d es el peso de la película seca</p>

C. Factibilidad de la investigación

Durante la realización de la presente investigación se dispuso tanto de recursos presupuestarios como humanos, siendo posible la obtención de la película de quitosano, la caracterización y correspondiente evaluación de la eficiencia de adsorción de CO₂ bajo condiciones optimizadas de operación. La inversión estimada asociada a la ejecución del presente estudio se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10. Estimación de costos

Recursos Humanos				
Descripción	Costo Unitario (Bs)	Cantidad	Unidad	Costo Total (Bs)
H/H Técnico (laboratorio)	45.000,00	40	Horas	1.800.000,00
SUB - TOTAL				1.800.000,00
Materiales y equipos				
Descripción	Costo Unitario (Bs)	Cantidad	Unidad	Costo Total (Bs)
Papel de filtro de microfibra de vidrio. Tipo GF/F. Diámetro 7,0 cm. Retención de partículas: 0,7 µm. Autoclavable.	4.795,25	1	Paquete	4.795,25
Fiola Kitasato 250 mL para filtración. Diámetro externo: 84 mm. Altura: 146 mm. Graduación 25 mL.	237,00	2	Und.	474,00
Embudo buchner de porcelana. Capacidad 186 mL. Diámetro de plato: 83 mm. Diámetro de área perforada: 60 mm. Altura: 143 mm.	2.844,75	1	Und.	2.844,75
Viales de vidrio roscados de 20 mL. Tapa fenólica negra.	1.537,75	1	Paquete	1.537,75
Poli(etileno)imina ramificada (PEI). Densidad 1.030 g/mL a 25 C. Presentación: Fco x 250 mL.	2.762,45	1	Und.	2.762,45
Tetra(etileno)pentamina (TEPA). PM: 189,30. Presentación: Fco x 500 g	1.105,00	1	Und.	1.105,00
Alcohol etílico (etanol) absoluto	215,00	1	Und.	215,00
Glutaraldehido		1	Und.	0,00
Acido acético grado reactivo	1.200,00	1	Und.	1.200,00
Hidróxido de amonio grado reactivo	1.300,00	1	Und.	1.300,00
Resmas de papel Bond Base 20	100,00	1	Und.	100,00
Impresiones en blanco y negro	3,00	1500	Und.	4.500,00
Impresiones a color	10,00	70	Und.	700,00
Encuadernación en espiral	10,00	3	Und.	30,00
Empastado	100,00	3	Und.	300,00
SUB TOTAL				21.864,20

Tabla 10. Estimación de costos (Continuación).

Servicios y subcontrataciones

Descripción	Costo Unitario (Bs)	Cantidad	Unidad	Costo Total (Bs)
Análisis de películas por espectrometría infrarroja (FT-IR)	120,00	16	Und.	1.920,00
Análisis de películas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX).	120,00	16	Und.	1.920,00
			SUB TOTAL	3.840,00
			TOTAL	1.825.704,20

D. Consideraciones éticas y legales

El investigador manifiesta que conoce tanto el marco jurídico de la Universidad Católica “Andrés Bello” referido a la elaboración y presentación del Trabajo de Grado (Trabajo Especial de Grado) como el del manejo de la información en general y en particular sobre aquella que va referenciar en la investigación, comprometiéndose a respetarlos conforme a los valores éticos de esta institución.

CAPITULO IV

Análisis e interpretación de resultados

En este capítulo, se presentan los resultados del proceso de investigación orientado básicamente a evaluar la eficiencia de adsorción de CO₂ de películas de quitosano funcionalizado con aminas en sistemas de inyección por carga, de acuerdo a los objetivos establecidos en el proyecto. Este capítulo está constituido por tablas donde se reportan los resultados obtenidos de la capacidad de adsorción de CO₂, estabilidad térmica y capacidad de hinchamiento del quitosano, seguida de la representación gráfica de tales resultados y la interpretación correspondiente.

A. Síntesis de las películas funcionalizadas de quitosano

Las mediciones de porosidad preliminar realizadas en las hojuelas de quitosano demostraron que este biopolímero posee una significativa baja área superficial (A_{BET}), la cual oscila entre 2 y 5 m²/g (Ver Figuras 20 – 22), existiendo como una matriz homogénea de fase simple poco porosa, en lugar de una matriz heterogénea bifásica macroporosa. Esto restringe la accesibilidad del adsorbato (CO₂) hacia los sitios activos del polímero (grupos aminos e hidroxilos).

La gelificación ácida del quitosano en forma de películas modifica las características texturales de este polímero ya que el proceso de evaporación parcial del agua y del ácido acético durante el secado de las membranas puede generar canales conduciendo a una estructura semi-microporosa, optimizando las propiedades de difusión y adsorción de gases a través de la membrana.

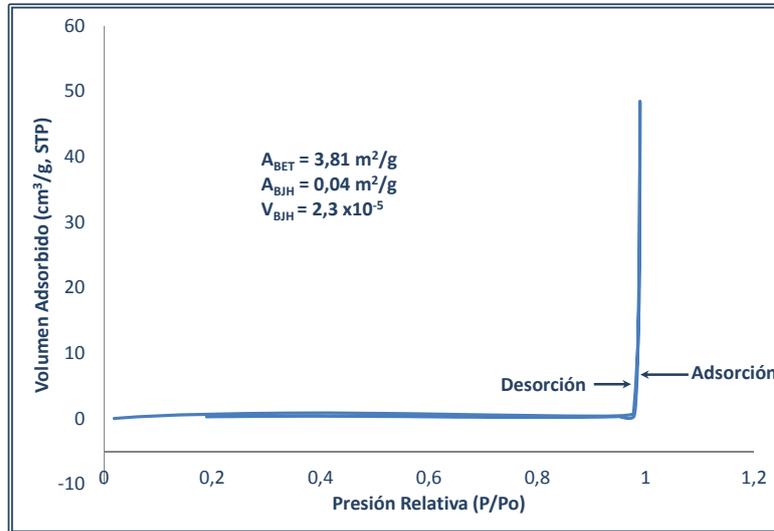


Figura 20. Isotherma de adsorción-desorción en N₂ para quitosano con 85%DA

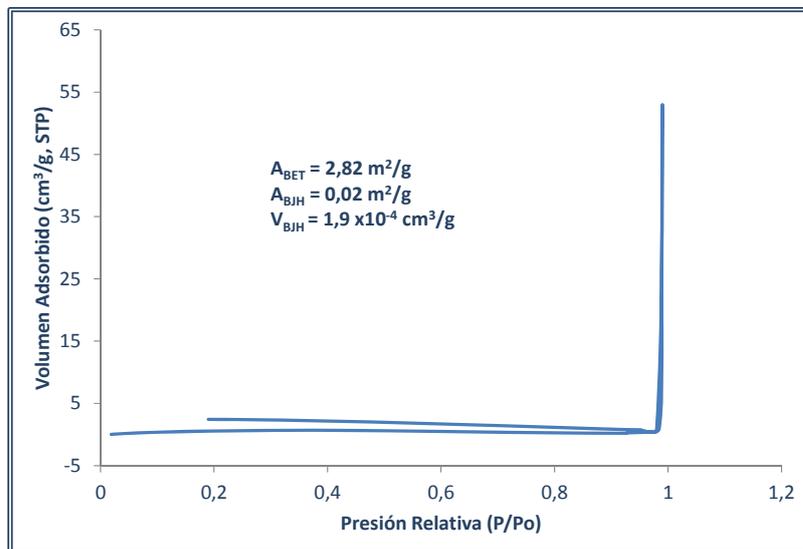


Figura 21. Isotherma de adsorción-desorción en N₂ para quitosano con 95%DA

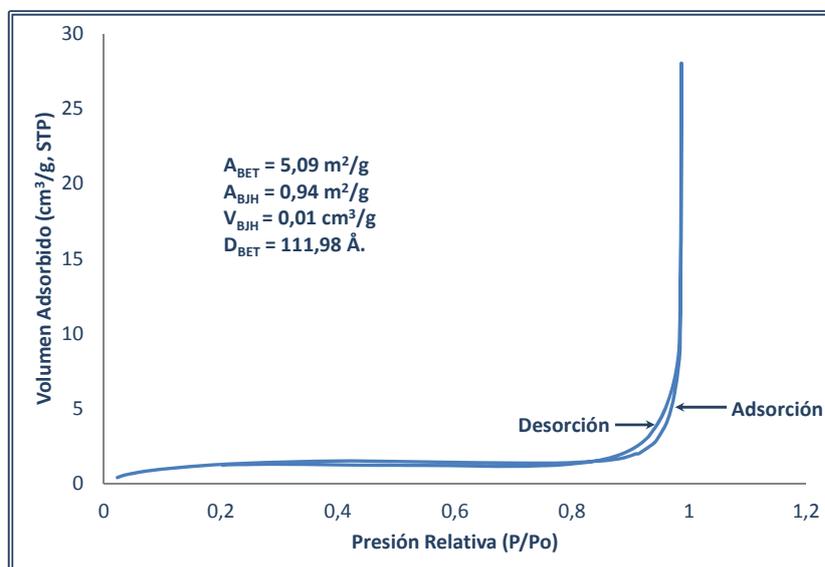


Figura 22. Isotherma de adsorción-desorción en N_2 para quitosano comercial (Aldrich)

Durante la gelificación del quitosano, es esencial formar una solución homogénea estable a fin de obtener una alta eficiencia de modificación. Sin embargo, los fuertes enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares entre las cadenas de quitosano disminuyen su solubilidad en muchos solventes orgánicos. Una de las propiedades del quitosano es su disolución en medio ácido producto de la protonación del grupo funcional $-\text{NH}_2$ en la posición C-2 de la unidad de D-glucosamina, donde el polisacárido es convertido en un polielectrolito. Por tanto haciendo uso de esta propiedad, se realizó la preparación de las membranas disolviendo aprox. 3 g de quitosano en 300 mL de ácido acético al 2% v/v. La solución se agitó constantemente durante varias horas hasta obtener una mezcla homogénea. Luego, se filtró la solución al vacío a fin de remover cualquier impureza o porción no disuelta. Posteriormente, un volumen apropiado de la solución (15 mL) fue vertido en una capsula de Petri (Ver Figura 23), dejándose evaporar el disolvente a 40°C en una estufa durante 24 horas.

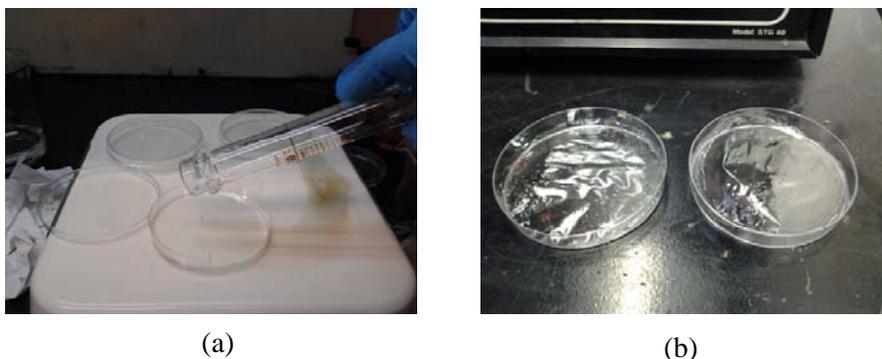


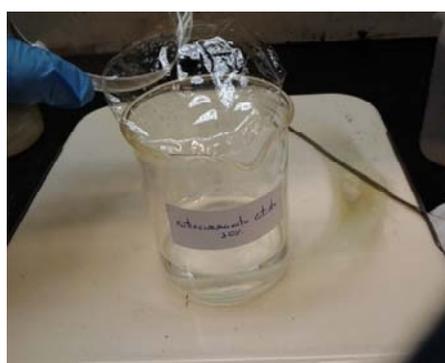
Figura 23. Preparación de películas de quitosano: (a) Vertido de la solución de quitosano en capsula de Petri; (b) Membranas de quitosano secas.

Es importante controlar la temperatura de secado de la membrana durante la preparación ya que la reducción excesiva del contenido de agua puede causar un colapso irreversible de la estructura del polímero, una reorganización estructural, induciendo una recristalización parcial lo que se traduce en una pérdida de las propiedades porosas de la membrana.

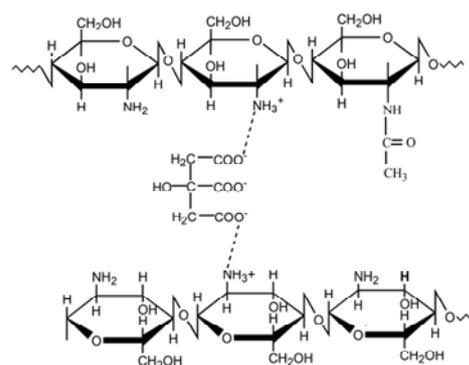
Las películas de quitosano exhiben poca resistencia hacia medios ácidos, sufriendo disolución o desintegración. A fin de evitar estos procesos, se llevó a cabo la modificación de las membranas de quitosano a través del entrecruzamiento covalente empleando compuestos difuncionales (glutaraldehído) y entrecruzamiento iónico utilizando sales de ácidos carboxílicos (citrato de sodio). El procedimiento de reticulación iónica se realizó por inmersión de las películas de quitosano en una solución con concentraciones de citrato de sodio del 1% y 20% m/v, durante 24 horas, sin ajuste de pH (Ver Figura 24a).

Luego, se retiraron las películas del sistema y se lavaron con abundante agua a fin de remover el exceso de reactivo. Posteriormente se procedió a secar la película entrecruzada a temperatura ambiente por 24 horas. En las membranas entrecruzadas iónicamente, se forma una red por interacción de las cargas negativas del ion citrato

(entrecruzante) y los grupos aminos protonados cargados positivamente de las cadenas poliméricas de quitosano, formándose puentes entre ellas (Ver Figura 24b). Adicionalmente, pueden ocurrir otras interacciones dentro de la red, tales como enlaces de hidrógeno inter-cadena debido a la reducción de la repulsión electrostática posterior a la neutralización del quitosano por el entrecruzante. El citrato de sodio posee un tamaño molecular pequeño con respecto a otros entrecruzantes orgánicos, haciendo más rápida la reacción de entrecruzamiento, ya que su difusión a través de la membrana es mucho más fácil. Asimismo, la alta densidad de carga del citrato asegura una alta densidad de entrecruzamiento.



(a)



(b)

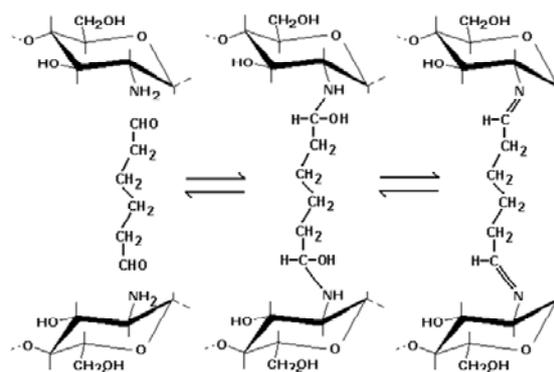
Figura 24. Entrecruzamiento iónico: (a) Inmersión de la película de quitosano en solución de citrato de sodio; (b) Estructura de membranas de quitosano entrecruzado iónicamente con citrato de sodio

Por otro lado, el entrecruzamiento covalente se realizó por inmersión de las películas en una solución de glutaraldehído al 10% y 25% (Ver Figura 25a). Después de 24 horas, se retiraron las películas del sistema y éstas fueron lavadas con etanol durante 10 minutos para remover el exceso de reactivo. Por último, las películas fueron lavadas tres veces con agua destilada y luego secadas a temperatura ambiente durante 24 horas. El entrecruzamiento covalente se produce por reacción entre los grupos aldehídos (-CHO) del entrecruzante con los grupos aminos primarios (-NH₂)

del quitosano mediante una adición nucleofílica, generando resonancia con enlaces dobles adyacentes etilénicos vía reacción de Schiff. El producto de adición final se deshidrata para formar una imina produciéndose un puente entre las dos cadenas poliméricas (Ver Figura 25b).



(a)



(b)

Figura 25. Entrecruzamiento covalente: a) Inmersión de la película de quitosano en solución de glutaraldehído; b) Estructura de membranas de quitosano entrecruzado covalentemente con glutaraldehído

La reacción con los grupos hidroxilos del quitosano no pueden ser excluidos. Este entrecruzamiento covalente conduce a la formación de una red permanente dentro de la membrana que permite la libre difusión de agua y CO₂.

La inmovilización de aminas oligoméricas (TEPA y PEI) sobre la película de quitosano vía impregnación húmeda permite optimizar la incorporación de nuevos sitios básicos reactivos en la membrana, lo cual genera (1) incremento en la densidad de sitios de sorción; (2) aumento del intervalo de pH, promoviendo el transporte de CO₂ dentro de la membrana; (3) cambio en el tipo de mecanismo de captura, aumentando la selectividad de sorción para una determinado adsorbato y (4) mejora la disponibilidad de sitios activos hacia la captura de CO₂. La funcionalización por impregnación de las películas de quitosano se realizó por inmersión de la membrana

entrecruzada en una mezcla formada por la amina disuelta en etanol (p. ej. 1 g de TEPA + 10 g de etanol). Luego, la mezcla se llevó a una estufa a 40°C durante 24 horas a fin de evaporar lentamente el etanol de la solución (Ver Figura 26a). A continuación la película impregnada se secó al vacío durante 3-4 horas en un balón provisto con una llave de paso y con ayuda de una bomba de vacío Leybold-Trivac.

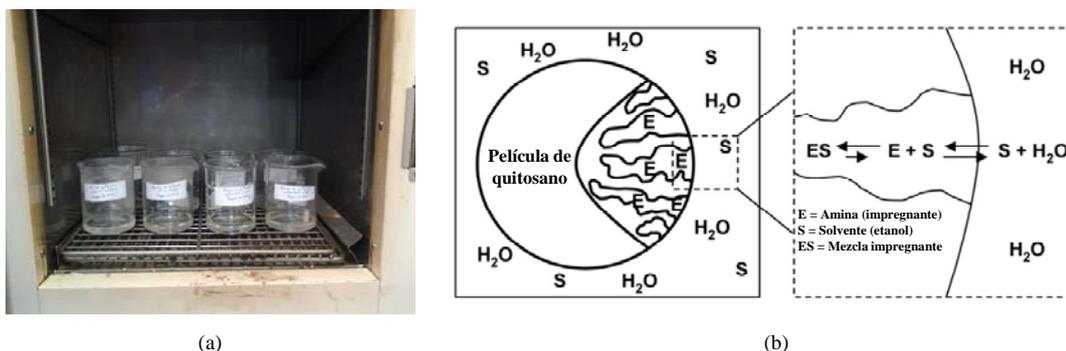


Figura 26. Impregnación de películas: (a) Evaporación del solvente y exceso de amina (impregnante) en estufa a 40°C; (b) Principio de impregnación húmeda mediante sorción física.

La sorción física de la amina (impregnante) dentro de los poros de la membrana evita la pérdida de éste (Ver Figura 26b). Asimismo, dependiendo del tamaño de los canales y poros de la membrana, las fuerzas capilares pueden jugar un rol importante en retener el impregnante. Las fuerzas de Van Der Waals, las interacciones pi-pi y las interacciones hidrofóbicas pueden estabilizar el impregnante dentro de los poros de la película. Es importante destacar que una de las ventajas de la impregnación húmeda, es que las membranas pueden ser reusadas para diferentes separaciones solo con remover la amina y re-impregnar la película con otro agente activo adecuado. Ocupando los canales y poros de la membrana de quitosano con la amina, se puede lograr una mayor capacidad de captura de CO₂ en comparación a la adsorción normal o mediante resinas de intercambio iónico donde sólo el área superficial está disponible.

B. Caracterización de las películas funcionalizadas de quitosano

Espectroscopia Infrarroja

Los espectros infrarrojos de las membranas de quitosano, entrecruzadas e impregnadas permitieron una caracterización cualitativa de la estructura química presente en las películas. El quitosano posee importantes regiones espectrales, destacándose las siguientes: (1) región entre 3000 y 3300 cm^{-1} asignada a grupos hidroxilos libres o que interaccionan y grupos aminos presentes; (2) región entre 2850 y 2950 cm^{-1} para las cadenas alquílicas ($-\text{CH}_2-$), (3) zona entre 1650 y 1750 cm^{-1} asociado a las bandas de grupos carbonilos ($-\text{C}=\text{O}$) y amidas ($-\text{C}-\text{N}$) y (4) región entorno a 1000 cm^{-1} donde se pueden observar bandas IR de los enlaces glucosídicos C-O que funcionan como puente de unión de los monómeros que forman el quitosano.

Los espectros infrarrojos del quitosano con 85% y 95% de grado de desacetilación se muestran en las Figuras 27 y 28, respectivamente. Asimismo, en la Figura 29 se muestra el espectro IR de quitosano comercial Aldrich para análisis comparativo. Es evidente que existen diferencias en los espectros de quitosano debido al cambio en el grado de desacetilación.

En el espectro IR del quitosano comercial, debido a la alta cristalinidad de la muestra, se aprecia una serie de bandas de absorción muy bien definidas, entre ellas una señal fuerte característica a 1572 cm^{-1} asociada a la vibración de flexión del N-H de la amina primaria. La banda a 1659 cm^{-1} (banda de amida I que corresponde a la vibración de estiramiento C=O del grupo amido) se encuentra bastante debilitada en este espectro de quitosano altamente desacetilado. En los espectros del quitosano con 85%DA y 95% DA (Figura 27 y 28), se puede apreciar una señal a 1597 cm^{-1} correspondiente a los grupos aminos libres que permanecen dentro de la estructura.

Dos bandas débiles a 1462 cm^{-1} y 1382 cm^{-1} se observan en el perfil IR del quitosano con 85% DA (Figura 27) asociada a la vibración de flexión y deformación simétrica del CH_3 enlazado en los grupos acetilos.

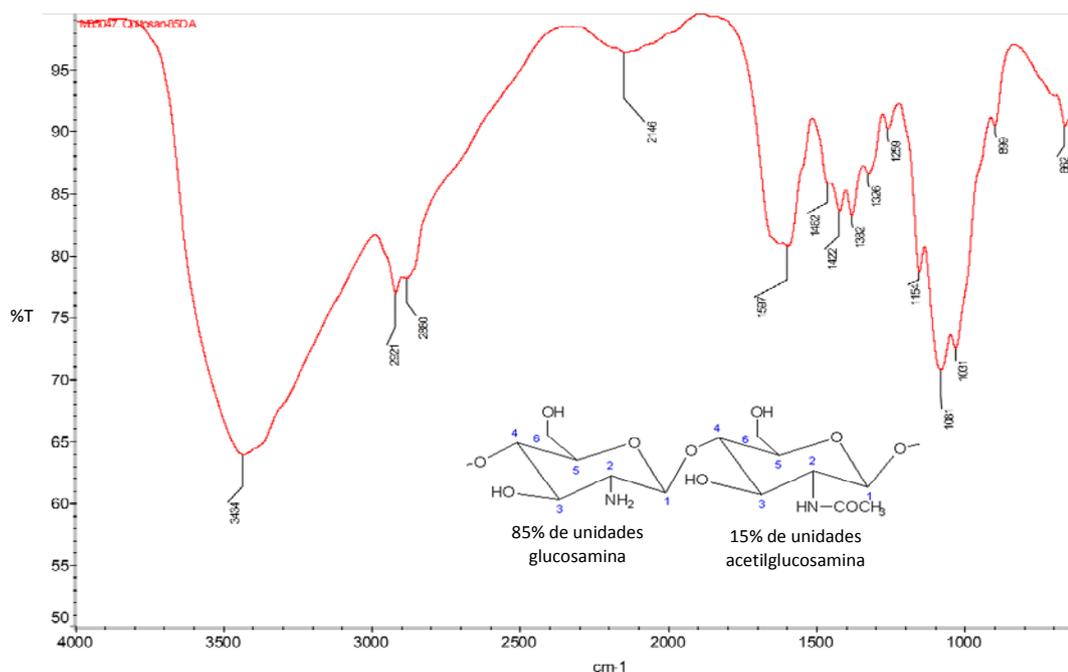


Figura 27. Espectro infrarrojo del quitosano 85% DA

En las Figuras 27, 28 y 29 del quitosano se muestran bandas fuertes entorno a 1030 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} y 1260 cm^{-1} , las cuales son señales características de la estructura de los sacáridos relacionadas con el estiramiento C-O del $\text{C}_6\text{-OH}$, estiramiento C-O del $\text{C}_3\text{-OH}$ y flexión O-H, respectivamente. La banda IR fuerte del quitosano con 85% y 95% DA ubicada entre 3430 a 3440 cm^{-1} podría ser asignada a la vibración de estiramiento axial del O-H superimpuesta a la banda de estiramiento N-H, y a los enlaces de hidrogeno internos del polisacárido. Asimismo, la banda ancha en el intervalo de $3400 - 3200\text{ cm}^{-1}$ corresponde a las señales combinadas del hidroxilo y los enlaces de hidrogeno intramoleculares. Los grupos aminos primarios del quitosano también muestran una absorción aguda entre 3500 y 3400 cm^{-1} que surge del estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces N – H, pero los picos

aparecen anchos aquí debido a la contribución de las señales de estiramiento O – H y los enlaces de hidrógeno. Las vibraciones de estiramiento C-H del esqueleto polimérico se manifiesta a través de la señal entorno a los 2870 cm^{-1} . El estiramiento C-N de los grupos acetilos (banda de amida III) presenta una señal entorno a 1320 cm^{-1} . Los picos en la región de la huella dactilar del espectro están asociados a los enlaces etéreos de la estructura, donde el estiramiento simétrico C-O-C se encuentra entorno a 900 cm^{-1} (Ver Tabla 11). La presencia de bandas de absorción anchas en los espectros IR del quitosano al 85% y 95% DA indica la baja cristalinidad del material, es decir, corresponden a sólidos amorfos.

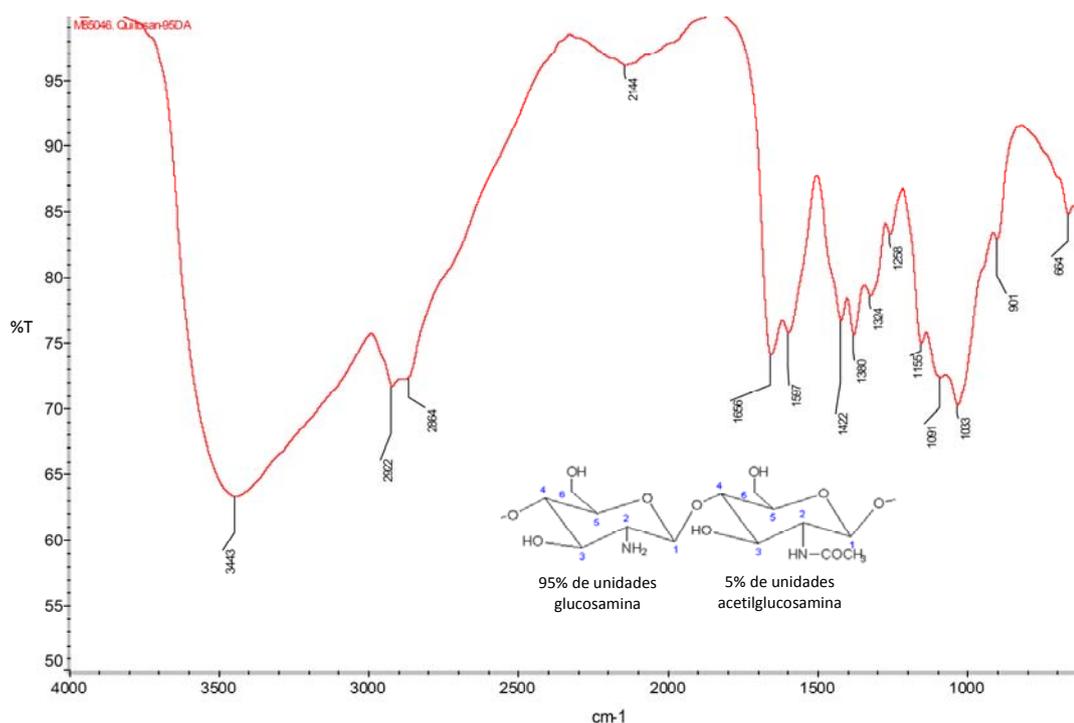


Figura 28. Espectro infrarrojo del quitosano 95% DA.

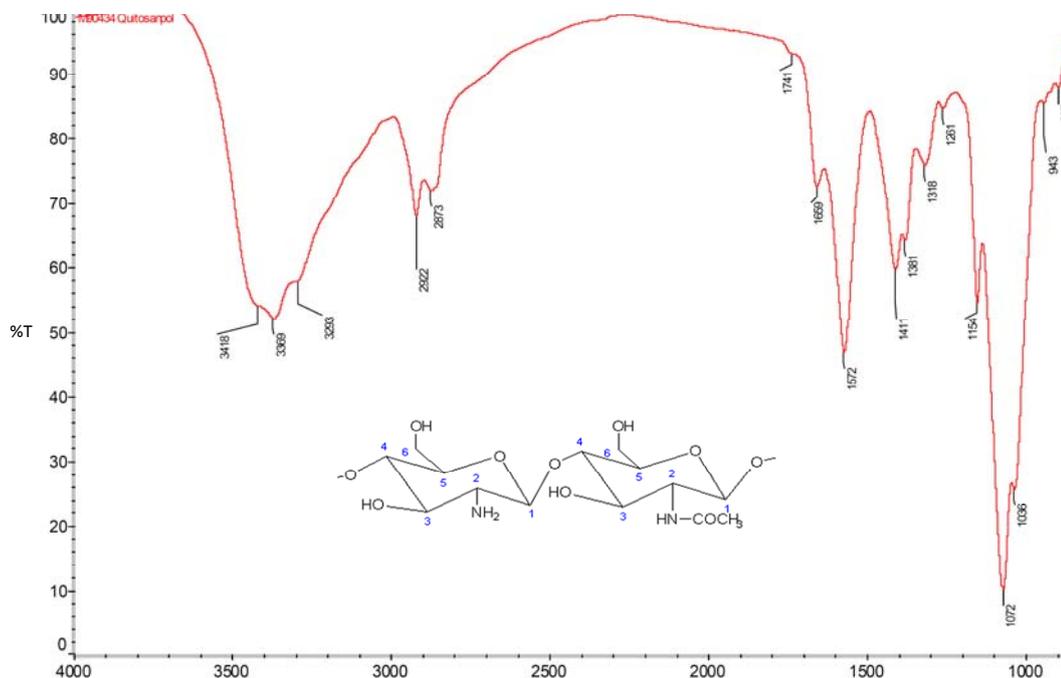


Figura 29. Espectro infrarrojo del quitosano commercial (Aldrich).

Tabla 11. Asignación de bandas de infrarrojo para quitosano 85% DA, 95% DA y comercial (Aldrich)

Quitosano al 85 % DA		Quitosano al 95 % DA		Quitosano comercial (Aldrich)	
Banda de adsorción experimental (cm ⁻¹)	Tipo de vibración	Banda de adsorción experimental (cm ⁻¹)	Tipo de vibración	Banda de adsorción experimental (cm ⁻¹)	Tipo de vibración
3434	Estiramiento O-H y N-H	3443	Estiramiento O-H y N-H	3418	Estiramiento O-H
					Enlaces de hidrógeno intermolecular
				3369	OH (3)..... CH ₂ (5)-OH
				3293	Estiramiento N-H
2921	Estiramiento CH ₂ , CH ₃	2922	Estiramiento CH ₂ y CH ₃	2922	Flexión de CH ₂ y CH ₃
2880	Estiramiento C-H	2864	Estiramiento C-H	2873	Estiramiento C-H
			Estiramiento O=C-NH-CH ₃ (banda amida I, quitosano parcialmente desacetilado / Vibración de estiramiento del C=O en el grupo amido	1659	Estiramiento O=C-NH-CH ₃ (banda amida I, quitosano parcialmente desacetilado / Vibración de estiramiento del C=O en el grupo amido
		1656			
1597	Banda de flexión del NH ₂ (quitosano) en la amina primaria de la 2-aminoglucosa no acetilada	1597	Banda de flexión del NH ₂ (quitosano) en la amina primaria de la 2-aminoglucosa no acetilada	1572	Banda de flexión del NH ₂ (quitosano) en la amina primaria de la 2-aminoglucosa no acetilada
1462	Flexión CH ₃ dentro del plano (débil)				
1422	Flexión de CH ₂	1422	Flexión de CH ₂	1411	Flexión de CH ₂
1382	Flexión de C-H y deformación simétrica de CH ₃	1380	Flexión de C-H y deformación simétrica de CH ₃	1381	Flexión de C-H y deformación simétrica de CH ₃
1326	Banda de amida III / Estiramiento C-N	1324	Banda de amida III / Estiramiento C-N	1318	Banda de amida III / Estiramiento C-N
1259	Flexión O-H	1258	Flexión de O-H	1261	Flexión de O-H
1154	Estiramiento asimétrico de la unión glucosídica / puente C-O-C	1155	Estiramiento asimétrico de la unión glucosídica / puente C-O-C	1154	Estiramiento asimétrico de la unión glucosídica / puente C-O-C
1081	Estiramiento C-O de C ₃ -OH	1091	Estiramiento C-O de C ₃ -OH	1072	Estiramiento C-O de C ₃ -OH
1031	Estiramiento C-O de C ₆ -OH	1033	Estiramiento C-O de C ₆ -OH	1036	Estiramiento C-O de C ₆ -OH
899	Estiramiento de la unión glucosídica o puente C-O-C	901	Estiramiento de la unión glucosídica / Puente C-O-C	897	Estiramiento de la unión glucosídica / puente C-O-C

Los espectros IR de la membrana de quitosano sin modificar y la membrana de quitosano entrecruzada con citrato de sodio se muestran en las Figuras 30 y 31, respectivamente. Comparando el espectro del quitosano con 95% DA con el perfil IR de la película de quitosano, se puede observar la desaparición de las señales a 1656 cm^{-1} asociada al estiramiento $\text{C}=\text{O}$ del grupo amida (banda de amida I) y entorno a 1597 cm^{-1} correspondiente a la flexión $-\text{NH}_2$ de la amina primaria en la 2-aminoglucosa no-acetilada. Asimismo, se observa tanto en la película entrecruzada como en la no modificada una nueva señal de absorción a 1636 cm^{-1} la cual puede ser atribuida a la vibración de deformación N-H del ion NH_3^+ . Adicionalmente, en el espectro IR de la membrana entrecruzada iónicamente con NaCit se muestra una banda fuerte y bien definida alrededor de 1375 cm^{-1} asociada a la vibración de flexión C-O del ion carboxilato COO^- del agente entrecruzante. Esta señal simétrica es ampliamente conocida y ocurre debido a la rotación restringida del ion COO^- . Todos estos cambios espectrales evidencian la reacción de entrecruzamiento entre los grupos aminos protonados del quitosano y los grupo carboxilato del citrato de sodio. Similares señales fueron observadas en la membrana entrecruzada con 20% de NaCit.

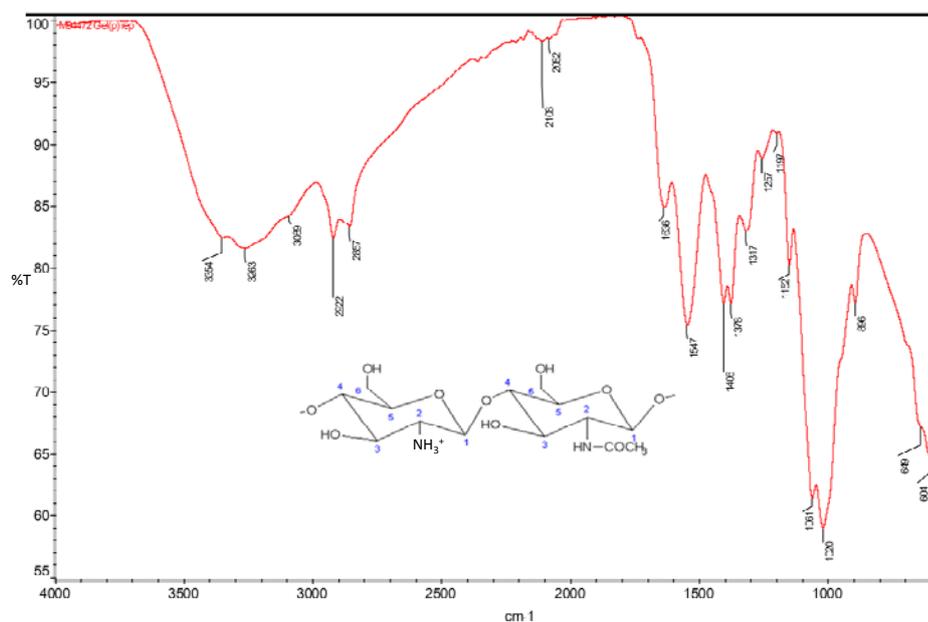


Figura 30. Espectro infrarrojo de la película de quitosano.

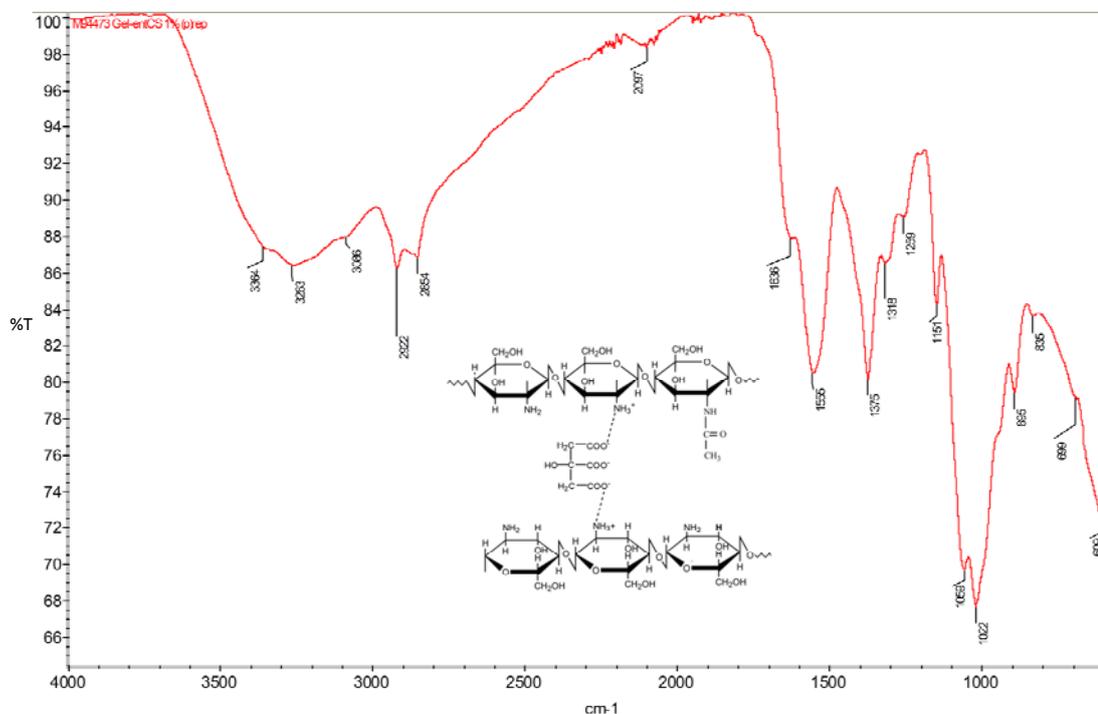


Figura 31. Espectro infrarrojo de la película de quitosano entrecruzado con 1% de citrato de sodio.

Tabla 12. Asignación de bandas de infrarrojo para película de quitosano sin entrecruzamiento y entrecruzada con citrato de sodio al 1%.

Película de quitosano		Película de quitosano entrecruzada con 1% citrato de sodio	
Banda de adsorción experimental (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Banda de adsorción experimental (cm ⁻¹)	Grupo funcional
3354	Enlaces de hidrógeno intermolecular OH (3)..... CH ₂ (5)-OH	3364	Enlaces de hidrógeno intermolecular OH (3)..... CH ₂ (5)-OH
3263	Enlaces de hidrógeno intermolecular C(2 ₁)-NH...O=C(7 ₃)	3263	Enlaces de hidrógeno intermolecular C(2 ₁)-NH...O=C(7 ₃)
3089	Enlaces de hidrógeno intermolecular C(6 ₁)-OH.....HOC(6 ₂)	3086	Enlaces de hidrógeno intermolecular C(6 ₁)-OH.....HOC(6 ₂)
2922	Estiramiento de CH ₃ y CH ₂	2922	Estiramiento de CH ₃ y CH ₂
2857	Estiramiento C-H	2854	Estiramiento C-H
1636	Vibración de deformación del enlace N-H del ion NH ₃ ⁺	1636	Vibración de deformación del enlace N-H del ion NH ₃ ⁺
1547	Banda de amida II	1555	Banda de amida II
		1375	Estiramiento simétrico y asimétrico del anión carboxilato / Vibración de flexión del C=O en el ion COO ⁻
1378	Flexión C-H y deformación simétrica de CH ₃		
1317	Banda de amida III / Estiramiento C-N	1318	Banda de amida III / Estiramiento C-N
1257	Flexión O-H	1259	Flexión O-H
1152	Estiramiento asimétrico de la unión glucosídica / puente C-O-C	1151	Estiramiento asimétrico de la unión glucosídica / puente C-O-C
1061	Estiramiento C-O de C ₃ -OH	1059	Estiramiento C-O de C ₃ -OH
1020	Estiramiento C-O de C ₆ -OH	1022	Estiramiento C-O de C ₆ -OH
896	Estiramiento de la unión glucosídica / puente C-O-C	895	Estiramiento de la unión glucosídica o puente C-O-C

Como se puede observar en las Figuras 30 y 31, los patrones de absorción en la región de estiramiento N-H y O-H son más anchos y complejos en comparación con el quitosano en polvo comercial. Esto puede ser atribuido a cambios en las fuerzas de enlace de hidrógeno dentro de la membrana, con lo cual, los estiramientos N-H llegan a ser más importantes, como se evidencia por las señales a 3360, 3263 y 3089 cm^{-1} correspondientes a enlaces de hidrógenos intermolecular OH ...HO, C-NH.... O=C y C-OH.....OH-C. Las interacciones de enlaces de hidrógeno son suficientemente grandes para producir cambios apreciables de frecuencia e intensidad en el espectro vibracional. Los grupos (-OH, -NH y -NH₂) actúan como donadores de protones mientras los grupos (-C=O, -OH, -NH, -NH₂ y -O-) actúan como grupos aceptores de hidrógeno en la formación de enlaces de hidrógeno en el quitosano.

Es importante mencionar que tanto la banda de absorción a 1636 cm^{-1} correspondiente a la vibración de deformación del enlace N-H del ion NH₃⁺ en las películas de quitosano como la señal entorno a 1656 cm^{-1} asociada a la vibración de estiramiento del C=O en el grupo amido del quitosano en hojuelas llegan a estar enmascaradas por el agua adsorbida sobre el polisacárido generando bandas anchas de IR en este número de onda.

La Figura 33 muestra el espectro IR de la película de quitosano entrecruzada con glutaraldehído al 25%. Como se puede observar, uno de los cambios más sustanciales en el espectro de la película entrecruzada ocurre en la región de absorción de los grupos CH₂ (3000 – 2800 cm^{-1}) y de las funcionalidades aldehído, amido y amino (1700 – 1300) cm^{-1} . La presencia del enlace imina (N=C) en el producto de reacción del quitosano con el glutaraldehído genera un señal fácilmente detectada a 1657 cm^{-1} debido a su alto coeficiente de absorción molar. La formación del enlace aldimina (producto de la condensación aldólica) activa la molécula del entrecruzante añadido y acelera la elongación de la cadena oligomérica

de glutaraldehído en el quitosano (Ver Figura 32). Esto se evidencia por la aparición de una señal en el espectro IR entorno a 1709 cm^{-1} asociada al estiramiento del $\text{C}=\text{O}$ de los grupos aldehídos libres (Figura 33). Asimismo, se aprecia el desarrollo de una señal a 1563 cm^{-1} asociada a las vibraciones de estiramiento del enlace etilénico ($\text{C}=\text{C}$) presente en la estructura del quitosano entrecruzado. Es importante mencionar que la presencia de estos dobles enlaces etilénicos adyacentes estabilizan el enlace imina ($\text{C}=\text{N}$) por resonancia en la película entrecruzada.

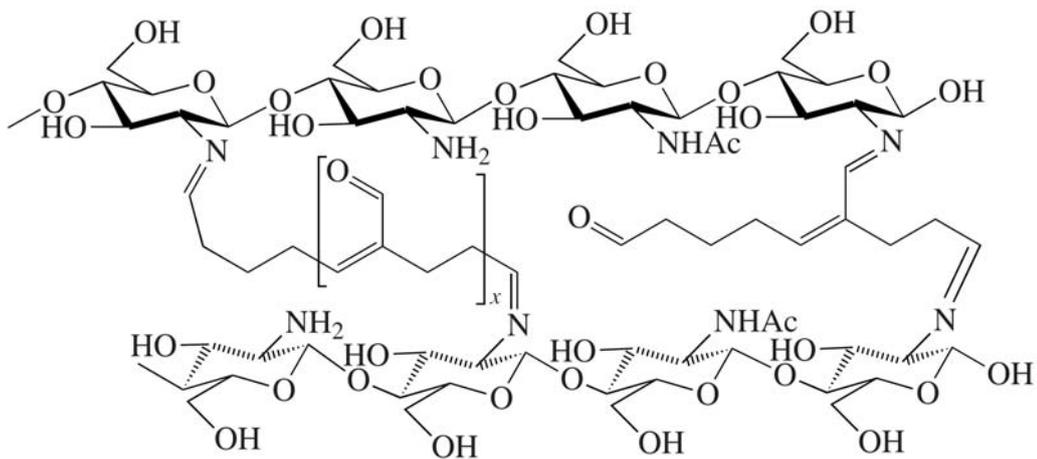


Figura 32. Estructura de los productos de reacción del quitosano con el glutaraldehído, donde se muestra elongación de la cadena oligomérica de glutaraldehído.

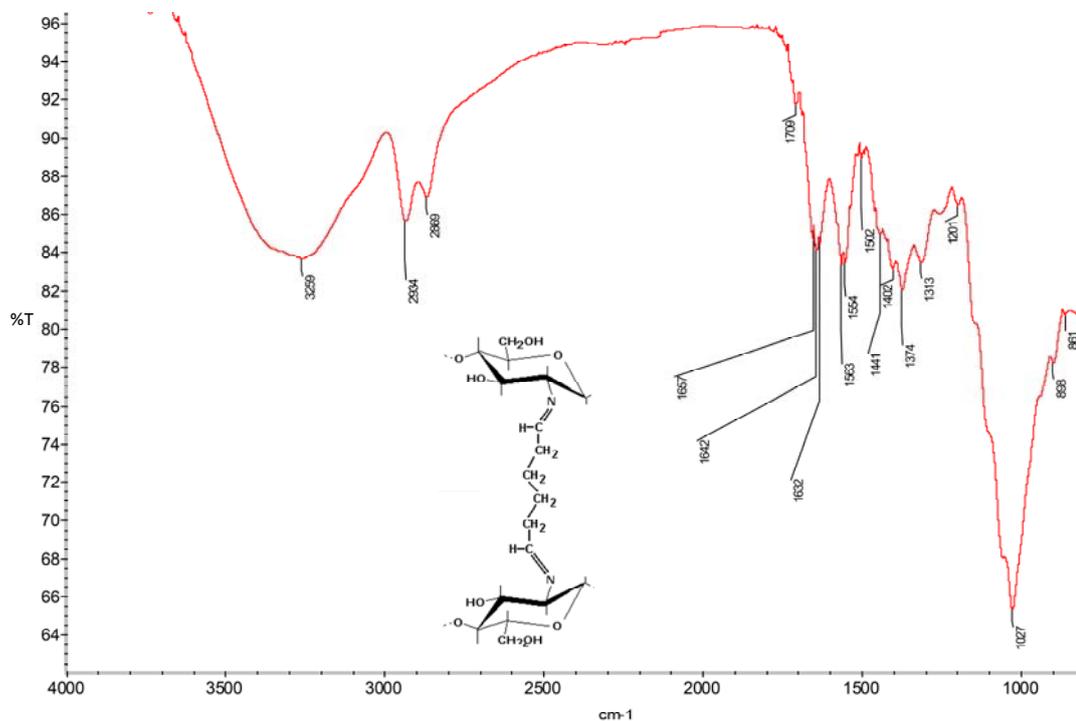
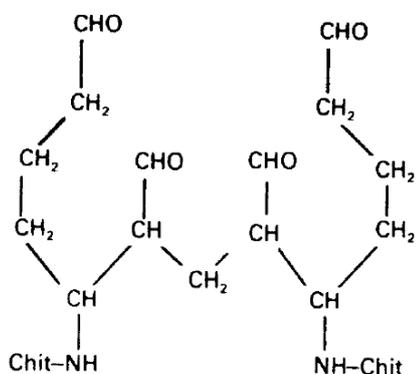


Figura 33. Espectro infrarrojo de la película de quitosano entrecruzada con glutaraldehído al 25%.

Se han propuesto diferentes mecanismos para explicar el entrecruzamiento entre el glutaraldehído y los grupos amino primarios del quitosano: (a) formación de sólo una base de Schiff, con un grupo aldehído del glutaraldehído, mientras el otro grupo aldehído permanece libre, el cual puede reaccionar en un paso subsecuente (aductos tipo Michael con presencia de grupos carbonilos en la estructura del polímero, Figura 34), (b) formación de dos bases de Schiff mediante reacción de una sola molécula de glutaraldehído y dos unidades de quitosano, como el esquema presentado en la Figura 25b, (c) entrecruzamiento con una molécula de glutaraldehído y subsecuente polimerización del glutaraldehído, formando en consecuencia una cadena de entrecruzamiento más larga según lo mostrado en el esquema de la Figura 32 y (d) formación de oligómeros de glutaraldehído (Figura 35).



Figuras 34. Estructura del aducto tipo Michael formado durante el entrecruzamiento del quitosano con el glutaraldehído

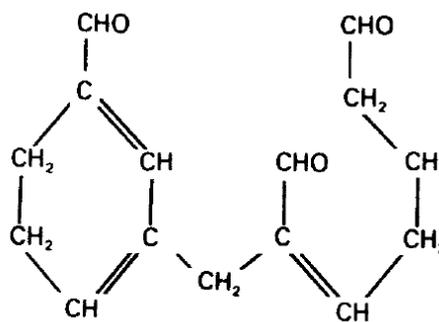


Figura 35. Estructura de oligómeros del glutaraldehído formados por polimerización

Tabla 13. Asignación de bandas de infrarrojo para película de quitosano sin entrecruzamiento y entrecruzada con glutaraldehído al 25%.

Película de quitosano		Película de quitosano entrecruzada con 25% glutaraldehído	
Banda de adsorción experimental (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Banda de adsorción experimental (cm ⁻¹)	Grupo funcional
3354	Enlaces de hidrógeno intermolecular OH (3)..... CH ₂ (5)-OH	3259	Enlaces de hidrógeno intermolecular C(2 ₁)-NH...O=C(7 ₃)
3263	Enlaces de hidrógeno intermolecular C(2 ₁)-NH...O=C(7 ₃)	2934	Estiramiento de CH ₂ y CH ₃
3089	Enlaces de hidrógeno intermolecular C(6 ₁)-OH.....HOC(6 ₂)	2869	Estiramiento C-H
2922	Estiramiento de CH ₃ y CH ₂	1709	Vibraciones de estiramiento del C=O saturado alifático
2857	Estiramiento C-H	1657	Vibraciones de estiramiento de C=N, Iminas
1636	Vibración de deformación del enlace N-H del ion NH ₃ ⁺	1563	Vibración de estiramiento de enlace etilénico C=C
1547	Banda de amida II	1554	Banda de amida II
1406	Flexión de CH ₂	1441	Deformación CH (alcano, -CH ₂ -)
1378	Flexión C-H y deformación simétrica de CH ₃	1402	Flexión de CH ₂
1317	Banda de amida III / Estiramiento C-N	1374	Flexión de C-H y deformación simétrica de CH ₃
1257	Flexión O-H	1313	Banda de amida III / Estiramiento C-N
1152	Estiramiento asimétrico de la unión glucosídica / puente C-O-C	1027	Estiramiento C-O de C ₆ -OH
1061	Estiramiento C-O de C ₃ -OH	898	Estiramiento de la unión glucosídica o puente C-O-C
1020	Estiramiento C-O de C ₆ -OH		
896	Estiramiento de la unión glucosídica / puente C-O-C		

El incremento en el número de grupos metilenos (-CH₂-) en los productos de condensación quitosano - glutaraldehído se manifiesta por sí mismo a través del incremento en intensidad de las señales IR en la región de 3000 – 2800 cm⁻¹ y en la señal alrededor de 1400 cm⁻¹ asociada a la flexión de CH₂. La banda IR más intensa de la película entrecruzada es aquella señal a 2869 cm⁻¹ (2857 cm⁻¹ para la película no modificada). En este sentido, el entrecruzamiento con glutaraldehído incrementa la proporción de vibraciones simétricas y antisimétricas de los grupos CH₂ del carbonilo, lo que genera un aumento de intensidad de la señal IR así como un desplazamiento hacia una mayor frecuencia (de 2857 para la película no modificada a 2869 cm⁻¹ para la película entrecruzada).

Asimismo, se aprecia la aparición una señal a 1441 cm⁻¹ para la película modificada, que podría estar asociada a la deformación C-H de grupos metilenos debido al incremento en el número de estos en el producto de entrecruzamiento. Similares cambios en las señales IR se observaron en el espectro de la película de quitosano entrecruzada con 10% de glutaraldehído. El incremento en la proporción de grupos aldehídos libres corroborados por la señal a 1709 cm⁻¹ y la presencia de enlaces imina C=N verificado por la señal a 1642 cm⁻¹, indican una elongación de la cadena oligomérica del glutaraldehído durante la reticulación intermolecular covalente. De acuerdo a las señales IR observadas en el espectro de la Figura 33, todos los productos de reacción antes mencionados (Figuras 25b, 32, 34, 35) pudieran estar presentes en la película entrecruzada, lo que evidencia la poca homogeneidad de los productos de reacción.

Una modificación adicional al entrecruzamiento de las películas de quitosano involucra la impregnación húmeda de las mismas con una amina alifática como la tetraetilenpentamina. La Figura 36 muestra el espectro infrarrojo de la película entrecruzada al 1% con NaCit a la cual se le incorporó TEPA. El incremento en el

número de grupos básicos en la estructura de la membrana se manifiesta por el aumento en intensidad de la señal IR en la región de 3400 a 3200 cm^{-1} (con una absorbancia de aprox. 1,47) en comparación a la banda de la película sin impregnar (con una absorbancia de 1,14) asociada a las vibraciones de estiramiento de N-H y su interacción con enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares. El incremento en el número de grupos metilenos ($-\text{CH}_2-$) en la membrana, los cuales provienen de la amina alifática, se evidencia por un aumento de intensidad en la señal IR alrededor de 2855 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace C-H. Asimismo, en el espectro de la Figura 36 se continua observando la banda alrededor de 1372 cm^{-1} asociada a la vibración de flexión simétrica del C=O del ion carboxilato, lo que indica la permanencia de la reticulación iónica en la membrana de quitosano.

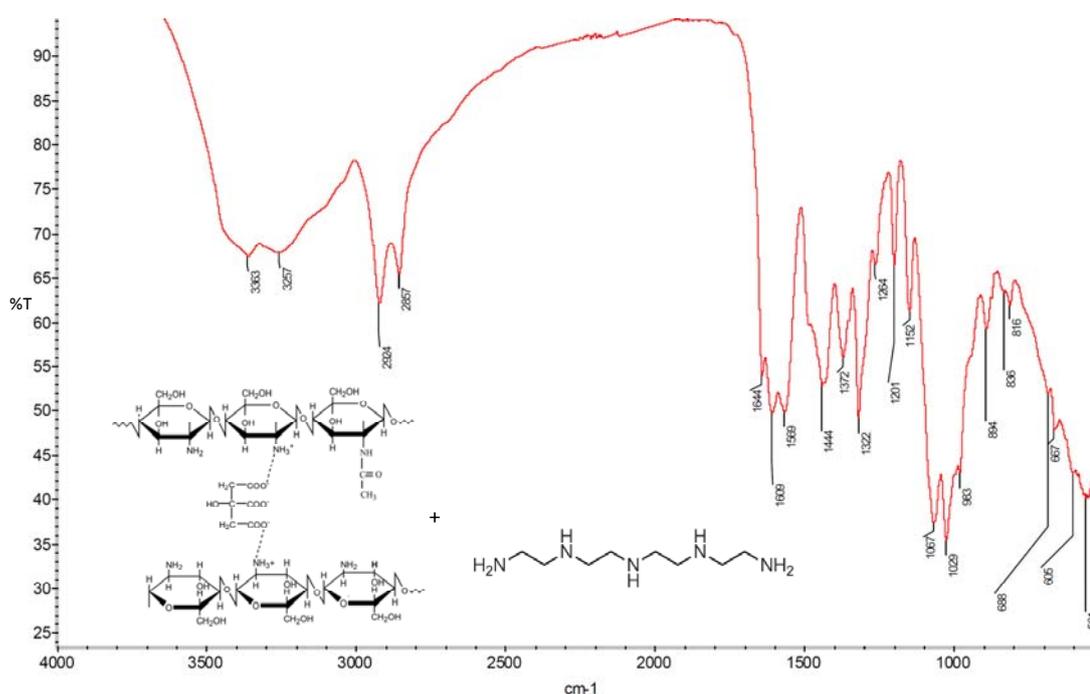


Figura 36. Espectro infrarrojo de película de quitosano entrecruzada con 1% de citrato de sodio e impregnada con 2% TEPA (Tetraetilenpentamina)

Otros cambios espectrales que evidencia la incorporación satisfactoria de la amina en la película de quitosano involucran: (a) la aparición de la señal a 1609 cm^{-1} asociada a la vibración de deformación del enlace N-H de amina primaria, (b) la aparición de la banda a 1444 cm^{-1} producto de la vibración de deformación de C-H de los grupos metilenos, los cuales aumentan en proporción al ser impregnada la película de quitosano con la amina alifática (Ver Tabla 14). Estos cambios también fueron apreciados en el espectro IR de la película de quitosano entrecruzada al 20% e impregnada con la misma proporción de TEPA, por lo que se induce que la modificación de la membrana por la amina fue satisfactoria.

Tabla 14. Asignación de bandas de infrarrojo para película de quitosano entrecruzada con NaCit al 1% sin y con impregnación de TEPA (Tetraetilenpentamina) al 2%.

Película de quitosano entrecruzada con 1% citrato de sodio		Película de quitosano entrecruzada con 1% citrato de sodio impregnada con 2% TEPA (Tetraetilenpentamina)	
Banda de adsorción experimental (cm^{-1})	Grupo funcional	Banda de adsorción experimental (cm^{-1})	Grupo funcional
3364	Enlaces de hidrógeno intermolecular OH (3)..... CH ₂ (5)-OH	3363	Enlaces de hidrógeno intermolecular OH (3)..... CH ₂ (5)-OH
3263	Enlaces de hidrógeno intermolecular C(2 ₁)-NH...O=C(7 ₃)	3257	Enlaces de hidrógeno intermolecular C(2 ₁)-NH...O=C(7 ₃)
3086	Enlaces de hidrógeno intermolecular C(6 ₁)-OH.....HOC(6 ₂)		
2922	Estiramiento de CH ₃ y CH ₂	2924	Estiramiento de CH ₃ y CH ₂
2854	Estiramiento C-H	2857	Estiramiento C-H
1636	Vibración de deformación del enlace N-H del ion NH ₃ ⁺	1644	Vibración de deformación del enlace N-H del ion NH ₃ ⁺
		1609	Vibraciones de deformación N-H, amina primaria
1555	Banda de amida II	1569	Banda de amida II
		1444	Deformación CH (alcano, -CH ₂ -)
1375	Estiramiento simétrico y asimétrico del anión carboxilato / Vibración de flexión del C=O en el ion COO ⁻	1372	Estiramiento simétrico y asimétrico del anión carboxilato / Vibración de flexión simétrica del C=O en el ion COO ⁻
1318	Banda de amida III / Estiramiento C-N	1322	Banda de amida III / Estiramiento C-N
1259	Flexión O-H		
1151	Estiramiento asimétrico de la unión glucosídica / puente C-O-C	1152	Estiramiento asimétrico de la unión glucosídica / puente C-O-C
1059	Estiramiento C-O de C ₃ -OH	1067	Estiramiento C-O de C ₃ -OH
1022	Estiramiento C-O de C ₆ -OH	1029	Estiramiento C-O de C ₆ -OH
895	Estiramiento de la unión glucosídica o puente C-O-C	894	Puente C-O-C (unión glucosídica)

La Figura 37 muestra el espectro IR de la película de quitosano entrecruzada con 1% de NaCit e impregnada con la amina polimérica, PEI. Entre los cambios espectrales observados en la región infrarroja para la membrana modificada se

encuentran: (a) incremento en intensidad de la señales en la región de 3300-3200 cm^{-1} (de una absorbancia de 1,14 a 1,25) asociada a las vibraciones de estiramiento N-H y su interacción mediante enlaces de hidrógeno con los grupos hidroxilos de la membrana, lo cual se atribuye al aumento en la cantidad de sitios básicos tipo NH_2 en la película producto de la amina impregnada; (b) incremento en intensidad de la banda entorno a 1560 cm^{-1} producto de la vibración de deformación N-H de amina primaria la cual se encuentra solapada con la banda de amida II en el mismo número de onda e (c) incremento en intensidad de las señales a 2835 cm^{-1} y aparición de la banda a 1463 cm^{-1} correspondiente a estiramiento y deformación del enlace C-H del grupo CH_2 , respectivamente; ambos cambios son generados por el aumento de grupos metilenos en la membranas los cuales provienen de la amina polimerica incorporada. Es importante destacar que, a pesar de la impregnación, se continua apreciando la señal alrededor de 1371 cm^{-1} proveniente de la flexión simétrica del C=O del ion carboxilato, lo cual indica que se mantiene el entrecruzamiento iónico de la membrana posterior a la impregnación.

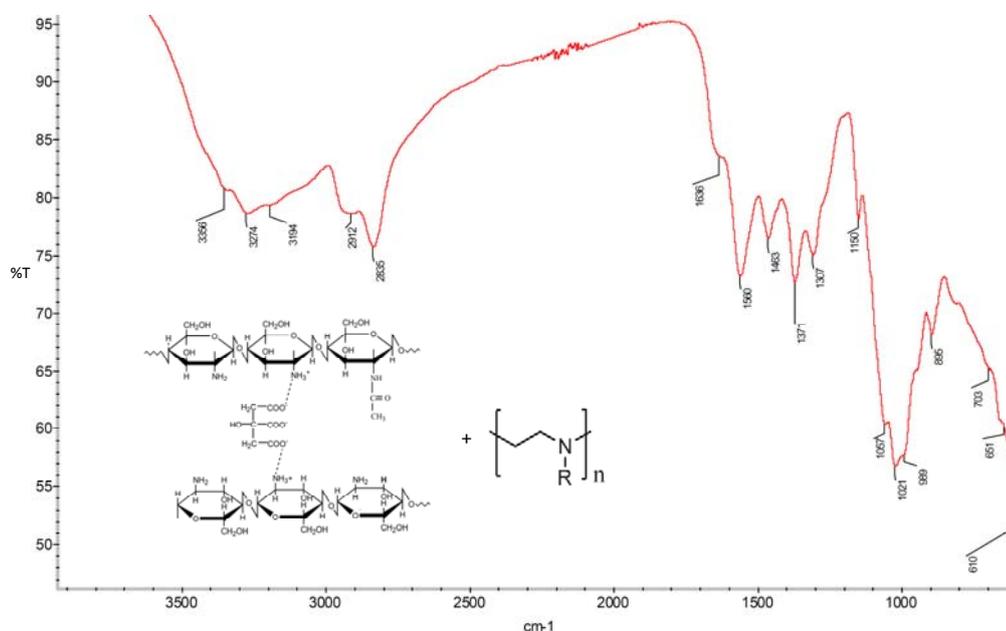


Figura 37. Espectro infrarrojo de película de quitosano entrecruzada con 1% de citrato de sodio e impregnada con PEI (polietilenimina)

Tabla 15. Asignación de bandas de infrarrojo para película de quitosano entrecruzada con NaCit al 1% sin y con impregnación de PEI (Polietilenimina).

Película de quitosano entrecruzada con 1% citrato de sodio		Película de quitosano entrecruzada con 1% citrato de sodio impregnada con PEI (Polietilenimina)	
Posición de la banda (cm ⁻¹) experimental	Grupo funcional	Posición de la banda (cm ⁻¹) experimental	Grupo funcional
3364	Enlaces de hidrógeno intermolecular OH (3)..... CH ₂ (5)-OH	3356	Enlaces de hidrógeno intermolecular OH (3)..... CH ₂ (5)-
3263	Enlaces de hidrógeno intermolecular C(2 ₁)-NH...O=C(7 ₃)	3274	Enlaces de hidrógeno intermolecular C(2 ₁)-NH...O=C(7 ₃)
3086	Enlaces de hidrógeno intermolecular C(6 ₁)-OH.....HOC(6 ₂)		
2922	Estiramiento de CH ₃ y CH ₂	2912	Estiramiento de CH ₃ y CH ₂
2854	Estiramiento C-H	2835	Estiramiento C-H
1636	Vibración de deformación del enlace N-H del ion NH ₃ ⁺	1636	Vibración de deformación del enlace N-H del ion NH ₃ ⁺
1555	Banda de amida II	1560	Banda de amida II / Vibración de deformación N-H de amina primaria
		1463	Deformación CH (alcano, -CH ₂ -)
1375	Estiramiento simétrico y asimétrico del anión carboxilato / Vibración de flexión del C=O en el ion COO ⁻	1371	Estiramiento simétrico y asimétrico del anión carboxilato / Vibración de flexión simétrica del C=O en el ion COO ⁻
1318	Banda de amida III / Estiramiento C-N	1307	Banda de amida III / Estiramiento C-N
1259	Flexión O-H		
1151	Estiramiento asimétrico de la unión glucosídica / puente C-O-C	1150	Estiramiento asimétrico de la unión glucosídica / puente C-O-C
1059	Estiramiento C-O de C ₃ -OH	1057	Estiramiento C-O de C ₃ -OH
1022	Estiramiento C-O de C ₆ -OH	1021	Estiramiento C-O de C ₆ -OH
895	Estiramiento de la unión glucosídica o puente C-O-C	895	Estiramiento de la unión glucosídica o puente C-O-C

Es importante mencionar, que la molécula de TEPA tiene dos grupos aminos primarios y tres grupos aminos secundarios. En el caso del PEI, el porcentaje de grupos aminos primarios es bajo. Por tanto, la intensidad de la señal asociada a la vibración N-H para TEPA (1609 cm⁻¹) debería ser mayor que en el PEI (1560 cm⁻¹) debido a la mayor proporción de grupos aminos primarios, lo cual fue observado comparando los espectros de la Figuras 36 y 37, donde se aprecia una absorbancia de aprox. 2 para la señal de tetraetilenpentamina en contraste con la polietilenimina, cuya absorbancia se encuentra en aprox. 1,35.

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La microscopia electrónica de barrido (MEB) es un método típico de examinar la morfología de muestras secas. Este análisis permite observar la porosidad y características microscópicas superficiales. La Figura 38 muestra las micrografías obtenidas de la película de quitosano sin modificar, donde se aprecia una superficie altamente homogénea sin porosidad definida. En las micrografías magnificadas (12.000x y 1.608x) se observan pliegues regulares con un moderado nivel de rugosidad.

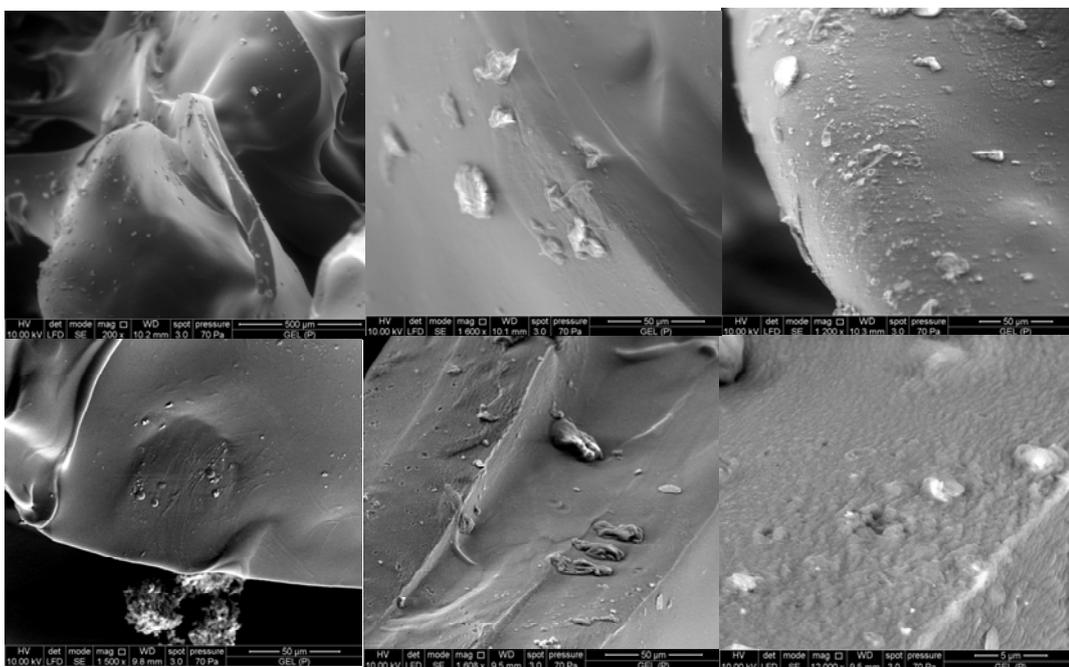


Figura 38. Micrografías de películas de quitosano sin modificar

De acuerdo a las micrografías magnificadas, la superficie de la película de quitosano muestra espacios microestructurados distribuidos aleatoriamente, sugiriendo la existencia de fisuras superficiales. Este tipo de detalle morfológico indica que las partículas de las películas de quitosano pueden tener cierta falla al

cristalizar asociado al corto periodo de gelificación producto de una brusca volatilización del solvente.

Sin embargo, cuando las películas son sometidas a entrecruzamiento con citrato de sodio, se aprecia un cambio en la topología superficial. En las micrografías de la Figura 39, las membranas exhiben bordes lisos y regulares, producto del entrecruzamiento de las cadenas de quitosano. Además se define una superficie más ordenada y compacta en un ámbito de 30 μm con respecto a las películas de quitosano sin modificar. Adicionalmente, surgen algunos cambios a nivel macroscópico de las membranas, los cuales incluyen cambio de color de amarillo pálido a transparente y mayor resistencia a la fractura o desintegración mecánica. Los numerosos enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares entre las cadenas poliméricas junto con el entrecruzamiento iónico estabiliza fuertemente el empaquetamiento estructural de las moléculas de quitosano en las tres direcciones de la celda unidad. Este cambio en el orden intramolecular o cristalinidad de corto alcance condiciona la existencia de una estructura más densa y regular a nivel microscópico.

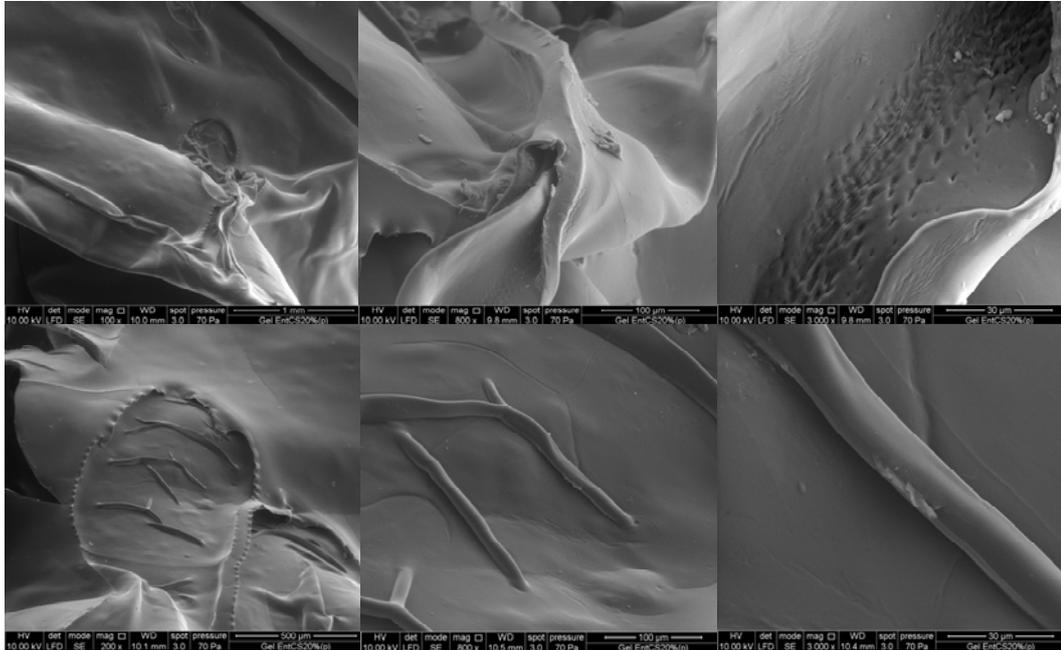


Figura 39. Micrografías de películas de quitosano entrecruzadas con solución de citrato de sodio al 20%.

La Figura 40 ilustra las imágenes de MEB de las películas de quitosano entrecruzada con solución de glutaraldehído al 20%, donde se aprecia el desarrollo de una estructura altamente porosa. La destrucción de los enlaces de hidrógeno intermoleculares y la disminución de la región cristalina de las películas de quitosano se indica intuitivamente por el cambio de morfología de la membrana. Este aumento de porosidad en la película de quitosano viene dado por la formación de enlaces covalentes que a su vez generan grupos funcionales altamente hidrofóbicos que evitan la incorporación de moléculas de agua y favorecen el desarrollo de pequeños poros distribuidos uniformemente dentro de la estructura sin alterar significativamente el arreglo regular de bordes y pliegues de la película. De acuerdo a Milot y col, las películas de quitosano entrecruzadas con glutaraldehído exhiben un área superficial del orden de $180 - 250 \text{ m}^2/\text{g}$, la cual es notablemente superior si se compara con aquella medida en las hojuelas de quitosano.

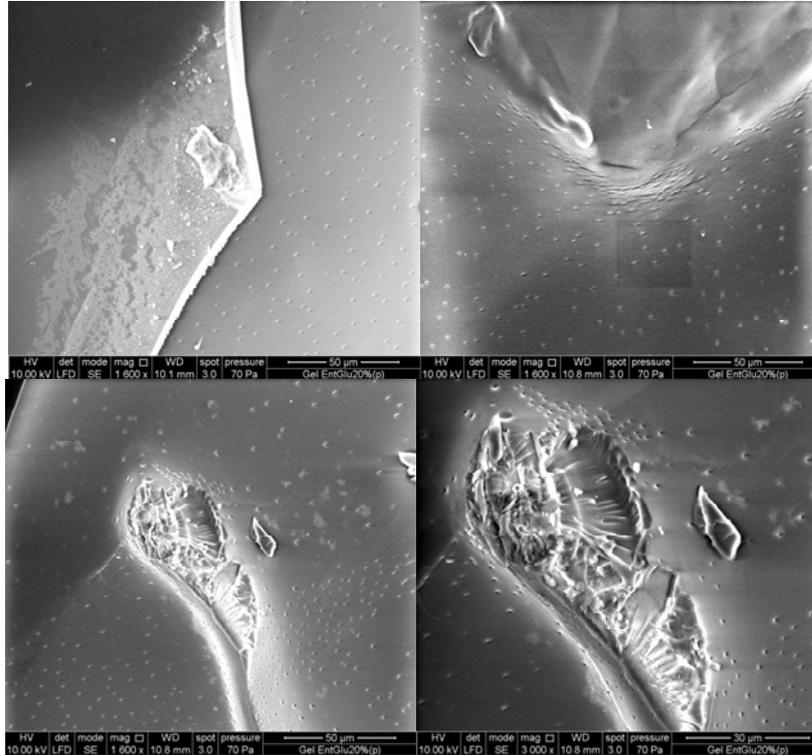


Figura 40. Micrografías de películas de quitosano entrecruzadas con solución de glutaraldehído al 20%.

A nivel macroscópico se aprecia un cambio de color de las películas entrecruzadas con glutaraldehído, de amarillo pálido a marro oscuro. Como ya se indicó anteriormente, las cadenas principales de este polisacárido consiste de unidades de glucosamina, con grupos aminos altamente reactivos hacia los grupos aldehídos del entrecruzante bifuncional (Reacción de Schiff). La resonancia entre los grupos iminas y los enlaces etilénicos adyacentes dentro de la estructura del quitosano le confiere una moderada estabilidad térmica a la película así como la coloración característica. Sin embargo, una característica desfavorable de la membrana entrecruzada con glutaraldehído es la alta fragilidad mecánica debido al aumento de la rigidez estructural, lo cual imposibilita su uso como medio adsorbente de CO₂ o soporte de grupos básicos (aminas).

La morfología irregular de las partículas de quitosano con 85% de desacetilación se puede apreciar en las micrografías de la Figura 41. El quitosano con 85% DA conserva la estructura original de la quitina con grupos de microfibras alargadas dentro de una red rígida organizada.

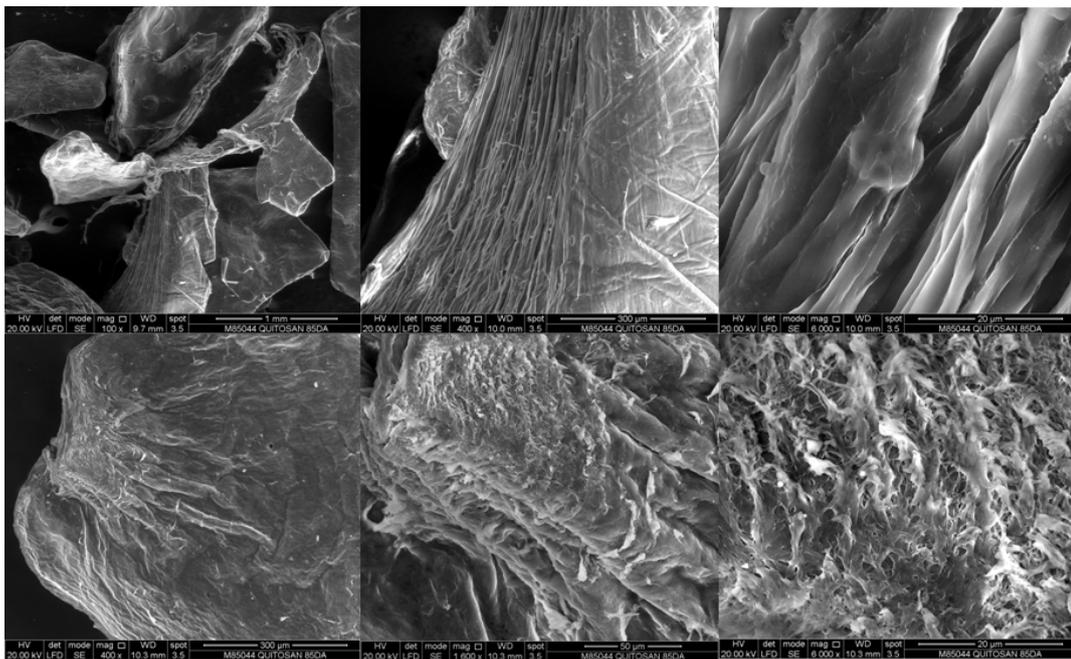


Figura 41. Micrografías de hojuelas de quitosano al 85% de desacetilación.

Este grupo de microfibras provenientes de la quitina inicial sufren ruptura durante el proceso de desacetilación, originando hebras mucho más finas con diámetros de aprox. $2 \mu\text{m}$ y numerosos microespacios (Ver Figura 41), dando lugar a una estructura más flexible y posiblemente más activa hacia la adsorción de gases.

Es importante destacar que las microfibras de quitosano provienen originalmente de la asociación quitina-proteína del exoesqueleto de los artrópodos, las cuales forman un tejido planar en una red periódicamente ramificada (capas de quitina-proteína). El espacio entre las fibras está conformado por proteínas y

biominerales de tamaño microscópico y nanoscópico, los cuales son removidos durante el proceso de desacetilación. Estos minerales son en su mayoría CaCO_3 cristalino. El nivel estructural más característico en la jerarquía global del exoesqueleto, incluso visible mediante microscopio óptico, está referido al patrón de Bouligand o sistema trenzado. Esta estructura está formada por una secuencia de apilamientos helicoidales de capas fibrosas compuestas de quitina-proteína (Ver Figura 42).

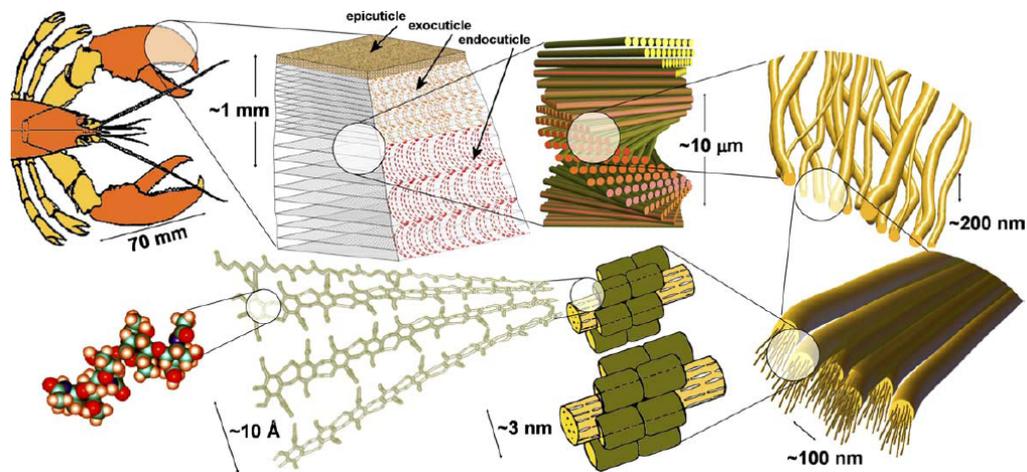


Figura 42. Jerarquía de los principales niveles estructurales y elementos del exoesqueleto de un artrópodo (referido a las capas de endocutícula y exocutícula).

Como se indica en la Figura 42, la organización jerárquica estructural de este compuesto biológico está conformada por varios niveles: a escala molecular se encuentra el polisacárido quitina (cuyo producto de desacetilación es el quitosano). Su alineación antiparalela forma cristales de α -quitina. El próximo nivel estructural es el arreglo de 18-25 Å de tales moléculas bajo la forma de unidades cristalinas largas y angostas, las cuales son envueltas por proteínas, formando nanofibrillas de aprox. 2 – 5 nm de diámetro y aprox. 300 nm de largo. El próximo nivel en la escala consiste en la agrupación de estas nanofibrillas en fibras alargadas de quitina-proteína

de aprox. 50-300 nm de diámetro. Estas nanofibrillas forman un sistema trenzado (capas de Bouligand) cuyo espesor corresponde a una cierta densidad de apilamiento de planos los cuales se encuentran gradualmente rotados sobre su eje normal, creando por tanto estructuras complejas y apareciendo como arcos a mesoescala cuando se observa en un sección transversal.

Las micrografías de MEB del quitosano con 95% DA de la Figura 43 muestra cambios significativos con respecto al derivado de 85% DA, apreciándose la agregación de microfibras en una estructura más densa, lo cual sugiere la destrucción de la estructura de empaquetamiento durante el proceso de desacetilación. Esta conversión en la morfología específica desde una red cristalina hacia una estructura amorfa compuesta de una red fibrosa agrupada revela la naturaleza poco porosa de estas partículas heterogéneas así como las fuertes interacciones entre las moléculas de quitosano. Estas imágenes confirman los resultados por FT-IR y TGA que indican la modificación en la estructura cristalina del quitosano desacetilado.

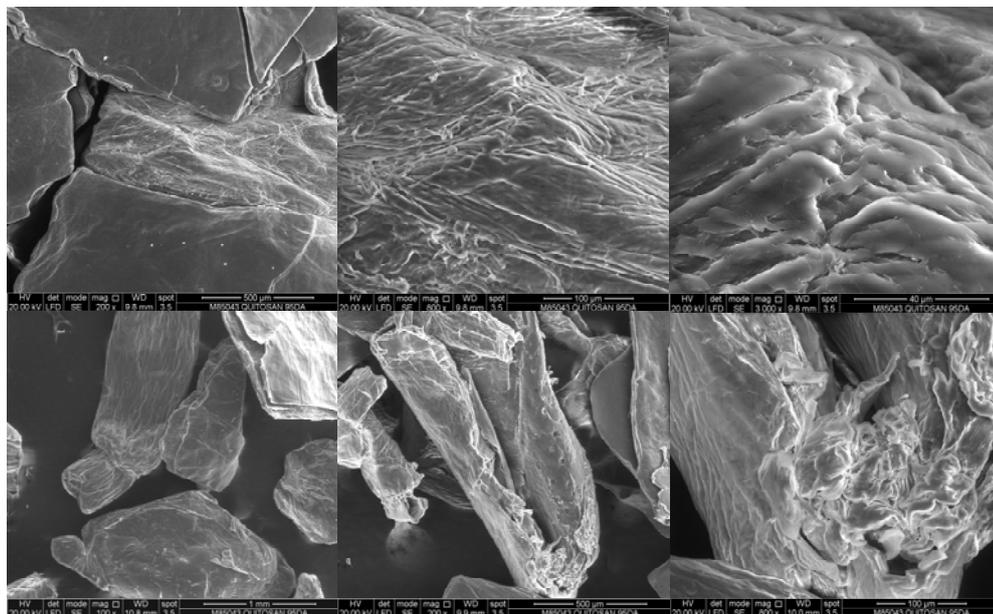


Figura 43. Micrografías de hojuelas de quitosano al 95% de desacetilación.

Las imágenes MEB de las películas impregnadas con TEPA y PEI en etanol (Ver Figura 44) revelan una incorporación heterogénea de la amina sobre la superficie de la película de quitosano. Las flechas en la Figura 44 indican áreas con gran depósito de grupos aminos en contraste con áreas más oscuras de menor impregnación. La poca homogeneidad en la inmovilización de la amina sobre la membrana de quitosano puede estar asociada a la presencia de pliegues e irregularidades superficiales propias de la membrana que reducen el área expuesta de la película a la funcionalización.

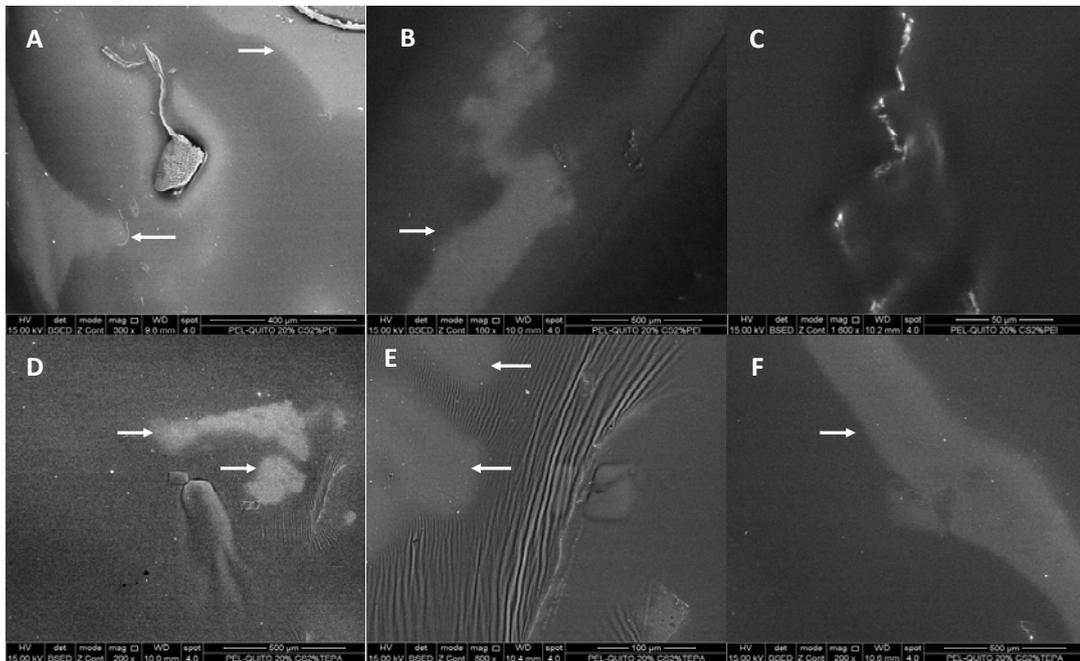


Figura 44. Micrografías de películas de quitosano entrecruzadas con citrato de sodio al 20% e impregnadas con: 1. Polietilenimina (PEI), Imágenes A, B y C; 2. Tetraetilenpentamina al 2% (TEPA), Imágenes D, E y F.

Las cantidades empleadas de amina (TEPA y PEI) se estimaron de acuerdo a la solubilidad correspondiente de la amina en etanol bajo las condiciones de funcionalización a fin de saturar la superficie disponible de la película de quitosano.

La alta temperatura utilizada y la fuerte interacción mediante enlace de hidrógeno entre el etanol y el soluto (amina) durante la impregnación desfavorece la distribución regular de los grupos básicos dentro de la matriz polimérica debido a la brusca volatilización del solvente, el cual podría arrastrar en cierto modo una fracción del agente impregnante promoviendo una funcionalización superficial heterogénea.

C. Capacidad de hinchamiento de las películas de quitosano entrecruzadas y funcionalizadas en medio acuoso

En general, las corrientes gaseosas de CO₂ proveniente de los procesos de combustión contienen una pequeña fracción de humedad, el cual pudiera ser retenida o removida en conjunto con el dióxido de carbono. Por tanto, la capacidad de hinchamiento de las películas de quitosano modificadas es un importante parámetro que permite establecer la cantidad de agua que puede ser absorbida por la película sin observar desintegración o cambios irreversibles, lo cual es llamado estabilidad en estado húmedo. El hinchamiento de los geles, por definición es una solubilidad restringida. El equilibrio de hinchamiento de un gel es el resultado del balance de las fuerzas osmóticas determinadas por la afinidad hacia el solvente y las fuerzas elásticas que se originan a partir del entrecruzamiento de la red.

La Figura 45 muestra la curva de hinchamiento de la película de quitosano a pH = 7, donde se aprecia una capacidad de hidratación de 15,05 g H₂O/g película a los 15 min., con un hinchamiento final de 114,11 g H₂O /g película a las 72 horas de inmersión. El alto grado de hinchamiento de la película de quitosano se puede atribuir al carácter hidrofílico de la estructura del polímero como resultado de las fuerzas de interacción polímero-agua. La presencia de grupos iónicos tales como los grupos aminos protonados -NH₃⁺ y aniones acetatos CH₃COO⁻ en la cadena principal del polímero, provenientes de la gelificación ácida de la película, genera un incremento de la presión osmótica debido a la diferencia en concentraciones de iones dentro del polímero y el medio acuoso neutro que lo rodea. Esta disociación de grupos funcionales iónicos en la película da como resultado la aparición de iones de bajo peso molecular móviles o contraiones. Sin embargo, la movilidad de estos iones conjugados está restringida (no pueden salir de la película), ya que si ocurriera esto, el sistema asumiría una carga electrostática distinta de cero. Por tanto, la película debe ser considerada como una membrana permeable al agua pero no a los iones

móviles. En consecuencia, la película permite la entrada de agua a fin de equilibrar la concentración de iones dentro y fuera de la membrana. Otra interpretación del proceso de hidratación, llamado “efecto osmótico” indica que el aumento de la rigidez de la cadena macromolecular es debido a la repulsión electrostática de las cargas de los grupos disociados. La falta de flexibilidad de la cadena provoca un crecimiento del segmento o tamaño estadístico del espiral (cadena polimérica), lo que da lugar al hinchamiento.

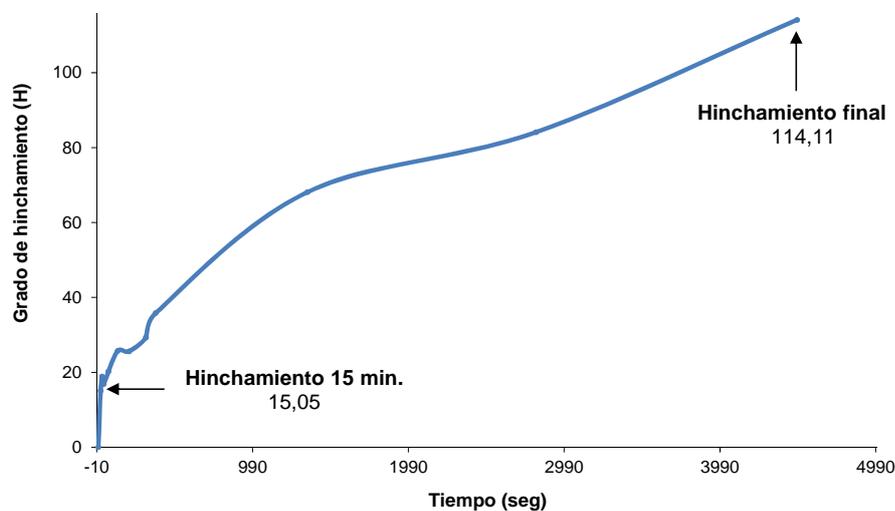


Figura 45. Curva de hinchamiento de la película de quitosano a pH = 7.

La cinética de hidratación de la película de quitosano a pH = 2, se muestra en la Figura 46, donde se observa un incremento en la absorción de agua, alcanzando un hinchamiento de 126,19 g H₂O /g película en solo dos horas de inmersión. El carácter ácido del medio incrementa el grado de protonación de los grupos aminos libres (-NH₃⁺) generando repulsiones intermoleculares entre las cadenas de quitosano, lo que produce un ensanchamiento de la red polimérica, permitiendo así la mejor y más rápida difusión del agua a través de la estructura y por ende un mayor hinchamiento de la película. Esta expansión de la red macromolecular también es atribuida a la disociación extendida de los enlaces iónicos inter e intra-cadena. Asimismo, la

destrucción de los enlaces de hidrógeno aumenta la hidrofiliidad de la película de quitosano e incrementa el grado de hinchamiento. La disociación del enlace de hidrógeno entre el quitosano (grupos aminos) y el acetato (grupos carboxilato) así como la ionización de las funcionalidades amino conducen a una relajación de las cadenas macromoleculares cuando el pH está en condiciones ácidas.

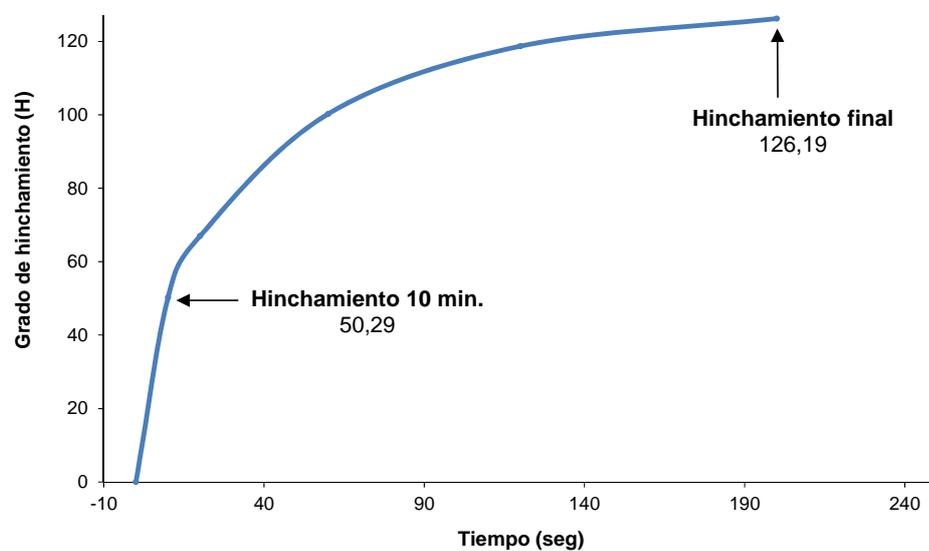


Figura 46. Curva de hinchamiento de la película de quitosano a pH = 2.

Comparando las Figuras 46 y 47, las películas de quitosano en medio ácido siguen un comportamiento típico de hidratación, en donde se pueden distinguir dos de las tres etapas que involucra el mecanismo regular de hinchamiento. En primer lugar, la capa seca del gel al estar en contacto con el agua se moja (Fase I). Este paso no es observado en la curva de hinchamiento de las películas ya que es característico sólo de películas no porosas con un balance hidrofílico – lipofílico bajo.

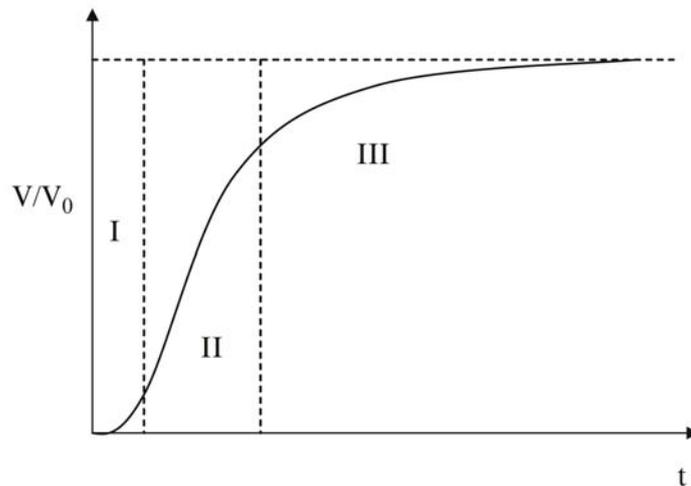


Figura 47. Cinética típica del hinchamiento de películas

Dado que la temperatura de transición vítrea de la película seca adsorbente (aprox. 200°C) está muy por encima de la temperatura ambiental, toma tiempo al agua plastificar las moléculas de quitosano dentro de la película. Tan pronto como el primer signo de plastificación aparece, el agua comienza a difundirse en la masa de la película muy rápidamente como se muestra con un marcado aumento de la velocidad de hinchamiento en las Figuras 46 y 47 (Fase II). Finalmente, la capacidad de hinchamiento en el equilibrio se alcanza por una relajación completa de las cadenas poliméricas, lo cual es general un proceso muy lento (Fase III). En otras palabras, la hidratación de la membrana de quitosano se inicia con un proceso controlado por difusión seguido de un proceso de relajación. Este comportamiento es apreciado en la mayoría de los geles de carácter hidrofílico. Observando el comportamiento de hidratación de la película en medio ácido (Figura 46), se puede establecer que el paso determinante del hinchamiento es la difusión del agua hacia la matriz y no la relajación de las cadenas poliméricas, apreciándose una relación casi lineal entre la absorción de agua y el tiempo medio durante la Fase II (Ver Figura 46). Por tanto, este sistema se considera que presenta un comportamiento Fickiano, donde el flujo difusivo es proporcional al gradiente de concentración del soluto entre el medio

externo y la película. Después de 10 min. de contacto con el medio acuoso ácido, la película solo ha alcanzado un 39,8% de grado de hinchamiento (50,29 g H₂O/ g película), lo que evidencia el paso difusivo lento del agua en este perfil de hidratación. Para que el núcleo interno se hinche, el agua debe viajar a través del gel hinchado. Por tanto, la velocidad de hidratación dependerá de cuán rápido el agua pueda difundir a través de ésta capa de gel hinchado.

El transporte de agua en las películas de quitosano en medio ácido puede ser caracterizado ya sea por la segunda ley de Fick o por una ecuación que sigue la ley de potencia el cual incorpora un término difusivo junto con un término de velocidad pseudo-convectivo el cual tiene la forma:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (3)$$

Donde M_t es la masa de agua incorporada o perdida en el tiempo t , M_∞ es la masa inicial de agua contenida en el polímero, k es una constante y n es el exponente de difusión. Este exponente toma un valor $n = 0,5$ para el hinchamiento de las películas de quitosano en medio ácido, ya que el transporte de agua hacia la película está controlado exclusivamente por el gradiente de potencial químico.

En la Figura 48, se muestra la cinética de hinchamiento de la película de quitosano a pH=9, donde se aprecia una drástica disminución en la absorción de agua (1,89 g H₂O /g película) en comparación al hinchamiento reportado para la película en medio ácido (126,19 g H₂O / g película) con un tiempo para alcanzar el equilibrio de hidratación de aprox. 6 horas.

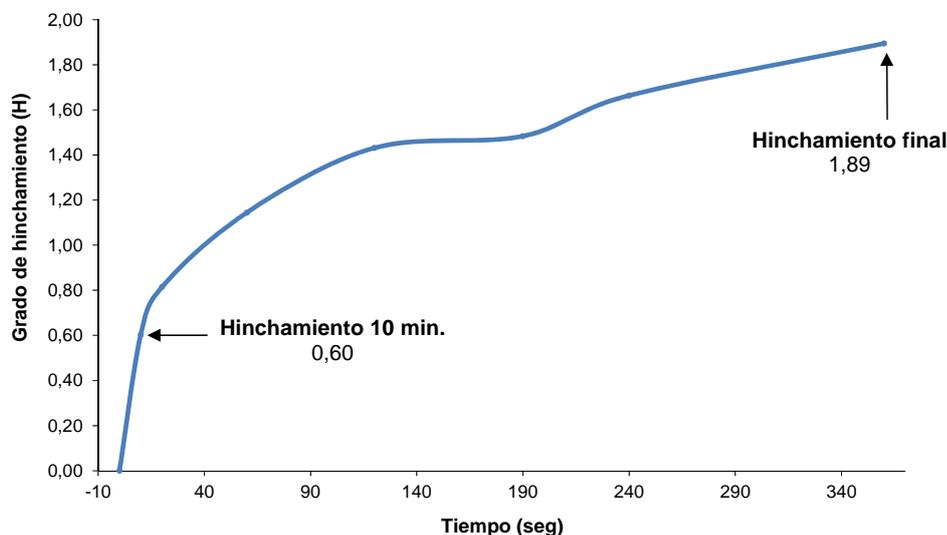


Figura 48. Curva de hinchamiento de la película de quitosano a pH = 9.

Es importante destacar que la cinética de hidratación de esta película a pH=9 sigue el mismo comportamiento general observado a pH =2 con dos etapas bien definidas: un proceso difusivo lento con incremento gradual del peso de la membrana (Fase II) y un proceso de relajación rápido hasta alcanzar el equilibrio de hinchamiento. La mayoría de las películas basadas en geles convencionales requieren de horas a días para alcanzar el equilibrio de hinchamiento, lo cual se atribuye a las reducidas dimensiones de la malla del gel (aprox. 10 nm), por lo que el proceso de hidratación es predominantemente determinado por difusión. En contraste, los geles con tamaños de poro entre 100 μm a 300 μm , poseen canales extensamente interconectados que hacen que sus superficies sean accesibles al agua a través de efectos capilares, requiriendo de sólo minutos para alcanzar su estado de equilibrio de hinchamiento.

El pKa del quitosano es de aprox. 6,4, por lo que su ionización ocurre por encima de este valor. A pH bajo, aumenta el grado de protonación del grupo amino del quitosano, cargándose positivamente, y haciendo a la película polielectrolítica, lo

que favorece la hidratación de la membrana. Por el contrario, cuando el pH del medio acuoso se incrementa por encima de 6, la amina del quitosano se desprotona y el polímero pierde su carga, en tanto que los enlaces de hidrógeno entre los grupos aminos libres y los grupos hidroxílicos del quitosano pueden conducir a un tipo de entrecruzamiento, evitando el paso del agua dentro de la red y en consecuencia disminuyendo la capacidad de hinchamiento. En consecuencia, la formación de enlaces de hidrógeno genera hidrofobicidad, lo que conduce a la película a un estado colapsado. Asimismo, la disminución de la repulsión electrostática entre los grupos aminos desprotonados reduce la expansión de la red polimérica, disminuyendo el espacio para la absorción de agua.

El entrecruzamiento iónico de las cadenas de quitosano dentro de la película polimérica suele ser necesario para mejorar las propiedades mecánicas de la membrana. Sin embargo, con el entrecruzamiento, las propiedades mecánicas aumentan a expensas del hinchamiento. Esto se puede observar en las curvas de hidratación para la película de quitosano entrecruzada con NaCit al 1 y 20% a pH = 7 (Figuras 50 y 51), donde ocurre una reducción significativa del hinchamiento de la película de 114,11 g H₂O /g para la película sin modificar a 1,89 g H₂O / g para la película entrecruzada. En general, los entrecruzamientos impiden la expansión infinita de la red de quitosano mediante la formación de fuerzas elásticas, como se muestra en la Figura 49.

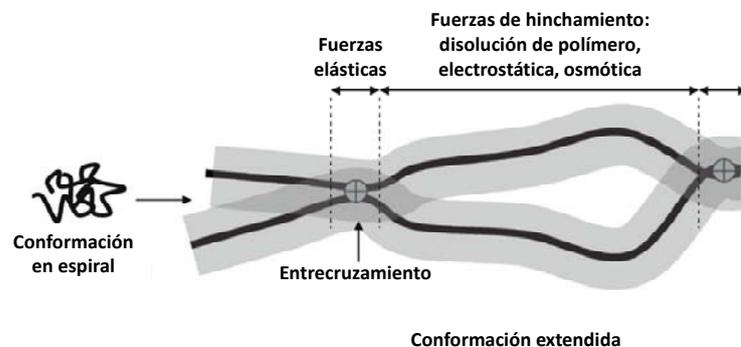


Figura 49. Fuerzas de hinchamiento en la película de quitosano

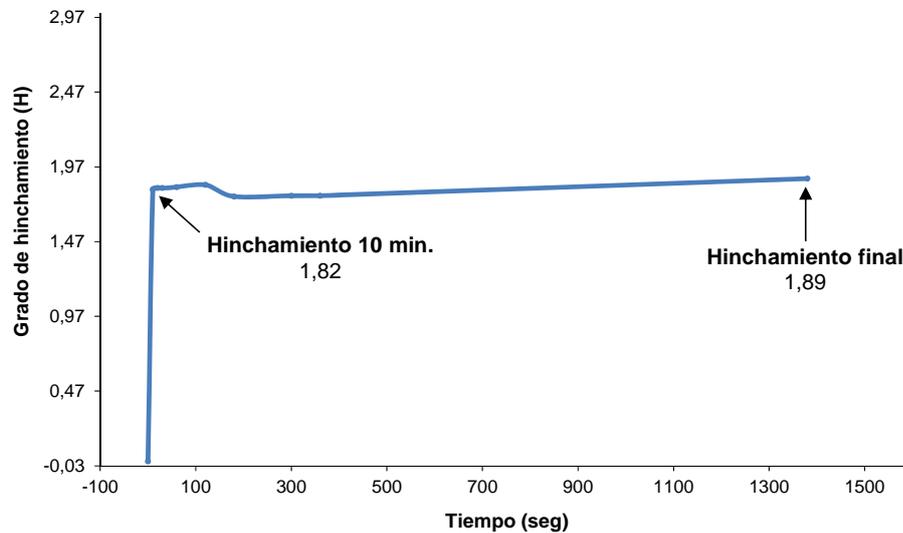


Figura 50. Curva de hinchamiento de la película de quitosano entrecruzada con citrato de sodio al 1% (pH = 7).

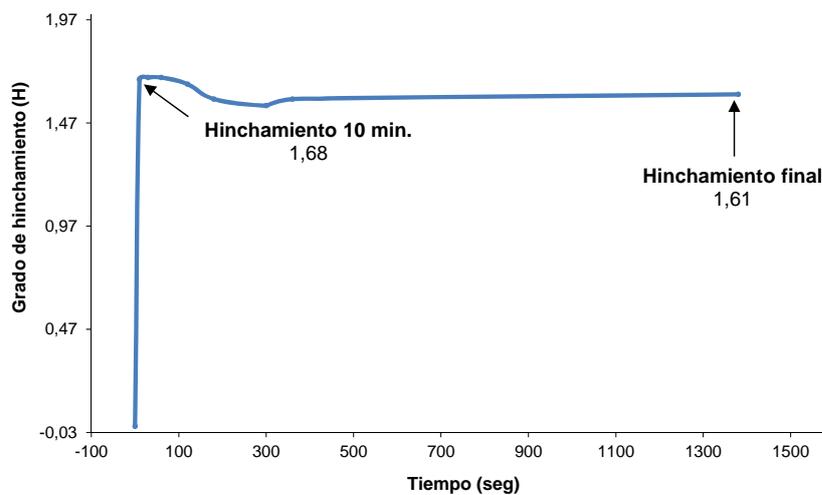


Figura 51. Curva de hinchamiento de la película de quitosano entrecruzada con citrato de sodio al 20% (pH = 7).

Los entrecruzamientos se forman a través de la agregación de cadenas, lo que resulta en interacciones cadena – cadena más fuertes que las interacciones agua – cadena. Los enlaces iónicos altamente cooperativos entre el quitosano con carga

positiva (grupos aminos protonados) y la carga negativa del citrato (agente entrecruzante) disminuyen la fuerza vinculante impulsora de los enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares, reduciendo la hidrofiliidad de la red y por consiguiente su porosidad y permeabilidad al agua. Es conocido además que el ion Citrato (Cit^{3-}) es un disruptor de la estructura polimérica, reduciendo la habilidad del quitosano para formar enlaces de hidrogeno con las moléculas de agua, induciendo a un menor hinchamiento. Por tanto se puede establecer que el proceso de entrecruzamiento de la matriz polimérica reemplaza parcialmente los enlaces intermoleculares débiles de Van Der Waals por los enlaces iónicos fuertes, lo que evidentemente aumenta la resistencia mecánica de la red polimérica pero disminuye su capacidad de absorción de agua.

La presencia de grupos hidrofílicos, especialmente las funcionalidades carbonílicas del entrecruzante afecta profundamente la sorción de agua. Como se apreciará más adelante, la mayor capacidad de hinchamiento de la película de quitosano entrecruzada con citrato en comparación a la entrecruzada con glutaraldehído se atribuye a la presencia de mayor cantidad de grupos carbonílicos e hidroxílicos hidrofílicos que permiten una mayor absorción de agua.

Con un aumento en la densidad de entrecruzamiento, promovido por una mayor concentración de entrecruzante, la longitud de la cadena entre las uniones de la red de quitosano es relativamente corta, restringiéndose aún más su capacidad de hinchamiento. Esto es observado en las Figuras 50 y 51, donde ocurre una ligera reducción del hinchamiento de 1,89 g $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ película (1% NaCit) a 1,61 g $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ película (20% NaCit). El ion citrato, al ser un entrecruzante trifuncional, genera más redes de polímero de quitosano entrecruzadas rígidamente, en comparación con agentes de entrecruzamiento bifuncionales, lo que contribuye aún más a la reducción del hinchamiento.

Un efecto adicional de la incorporación del citrato de sodio a la película de quitosano como agente entrecruzante es el cambio en el mecanismo de hinchamiento de un comportamiento Fickiano para la película no modificada a un comportamiento no Fickiano para la película entrecruzada. La cinética de hinchamiento para película entrecruzada iónicamente es de orden cero con respecto a la adsorción de agua y el tiempo, lo que podría atribuirse a la relajación más lenta de las cadenas poliméricas de quitosano debido a la alta densidad de entrecruzamiento. Por tanto, como se muestra en la Figura 52, el mecanismo de absorción de agua de la película cambia potencialmente hacia un proceso de difusión simple cuando el movimiento de la cadena polimérica es limitada por la alta densidad de entrecruzamiento. En otras palabras, una película altamente entrecruzada se comporta como una malla metálica que permite que una cantidad constante de agua pase continuamente.

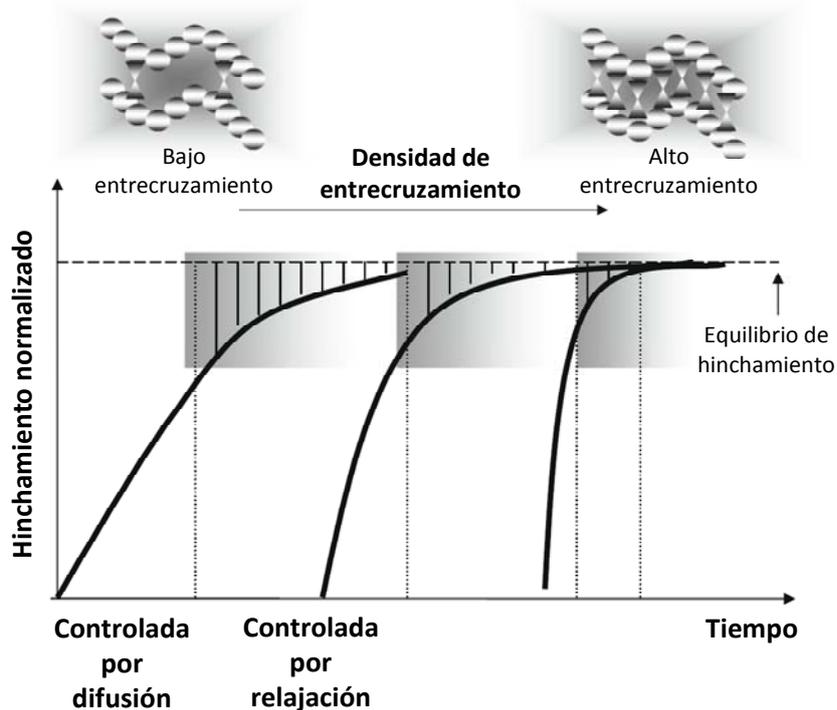


Figura 52. Cinética de hinchamiento

Aunque la densidad de carga del quitosano se asocia principalmente con la concentración de carga dentro la película y el medio de hinchamiento, la densidad de entrecruzamiento depende únicamente de la estructura química del quitosano. Por tanto, la densidad de entrecruzamiento se puede controlar variando la proporción entre el entrecruzante (citrato de sodio) y el quitosano, lo que permite diseñar películas con diverso grado de reticulación, generando sistemas de variada resistencia mecánica y grado de absorción de agua atendiendo a las características del sistema de adsorción y condiciones de la corriente de CO₂ donde se vaya a emplear.

La Figura 53 muestra la curva de hidratación a pH = 7 para la película de quitosano entrecruzada covalentemente con glutaraldehído al 10%, donde se observa una drástica reducción de su capacidad de adsorción de H₂O, de 114,1 g H₂O/g para la película no modificada a 0,23 g H₂O /g para la película entrecruzada. La incorporación de glutaraldehído a la película origina la formación enlaces imina entre los grupos aminos del quitosano y los grupos aldehídos del entrecruzante como fue corroborado por análisis infrarrojo, lo que introduce grupos funcionales hidrofóbicos a la estructura del polímero, reduciendo su grado de hinchamiento. Este incremento de hidrofobicidad disminuye la proporción de agua enlazada a la matriz polimérica y aumenta el volumen de agua libre y su movilidad, lo cual es mostrado por la curva termogravimétrica de la película entrecruzada covalentemente (Figura 62).

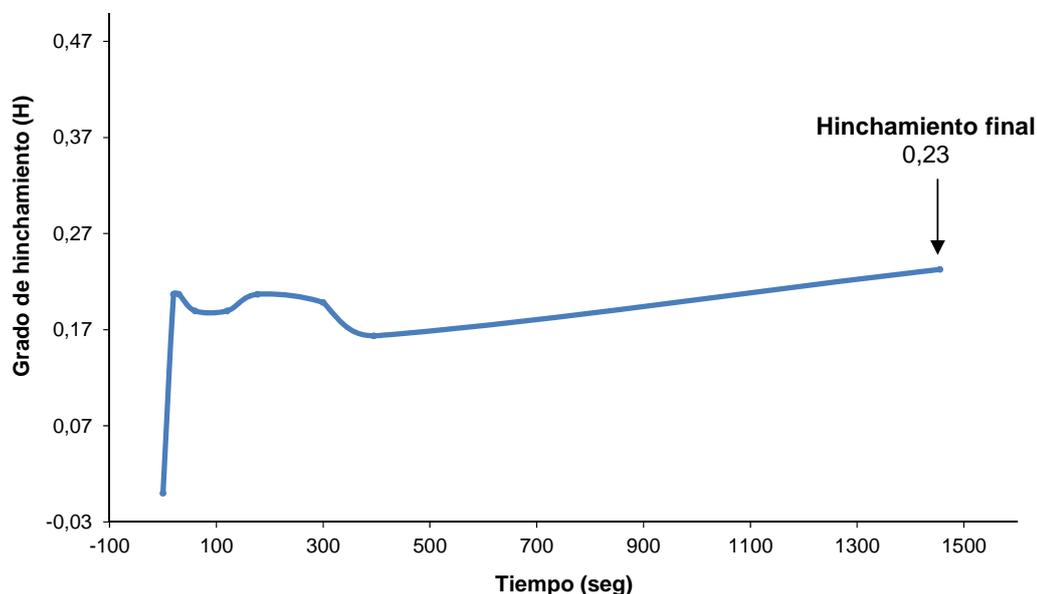


Figura 53. Curva de hinchamiento de la película de quitosano entrecruzada con glutaraldehído al 10% (pH = 7).

Durante el ensayo de hinchamiento, se observó gran fragilidad de la película de quitosano entrecruzada con glutaraldehído en comparación a la gran integridad estructural presentada por la película de quitosano entrecruzada con citrato de sodio. La fragilidad de la película con glutaraldehído puede ser atribuida al alto grado de entrecruzamiento homogéneo que reduce la movilidad de las cadenas poliméricas incrementado la posibilidad de fractura mecánica en su estado hidratado. En contraste, la película con citrato de sodio, podría presentar un entrecruzamiento superficial heterogéneo que induce cierta movilidad de la cadenas y aumenta su grado de estabilidad mecánica teniendo una mayor capacidad de hinchamiento (1,89 g H₂O /g película) si se compara con la película de quitosano entrecruzada con glutaraldehído (0,23 g H₂O/g película).

La curva de hinchamiento mostrada en la Figura 54, representa el comportamiento de hidratación dinámica de la película de quitosano entrecruzada con citrato de sodio al 20% e impregnada con PEI. La capacidad de adsorción de agua para esta membrana fue de 1,68 g H₂O / g película durante 24 horas de inmersión en agua. Este valor es similar a aquel obtenido con la película entrecruzada sin impregnar el cual fue de 1,61 g H₂O/g película de quitosano. La incorporación de grupos básicos a través de la impregnación húmeda con polietilenimina no altera significativamente la capacidad de hinchamiento de la película entrecruzada.

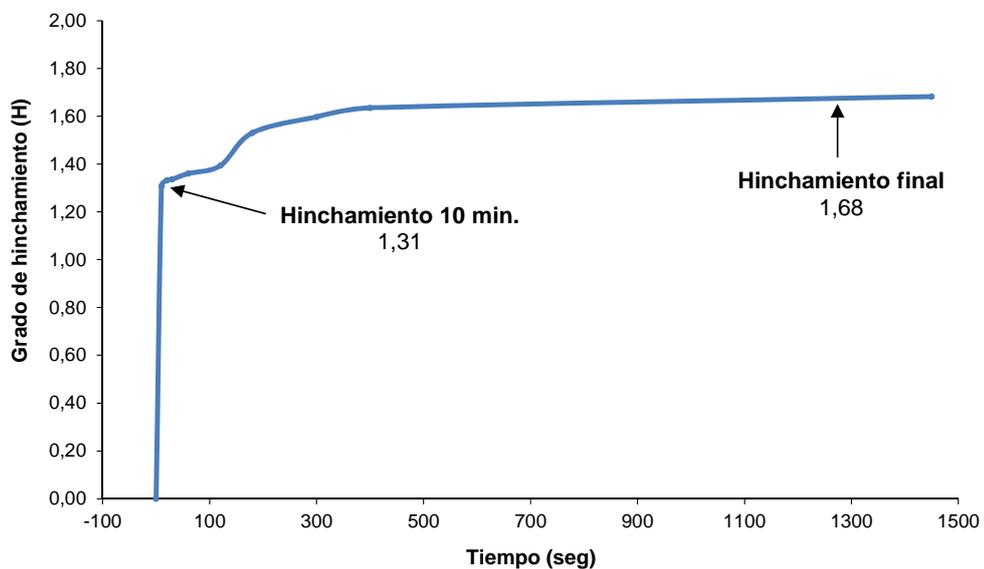


Figura 54. Curva de hinchamiento de la película de quitosano entrecruzada con citrato de sodio al 20% e impregnada con PEI (pH = 7).

El grado de hinchamiento se incrementa lentamente entre 6 y 24 h, desde 1,64 a 1,68 g H₂O/g película. El proceso difusivo del agua (primeros minutos del proceso) a través de la matriz polimérica de quitosano es rápido, alcanzándose un 80% de hinchamiento (1,31 g H₂O/ g película) en solo 10 min. de contacto con el medio acuoso, lo que evidencia el comportamiento no Fickiano de esta película impregnada.

D. Estabilidad térmica de las películas de quitosano modificada

Los métodos térmicos tales como la termogravimetría (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) son técnicas que permiten monitorear los cambios físicos y químicos que sufre el quitosano frente a variaciones térmicas. Estos métodos permiten construir curvas que son únicas para cada composición de la película de quitosano ya que algunos cambios en la estructura química o en la arquitectura molecular de la membrana producen variaciones reproducibles y discretas en el termograma. Estas variaciones pueden involucrar pérdida de material por volatilización o incluso despolimerización de la membrana de quitosano, el cual puede ser cuantificado por TGA.

Las Figuras 55 y 56 muestran los termogramas (TGA) y su derivada correspondiente (DTG) para el quitosano comercial y el quitosano al 85% DA, respectivamente. En ambos termogramas se puede observar que no ocurre degradación apreciable antes de 300°C. Para el quitosano, la pérdida de peso toma lugar en dos etapas. La primera etapa inicia en 30°C hasta los 140,7°C (212,8°C para el quitosano al 85% DA), con una pérdida de masa de 2,5% para la muestra comercial y 9,0% para el quitosano nacional. La segunda etapa comienza a 212,8°C hasta 358,9°C (440,8°C para el quitosano comercial), alcanzado un máximo de pérdida de peso de 32,7% para el quitosano con 85% DA y 53,35% para el quitosano comercial entorno a los 310°C. La primera etapa es asignada a la pérdida de agua, mientras la segunda corresponde a la descomposición (térmica y oxidativa) del quitosano, así como la vaporización y eliminación de productos volátiles. De acuerdo a Nieto et al. (1991), la pirólisis de los polisacáridos comienza con la ruptura al azar de los enlaces glucosídicos (C-O-C), seguido por la descomposición y formación de ácido acético y butírico así como una serie de ácidos grasos inferiores, donde C2, C3 y C6 predomina.

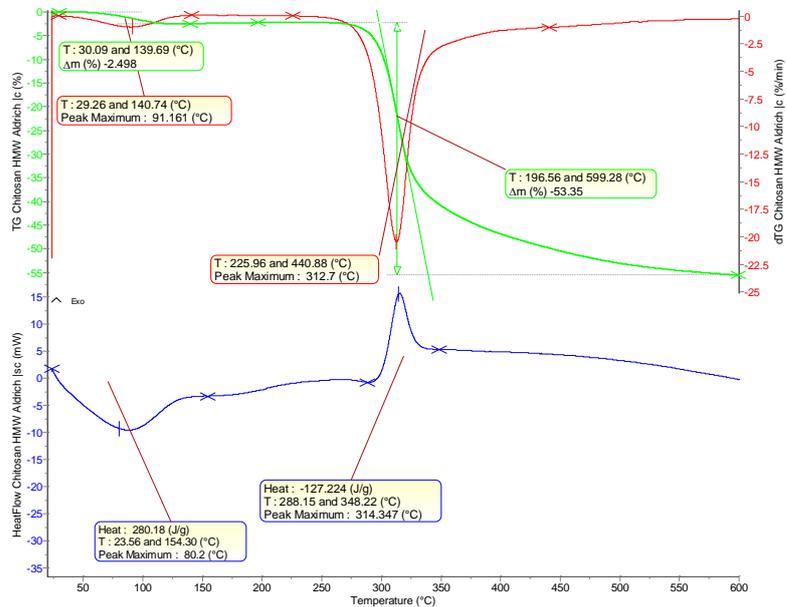


Figura 55. Análisis térmico de quitosano comercial: (a) TGA (curva verde), (b) DSC (curva azul), (c) DTG (Curva roja).

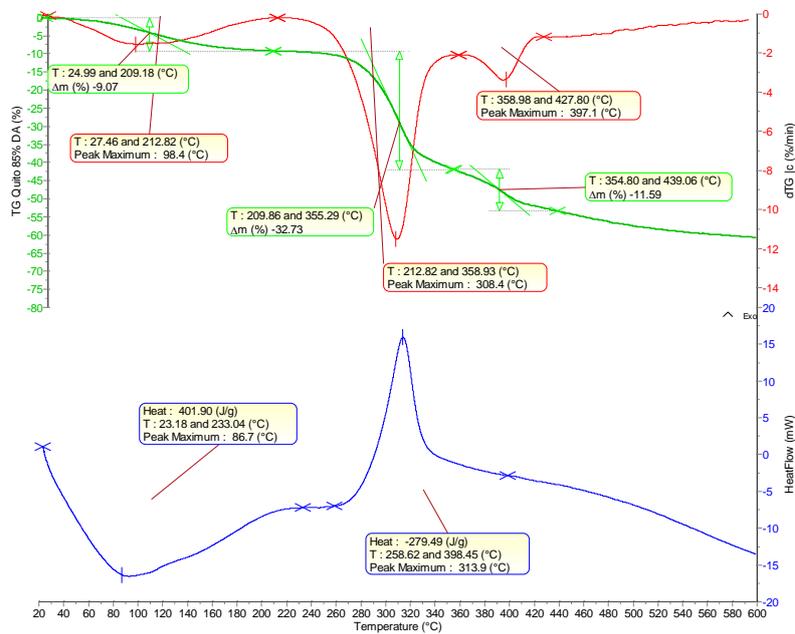


Figura 56. Análisis térmico de quitosano 85% DA: (a) TGA (curva verde), (b) DSC (curva azul), (c) DTG (Curva roja)

El tercer evento térmico (354,8 a 439,06°C) observado en el termograma de la Figura 56 está relacionado a la lenta descomposición del residuo carbonaceo. En las curvas DSC de ambas muestras de quitosano se aprecia un pico endotérmico alrededor de 80,2°C (86,7°C para el quitosano al 85% DA) asociado a la pérdida de agua. El segundo evento térmico se encuentra representado por una señal exotérmica alrededor de 314°C relacionada con la descomposición de las unidades glucosamina (GlcN) del quitosano. A pesar que la diferencia entre ambas temperaturas de descomposición (quitosano comercial y quitosano al 85%DA) no son significativas, se evidencia que existe relación entre el grado de acetilación y la estabilidad térmica. Lo anterior concuerda con lo propuesto por García et al. (1983), el cual observó que el quitosano tratado con solución alcalina durante 60 min. presenta dos picos exotérmicos en la curva de DSC: el primero a 296 y el segundo a 404°C, los cuales se encuentran asociados a la descomposición térmica de unidades glucosaminas (GlcN) y acetilglucosaminas (GlcNAc) respectivamente. Por tanto, se puede establecer que las unidades con aminos son térmicamente menos estables que las unidades acetiladas. Observando el comportamiento térmico del quitosano comercial y el quitosano con 85% DA (Ver Figuras 55 y 56), se puede verificar (en base al pico exotérmico de 314°C), la mayor presencia de grupos aminos dentro de la composición del polímero.

En cuanto al comportamiento térmico de la película de quitosano (Ver Figura 57) se puede apreciar en la curva de DSC, que la temperatura a la cual ocurre la velocidad máxima de degradación para la membrana (286,8°C) es menor en comparación al quitosano en hojuelas (314°C), con una pérdida de peso para la película de 40,79 %. Esto puede deberse a la pérdida de cristalinidad del material cuando se presenta en forma de película. El secado de la membrana durante su preparación causa el colapso irreversible de la estructura y una reorganización del polímero, induciendo una re-cristalización parcial. Esta diferencia en la cristalinidad

se refleja en la estabilidad térmica, puesto que un compuesto al poseer una mayor cristalinidad, su estructura será más rígida debido al efecto estabilizante de los enlaces de hidrógeno formados entre los grupos aminos del polímero. Por consiguiente, es necesario aplicar mayor energía al quitosano en hojuelas para que se lleve a cabo su descomposición.

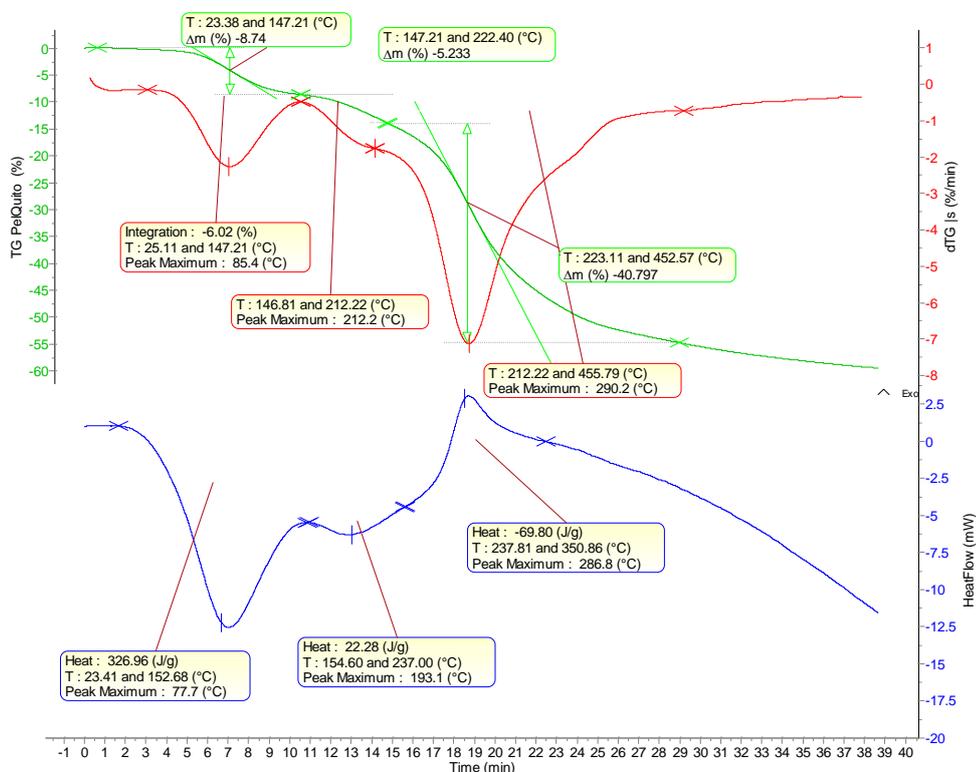


Figura 57. Análisis térmico de la película de quitosano: (a) TGA (curva verde), (b) DSC (curva azul), (c) DTG (Curva roja)

Sin embargo, la baja estabilidad térmica de las películas de quitosano, puede ser de mayor interés al final del ciclo de vida del sorbente ya que disminuye la energía requerida para destruir el polímero. Adicionalmente, los productos de la degradación son ambientalmente más amigables que aquellos producidos durante la descomposición térmica de sorbentes convencionales. Feng y col. (2012) han

sugerido que a pesar que las cadenas poliméricas en las películas de quitosano tienden a estar extendidas, formando un apilamiento en capas (Ver Figura 58), ellas pueden estar desordenadas tridimensionalmente, generando zonas cristalinas y amorfas dentro de la membrana.

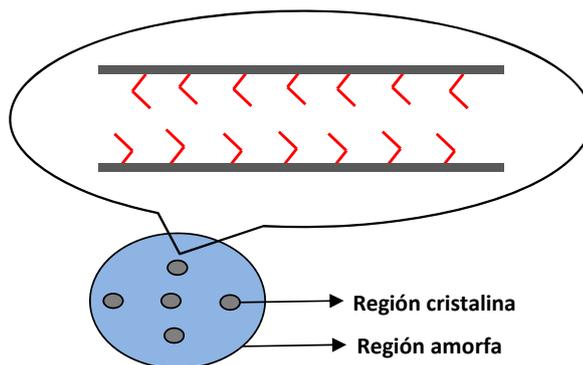


Figura 58. Patrones de estructura cristalina de las películas de quitosano.

El termograma de la película de quitosano exhibe tres eventos térmicos con pérdidas de peso de 8,7%, 5,2% y 40,8% respectivamente, las cuales están relacionadas a la pérdida de agua libre a 85,4°C, agua combinada a 212,2°C y la termodegradación a 290,2°C. El agua libre sufre una transición térmica similar al agua líquida mientras el agua combinada exhibe una transición térmica de fase a una temperatura desplazada. Las moléculas de agua débilmente enlazadas entre las cadenas de quitosano se encuentran asociadas a las regiones cristalinas, mientras el agua combinada está relacionada con las regiones amorfas de la película la cual sufren un tipo de transición vítrea.

El mecanismo de despolimerización térmica de la película de quitosano se basa en la interacción existente entre la amina protonada y la unión glucosídica. Después de la protonación de los enlaces glucosídicos, ocurre la hidrólisis cuando el enlace glucosídico protonado reacciona con el agua. El proceso completo es ilustrado en la Figura 59. La posibilidad de interacción entre la amina protonada y el enlace

glucosídico se incrementa como consecuencia de la alta movilidad producto del aumento de la temperatura. Después del primer paso de interacción, la segunda etapa es la protonación del átomo de oxígeno glucosídico. El paso final involucra la reacción con el agua produciendo el azúcar reducida, alcanzándose así la despolimerización del quitosano.

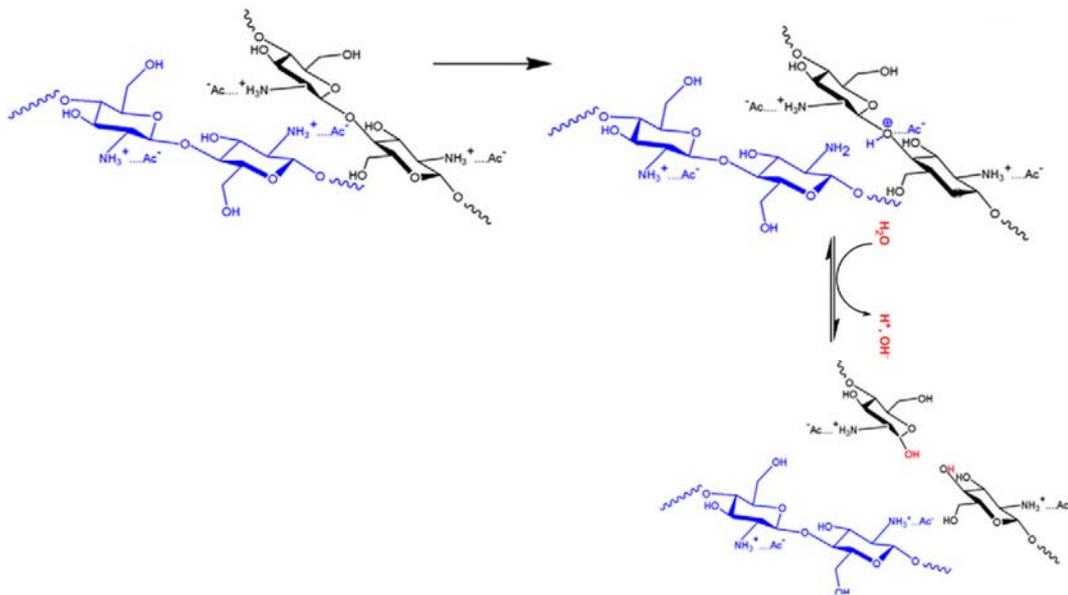


Figura 59. Esquema de mecanismo propuesto de despolimerización térmica en la película de quitosano.

Como es conocido, las propiedades de hidratación del quitosano dependen de la estructura supramolecular, mientras la presencia de agua combinada tiene una fuerte influencia en la naturaleza polimórfica de esta macromolécula. Los polisacáridos como el quitosano usualmente tienen una fuerte afinidad hacia el agua, por lo que pueden ser fácilmente hidratados, resultando en macromoléculas con más bien estructuras desordenadas. Un análisis más detallado de las curvas de DSC en las Figuras 56 y 57 revela que hay diferencias en los picos endotérmicos, indicando que la película y el quitosano en hojuelas difieren en su capacidad de retener agua y en sus propiedades térmicas. La membrana de quitosano muestra una mayor capacidad

para retener agua y una mayor fuerza de interacción polímero-agua, lo cual origina estructuras químicas y supramoleculares diferentes del quitosano original.

Para el quitosano en hojuelas, las cadenas poliméricas se mantienen juntas por una red estrecha de puentes de hidrogeno intermoleculares. Esta red esta esencialmente organizada alrededor de los grupos aminos libres, los cuales actúan como un donador para el O6 de la molécula adyacente o el O5 de otra. En las cadenas de las películas de quitosano, la presencia de agua produce puentes de hidrógeno, formándose interacciones intermoleculares H-O...H-N entre el H₂O y los grupos aminos. Por tanto, la comparación de las distancias entre dos cadenas adyacentes en el quitosano y en la película muestra obviamente diferencias, siendo en estas últimas un poco mayor que en las primeras. Debido a la coexistencia de agua y grupos aminos, las cadenas de quitosano en las películas pueden ser arregladas y unidas por dos tipos de enlaces de hidrógeno, lo que conduce a una distribución desordenada por cambios de las distancias intercadena (Ver Figura 60). Este arreglo elongado en la película puede facilitar la entrada de H₂O y generar una estructura especial de agua combinada, la cual es observada por el segundo pico endotérmico en la curva DSC de la película (Ver Figura 57). Desde un punto de vista de impedimento espacial, la presencia de agua y su distribución irregular, disminuye las interacciones intermoleculares intercadena, e incluso las fuerzas de Van Der Waals haciendo a la película más hidrofílica y con menor estabilidad térmica.

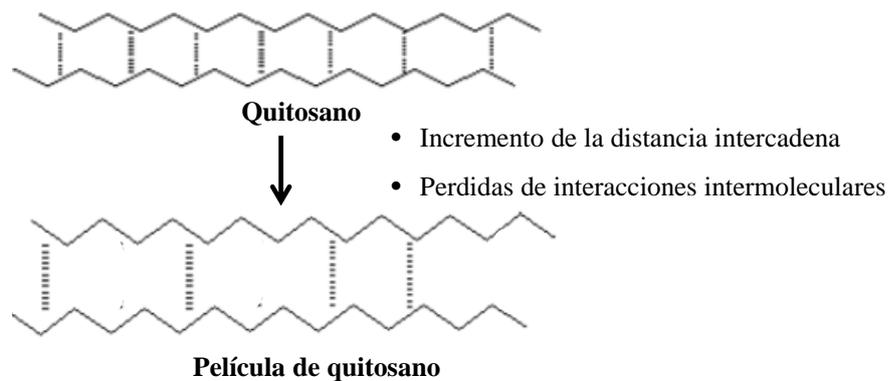


Figura 60. Comparación de los patrones de enlaces de hidrógeno intermolecular para el quitosano y la membrana de quitosano.

La perturbación del orden natural del polímero puede conducir a la inestabilidad térmica. Sin embargo, la formación de puentes adicionales entre cadenas poliméricas, a través del entrecruzamiento iónico mediante la interacción de los grupos terminales carboxilatos COO^- del citrato con los grupos aminos de cadenas adyacentes de quitosano mejora la estabilidad térmica, lo que se evidencia por el ligero incremento de la temperatura de degradación ($305,5^\circ\text{C}$) de la película de quitosano al ser tratada con citrato de sodio (Ver Figura 61). Asimismo, a elevadas temperaturas, el ácido carboxílico (que sirve como entrecruzante iónico entre los grupos aminos del quitosano) puede ser auto-protonado, reaccionando lentamente con la amina nucleofílica del quitosano para formar una amida. En este proceso, las moléculas de agua son eliminadas como sub-productos. Esta amidación produce un cambio en la estructura molecular y en la cristalinidad de la película, incrementando su estabilidad térmica. Sin embargo, la temperatura de degradación de la película entrecruzada con citrato de sodio resulta ligeramente menor en comparación con el quitosano polvo, debido al incremento del amorfismo.

La película entrecruzada con NaCit también exhibe las tres etapas de descomposición al igual que la membrana sin modificar, con dos primeros eventos endotérmicos a 88,6°C y 209°C y pérdidas de masa de 8,81% y 6,4% asociadas a la deshidratación del polisacárido y un evento exotérmico a 305,5°C con una pérdida de masa de 41,8% correspondiente a la degradación del anillo glucopiranosico del quitosano.

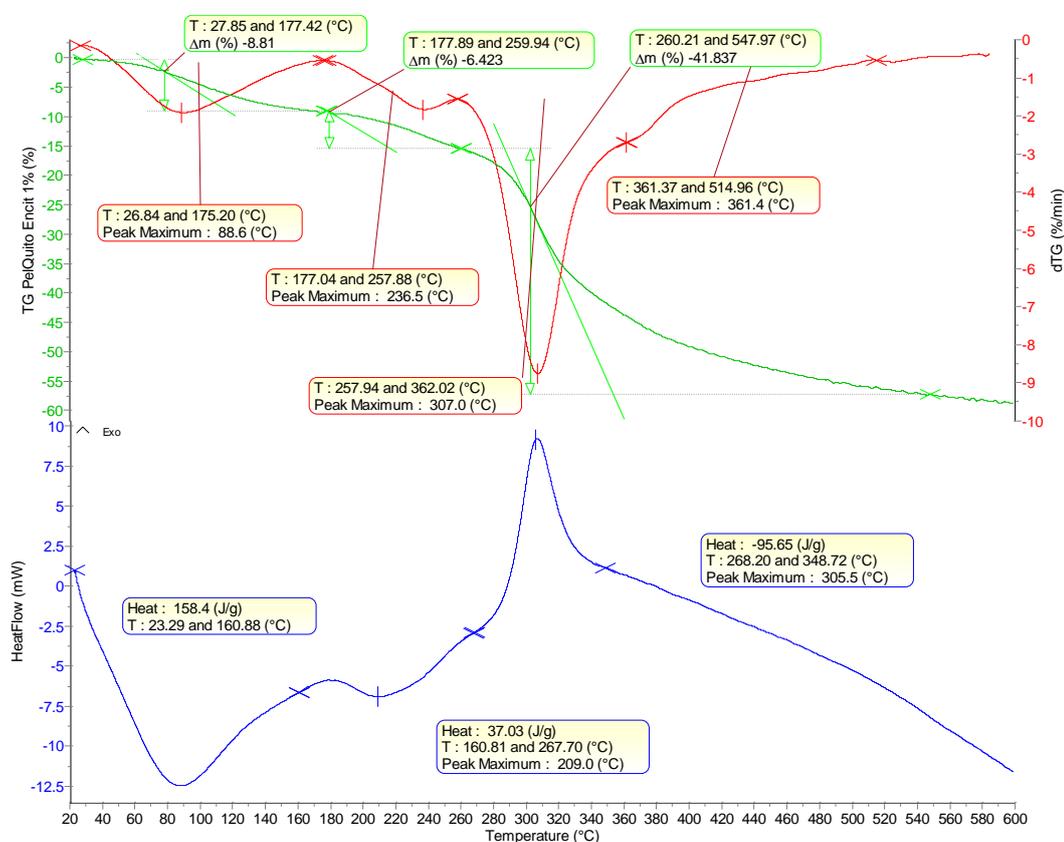


Figura 61. Análisis térmico de la película de quitosano entrecruzada con NaCit al 1%: (a) TGA (curva verde), (b) DSC (curva azul), (c) DTG (Curva roja)

La primera transición endotérmica (23,2 a 160,9°C) de la película modificada con NaCit se presenta con una señal más ancha en comparación con la membrana no entrecruzada (Ver Figura 57), lo que probablemente se deba a la influencia combinada de humedad y solución de citrato de sodio residual. Asimismo, se observa una disminución de la entalpia de esta primera transición endotérmica desde 326,9 J/g para la película no modificada a 158,4 J/g para la membrana entrecruzada, lo que sugiere un menor contenido de humedad en esta última, probablemente asociado a una menor capacidad de captura de agua producto de la alta densidad de entrecruzamiento de la película.

En general, se debería esperar que la modificación de la película de quitosano por entrecruzamiento con glutaraldehído conduzca a un incremento en la temperatura de descomposición, ya que nuevos enlaces covalentes entrecruzan las cadenas poliméricas. Sin embargo, en nuestro estudio, la curva de DTG de la Figura 62 reveló que la película entrecruzada con glutaraldehído al 10% comienza a degradarse a una temperatura menor (245,8°C) en comparación a la película sin modificar (286,8°C), indicando una disminución neta en la estabilidad térmica. Una posible explicación para tal disminución sería la existencia de reacciones de entrecruzamiento heterogéneas entre las cadenas del polisacárido, la cual a su vez interfiere con los puentes de hidrógeno que previamente existían, dando como consecuencia el debilitamiento de la estructura del polímero.

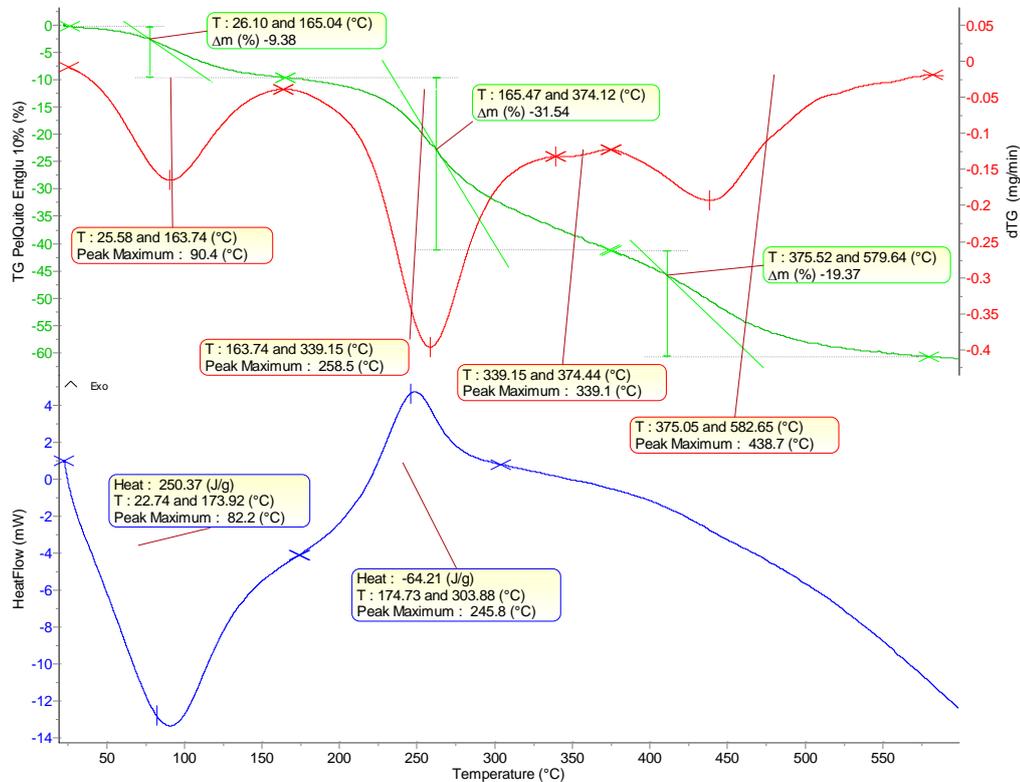


Figura 62. Análisis térmico de la película de quitosano entrecruzada con glutaraldehído al 10%: (a) TGA (curva verde), (b) DSC (curva azul), (c) DTG (Curva roja)

Considerando que durante la modificación, algunos grupos aminos son transformados en iminas, se puede asumir que la película entrecruzada tendrá un menor número de grupos aminos disponibles para interactuar con moléculas de agua. Por tanto, algunas moléculas de H₂O que estarían interaccionando con los grupos aminos, estarán ahora enlazadas a los grupos hidroxilos del quitosano. Debido a que los enlaces de hidrógeno con los grupos hidroxilos del quitosano son más fuertes que con los grupos aminos, se requiere una mayor temperatura para remover tales moléculas de agua. Esto explica el incremento en la intensidad de la señal de la primera transición endotérmica a 82,2°C con una entalpia del orden de 250,37 J/g en

comparación a la entalpia endotérmica de la película con entrecruzamiento iónico (158,4 J/g). Sin embargo, la disminución en el orden estructural, debido a la modificación química causada por el entrecruzamiento, contribuye significativamente al aumento en el contenido de agua sorbida, lo cual se evidencia en el termograma por una pérdida de peso del 9,38%, lo que da lugar a la inestabilidad térmica. Por tanto, la introducción de grupos funcionales hidrofóbicos a través del entrecruzamiento con glutaraldehído disminuye la proporción de agua enlazada en el quitosano e incrementa el volumen de agua libre y su movilidad, como se observa en el termograma de la Figura 62.

La estabilidad térmica de la amina incorporada en la película de quitosano es una propiedad muy importante a considerar, ya que puede ocurrir degradación de la amina durante los ensayos cíclicos de captura de CO₂. Como puede apreciarse en la Figura 63, el termograma de la película de quitosano entrecruzada con 1% NaCit e impregnada con TEPA al 2% presenta cuatro regiones de pérdida de peso. La primera región a una temperatura de 100,1°C es debido a la desorción de CO₂ pre-adsorbido y agua residual físicamente absorbida. La pérdida de peso en el primer pico endotérmico de la película cargada con TEPA (13,33%) es mayor en comparación con el cambio de masa registrado para la película a la cual se le incorporo PEI (8,28%) (Ver Figura 64). Esto refleja la mayor afinidad de la película impregnada con TEPA hacia la humedad y CO₂, lo cual explica la mayor capacidad de adsorción de CO₂, comportamiento que se describirá en próximas secciones. La segunda región involucra la evaporación gradual de la amina (TEPA) con una disminución dramática de pérdida de peso (29,67%) a temperaturas entre 150°C a 290°C. Basado en los resultados de estabilidad térmica de Hyun y col., la tetraetilenpentamina líquida exhibe el mismo comportamiento térmico, con una zona de degradación que inicia a 150°C y se extiende hasta 260°C. Por tanto, se puede inferir que existe poca interacción entre los grupos aminos de esta amina alifática y las funcionalidades

hidroxilicas de la película de quitosano que permitan incrementar tanto la viscosidad como disminuir la presión de vapor a fin de mejorar su estabilidad térmica. Asimismo, esta baja interacción entre los grupos funcionales del impregnante y del soporte permite a los grupos aminos mantener una alta reactividad hacia el CO₂, lo cual se reflejará en su alta capacidad de adsorción como se describirá más adelante. Un tercer evento de carácter exotérmico, corresponde a la descomposición y despolimerización de la película de quitosano con una pérdida de masa de 20,16% y una temperatura de máxima velocidad de degradación de 316,5°C, por lo que la película impregnada es ligeramente más estable térmicamente que aquella no modificada. La última etapa del perfil termogravimétrico se ubica a temperaturas superiores a 350°C, el cual puede ser atribuido a la descomposición de grupos orgánicos residuales.

Observando la curva DSC de la película entrecruzada con 1% NaCit e impregnada con TEPA al 2%, se puede observar un primera señal endotérmica más estrecha y simétrica entorno a 93,4°C en comparación al pico endotérmico mostrado por la película entrecruzada no impregnada de la Figura 61. Esto se debe a una mayor coexistencia de grupos aminos incorporados en la película comparado con el número de grupos hidroxilos de los anillos glucosídicos. En este caso, debido a la diferente fuerza de asociación del agua hacia los grupos hidroxilos y aminos, la liberación de moléculas de agua podría preferencialmente ocurrir mediante los grupos aminos donde la interacción es más débil. Durante el calentamiento, las moléculas de agua térmicamente activadas tenderán a salir y aquellas moléculas enlazadas a los grupos aminos se liberaran antes que aquellas enlazadas a los grupos hidroxilos. Por tanto, los grupos aminos incorporados en la película impregnada con TEPA facilitan la liberación de moléculas de agua.

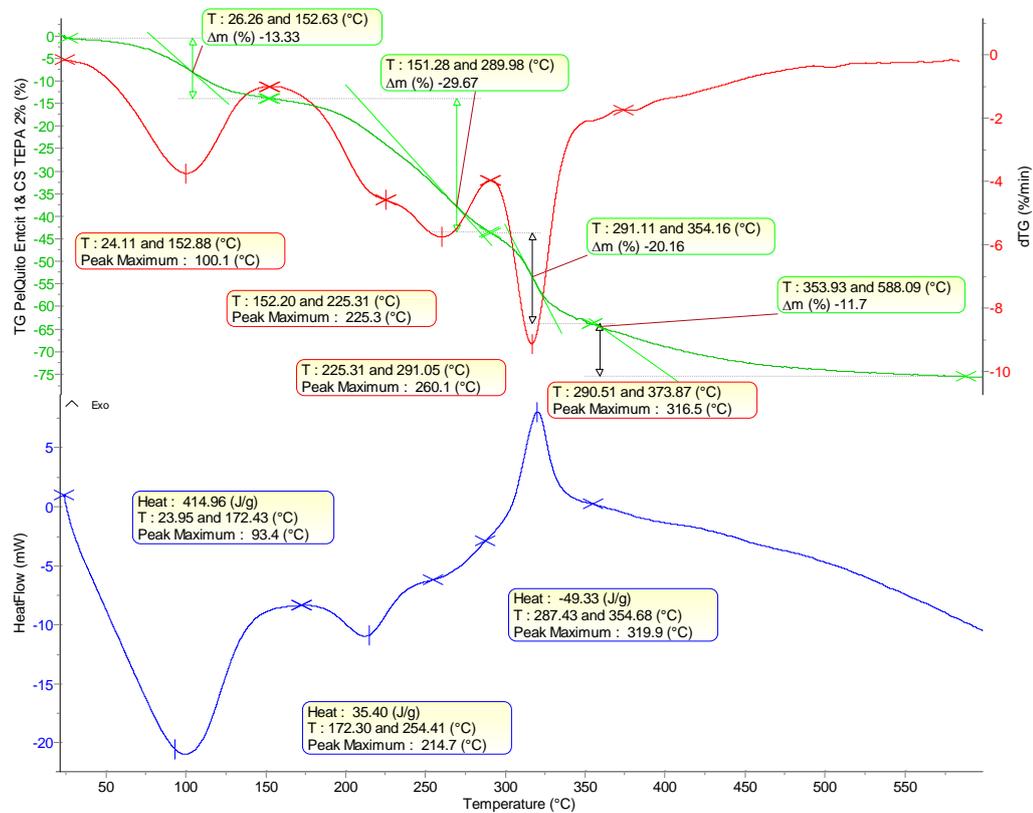


Figura 63. Análisis térmico de la película de quitosano entrecruzada con 1% de citrato de sodio e impregnada con TEPA al 2%: (a) TGA (curva verde), (b) DSC (curva azul), (c) DTG (Curva roja)

La estabilidad térmica de la película impregnada con PEI en nitrógeno hasta aprox. 600°C es presentada en la Figura 64. La primera pérdida de masa de la película impregnada se encuentra en el orden de 8,28% ocurriendo a 89,3°C. Esta puede ser atribuida a la humedad adsorbida, es decir, agua libre mientras la remoción de agua combinada se sugiere que ocurre en un segundo evento térmico a 236,3°C, equivalente a una pérdida de peso de 5,93%. Es posible también que ocurra una lenta volatilización del PEI a estas temperaturas.

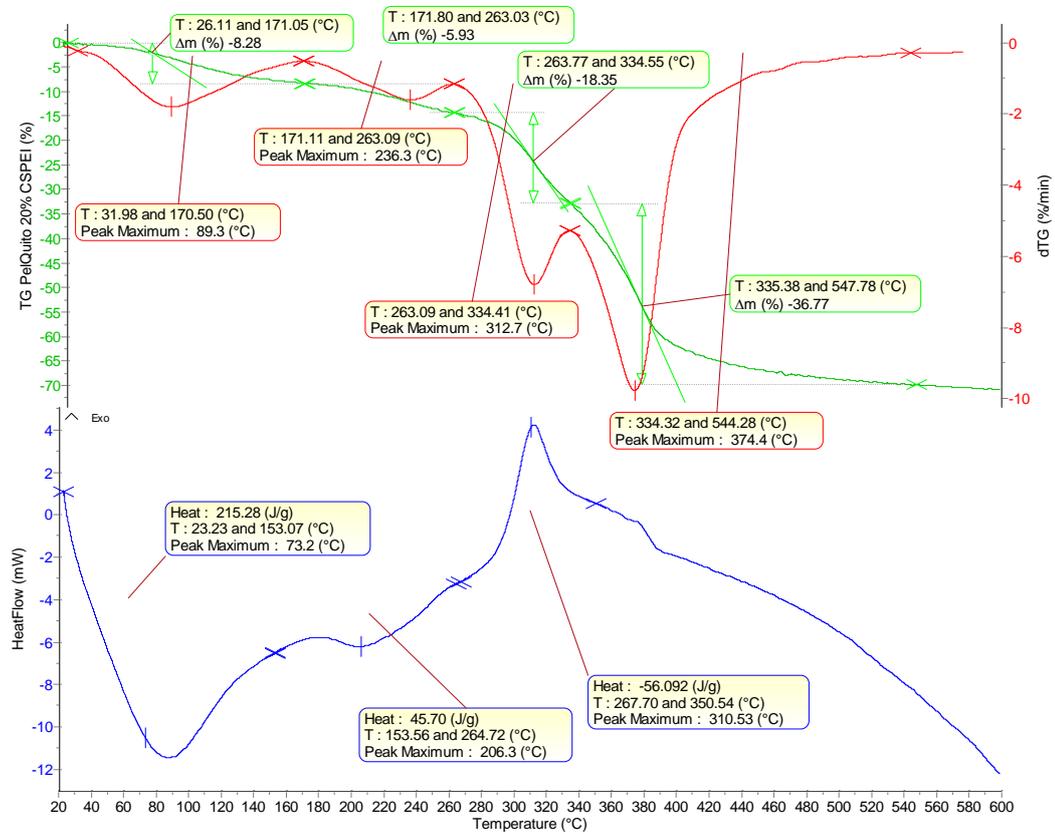


Figura 64. Análisis térmico de la película de quitosano entrecruzada con 1% de citrato de sodio e impregnada con PEI: (a) TGA (curva verde), (b) DSC (curva azul), (c) DTG (Curva roja)

Por encima de 260°C ocurre una disminución drástica del peso con un porcentaje de pérdida de 18,35%, como resultado de la volatilización y/o pirólisis de la polietilenimina. Sin embargo, se sugiere que existe una reducción en la volatilidad del PEI debido a su adsorción dentro de los canales superficiales de la película de quitosano entrecruzada. La despolimerización y descomposición de la película de quitosano ocurre a 374,4°C con una pérdida de masa de 36,77%. Este temperatura es mayor si se compara con la película no impregnada (307,6°C), por lo que la mayor estabilidad térmica de la película puede ser asociada a la fuerte interacción mediante

El contenido total de agua, W_c , de cada película de quitosano se puede definir como $W_c(\text{g/g}) = \text{masa de agua (g)} / \text{masa de polímero seco (g)}$. La cantidad de agua capaz de cristalizar (agua congelable) W_f , se puede calcular a partir de la integración de la señal endotérmica de fusión de la curva DSC, usando agua destilada como referencia y asumiendo que la entalpia tanto del agua libre congelable (W_{ff}) y el agua enlazada congelable (W_{fb}) son las mismas que la del agua ($\Delta H_o = 334 \text{ J/g}$). Por tanto, la cantidad de agua congelable se estimó a partir de la siguiente ecuación:

$$W_f = \frac{\Delta H_m}{H_o} \quad (4)$$

Donde ΔH_m es la entalpia de fusión para el agua congelable en la película de quitosano, obtenida a partir de la curva DSC en J/g y ΔH_o es la entalpia de fusión del agua pura ($\Delta H_o = 334 \text{ J/g}$). En la Tabla 16, se muestra la cantidad de agua congelable para cada muestra de quitosano evaluada:

Tabla 16. Proporción de agua congelable en las muestras de quitosano

Muestra de quitosano	ΔH_m (J/g)	ΔH_o (J/g)	Cantidad de agua congelable (W_f)
Quitosano comercial	280,18	334	0,84 g H ₂ O / g quitosano
Quitosano 85% DA	401,90	334	1,20 g H ₂ O / g quitosano
Película de quitosano	349,24	334	1,05 g H ₂ O / g película de quitosano
Película de quitosano entrecruzada con NaCit al 1%	195,43	334	0,59 g H ₂ O / g película de quitosano
Película de quitosano entrecruzada con glutaraldehído al 10%	250,37	334	0,75 g H ₂ O / g película de quitosano

El agua congelable (intersticial) por definición es aquella que esta menos fuertemente asociada debido a las interacciones hidrófobas existentes y puede congelarse a una temperatura inferior al punto de congelación normal (esta físicamente atrapada entre las cadenas poliméricas hidratadas). Las moléculas de agua no congelable están unidas por enlaces de hidrógeno a los grupos hidrofílicos de las

películas de quitosano (Ver Figura 66). Por tanto, el contenido de agua no congelada es proporcional a la cantidad de grupos hidrofílicos en la película. El contenido de agua no congelable aumenta con el incremento en la proporción de grupos hidrofílicos y disminuye con el aumento de la proporción de grupos hidrofóbicos.

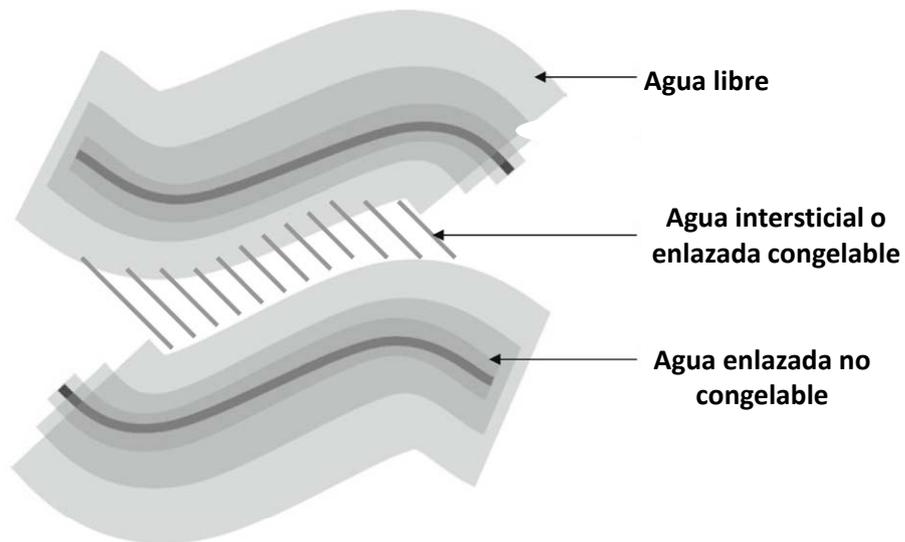


Figura 66. Diferentes tipos de agua en las películas de quitosano.

E. Capacidad de adsorción de CO₂ de las películas de quitosano entrecruzadas y funcionalizadas

La interacción del dióxido de carbono con los grupos hidroxílicos y aminos del quitosano es la base del sistema de adsorción propuesto. La fijación químicamente reversible de CO₂ por aminos inmovilizados sobre las películas de quitosano a temperatura ambiente constituye otro enfoque para el desarrollo de métodos eficientes de recuperación de CO₂. Las propiedades promisorias de captura de CO₂ de este polisacárido catiónico natural se encuentran basadas en (1) alta hidrofiliidad del quitosano debido al gran número de grupos hidroxílicos; (2) el gran número de grupos amino primarios con una elevada actividad como sitios activos de adsorción y (3) la estructura flexible de la cadena polimérica del quitosano lo cual permite adoptar diversas configuraciones (entrecruzadas, impregnadas) para la fijación de gases ácidos.

En base a lo mencionado anteriormente, se llevó a cabo la fijación de CO₂ sobre diferentes sistemas en estado sólido de quitosano, cuyos resultados son mostrados en la Figura 67. A una presión de 60 psi de CO₂ y temperatura de 298,71 K, las capacidades de adsorción de CO₂ de la película de quitosano, el derivado con 95% y 85% de desacetilación así como el producto comercial de quitosano fueron: 3,76, 2,29, 1,03 y 1,43 mmol CO₂/g adsorbente, respectivamente. De la Figura 67, se puede establecer que la eficiencia de sorción de CO₂ de la película gelificada es mayor con respecto a los otros sistemas, lo cual probablemente se deba al hecho que existen una mayor proporción de grupos aminos activos en la membrana en comparación a aquellos presentes en el quitosano comercial y quitosano al 85% DA, demostrando el efecto primordial de los grupos aminos libres sobre la fijación de CO₂.

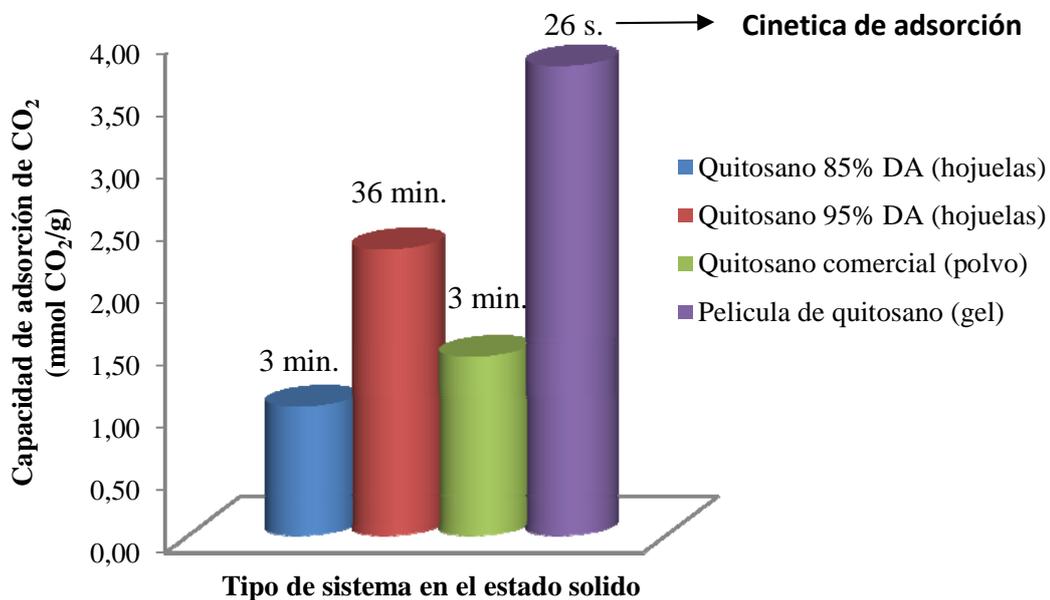


Figura 67. Capacidad de adsorción de CO₂ de diferentes sistemas en el estado sólido (hojuelas, polvo y gel) a temperatura ambiente (T = 298,71K)

El orden decreciente de la capacidad de adsorción de CO₂ (película > quitosano 95% DA > quitosano comercial > quitosano 85%DA) en función de la disminución de la proporción de los grupos básicos nitrogenados activos fue verificado a través del análisis elemental obtenido del espectro de energía dispersiva de rayos X, mostrados en las Figuras 68, 69a y 69b, donde se aprecia una mayor proporción de nitrógeno en la película de quitosano (8,25% en peso) en comparación al quitosano con 85% DA, cuyo contenido de nitrógeno es del orden de 6,97%, lo cual explica la mayor capacidad de adsorción de CO₂ de la película.

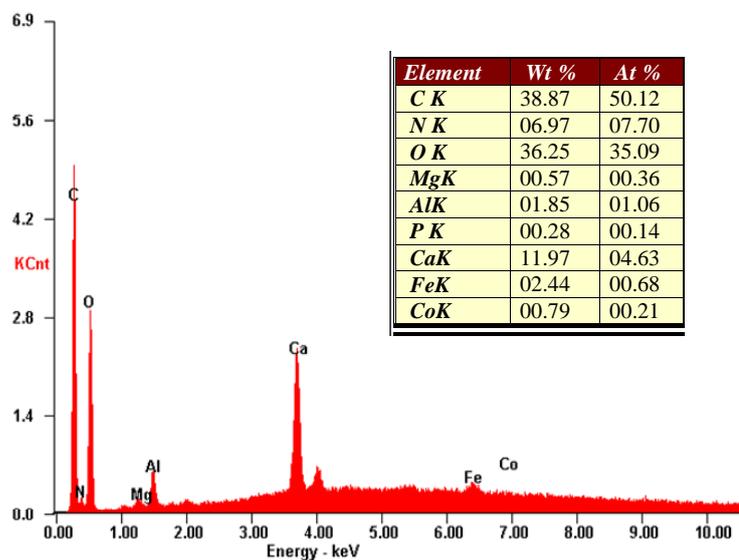


Figura 68. Espectro EDS de quitosano al 85% DA

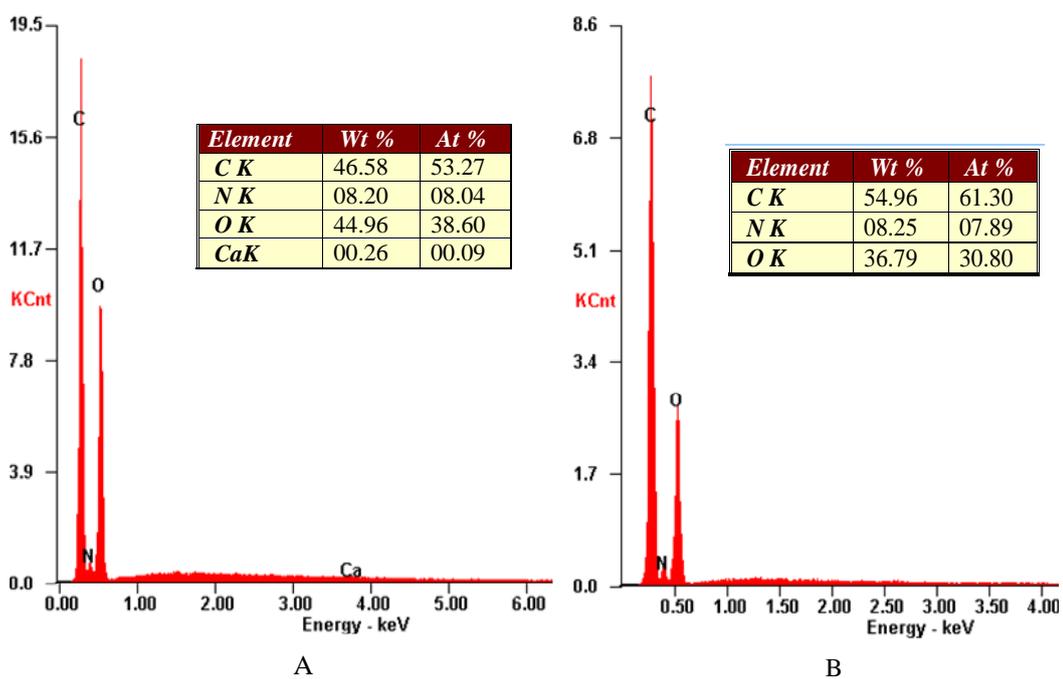


Figura 69. Espectro EDS de (a) Quitosano al 95% DA, (b) Película de quitosano

La fijación química de CO₂ sobre el quitosano a temperatura ambiente ocurre a través del mecanismo de adsorción asociativa mostrado en la Figura 70, el cual involucra la formación de carbamatos de amonio a presiones de CO₂ moderadas (1 atm.), siendo este gas ácido liberado del carbamato por simple calentamiento a 100°C.

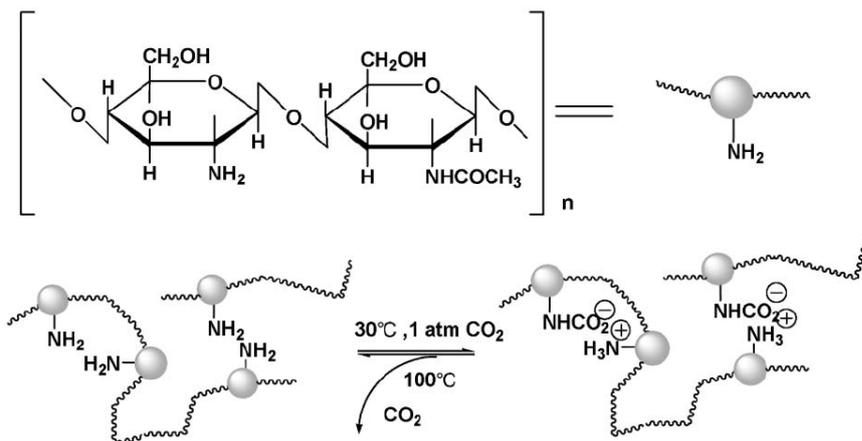


Figura 70. Mecanismo de fijación covalente reversible entre el CO₂ y los grupos aminos de la cadena polimérica de quitosano.

La presencia de agua libre y agua enlazada en la red tridimensional de la película de quitosano facilita el transporte por difusión del CO₂ a través de la matriz polimérica. A partir del análisis termogravimétrico de la membrana se estimó un contenido de agua libre del orden de 8,74% y agua enlazada de 5,23%, para una proporción total de H₂O del 13,97%. Tanto el agua libre que se encuentra en una fase separada en el polímero como el agua enlazada que interacciona mediante puentes de hidrogeno con grupos hidrofílicos de la red permiten una mayor permeación del CO₂ a través de la película mediante la formación de cargas iónicas parciales que generan interacciones electrostáticas entre los grupos aminos primarios reactivos de la unidad polimérica de quitosano y el adsorbato (CO₂), creando un efecto polarizante, lo cual facilita el transporte por difusión a través de la película, tal como se ilustra en la Figura 71. Esta propiedad de la membrana contribuye a una mayor capacidad de

captura de CO₂ (3,76 mmol de CO₂/g) en comparación a otros sistemas de adsorción, como por ejemplo el quitosano comercial (1,43 mmol CO₂/g)

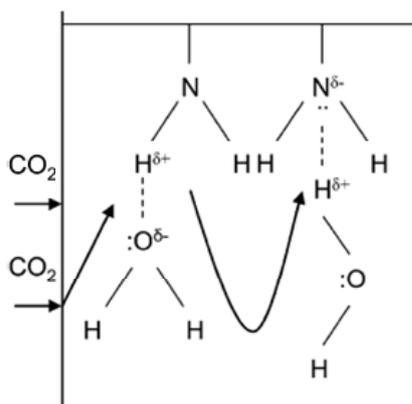


Figura 71. Reacción de fijación de CO₂ facilitada en la membrana de quitosano.

Las aminas primarias del quitosano reaccionan con CO₂ en presencia de agua a través de una secuencia de dos etapas, formando un zwitterion, la cual puede transferir protón hacia una amina no ionizada para formar el correspondiente carbamato. Una secuencia de reacción asociada a este mecanismo es:



Donde la línea punteada representa el enlace iónico. La formación de la sal de carbamato es esencialmente un equilibrio ácido-base entre el ácido carbámico y una amina secundaria. Como es sugerido por la secuencia de reacción, la formación de ácido carbámico y las sales de carbamato son reversibles. La velocidad de la reacción inversa de las sales de carbamato hacia sus correspondientes ácidos se incrementa con la temperatura, por lo que es posible la remoción del dióxido de carbono mediante calentamiento del sistema, regenerando así el grupo amino del quitosano. La unidad monomérica de glucopiranososa del quitosano posee además del grupo amino primario,

dos grupos hidroxílicos, uno en el anillo y otro en el grupo hidroximetílico, los cuales podrían ayudar a estabilizar los enlaces de hidrógeno con el CO₂ y por ende los productos de adsorción. Es importante destacar que sin la presencia de grupos hidroxílicos, el mecanismo de adsorción principal de CO₂ involucra la formación del carbamato zwitterionico, la cual es descrito por las reacciones 5 y 6. En presencia de grupos hidroxílicos, la formación de este carbamato zwitterionico puede ser promovido por la reacción:



Estos dos tipos de carbamatos poseen diferente estabilidad térmica y por tanto las temperaturas de desorción de CO₂ durante el proceso de regeneración pueden variar correspondientemente. Adicionalmente al proceso de formación de carbamatos a partir del grupo amino primario del quitosano, estos pueden ser hidrolizados por el exceso de agua en la película, regenerando la molécula de amina según la siguiente ecuación:



Esta reacción hace que la adsorción de CO₂ sea más rápida, siendo las aminas primarias aquellas que tienen mejor propiedades cinéticas en comparación a las aminas secundarias. Adicionalmente la disolución de CO₂ en el agua puede incrementar la capacidad de adsorción en la película. Por tanto, en presencia de humedad de la película, 1 mol de amina puede adsorber 1 mol de CO₂ para formar un ion carbamato (ecuación 5), el cual puede ser hidrolizado por agua y regenerar una molécula de amina (ecuación 8). Sin embargo, en condiciones anhidras (quitosano en hojuelas), el carbamato formado no puede ser hidrolizado, tal que 2 moles de amina son consumidos para adsorber 1 mol de CO₂, lo cual por tanto limita la capacidad de adsorción de CO₂. La capacidad de captura de CO₂ en condiciones anhidras es mucho

menor que en condiciones de humedad. La fijación en condiciones secas es un proceso de adsorción sólido-gas mientras en presencia de humedad es un proceso gas-líquido-sólido, lo cual es mucho más propicio para la difusión de CO₂.

La cinética de adsorción de CO₂ es extremadamente importante desde el punto de vista práctico, ya que cuanto más rápido el adsorbente puede fijar CO₂ y pueda ser regenerado, menor será la cantidad requerida para capturar una dada cantidad de gas. La sorción de CO₂ en la película de quitosano toma sólo 26 s, en alcanzar su estado de saturación en comparación al quitosano comercial, 85% y 95% DA cuyo punto de máxima fijación es logrado a los 3, 7 y 36 min., respectivamente. La alta velocidad de saturación de CO₂ de la película gelificada puede ser atribuida al mecanismo de transporte facilitado de CO₂ por difusión debido a la presencia de una alta proporción de agua libre y agua enlazada dentro de la matriz polimérica de la membrana.

La disponibilidad de los grupos aminos en el quitosano está principalmente controlado por dos parámetros: (a) la cristalinidad del polímero y (b) las propiedades de difusión. Como se mencionó en la sección relacionada con el análisis térmico del material, la pérdida de cristalinidad del quitosano al ser gelificado en forma de película favorece una mayor movilidad molecular de las cadenas poliméricas lo que permite una mayor accesibilidad del agua así como del CO₂ gaseoso a los sitios aminos reactivos. En contraste, en las hojuelas de quitosano, el amplio dominio cristalino existente puede ser considerado como impermeable a gases y vapores dando lugar a que el CO₂ solo interaccione con los sitios activos básicos superficiales.

En los sólidos porosos, las moléculas de CO₂ se adsorben tanto en las superficies internas y externas conduciendo a la condensación capilar (donde los poros actúan como lugares de condensación) y a la formación de un número finito de capas de adsorbato (CO₂) cuya magnitud depende de las características energéticas y

geométricas del sistema adsorbente-adsorbato. En contraste, este fenómeno no ocurre en las hojuelas de quitosano de diverso grado de desacetilación así como el derivado comercial, ya que poseen poca área superficial, siendo sistemas poco porosos de difusión gaseosa intrapartícula limitada con una estructura interior compacta lo cual restringe la adsorción exclusivamente a la superficie externa. Esta característica morfológica del quitosano fue verificada mediante el análisis por microscopía electrónica de barrido presentado en la sección anterior. A pesar de ello, durante el proceso de fijación de CO₂, la velocidad de saturación de estos sistemas presenta una relación de proporcionalidad con respecto a las propiedades texturales, siendo la rapidez de saturación máxima (t = 3 min.) para el quitosano Aldrich cuya área superficial es mayor (5,09 m²/g) y mínima (t = 36 min.) para el quitosano 95% DA con área menor (2,82 m²/g).

La Figura 72 muestra el efecto de la temperatura para diferentes sistemas de quitosano en el estado sólido sobre el proceso de captura de dióxido de carbono. El descenso en las capacidades de fijación de CO₂ cuando se incrementa gradualmente la temperatura de 50°C a 80°C puede estar asociado a la mayor barrera cinética para la difusión del CO₂ sorbido desde la superficie de la partícula hacia el área interna del quitosano, lo cual reduce significativamente el número total de sitios de sorción accesibles para el CO₂ a 80°C, mientras las bajas temperaturas termodinámicamente favorecen la fijación de CO₂ en la superficie del quitosano. La capacidad de captura del quitosano 85% DA disminuye de 1,03 mmol CO₂/g a temperatura ambiente a 0,52 mmol CO₂/g a 50°C y finalmente a 0,38 mmol de CO₂/g a 80°C. Estos resultados muestran que la sorción de CO₂ sobre el quitosano es un proceso controlado por un régimen termodinámico de un solo paso el cual involucra la fisisorción y quimisorción de CO₂ sobre la superficie de este polímero. Asimismo, ya que la fisisorción de CO₂ es de carácter exotérmico, un incremento en la temperatura disminuirá el grado de adsorción química (si la cinética de la reacción no es afectada

fuertemente por el cambio de temperatura) de acuerdo al principio de Le Chatelier, ya que un incremento en el movimiento de las moléculas de CO₂, genera una reducción en las interacciones con la superficie adsorbente.

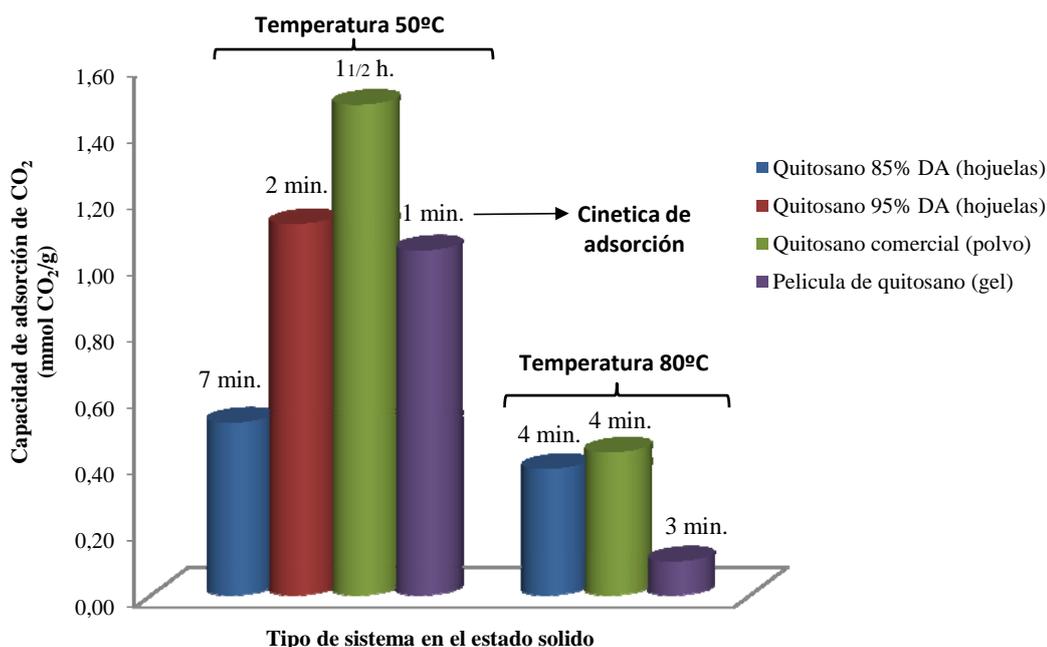


Figura 72. Capacidad de adsorción de CO₂ de diferentes sistemas en el estado sólido a diferentes temperaturas ($T_1 = 323,55$ K, $T_2 = 352,81$ K)

Es razonable considerar que a temperatura ambiente, el CO₂ físicamente adsorbido y enlazado químicamente son los responsables de la fijación efectiva de CO₂, mientras que a mayores temperaturas, solo la quimisorción de CO₂ contribuye a la capacidad neta de captura, lo cual se ve reflejado en la Figura 72 por la disminución en la cantidad de CO₂ que puede ser adsorbido por el quitosano cuando se incrementa la temperatura de 50°C a 80°C considerando adicionalmente que dicho proceso solo ocurre de forma superficial.

Los estudios de temperatura revelan además diferencias significativas en cuanto al mecanismo de transporte de CO₂ en las películas de quitosano. Al igual que el resto de los sistemas sólidos de quitosano, las membranas experimentan una drástica disminución en su capacidad de fijación de CO₂ desde 3,76 mmol CO₂/g a temperatura ambiente a 1,04 mmol CO₂/g a 50°C y 0,10 mmol CO₂/g a 80°C. Esta abrupta caída en la capacidad permite establecer que la permeación del CO₂ a través de la película está dividida en dos regímenes. El transporte facilitado de CO₂ en el primer régimen es controlado tanto por el agua enlazada como el agua libre a temperatura ambiente. El segundo régimen ocurre a temperaturas por encima de 25°C, donde el transporte facilitado es dominado completamente por el agua enlazada. Es importante destacar que el agua libre en la película de quitosano está en mayor proporción que el agua enlazada por lo que la remoción de esta primera fracción afecta fuertemente la difusión de CO₂ dentro de la membrana y por ende influye drásticamente en su capacidad de adsorción.

La Figura 73 muestra la capacidad de captura de CO₂ de las membranas de quitosano modificadas. El entrecruzamiento con citrato de sodio de las películas de quitosano involucra la formación de un enlace iónico entre el grupo amino protonado (catiónico) y el ion citrato (aniónico) multifuncional, lo cual en cierto grado inhibe la interacción del CO₂ con estos grupos básicos, generando la disminución de la capacidad de adsorción de 3,76 mmol CO₂/g para la película sin modificar a 2,41 mmol CO₂/g para la membrana entrecruzada iónicamente. Por otro lado, la modificación con glutaraldehído de la película de quitosano incrementa la estabilidad de este polímero en soluciones ácidas, sin embargo, la reacción conduce a la formación del grupo funcional imina entre el grupo amino del biopolímero y el grupo aldehído del agente entrecruzante, lo cual reduce la accesibilidad del CO₂ al sitio básico activo lo cual se refleja en su menor capacidad de fijación del orden de 1,79 mmol CO₂/g.

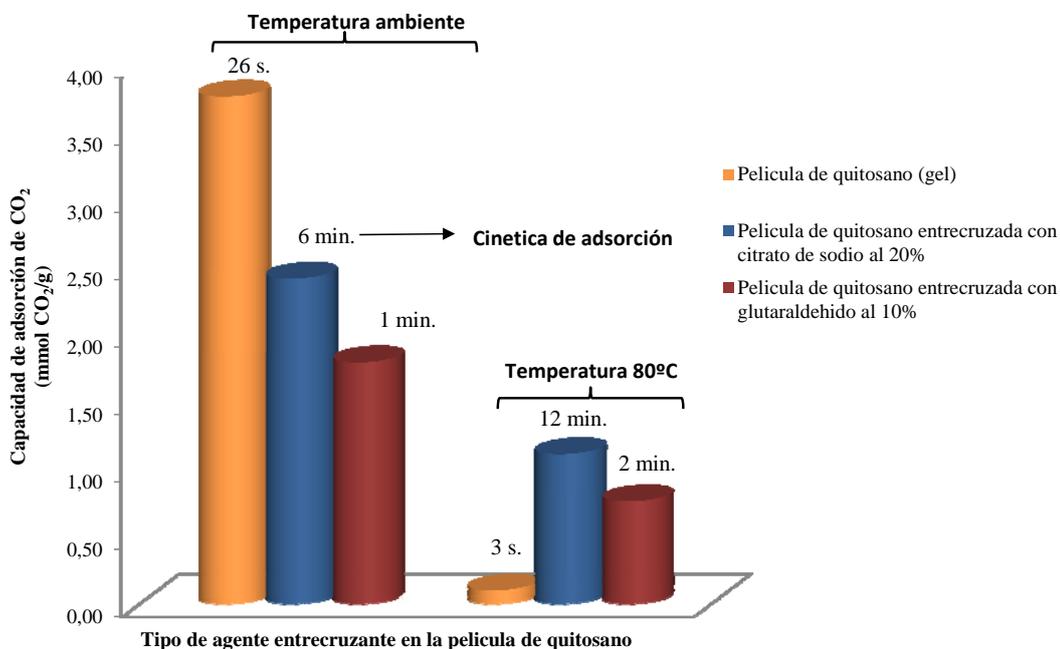


Figura 73. Capacidad de adsorción de CO₂ de películas de quitosano entrecruzadas con diversos agentes químicos a diferentes temperaturas (T₁ = 298,46 K, T₂ = 353,84 K)

La disminución en las capacidades de adsorción de CO₂ con el entrecruzamiento puede ser atribuido a la formación de un arreglo de cadenas empacadas más cerrada que disminuye la accesibilidad del CO₂ a los sitios activos internos a través de la red extensiva tridimensional del quitosano así como al incremento en el carácter hidrofóbico del material. Por tanto la adsorción está limitada a las capas más externas del polímero.

El incremento de la temperatura hasta 80°C reduce drásticamente la cantidad de CO₂ que puede ser capturado, alcanzándose una disminución de aprox. 53% tanto para las películas entrecruzadas iónicamente (1,11 mmol CO₂/g) como covalentemente (0,76 mmol CO₂/g). Como se mencionó anteriormente el proceso de

captura involucra principalmente el fenómeno de fisisorción superficial sobre la película el cual es un proceso controlado por un régimen termodinámico, donde las altas temperaturas desfavorecen la condición de equilibrio entre los procesos de condensación y evaporación del CO₂, debido a la gran cantidad de energía cinética que poseen las moléculas de adsorbato. Asimismo, el incremento de temperatura disminuye la cinética de adsorción, duplicándose el tiempo necesario para alcanzar el estado de saturación, pasando de 6 min. a temperatura ambiente a 12 min. (80°C) para la membrana modificada con citrato y de 1 min. a T= ambiente a 2 min (80°C) para la película entrecruzada con glutaraldehído. La película no modificada experimenta la mayor caída de la capacidad de adsorción con la temperatura (97,34%), posiblemente debido a la gran pérdida de agua que facilita la permeación de CO₂ a través de la matriz polimérica.

La inmovilización de TEPA sobre la película de quitosano entrecruzada con citrato de sodio al 20% permite un incremento de la capacidad de adsorción de CO₂ del orden de 90,04% a temperatura ambiente, como se muestra en la Figura 74, ascendiendo de 2,41 mmol CO₂/g para la membrana no modificada a 4,58 mmol CO₂/g para la película impregnada. Asimismo, el incremento de la temperatura del sistema aumenta ligeramente la capacidad de fijación de CO₂ para la película entrecruzada al 20% con NaCit e impregnada con TEPA ($C_{CO_2} = 4,58$ mmol CO₂/g (Temp. ambiente), 4,97 mmol CO₂/g (50°C) y 5,92 mmol CO₂/g (80°C)), lo que puede ser atribuido a la mejora en el proceso de difusión de CO₂ en la fracción de amina líquida superficial impregnada, incrementando la accesibilidad a una mayor cantidad de sitios activos básicos. Por tanto, cuando las películas son impregnadas con una gran cantidad de aminas, los efectos difusionales pueden llegar a ser más importantes que los efectos termodinámicos durante el proceso de adsorción de CO₂. Por otro lado, la capacidad de captura de CO₂ de las películas entrecruzadas al 1% con NaCit e impregnada con TEPA se mantiene relativamente constante con el

ascenso de la temperatura ($C_{CO_2} = 3,01 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$ (Temp. ambiente), $3,42 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$ (50°C) y $3,30 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$ (80°C)). A diferencia de las películas no impregnadas donde dominaba el mecanismo de fisorción asociativa superficial de CO_2 , en las membranas impregnadas con TEPA se produce una interacción más fuerte entre el CO_2 gaseoso y los grupos básicos aminos presentes en la película mediante un proceso de quimisorción, el cual involucra diversos pasos: (1) la adsorción de CO_2 sobre la superficie de la amina; (2) la difusión del adsorbato desde la superficie hacia la fracción interna de TEPA incorporada en la película de quitosano; (3) la interacción con el sitio activo y (4) la formación de una capa de producto sobre la superficie adsorbente.

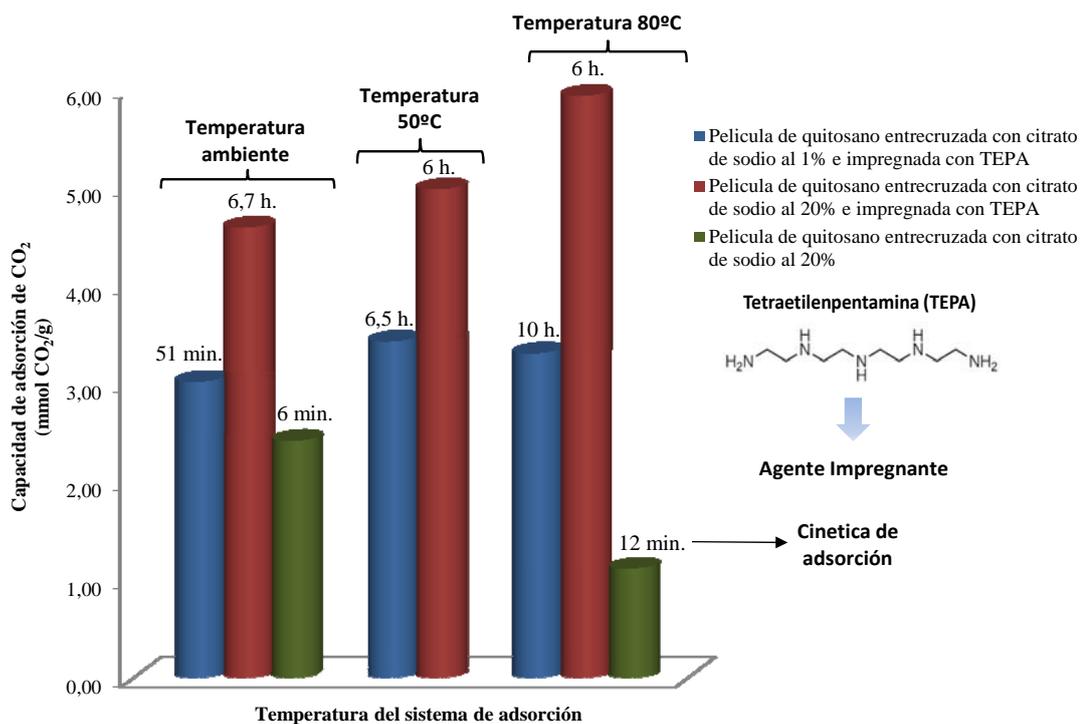


Figura 74. Capacidad de adsorción de CO_2 de películas de quitosano entrecruzadas con citrato de sodio al 1 y 20% e impregnadas con TEPA a diferentes temperaturas ($T_1 = 297,59 \text{ K}$, $T_2 = 324,48 \text{ K}$, $T_3 = 352,57 \text{ K}$)

Adicionalmente, es probable que la película de quitosano haya alcanzado su máxima carga de amina por encima del cual, exista una fracción residual de TEPA que no esté incorporada dentro de la membrana sino esté formando una delgada capa externa heterogéneamente distribuida sobre la superficie de membrana, como se pudo apreciar por microscopia electrónica de barrido. Esta delgada película de amina presenta un comportamiento de quimisorción de CO₂ similar a la tetraetilenpentamina líquida, lo cual se ve reflejado en el aumento de la capacidad de fijación de CO₂ y en la poca influencia de la temperatura sobre la capacidad de captura. La inmovilización de grupos básicos por impregnación mejora la capacidad de captura de CO₂ pero retarda la cinética de adsorción como se aprecia en la Figura 74. Las películas impregnadas y entrecruzadas con NaCit al 1 y 20% requieren de 51 min. y 7,6 h. respectivamente para alcanzar el estado de equilibrio a temperatura ambiente, lo que evidencia las limitaciones en el proceso de transferencia de masa a través de la delgada capa de amina depositada externamente sobre la membrana de quitosano, por lo que la resistencia difusional llegar a ser suficientemente alta para retardar la cinética de adsorción.

En una relación más exacta, el fenómeno común en las películas impregnadas es la rápida fase de adsorción seguido de una lenta aproximación al estado de equilibrio. Como se muestra en las Figuras 75 y 76, son necesarios 5 min. para alcanzar el 91,36 % de la capacidad de adsorción total (caída de presión parcial de CO₂) para la película entrecruzada al 1% con NaCit y 2 min. para llegar al 35,6% de la capacidad de fijación de CO₂ de la película entrecruzada con NaCit al 20%, respectivamente. El tiempo para alcanzar el equilibrio es tan largo para estos adsorbentes que resulta impráctico referirse a las capacidad de equilibrio como una medida de operación. Por tanto, las capacidades de trabajo que son definidas por tiempos de adsorción cortos o tiempos medios de adsorción podrían ser más útiles para la evaluación.

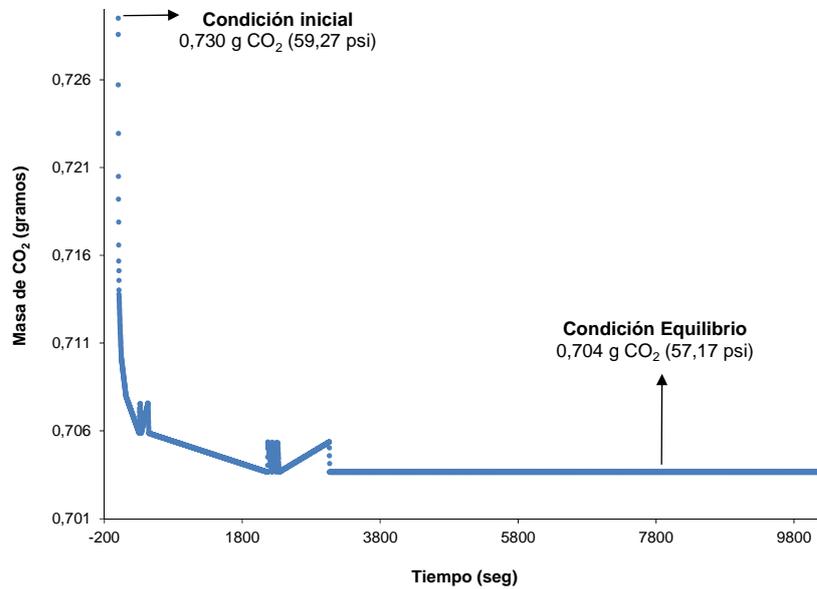


Figura 75. Gráfica de masa de CO₂ en fase gaseosa vs. tiempo empleando como adsorbente película de quitosano entrecruzada con 1% citrato de sodio e impregnada con TEPA (T = 296,76 K).

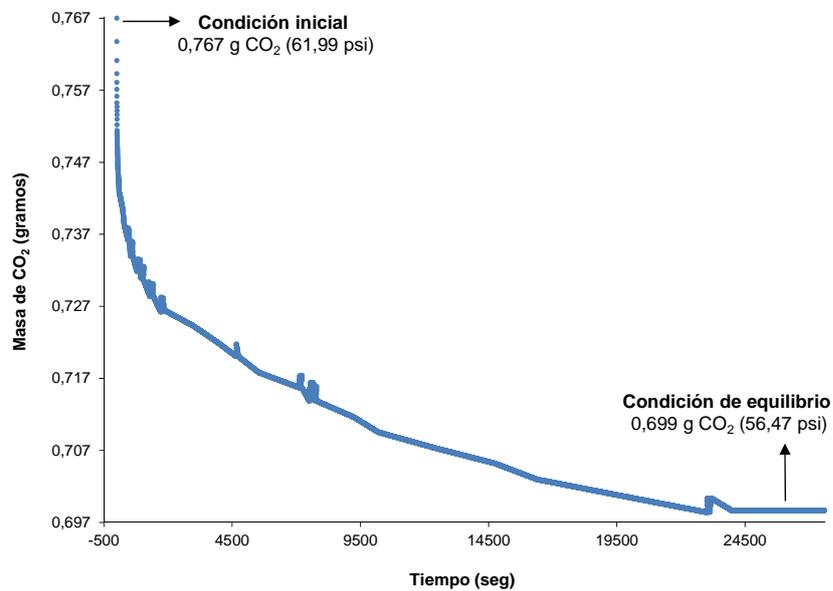


Figura 76. Gráfica de masa de CO₂ en fase gaseosa vs. tiempo empleando como adsorbente película de quitosano entrecruzada con 20% citrato de sodio e impregnada con TEPA (T = 295,20 K).

La incorporación de sitios básicos a las películas entrecruzadas mediante impregnación con PEI permitió incrementar la capacidad de captura de CO₂ en sólo 40,66 y 17,84% para las membranas entrecruzadas con 1% y 20% de NaCit como se muestra en la Figura 77. Esta mejora en la adsorción se atribuye a las interacciones entre el CO₂ y los grupos nitrogenados básicos de la amina polimérica incorporada, producto de las fuerzas electrostáticas ácido Lewis-base Lewis, dando lugar a la quimisorción del adsorbato. Sin embargo, cuando la temperatura se incrementa, las capacidades de adsorción tienden a disminuir de 3,39 mmol CO₂/g a temperatura ambiente a 2,54 mmol CO₂/g a 50°C y finalmente a 0,39 mmol CO₂/g a 80°C para las películas entrecruzadas al 1% con NaCit e impregnadas con PEI, lo cual evidencia la naturaleza exotérmica de la reacción entre el CO₂ y PEI y el efecto termodinámico notable sobre el proceso de adsorción.

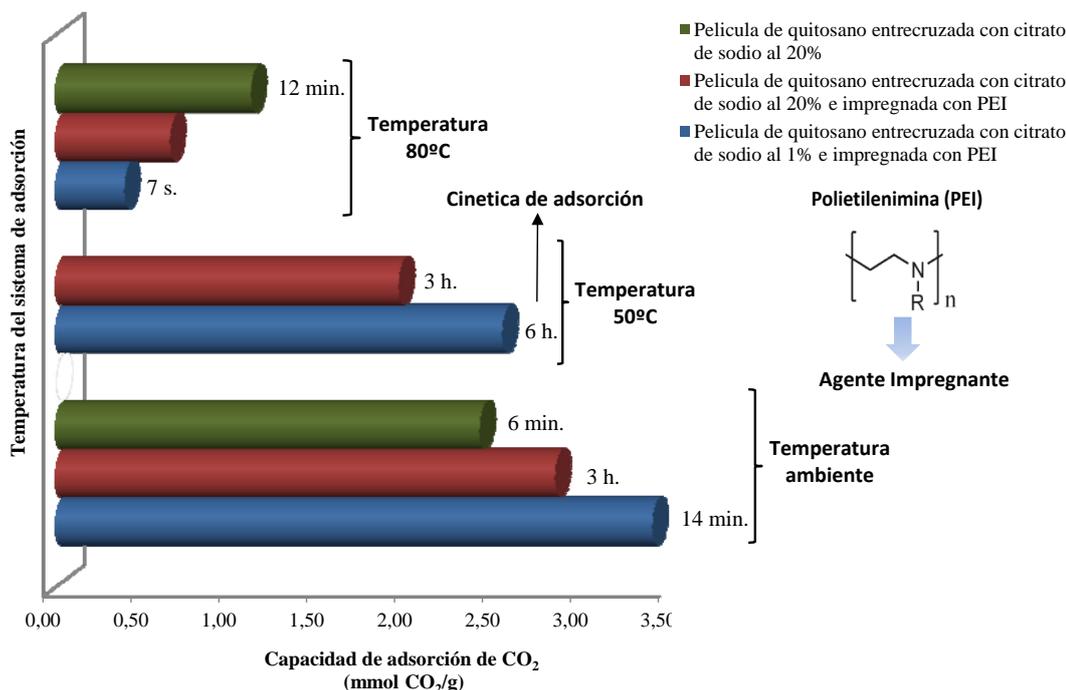


Figura 77. Capacidad de adsorción de CO₂ de películas de quitosano entrecruzadas con citrato de sodio al 1 y 20% e impregnadas con PEI a diferentes temperaturas (T₁ = 301,06 K, T₂ = 322,41 K, T₃ = 353,54 K)

La capacidad de adsorción de CO_2 y H_2S en quitosano al 85% DA son comparables como se muestra en la Figura 78, siendo de 1,03 mmol CO_2/g y 1,27 mmol $\text{H}_2\text{S}/\text{g}$ a temperatura ambiente. Existen diferencias significativas en la cinética de adsorción, alcanzándose el estado de saturación con CO_2 a los 3 min. mientras que para el H_2S son necesarios 26 min. Estos resultados indican que a temperatura ambiente existe una barrera difusional mayor para el H_2S en comparación al CO_2 , lo cual se verifica por su lenta cinética de fijación, a pesar de tener diámetros cinéticos comparables (3,30 Å para CO_2 y 3,6 Å para H_2S). Sin embargo, la mayor acidez del CO_2 en comparación al H_2S permite una reacción de adsorción de CO_2 más rápida sobre los sitios básicos activos del quitosano (Acidez del $\text{CO}_2 = 10,33 \text{ pKa}$, Acidez del $\text{H}_2\text{S} = 6,89 \text{ pKa}$). Los mecanismos de sorción resultan claramente diferentes para estos dos gases; la molécula de H_2S interacciona con un átomo de nitrógeno en el grupo amino del quitosano a través del átomo de hidrógeno mientras la molécula de CO_2 interacciona con el átomo de nitrógeno mediante su átomo de carbono.

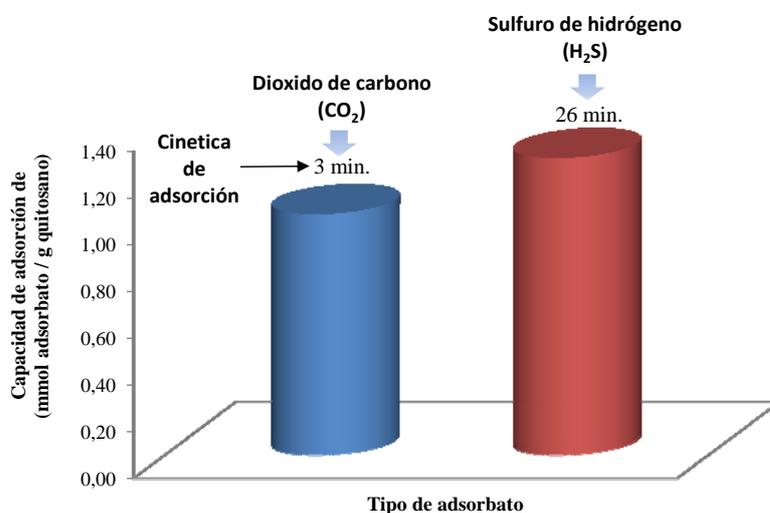


Figura 78. Capacidad de adsorción de CO_2 y H_2S de quitosano al 85% DA a temperatura ambiente ($T = 296,63 \text{ K}$) (presión parcial de $\text{H}_2\text{S} = 45,32 \text{ psi}$, presión parcial de $\text{CO}_2 = 58,77 \text{ psi}$)

En otro aspecto, las capacidades de adsorción de CO₂ registradas para las películas impregnadas con TEPA son relativamente mayores en comparación a aquellas modificadas con PEI. El análisis EDS de ambas películas (Figuras 80a y 80b) revela una mayor proporción de nitrógeno en la película de quitosano impregnada con TEPA del orden de 24,83% mientras para la película con PEI es de aprox. 19,03% (para la película no impregnada es de 6,87%, Ver Figura 79), lo cual podría explicar en parte las diferencias en las capacidades de fijación de CO₂. Otra característica importante es el grado de dispersión de la amina sobre la superficie de la película de quitosano. PEI es una amina polimérica de gran tamaño, alto peso molecular y gran viscosidad, lo que condiciona su distribución heterogénea sobre la membrana de quitosano, como se pudo verificar mediante microscopia electrónica de barrido, formándose aglomerados que reducen la accesibilidad de la amina hacia la adsorción de CO₂. Esta dispersión probablemente mejora en cierto grado con TEPA, la cual es una amina de menor peso molecular y viscosidad, lo cual incrementa el grado de exposición de los sitios activos para la captura de CO₂.

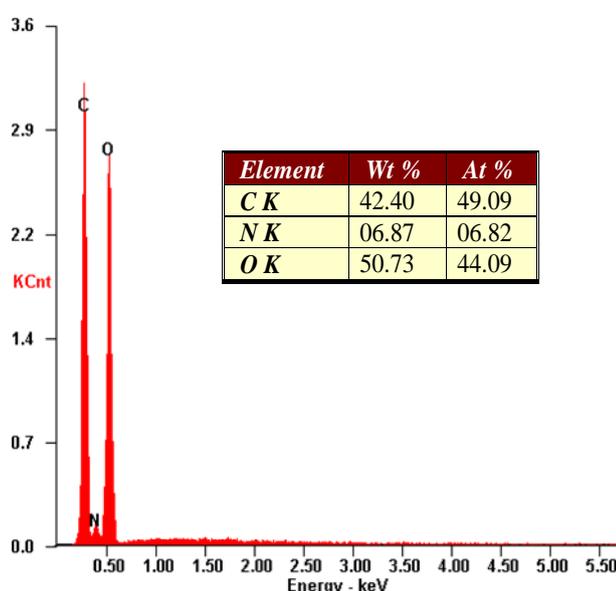


Figura 79. Espectro EDS de película de quitosano entrecruzada con citrato del sodio al 20%

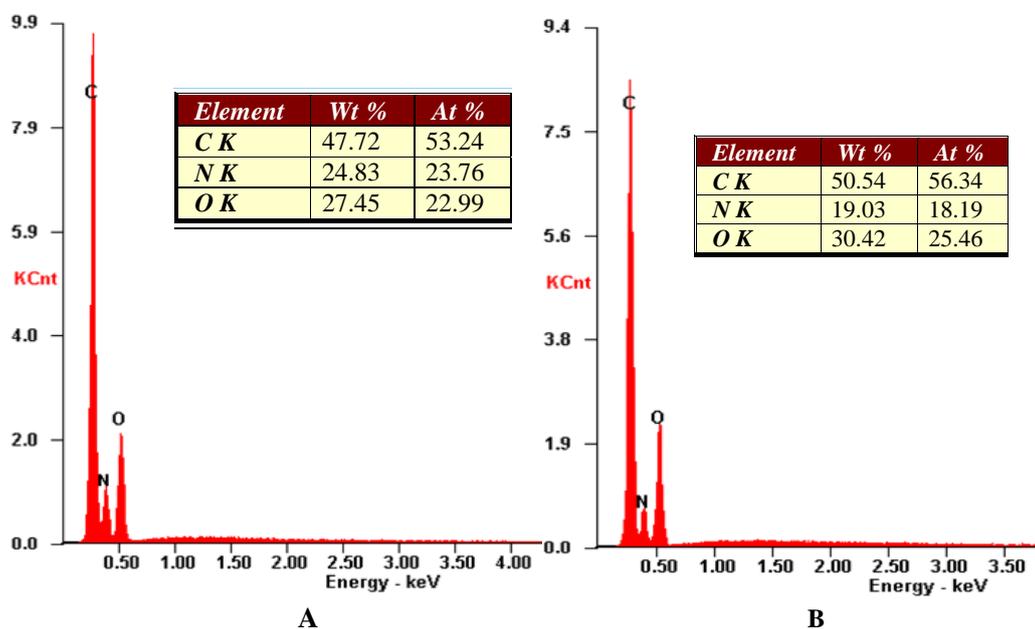


Figura 80. Espectro EDS de (a) película de quitosano entrecruzada con citrato de sodio al 20% e impregnada con TEPA, (b) película de quitosano entrecruzada con citrato de sodio al 20% e impregnada con PEI

Finalmente, la Tabla 17 muestra un resumen de las capacidades de adsorción de CO₂ de los distintos materiales evaluados en el presente trabajo. La película de quitosano entrecruzada con citrato de sodio al 20% e impregnada con TEPA al 2% muestra la mayor capacidad de adsorción de toda la serie de adsorbentes evaluados, con un valor de 5,92 mmol CO₂/g a ~ 80°C.

Es importante mencionar que las películas de quitosano a diferencia de las hojuelas, poseen una mayor flexibilidad experimental en cuanto a las propiedades texturales, adsorbentes e hidrodinámicas. En las hojuelas de quitosano, solo la variación en el grado de desacetilación permite modificar las propiedades químicas del adsorbente. En cambio, la porosidad y capacidad adsorbente de la película puede ser ajustada mediante variaciones en las condiciones de síntesis (proceso de

gelificación ácida), entre ellas: temperatura de evaporación del solvente, tiempo de gelificación, concentración de la solución de quitosano, etc. Asimismo, las películas son susceptibles de ser modificadas químicamente mediante entrecruzamiento o impregnación, permitiendo maximizar sus propiedades mecánicas, térmicas y adsorbentes.

Tabla 17. Capacidad de adsorción de CO₂ de materiales de quitosano

Nombre de material	Temperatura	Tiempo	Capacidad de adsorción (mmol/g)
Quitosano 85% DA	26,11	3 min.	1,03
Quitosano 85% DA	50,13	7 min.	0,52
Quitosano 85% DA	81,93	4 min.	0,38
Quitosano 95% DA	25,97	36 min.	2,29
Quitosano 95% DA	50,13	2 min.	1,12
Quitosano comercial	22,49	3 min.	1,43
Quitosano comercial	50,53	1 1/2 h	1,48
Quitosano comercial	75,93	4 min.	0,43
Película de quitosano	27,67	26 s.	3,76
Película de quitosano	50,82	1 min.	1,04
Película de quitosano	81,36	3 s.	0,10
Película Ent. Iónico Citrato 20% TEPA 2%	22,05	6,70 h	4,58
Película Ent. Iónico Citrato 20% TEPA 2%	51,83	6 h	4,97
Película Ent. Iónico Citrato 20% TEPA 2%	78,48	6 h	5,92
Película Ent. Iónico Citrato 1% TEPA 2%	23,58	51 min.	3,01
Película Ent. Iónico Citrato 1% TEPA 2%	52,32	6 1/2 h	3,42
Película Ent. Iónico Citrato 1% TEPA 2%	78,67	10 h	3,30
Película Ent. Iónico Citrato 20%	22,99	6 min.	2,41
Película Ent. Iónico Citrato 20%	79,81	12 min.	1,11
Película Ent. Iónico Citrato 1% PEI	26,95	14 min.	3,39
Película Ent. Iónico Citrato 1% PEI	49,81	6 h.	2,54
Película Ent. Iónico Citrato 1% PEI	78,405	7 s.	0,39
Película Ent. Iónico Citrato 20% PEI	29,12	3 h.	2,84
Película Ent. Iónico Citrato 20% PEI	47,15	3 h.	1,95
Película Ent. Iónico Citrato 20% PEI	82,90	---	0,65
Película Ent. Covalente Glutaraldehído 10%	25,28	1 min.	1,79
Película Ent. Covalente Glutaraldehído 10%	49,59	7 min.	1,70
Película Ent. Covalente Glutaraldehído 10%	81,15	2 min.	0,76

El entrecruzamiento de las películas de quitosano permitió mejorar la resistencia mecánica y estabilidad térmica del material según lo observado experimentalmente. Sin embargo, la mejora en estas propiedades físicas provoca una disminución en la capacidad de captura de CO₂ del material como se aprecia en la Tabla 17; por lo que el entrecruzamiento de tales membranas deber ser cuidadosamente evaluado según las propiedades físicas y químicas requeridas del adsorbente para un dado campo de aplicación, por ejemplo uso de películas estables térmicamente en corrientes de combustión a alta temperatura o películas resistentes mecánicamente en procesos que involucren gran esfuerzo a la tracción.

Por otro lado, la funcionalización por impregnación húmeda con aminas alifáticas incrementa la capacidad de adsorción de CO₂ de las películas de quitosano, produciendo un aumento de 90% en la capacidad adsorbente para el caso de las membranas impregnadas con TEPA y 40% para el caso de las películas funcionalizadas con PEI. Dentro de la serie de materiales evaluados, las membranas entrecruzadas con citrato de sodio e impregnadas con tetraetilenpentamina (TEPA) exhiben las mayores capacidades de adsorción de CO₂, incluso a altas temperaturas (Ver Tabla 17), lo cual refleja el gran potencial de aplicación del quitosano dentro del área de adsorbentes.

F. Capacidad de regeneración de los derivados de quitosano en ciclos periódicos de adsorción-desorción de CO₂

Un parámetro importante de los adsorbentes sólidos de CO₂ en aplicaciones industriales es la capacidad de regeneración, la cual es definida como el número máximo de moles de gas ácido (CO₂) que puede ser extraído de la corriente gaseosa, por unidad de masa del sorbente. El tiempo de vida de los adsorbentes es una propiedad de igual importancia que la capacidad de adsorción de CO₂, la selectividad y la cinética, con un impacto directo en la economía del proceso. Dependiendo del método de regeneración aplicado (por ejemplo, presión, temperatura o gradiente de concentración), los materiales poliaminados pueden ser adversamente afectados por diferentes tipos de desactivación incluyendo degradación en presencia de CO₂ anhidro y degradación oxidativa cuando el O₂ está presente en el proceso. La capacidad de regeneración es un factor de diseño primordial en torres de adsorción cuando se estima el tamaño y los requerimientos energéticos necesarios para los sistemas de captura de CO₂ tanto a escala piloto como industrial.

El quitosano con 85% DA demostró tener altas capacidades cíclicas de regeneración, tal como se muestra en la Figura 81, donde se indica además el tiempo promedio de saturación en 5 ciclos sucesivos con una temperatura de adsorción a 300,04 K y de desorción a 373,15 K. En todos los ciclos, la presión parcial promedio de CO₂ fue de 60 psi. Las condiciones de desorción usadas varían, pero para el presente trabajo, el método empleado consistió en oscilaciones de temperatura acompañada de una purga con gas inerte. Estas condiciones desplazan el equilibrio CO₂-amina en dos formas. La disminución en la concentración de CO₂ en la fase gas desplaza el equilibrio hacia la desorción de CO₂, mientras que un incremento en la temperatura genera un desplazamiento hacia una energía libre de Gibbs positiva para la captura de CO₂. Este incremento en temperatura también proporciona la energía de activación requerida para la desorción.

Después del primer ciclo, la capacidad de fijación de CO_2 del quitosano al 85% DA se reduce en 32,64% pasando de 1,44 $\text{mmoles CO}_2/\text{g}$ a 0,97 $\text{mmoles CO}_2/\text{g}$, manteniéndose aproximadamente constante después del segundo ciclo de reacción. Sin embargo, el quitosano 85% DA exhibe nuevamente una caída en la capacidad de captura del orden de 31,96% entre el 4^{to} y 5^{to} ciclo de adsorción, alcanzado un valor de 0,66 $\text{mmoles CO}_2/\text{g}$, lo que representa un descenso neto de 54,17% sobre los 5 ciclos sucesivos de reacción. La ligera tendencia a la reducción en la capacidad de adsorción de CO_2 del quitosano 85% DA podría ser atribuido a dos factores. El primero se encuentra asociado al incremento en la contribución de la quimisorción dentro del proceso total de captura, el cual inhibe la regeneración completa del sólido sorbente por formación de enlaces covalentes tipo carbamatos muy estables entre los grupos aminos del quitosano y el CO_2 gaseoso, en contraste con el proceso de fisiorción que involucra interacciones electrostática débiles tipo fuerzas de Van Der Waals.

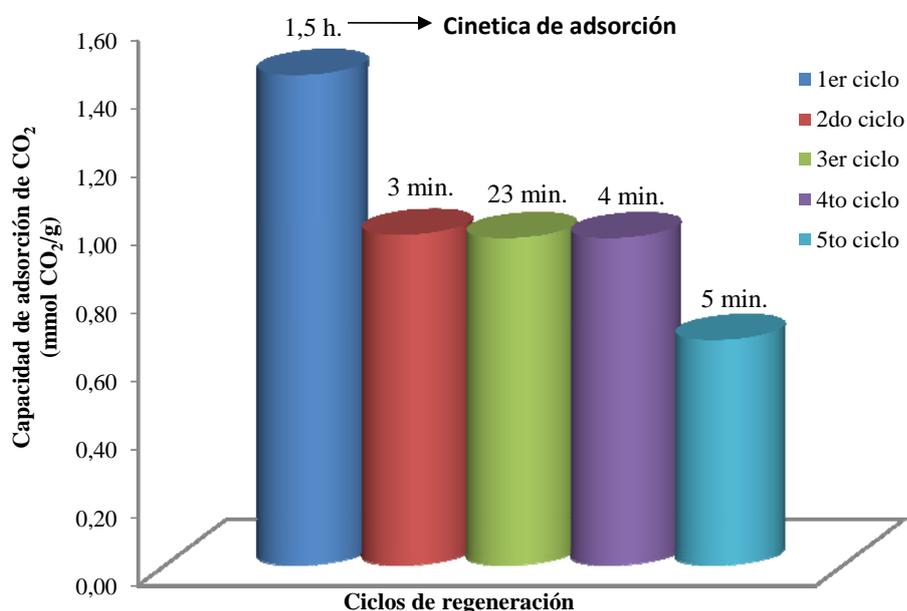


Figura 81. Capacidad de regeneración en ciclos sucesivos de adsorción-desorción de CO_2 del quitosano con 85% de desacetilación a temperatura ambiente (300,04 K)

como secundarias para generar ureas di o tri-sustituidas como se muestra en la Figura 84. Por tanto, las aminas secundarias también pueden ser desactivadas mediante la formación de ureas mixtas.

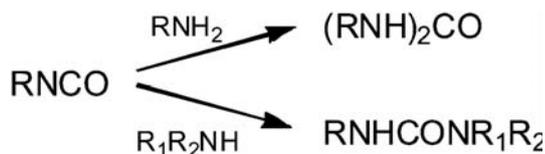


Figura 84. Esquema de formación de ureas a partir de isocianato en presencia de aminas primarias y secundarias

El espectro IR del quitosano después de la saturación con CO_2 se presenta en la Figura 85. La banda ancha entre $3500 - 2980 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a las vibraciones de estiramiento de O-H y N-H. Esta señal IR en el sólido gastado (Figura 85), el cual ha sido saturado con CO_2 es débil en comparación al sólido fresco de quitosano al 85% DA (Figura 27), lo cual se atribuye al consumo o reacción de grupos aminos durante el proceso de adsorción de CO_2 . Asimismo, como se observa en la Figura 85, la adsorción cíclica de CO_2 sobre este material conduce al desarrollo de dos bandas a 1556 y 1655 cm^{-1} asignada a la urea, lo que corrobora la desactivación del sólido sorbente por formación de estos grupos funcionales estables.

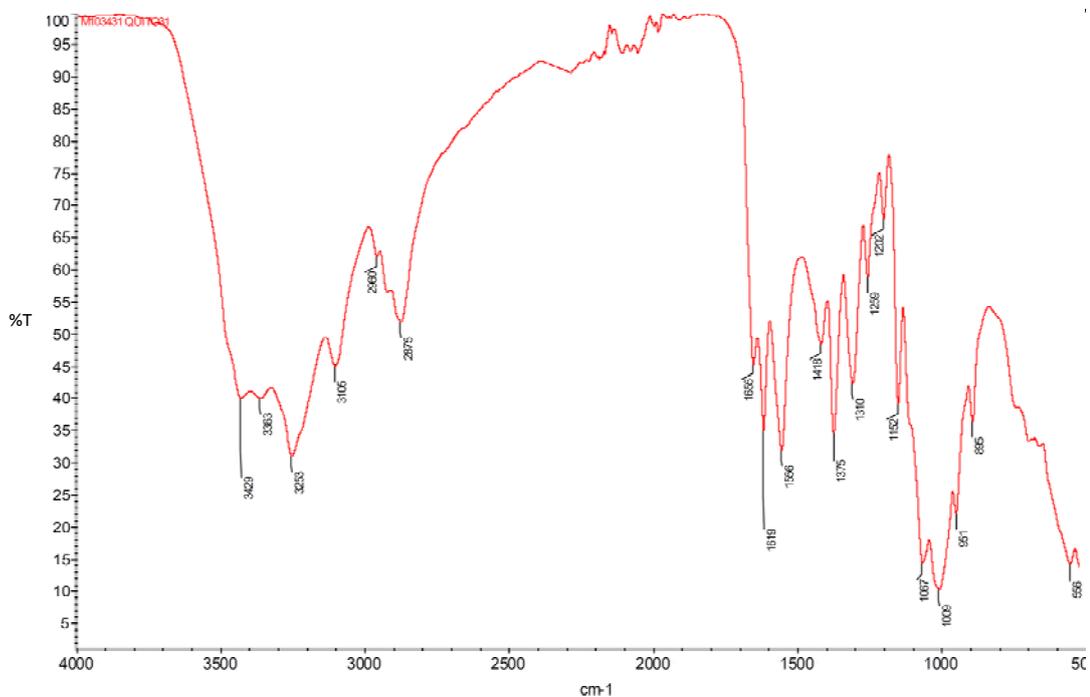


Figura 85. Espectro infrarrojo de quitosano 85% DA después de la adsorción de CO₂

Durante los ciclos de regeneración, se observa un aumento brusco de la cinética de adsorción, reduciéndose a su vez el tiempo necesario para alcanzar el estado de saturación, lo cual se expresa en el aumento de la velocidad de sorción de 0,016 mmoles CO₂/g min. (1^{er} ciclo) a 0,132 mmoles CO₂/g min. (5^{to} ciclo). La baja velocidad de reacción durante el primer ciclo de adsorción podría estar asociado al mecanismo de formación de ureas que predomina en estas primeras etapas del proceso, mientras que en los ciclos sucesivos el fenómeno de fisisorción y quimisorción de CO₂ toma lugar, cuya cinética es relativamente rápida.

La Figura 86 muestra la capacidad de regeneración del quitosano comercial para 5 ciclos sucesivos de adsorción a temperatura ambiente y desorción a 100°C. La

capacidad de captura mostró un incremento gradual durante los primeros cuatros ciclos de adsorción-desorción bajo condiciones anhidras pasando de 1,41 mmoles CO₂/g (1^{er} ciclo) a 1,84 mmoles CO₂/g (4^{to} ciclo), lo que representa un aumento del 30,5%. Sin embargo, se aprecia una pérdida de la capacidad de captura de aprox. 13,5% con respecto al valor inicial durante el 5^{to} ciclo de reacción (1,22 mmoles CO₂/g). Durante la operación cíclica de reacción, es probable que el número de grupos aminos accesibles al CO₂, se incrementen principalmente en la superficie. La presencia de una mayor proporción de sitios activos incrementa el tiempo necesario para alcanzar el estado de saturación de 2 min. para el 1^{er} ciclo a 35 min. para el 4^{to} ciclo con la consecuente disminución en la velocidad de adsorción de 0,71 mmoles CO₂/g min. a 0,053 mmoles CO₂/g min.

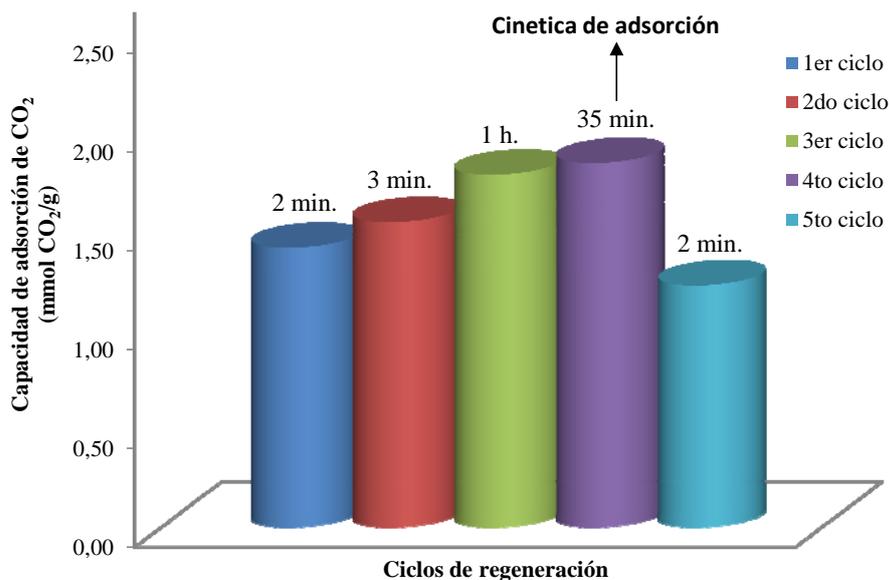


Figura 86. Capacidad de regeneración en ciclos sucesivos de adsorción-desorción de CO₂ de quitosano comercial a temperatura ambiente (301,78 K)

La Figura 87 muestra el espectro IR del quitosano comercial después de los ciclos sucesivos de adsorción-desorción de CO₂. A diferencia de lo que ocurre con el derivado de 85%DA, el perfil IR del quitosano comercial no muestra la presencia de

las señales características de la urea, sugiriendo que el mecanismo de desactivación de los grupos aminos del quitosano por deshidratación del carbamato no ocurre. La ausencia del proceso de desactivación de los sitios básicos del quitosano también se verifica por el incremento parcial en la capacidad de adsorción en los ciclos sucesivos de reacción.

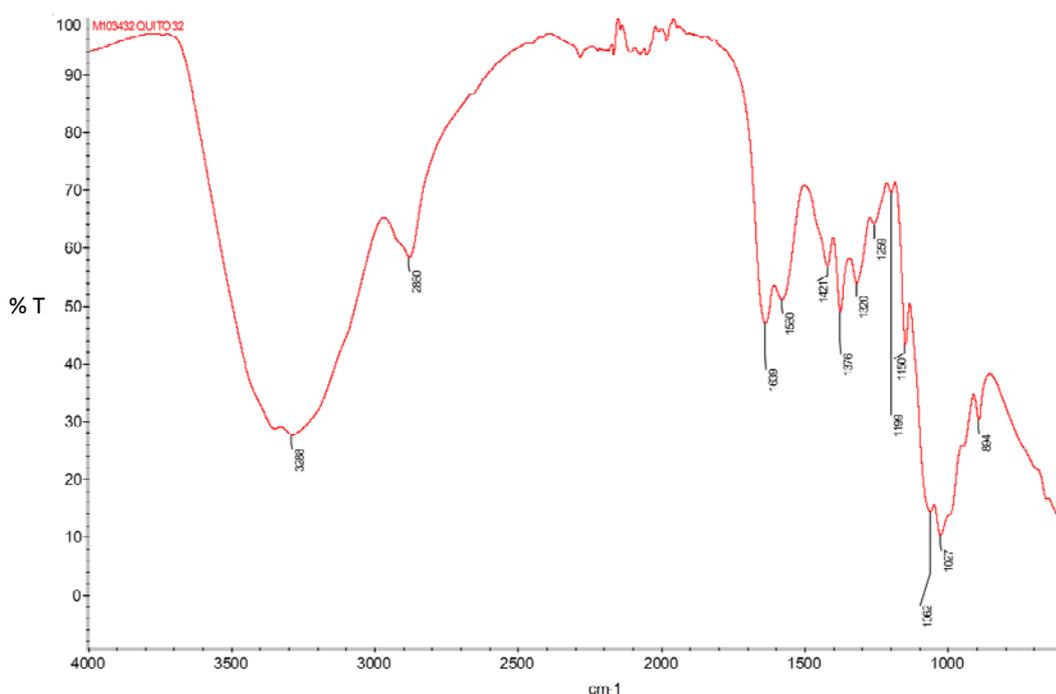


Figura 87. Espectro infrarrojo de quitosano comercial después de la adsorción de CO₂

La Figura 88 describe la capacidad de regeneración de la película de quitosano en 5 ciclos sucesivos de adsorción-desorción de CO₂ utilizando una presión parcial de 60 psi a temperatura ambiente. Esta película exhibe una gran estabilidad en la capacidad cíclica de adsorción en CO₂ puro; siendo en el 5^{to} ciclo de 1,37 mmol CO₂/g, sólo ligeramente menor que aquella del 1^{er} ciclo (1,56 mmol CO₂/g), lo cual es importante para la aplicación potencial de este adsorbente. En términos de escalamiento como proceso de adsorción, cuanto mayor sea la capacidad cíclica de

adsorción, menor cantidad de sólido será necesario en el sistema y potencialmente más eficiente será el proceso. Por tanto, la regeneración a una temperatura de 100°C pareciera ser la condición óptima de operación. Sin embargo, es evidente que la capacidad cíclica de captura disminuye del 1^{er} al 5^{to} ciclo, lo que podría estar relacionado a las reacciones secundarias de formación de isocianatos, las cuales toman lugar entre el CO₂ y el grupo funcional amino. En ciclos intermedios (3^{er} y 4^{to}), se aprecia un aumento de la capacidad de captura (2,19 y 1,78 mmol CO₂/g, respectivamente) con una caída abrupta de la cinética de adsorción (de 0,22 mmol CO₂/g min. para el 1^{er} ciclo a 0,052 mmol CO₂/g min. para el 3^{er} y 4^{to} ciclo), lo cual puede estar asociado a la activación de grupos básicos superficiales que incrementan el tiempo necesario para alcanzar el estado de saturación.

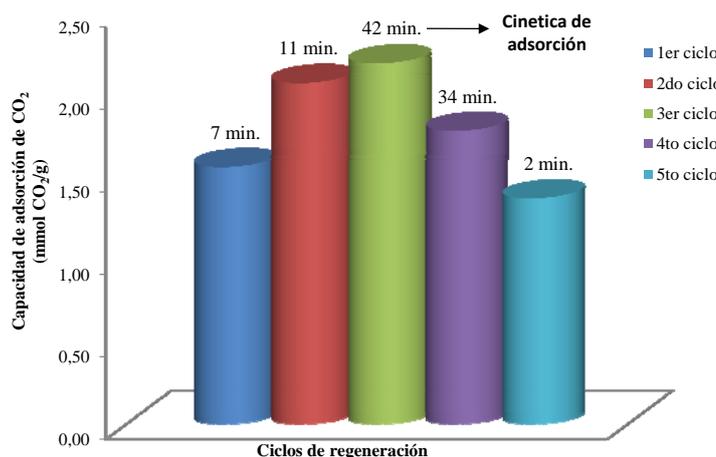


Figura 88. Capacidad de regeneración en ciclos sucesivos de adsorción-desorción de CO₂ de película de quitosano a temperatura ambiente (300,88 K)

Asimismo, es claramente evidente a partir de los observado en la figura 88, que la velocidad de formación de los enlaces tipo urea que conducen a la desactivación del sólido ocurre más lentamente en comparación a la formación del ion carbamato reversible ya que el efecto de desactivación se manifiesta principalmente a partir de 3^{er} ciclo de adsorción.

La Figura 89 muestra el espectro IR de la película de quitosano después de la saturación con CO₂. Como resultado del análisis post-ensayo, la reacción entre el CO₂ y el grupo amino de la película además de generar especies tipo carbamatos, se produce urea, entre dos grupos aminos con la pérdida de agua, lo cual es verificado por la señal IR a 1654 cm⁻¹ asociada a la vibración de estiramiento del grupo carbonilo de la urea.

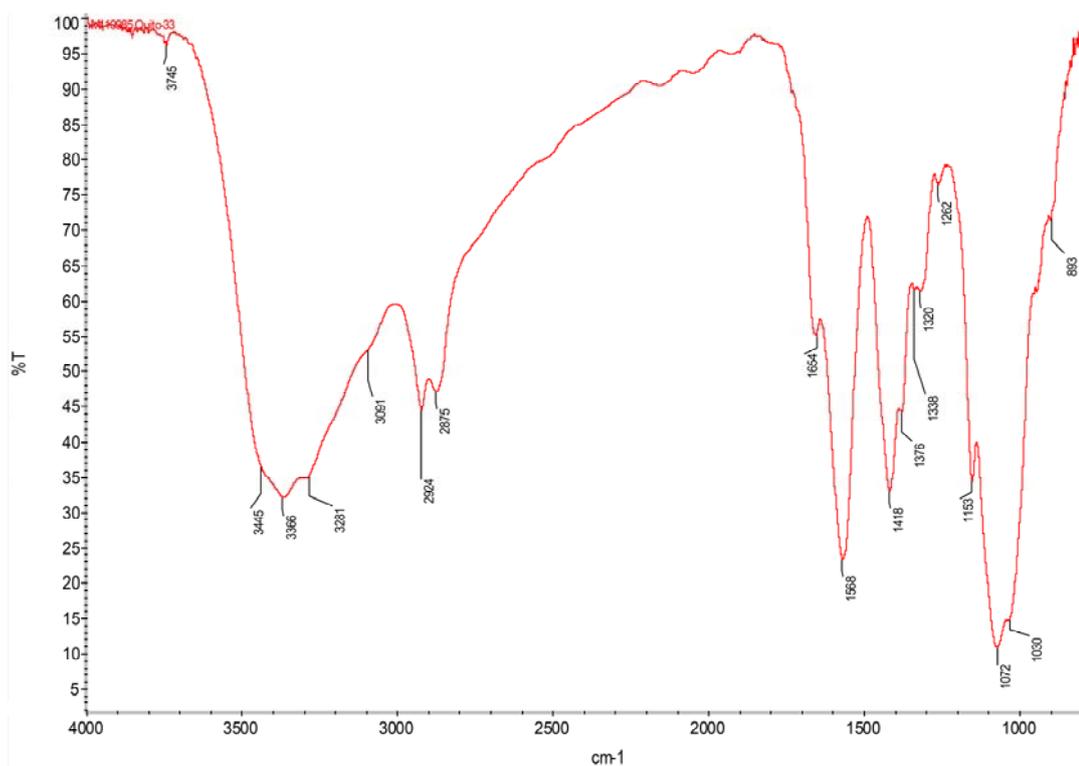


Figura 89. Espectro infrarrojo de película de quitosano después de la adsorción de CO₂

Las capacidades de adsorción de CO₂ exhibidas tanto por el quitosano 85% DA como el derivado comercial, las cuales oscilan entre 1,03 – 2,29 mmoles CO₂/g son comparables a aquellas reportadas por Maroto-Valer y col. para el carbón activado tipo antracita (1,49 mmoles CO₂/g), lo que evidencia la gran prospectiva en el uso futuro de estos materiales biodegradables como adsorbentes de CO₂ en corrientes gaseosas.

G. Procesos industriales donde se puede aplicar la remoción de CO₂ mediante películas de quitosano funcionalizado

El empleo del dióxido de carbono capturado mediante películas de quitosano funcionalizadas representa una opción que puede contribuir a reducir la acumulación de CO₂ en la atmósfera, hablando no en términos de su almacenamiento sino más bien en términos de eficiencia. El CO₂ es considerado una molécula inerte ya que conjuntamente con el agua, es el producto final de cualquier proceso de combustión, incluyendo reacciones de oxidación biológica celular. Aunque el CO₂ es producido por los organismos vivos, ya sea animal o vegetal (por ejemplo, una persona adulta emite aprox. 0,9 Kg de CO₂/día), la principal fuente de CO₂ es la quema de combustible fósil (petróleo, carbón, gas) usado para la producción de energía.

A escala mundial, las emisiones de CO₂ causadas por la combustión de hidrocarburos fósiles en el año 2000 ascendieron a un total aproximado de 23,5 gigatoneladas (Gt) de CO₂ al año. Cerca del 60% de esas emisiones correspondían a grandes (> 0,1 Mt de CO₂ al año) fuentes de emisión estacionarias. No obstante, no todas estas fuentes son convenientes para la captación de CO₂. En la actualidad, la gran mayoría de las fuentes de emisiones importantes tienen concentraciones de CO₂ inferiores al 15% (en algunos casos, bastante menos). Mientras una pequeña proporción (menos del 2%) de las fuentes industriales basadas en combustibles fósiles tienen concentraciones de CO₂ superiores al 95%. Por tanto, es evidente que las principales candidatas para la aplicación de métodos de remoción de CO₂ empleando películas de quitosano funcionalizadas, son aquellas fuentes con bajas concentraciones de CO₂ ya que su potencial contribución en número es mayor. Entre estas fuentes de emisión se encuentran aquellas asociadas al sector energético (instalaciones de combustibles fósiles, producción de gas natural, gasificación o licuefacción de combustibles sintético) y al sector industrial cuya contribución aumentara de forma significativa en el futuro.

Cualquier proceso industrial ya sea químico o biológico que utilice CO₂ debe producir una reducción efectiva en su emisión a la atmósfera, por lo que debe cumplir las siguientes condiciones: (1) el proceso nuevo debe reducir la emisión neta global de CO₂; (2) debe requerir menos energía y materiales con respecto a la corriente de entrada de proceso que prevé reemplazar; (3) debe emplear condiciones de operación más seguras y ambientalmente amigables; y (4) debe ser económicamente viable.

La separación a gran escala de CO₂ proveniente de corriente gaseosas de plantas industriales de combustión, empleando películas de quitosano funcionalizadas permitiría producir un flujo concentrado de CO₂. La utilización de este CO₂ puede ser integrada muy bien con su recuperación a gran escala. Ya que el CO₂ no es una sustancia tóxica, bajo condiciones controladas de uso no genera serias preocupaciones. Por ejemplo, sus propiedades extintoras aseguran que los riesgos de combustión sean limitados cuando se utiliza a altas presiones.

El CO₂ posee gran número de aplicaciones industriales. Sin embargo, el CO₂ de la atmosfera no es usualmente empleado, debido a que su concentración es demasiado baja. Por ejemplo, en la síntesis industrial de amoníaco, se produce primero gas de síntesis (CO/H₂). A través de la reacción de desplazamiento por agua, el monóxido de carbono es transformado en CO₂ el cual es extraído mediante lavado con agua a presión y luego es liberado por expansión a condiciones normales. Asimismo, grandes cantidades de CO₂ son producidas durante la síntesis de óxido de etileno, en la industria del acero, en las plantas de cemento y en las centrales termoeléctricas. En los procesos de fermentación, por ejemplo en la producción de bebidas alcohólicas, el CO₂ puede ser aislado en altas concentraciones. Otros procesos asociados a la generación de CO₂ están todavía en etapa experimental, entre ellos están: la producción de CO₂ a partir de desechos domésticos y lodos residuales y por calentamiento de petróleo de esquisto o minerales carbonáceos. Por tanto, todos

los procesos mencionados son fuentes potenciales de emisión de CO₂ cuya remoción o captura podría ser fácilmente realizada mediante el uso de películas de quitosano funcionalizadas bajo condiciones de operación controlada.

La industria de alimentos y de bebidas son los principales consumidores de CO₂. Este sirve como gas conservante en la manufactura de alimentos sensibles, es añadido a las bebidas y usado para ultra-enfriamiento. El dióxido de carbono es un refrigerante ampliamente usado en forma de hielo seco; es utilizado como agente extinguidor de incendios y como gas propelente. Los métodos de extracción con dióxido de carbono supercrítico a alta presión han sido aplicados con éxito en la industria farmacéutica para recuperar principios activos, en el área de cosméticos para extraer grasas y aceites etéreos y en la industria de alimentos para aislar aromas y esencias. Asimismo el CO₂ es usado en la recuperación mejorada de crudo dentro de los esquemas de explotación y producción de petróleo.

Las aplicaciones del CO₂ antes mencionadas están basadas en sus propiedades físicas especiales y en su baja reactividad. Sin embargo, el CO₂ ha sido también usado como materia prima por largo tiempo. Por ejemplo, es empleado en la síntesis del carbonato de sodio mediante el proceso Solvay y en la producción de carbonato de bario, una materia prima primordial en la industria del vidrio y la cerámica.

Actualmente, el mayor uso del CO₂ como materia prima se ubica en la producción de urea, una diamida de ácido carbónico. Esta reacción del amoníaco y el CO₂, descubierta en 1870 por Bassarov, procede a elevadas presiones (150 a 250 bar) y temperaturas (150 a 200°C) a través de una etapa intermedia de carbamato de amonio



La urea es el fertilizante nitrogenado más importante en el mundo; al mismo tiempo, es también usado en la producción de intermediarios orgánicos y productos terminados, por ejemplo, en la síntesis de melanina y resinas de urea, usada como agente adhesivo.

En este sentido, el uso de CO₂ en diversas aplicaciones industriales dependerá de la eficiencia de los procesos de recuperación en corrientes gaseosas, lo cual a su vez influirá en la pureza del dióxido de carbono obtenido. Con un precio que alcanza hasta los 400 \$ / ton CO₂, la factibilidad económica de los procesos que empleen CO₂ dependerá de la pureza y las tecnologías involucrada en su tratamiento. El escalamiento de los procesos de adsorción de CO₂ empleando quitosano (en hojuelas o películas) debe considerar algunas variables operacionales, entre las cuales se encuentran:

1. Concentración, temperatura y velocidad de flujo de la corriente gaseosa de entrada.
2. Duración del ciclo de adsorción.
3. Calidad y cantidad de vapor de agua disponible para la regeneración del sólido adsorbente.
4. Duración de ciclo de desorción.
5. Saturación y remanencia del CO₂.
6. Cantidad y calidad del CO₂ recuperado
7. Temperatura y presión en el sistema de adsorción.
8. Calidad de la corriente de escape proveniente del sistema de adsorción

Considerando la moderada capacidad de adsorción registrada por las hojuelas de quitosano al 95% DA (1,03 mmol CO₂/g) y su capacidad de regeneración a 100°C (0,97 mmol CO₂/g), los sistemas a gran escala para la captura postcombustión de

CO₂ que empleen quitosano en forma de hojuelas o polvo deben ser diseñados tomando en cuenta esquemas dinámicos de adsorción, por ejemplo, sistemas por carga con agitación o columnas de lecho fluidizado. Debido a la resistencia a la difusión intrapartícula producto de la baja área superficial (3,81 m²/g), se pueden inducir limitaciones en la adsorción, lo que hace necesario reducir el tamaño de las partículas del adsorbente tanto como sea posible. El cambio del tamaño de las partículas influye en el avance del equilibrio, especialmente en el caso de las hojuelas de quitosano después del entrecruzamiento químico, y en la cinética de adsorción: el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio significativamente aumenta con el tamaño de las partículas adsorbentes.

Las características morfológicas y granulométricas observadas en las partículas de quitosano (densidad, forma y tamaño irregular) podrían introducir fuertes limitaciones hidrodinámicas tales como pérdida de carga y obstrucción de la columna, lo que limita la posibilidad de utilizar estos sistemas en columnas de lecho fijo a gran escala. Por estas razones, resulta más apropiado emplear un reactor de tanque continuamente agitado o un lecho fluidizado que permita la suspensión de las partículas individuales de quitosano e incremente el grado de contacto sólido-gas dentro del sistema. Entre algunas ventajas inherentes de las torres de lecho fluidizado se encuentran: (1) excelente contacto sólido-gas debido a la agitación vigorosa de las partículas adsorbentes, (2) mínima resistencia difusional, (3) uniformidad de temperatura (mínimo gradiente térmico aun con reacciones fuertemente exotérmicas o endotérmicas) y (4) cinética más rápida en comparación a las torres de lecho fijo.

Un sistema de adsorción de lecho fluidizado funciona de la misma manera que un absorbedor de torre con platos. En lugar de líquido que desciende en la columna de un plato a otro, se utiliza el sorbente sólido en polvo, en hojuelas o granulado. La corriente gaseosa cargada con CO₂ se introduce por la sección inferior de la torre

(Figura 90). Luego este asciende a través de la torre, fluidizando el adsorbente sólido en una serie de platos. El sorbente sólido desciende luego a través de la torre de un plato a otro hasta que alcanza la sección de desorción. La regeneración se lleva a cabo en la mitad inferior de la torre y el sorbente sólido es aero-transportado de nuevo a la parte superior de la torre.

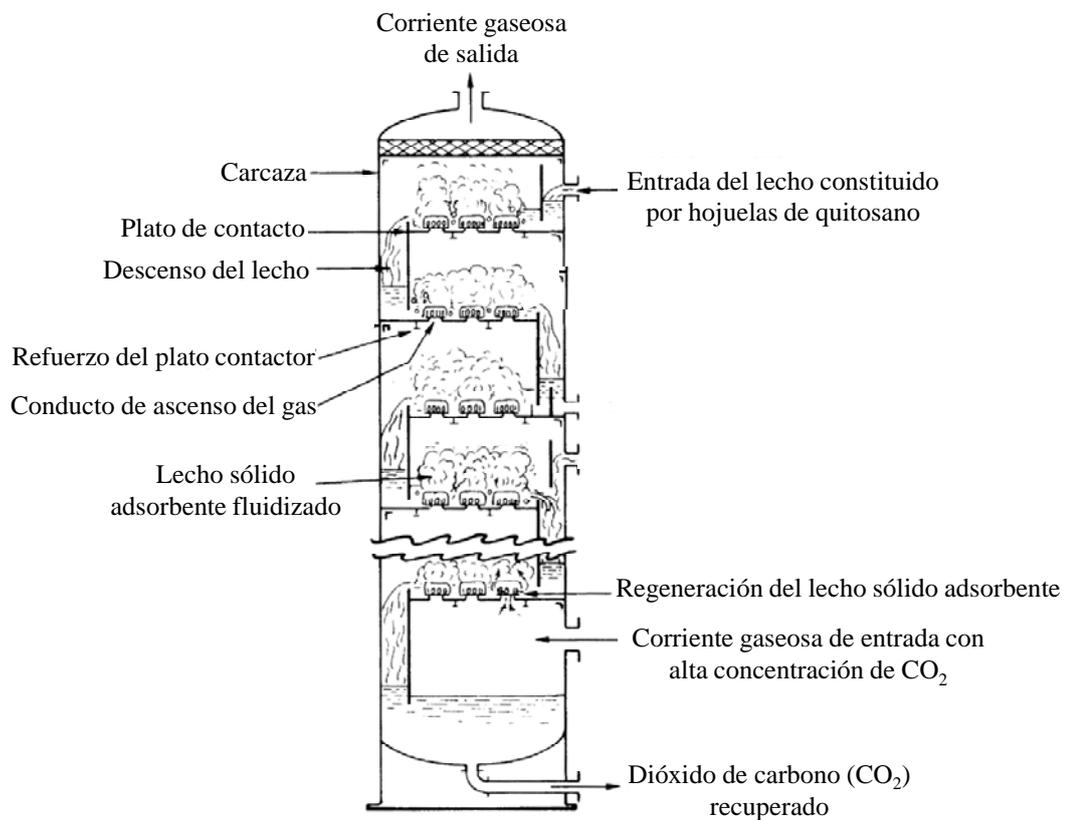


Figura 90. Sistema de adsorción que emplea columnas de lecho fluidizado

Al igual que con el lecho móvil, el lecho fluidizado también proporciona un funcionamiento continuo y un empleo más eficiente del adsorbente. No se requiere el uso de varias columnas, lo que reduce en gran medida el costo del sistema. Son necesarias velocidades de la corriente gaseosa de aprox. 200 pies/min (1 m/s) para fluidizar el lecho. Esto permite el uso de un recipiente mucho más pequeño ayudando

a lograr una distribución uniforme del gas. La desventaja principal con los sistemas de adsorción de lecho fluidizado es la alta atrición (desgaste) del sólido adsorbente (hojuelas de quitosano). Este problema puede resolverse fácilmente mediante un diseño adecuado que incluya ciclones externos o internos para la recuperación de finos, o filtros con sistemas de lavado. Asimismo el lecho fluidizado puede operar con grandes velocidades y con muy poca o ninguna pérdida de sólidos, toda vez que la velocidad superficial que se requiere para soportar el lecho de partículas es mucho menor que la velocidad límite para las partículas individuales.

Otra alternativa considerada en el presente trabajo consiste en el uso de películas de quitosano; en este caso, la expansión de la red polimérica unida a la disminución de su cristalinidad residual mejora las propiedades de transferencia de masa, mientras la forma de la superficie adsorbente (película delgada con mayor área de exposición) mejora las propiedades hidrodinámicas y adsorbentes. Es importante destacar que la capacidad de fijación de CO₂ de las películas de quitosano fue mayor (3,76 mmol CO₂/g) en comparación con el quitosano en hojuelas, registrando también una moderada capacidad de regeneración a 100°C (1,56 mmol CO₂/g).

En este caso, los sistemas a gran escala para la captura postcombustión de CO₂ empleando este tipo de membrana deben considerar el empleo de bandas circulantes que pasan a través de la corriente gaseosa con CO₂ (Figura 91). En un segundo paso, la membrana debe ser sometida a tratamiento térmico a presión reducida a fin de desorber el CO₂ fijado y regenerar la película polimérica.

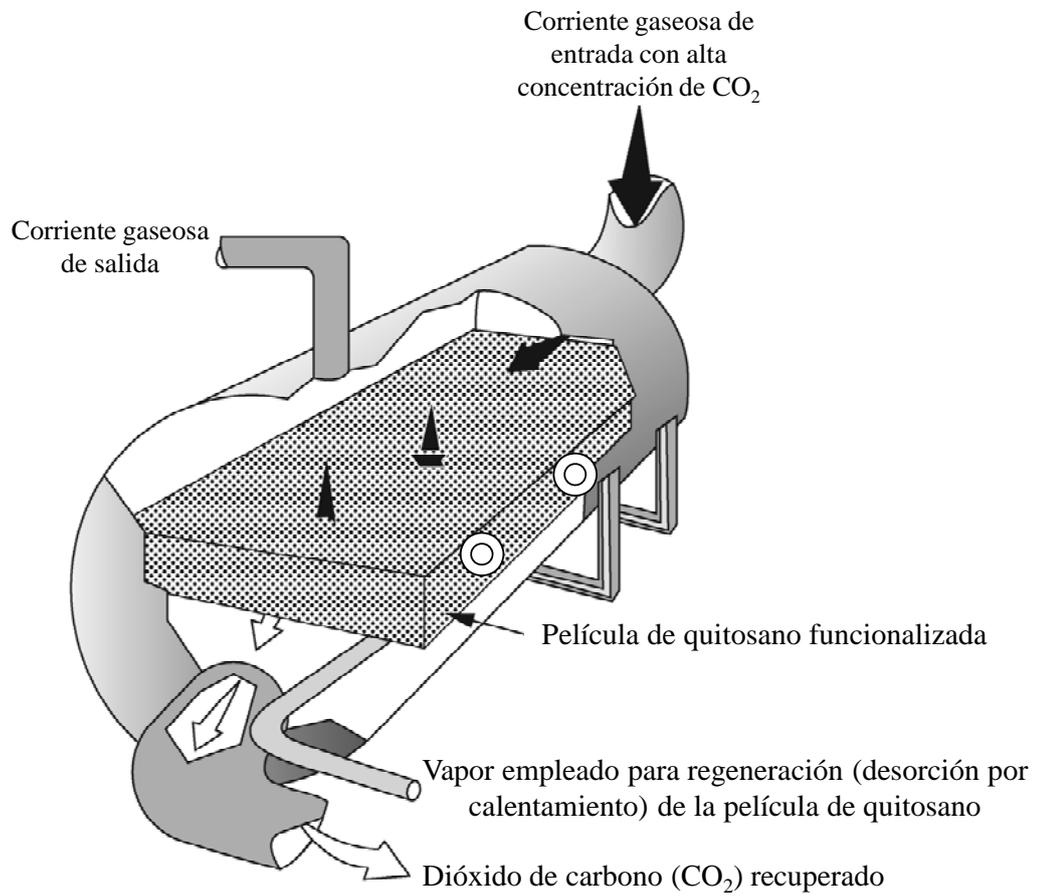


Figura 91. Sistema de adsorción que emplea bandas circulantes

CAPITULO V

Conclusiones y recomendaciones

- La gelificación ácida del quitosano en forma de película modifica las características texturales de este polímero conduciendo a una estructura semi-microporosa, mejorando las propiedades de difusión y adsorción de gases a través de la membrana.
- La película de quitosano presenta un alta capacidad de hinchamiento en el orden de 114,11 g H₂O /g película a las 72 horas de inmersión, asociado al carácter hidrofílico de la estructura del polímero como resultado de las fuerzas de interacción polímero-agua. La cinética de hidratación de la película de quitosano cambia notablemente con el pH del medio, observándose un incremento en la absorción de agua (126,19 g H₂O /g película en 2 h de inmersión) a pH ácido y una drástica disminución (1,89 g H₂O /g película) a pH alcalino.
- El entrecruzamiento iónico de la película con citrato de sodio induce una reducción significativa del hinchamiento de la película (1,89 g H₂O / g película entrecruzada). Un efecto adicional de la reticulación iónica es el cambio en el mecanismo de hidratación de un comportamiento Fickiano para la película no modificada (donde la hidratación es controlada por difusión) a un comportamiento no Fickiano para la película entrecruzada (donde la hidratación es controlada por relajación).
- La incorporación de grupos básicos a través de la impregnación húmeda con polietilenimina (PEI) no altera significativamente la capacidad de hinchamiento de la película entrecruzada con citrato de sodio.
- Los cambios espectrales observados en la región infrarroja tanto para la película de quitosano entrecruzada con citrato de sodio como con glutaraldehído evidencian la reticulación intermolecular entre los grupos aminos protonados del

quitosano y los grupos carboxilato del entrecruzante iónico o los grupos aldehídos del entrecruzante covalente.

- El incremento en el número de grupos básicos en la estructura de la membrana asociado al aumento de la señal IR en la región de 3400 a 3200 cm^{-1} producto de las vibraciones de estiramiento de N-H evidencian la incorporación satisfactoria de la amina alifática y polimérica en la película de quitosano.
- Las películas sometidas a entrecruzamiento con citrato de sodio, sufre un cambio en la topología superficial tal como fue verificado por microscopia electrónica de barrido. Este cambio en el orden intramolecular o cristalinidad de corto alcance condiciona la existencia de una estructura más densa y regular a nivel microscópico. En contraste las membranas de quitosano entrecruzada con glutaraldehído al 20%, presentan una estructura con pequeños poros distribuidos uniformemente, conservando el arreglo regular de bordes y pliegues de la película.
- Las partículas de quitosano con 85% de desacetilación presentan una morfología irregular, constituida por grupos de microfibras alargadas dentro de una red rígida organizada, conservando la estructura original de la quitina.
- La degradación térmica del quitosano toma lugar en tres etapas bien definidas: (1) la primera etapa inicia en 30°C hasta los 215°C correspondiendo a la pérdida de agua; (2) la segunda etapa comienza a 215°C hasta 440°C relacionada con la descomposición térmica y oxidativa del quitosano, así como la vaporización y eliminación de productos volátiles y (3) el tercer evento térmico (entre 350 a 440°C) asociado a la lenta descomposición del residuo carbonáceo.
- Las hojuelas de quitosano presentan una mayor estabilidad térmica (314°C) en comparación a la película de quitosano (287°C), lo cual se encuentra relacionado con la pérdida de cristalinidad del material cuando se presenta en forma de membrana. La formación de puentes adicionales entre cadenas poliméricas de quitosano a través del entrecruzamiento iónico mejora la estabilidad térmica, lo

que se evidenció por el ligero incremento de la temperatura de degradación (305,5°C) de la película de quitosano al ser tratada con citrato de sodio.

- La eficiencia de adsorción de CO₂ de la película gelificada es mayor con respecto a las hojuelas de quitosano. El orden decreciente de la capacidad de adsorción de CO₂ (película > quitosano 95% DA > quitosano comercial > quitosano 85%DA) en función de la disminución de la proporción de los grupos básicos nitrogenados activos fue verificado a través del análisis elemental obtenido del espectro de energía dispersiva de rayos X. Esto demuestra el efecto primordial de los grupos aminos libres sobre la fijación de CO₂.
- La presencia de agua libre y agua enlazada en la red tridimensional de la película de quitosano (verificado por análisis termogravimétrico), facilita el transporte por difusión del CO₂ a través de la matriz polimérica, lo cual contribuye a una mayor capacidad de captura de CO₂ (3,76 mmol de CO₂/g) y a una alta velocidad de saturación.
- La capacidad de captura de CO₂ de la película de quitosano disminuye con el incremento de la temperatura, lo que demuestra que el proceso de adsorción es controlado por un régimen termodinámico de un solo paso el cual involucra la fisisorción y quimisorción de CO₂.
- La inmovilización de grupos básicos por impregnación mejora la capacidad de captura de CO₂ pero retarda la cinética de adsorción, lo cual puede estar asociado a las limitaciones en el proceso de transferencia de masa a través de la delgada capa de amina depositada externamente sobre la membrana de quitosano, por lo que los efectos difusionales pueden llegar a ser más importantes que los efectos termodinámicos durante el proceso de adsorción de CO₂ en estas películas impregnadas.
- El incremento de la temperatura en el sistema aumenta ligeramente la capacidad de fijación de CO₂ para las películas entrecruzadas al 20% con NaCit e impregnada con TEPA, lo que puede ser atribuido a la mejora en el proceso de

difusión de CO₂ en la fracción de amina líquida superficial impregnada, incrementando la accesibilidad a una mayor cantidad de sitios activos básicos.

- Las hojuelas y las películas de quitosano demostraron tener altas capacidades de regeneración con una ligera tendencia a la reducción en su capacidad de captura en 5 ciclos sucesivos de adsorción-desorción. La desactivación de estos sólidos adsorbentes se encuentra asociado a la presencia de CO₂ fuertemente quimisorbido el cual no es desorbido por tratamiento térmico, lo cual se traduce en una baja tasa de regeneración. Asimismo, la inestabilidad de las aminas primarias del quitosano durante el proceso de fijación favorecen la formación de urea, tal como fue verificado por análisis de espectrometría infrarroja.
- Las principales candidatas para la aplicación de métodos de remoción de CO₂ empleando películas de quitosano funcionalizadas, son aquellas fuentes con bajas concentraciones de CO₂ ya que su potencial contribución en número es mayor. Entre estas fuentes de emisión se encuentran aquellas asociadas al sector energético tales como: instalaciones de combustibles fósiles, producción de gas natural, gasificación o licuefacción de combustibles sintético cuya contribución aumentara de forma significativa en el futuro.
- Los sistemas a gran escala para la captura postcombustión de CO₂ que empleen quitosano en forma de hojuelas o polvo deben ser diseñados tomando en cuenta esquemas dinámicos de adsorción, por ejemplo, sistemas por carga con agitación o columnas de lecho fluidizado. Las características morfológicas y granulométricas heterogéneas de las partículas de quitosano podrían inducir fuertes limitaciones hidrodinámicas tales como pérdida de carga y obstrucción de la columna, lo que limita la posibilidad de utilizar estos sistemas en columnas de lecho fijo a gran escala. Por estas razones, resulta más apropiado emplear un reactor de tanque continuamente agitado o un lecho fluidizado que permita la suspensión de las partículas individuales de quitosano e incremente el grado de contacto sólido-gas dentro del sistema.

- Las capacidades de adsorción de CO₂ exhibidas por el quitosano en hojuelas (1,03 – 2,29 mmoles CO₂/g) son comparables a aquellas reportadas para el carbón activado tipo antracita lo que corrobora la gran prospectiva en el uso futuro de estos materiales biodegradables como adsorbentes de CO₂ en corrientes gaseosas.

Finalmente, se indican las siguientes recomendaciones para el desarrollo de trabajos futuros en este campo:

- Incrementar el área superficial de las películas de quitosano empleando métodos de liofilización y lixiviación porogénica utilizando gel de sílice, que permita el desarrollo de una estructura porosa homogénea activa hacia la difusión de corrientes gaseosas de CO₂.
- Realizar estudios de selectividad con diversos tipos de gases contaminantes, entre ellos: CH₄, CO, H₂S; que permitan obtener una alta capacidad de remoción de CO₂ sobre estos otros componentes volumétricos del gas de combustión.
- Realizar ensayos de resistencia mecánica a fin de establecer de manera cuantitativa el esfuerzo a la tracción de las películas de quitosano entrecruzadas iónica y covalentemente.
- Considerando la gran cantidad de recursos gasíferos que posee Venezuela, se sugiere efectuar ensayos de captura de CO₂ empleando películas de quitosano en corrientes de gas natural (proceso de endulzamiento). Como se ha comentado, actualmente los procesos de remoción de CO₂ utilizan aminas alifáticas altamente tóxicas y corrosivas, siendo un insumo de importación costoso. Por otro lado, los procesos de recuperación mejorada de crudos pesados en la FPO

basados en la combustión en sitio e inyección de vapor generan grandes volúmenes de CO₂ producto de la quema de combustibles fósiles necesaria para la compresión de aire y generación de vapor. En este sentido, el uso de materiales basados en quitosano, autóctonos, biocompatibles, con una gran capacidad de adsorción de CO₂ representa una opción alternativa para la reducción de emisiones de GEI proveniente del sector industrial, permitiendo asimismo revalorizar este desecho de la industria pesquera nacional en pro del desarrollo económico del país.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adams, D. (2010). Flue gas treatment for CO₂ capture. IEA Clean Coal Centre, Londres.

Allwaige, A., Agag, T., Ishida, H., Qutubuddin, S. (2013). Biobased chitosan hybrid aerogel with superior adsorption: Role of graphene oxide in CO₂ capture. *RSC Adv.*, 3, 16011 – 16020.

Arrhenius, S. (1896). On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. *Philosophy Magazine*, 41, 251, 237-276.

Astarita, G., Savage, D. W., Bisio, A. (1983). *Gas Treating with Chemical Solvents*. New York: John Wiley and Sons.

Berger, J., Reist, M., Mayer, J.M., Felt, O., Peppas, N.A., Gurny, R. (2004). Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57, 19-34.

Birbara, P. J., Nalette, T. A. (1997). *A process for forming a regenerable supported amine-polyol sorbent*. U.S. Patent 5,620,940.

Braconnot, H. (1811). Sur la nature des champignons. *Ann. Chim. Paris*, 79, 265-304.

Bredesen, T. A. (2008). *Membrane Technology* (vol. 2). Weinheim: Wiley-VCH.

Caplow, M. (1968). Kinetics of carbamate formation and breakdown. *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 6795–6803.

Catalán, A. (1993). El proceso de deforestación en Venezuela entre 1975 y 1988. *MARNR*, Caracas, Venezuela.

Chew, T.L., Ahmad, A. L., Bhatia, S. (2010). Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO₂). *Adv. Colloid. Interface Sci.*, 153, 43-57.

Choi, S., Drese, J. H., Jones, C. W. (2009) Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *Chem-SusChem*, 2, 796–854.

Choudhury, G.S. y Gogoi, B.K. (1995). Extrusion processing of fish muscle. *J Aquat Food Prod Technol.*, 4, 37 – 67.

Chowdhury, P., Bikkina, S., Gumma, J. (2009). Gas Adsorption Properties of the Chromium-Based Metal Organic Framework MIL-101. *J. Phys. Chem. C.*, 113 (16), 6616-6621.

Danckwerts, P.V. (1979). The reaction of CO₂ with ethanolamines. *Chem. Eng. Sci.*, 34 (4), 443-446.

D' Alessandro, D.M., Smit, B., Long, J.R. (2010) Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 6058 – 6082.

Donaldson, T.L., Nguyen, Y.N. (1980) Carbon dioxide reaction kinetics and transport in aqueous amine membranes. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 19, 260-266.

Electric power research institute. (2008). Program on technology innovation: postcombustion CO₂ capture technology development. Palo Alto: Autor.

Erickson, J. (1992). El efecto invernadero. El desastre de mañana, hoy. Madrid. McGraw-Hill / Interamericana de España S.A.

FAO. (1993). Forest resources assessment 1990: tropical countries, Rome.

Feng, F; Liu, Y.; Zhao, B.; Hu, K. (2012). Characterization of half N-acetylated chitosan powder and films. *Procedia Engineering*, 27, 718 – 732.

Figuroa, J.D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., Srivastava, R.D. (2008). Advances in CO₂ capture technology – The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2, 9-20.

Filburn, T., Helble, J. J., Weiss, R. A. (2005). Development of supported ethanolamines and modified ethanolamines for CO₂ capture. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 1542–1546.

Fourier, J. (1827). Mémoires sur les températures du globe terrestre et des espaces planétaires. *Mémoires de l'Académie Royal des Sciences*, 7, 572-604.

Gabrielsen, J., Svendsen, H. F. Michelsen, M. L. Stenby, E. H. Kontogeorgis, G. M. (2007). Experimental validation of a rate-based model for CO₂ capture using an AMP solution. *Chem. Eng. Sci.*, 62, 2397–2413.

García, J.A., Castillo, L.A. (2005). *Procedimiento para evaluar secuestrantes sólidos de gases ácidos en condiciones estáticas*. Manual Técnico. M-0432,2005.

García, A.; Peniche, C.; Nieto, J.M. (1983). Determination of the degree of acetylation of chitin and chitosan by thermal analysis. *Journal of thermal analysis*, 28, 189 – 193.

Goodman, W.G. (1989). Chitin: A magic Bullet?. *The Food Insects Newsletter*, 2, 3, 1-8.

Gray, M. L., Champagne, K. J., Fauth, D., Baltrus, J. P., Pennline, H. (2008). Performance of immobilized tertiary amine solid sorbents for the capture of carbon dioxide. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2, 3–8.

Gray, M. L., Hoffman, J. S., Hreha, D. C., Fauth, D. J., Hedges, S. W., Champagne, K. J., Pennline, H. W. (2009). Parametric study of solid amine sorbents for the capture of carbon dioxide. *Energy Fuels*, 23, 4840–4844.

Hayes, M., Carney, B., Slater, J., and Bruck, W. (2008). Mining marine shellfish wastes for bioactive molecules: Chitin and chitosan: Extraction methods. *Biotechnol J.*, 3, 871–877.

Haszeldine, R.S. (2009). Carbon Capture and Storage: How green can Black be?. *Science*, 325, 1647.

Healy, M.G., Romo, C.R., y Bustos, R. (1994). Bioconversion of marine crustacean shell waste. *Resour Conserv Recycl.*, 11, 139–147.

Houghton, J.T., Meira, B.A., Callander, N., Harris, A. (1996). *The Science of Climate Change. Contribution of Working Group I to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge: Cambridge University Press.

Houghton, R.A. (1999). The annual net flux of carbon to the atmosphere from changes in land use 1850-1990. *Tellus*, 51B, 298-313.

Huang, C.C., Shen, S.C. (2013). Adsorption of CO₂ on chitosan modified CMK-3 at ambient temperature. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 89-94.

Hyun, D.; Jung, H.; Shin, D.; Lee, C.; Kim, S. (2014). Effect of amine structure on CO₂ adsorption over tetraethylenepentamine impregnated poly-methyl methacrylate supports. *Separation and Purification Technology*, 125, 187 – 193.

Ito, A., Sato, M; Anma, T. (1997). Permeability of CO₂ through chitosan membrane swollen by water vapor in feed gas. *Die Angewandte makromolekulare chemie*, 248, 85 - 94.

Jones, C. W. (2011). CO₂ capture from dilute gases as a component of modern global carbon management. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 2, 31-52.

Keeling, C.D. y Whorf, T.P. (2000). *Atmospheric CO₂ records from sites in the SIO air sampling network*. Oak Ridge: Carbon Dioxide Information Analysis Center.

Kim, S. K. y Mendis, E. (2006). Bioactive compounds from marine processing byproducts - A review. *Food Res Int.*, 39, 383 – 393.

Kohl, A. L., Nielsen, R. B. *Gas Purification*. (1997). Houston: Gulf Publishing Company.

Kubota, N., Eguchi, Y. (1997). Facile preparation of water-soluble N-acetylated chitosan and molecular weight dependence of its water solubility. *Polym. J.* 29 (2), 123- 127.

Kumar, M.N.V.R. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *React. Funct. Polym.*, 46, 1-27.

Kurita, K., Tomita, K., Ishii, S., Nishimura, S., and Shimoda, K. (1993). β -Chitin as a convenient starting material for acetolysis for efficient preparation of N-acetylchitooligosaccharides. *J Polym Sci A Polym Chem.*, 31, 2393–2395.

Kurita, K. (2006). Chitin and chitosan: Functional biopolymers from marine crustaceans. *Mar Biotechnol*, 8, 203 – 226.

Labrude, P., Becq, C. (2003). Pharmacist and chemist Henri Braconnot. *Rev. Hist. Pharm.*, 51, 337, 61-78.

Lee, S., Filburn, T., Gray, M., Park, J. W., Song, H. J. (2008) Screening test of solid amine sorbents for CO₂ capture. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 7419–7423.

Li, P., Ge, B., Zhang, S., Chen, S., Zhang, Q., Zhao, Y. (2008). CO₂ capture by polyethylenimine-modified fibrous adsorbent. *Langmuir*, 24, 6567–6574.

Li, W., Choi, S., Drese, J. H., Hornbostel, M., Krishnan, G., Eisenberger, P. M., Jones, C. W. (2010). Steam - stripping for regeneration of supported amine-based CO₂ adsorbents, *Chem. Sus. Chem.*, 3, 899 – 903.

Maddox, R. N., Morgan, D. J. (1998). *Gas Conditioning and Processing: Gas Treating and Liquid Sweetening* (vol. 4). Campbell: Campbell Petroleum Series.

Maroto-Valer, M.; Tang, Z.; Zhang, Y. (2005) CO₂ capture by activated and impregnated anthracites. *Fuel processing technology*, 86, 1487 – 1502.

McKay, G. (1995). *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. Boca Raton, Fl, Taylor & Francis.

Metz, B., Davidson, O., De Coninck, H., Loos, M., Meyer, L. (2005). *Intergovernmental Panel on Climate Change: Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge University Press, Cambridge.

Milot, C. Adsorption de molybdate VI sur billes de gel de chitosane – Application au traitement d’effluents molybdifères. PhD., Unité Doctorale “Mécanique des matériaux structures et Génie des procédés”. Laboratoire d’accueil: Laboratoire Génie de l’environnement industriel. Ecole des Mines d’Ales, 1998, 214 p.

Ministerio de Energía y Minas. (1995). Caso – Estudio Venezuela sobre Cambios Climáticos (CVCC), Preliminary greenhouse gas emissions inventory., Caracas, Venezuela.

Ministerio del ambiente y de los recursos naturales renovables. (1982). Mapa de la vegetación actual de Venezuela, Caracas, Venezuela.

Mourya, V.K., Inamdar, N.N. (2008). Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore. *Reactive & Functional Polymers*, 68, 1013-1051.

Nedelko, V.; Korsunskii, B.; Dubovitskii, F.; Gromova, G. (1975). The thermal degradation of branched polyethylenimine. *Polymer science U.S.S.R.* Vol. 17, Issue 7, 1697 – 1703.

Nieto, J.M.; Peniche-Covas, C.; Padron, G. (1991). Characterization of chitosan by pyrolysis-mass spectroscopy, thermal analysis and differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, 176, 63-68.

Pachauri, R. K., Reisinger, A. (2007). *Climate Change 2007: Synthesis Report*. Geneva: Core Writing Team.

Phalakornkule, C., Fongchuen, J., Pitakchon, T. (2012). Impregnation of chitosan onto activated carbon for high adsorption selectivity towards CO₂: CO₂ capture from biohydrogen, biogas and flue gas. *Journal of Sustainable Energy & Environment*, 3, 153-157.

Peppas, N.A. (1986). *Hydrogels in medicine and pharmacy: Fundamentals*, Vol. 1, CRC Press.

Pereira, N., Bonduk, Y., Perdomo, M. (1997). Potential options to reduce GHG emissions in Venezuela. *Applied Energy*, 56, 265-286.

Peter, M. G., Steinbuchel, A., Marchessault, R. H. (2005). *Biopolymers for medical and pharmaceutical applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 419-512.

Rao, A. B., Rubin, E. S. (2002). A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 4467-4475.

Rinaudo, M., Milas M. y Le Dung P. (1993). Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion. *Int. J. Biol. Macromol.*, 15, 281-285.

- Rochelle, G.T. (2009). Amine Scrubbing for CO₂ Capture, *Science*, 325, 1652.
- Samanta, A., Zhao, A., Shimizu, G.K.H., Sarkar, P., Gupta, R. (2012). Post-combustion CO₂ Capture using solid sorbents: A review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 1438 – 1463.
- Sánchez, A., Sibaja, M., Baudrit, J.V.(2007). Síntesis y caracterización de hidrogeles de quitosano obtenido a partir del Camarón Langostino (*Pleuroncodes planipes*) con potenciales aplicaciones biomédicas. *Rev. Iberam. Polim.*, 8(4), 241-267.
- Sannan, Y., Kurita, K., Iwakura, Y. (1976). Studies on chitin, 2. Effect of deacetylation on solubility. *Makromol. Chem*, 177 (12), 3589-3600.
- Sashiwa, H., Shigemasa, Y. y Roy R. (2001). Chemical Modification of Chitosan. Synthesis of Dendronized Chitosan–Sialic Acid Hybrid Using Convergent Grafting of Preassembled Dendrons Built on Gallic Acid and Tri(ethylene glycol) Backbone. *Macromolecules*, 34 (12), 3905 – 3909.
- Sartori, G., Savage, D.W. (1983). Sterically hindered amines for CO₂ removal from gases. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 22, 239.
- Satyapal, S., Filburn, T., Trela, J., Strange, J. (2001). Performances and properties of a solid amine sorbent for carbon dioxide removal in space life support application. *Energy Fuels* 15, 250–255.
- Sheinbaum, C., Ruiz, B.J., Ozawa, L. (2011). Energy consumption and related CO₂ emissions in five Latin American countries: Changes from 1990 to 2006 and perspectives. *Energy*, 36, 3629 – 3638.

Silva, R.M., Silva G.A., Coutinho, O.P., Mano, J.F., Reis, R.L. (2004). Preparation and characterisation in simulated body conditions of glutaraldehyde crosslinked chitosan membranes. *J. Materials Sci.: Materials in Medicine*, 15(10), 1105-1112.

Sims, R. E. H., Schock, R. N., Adegbulugbe, A., Fenhann, J., Konstantinaviciute, I., Moomaw, W., Nimir, H. B., Schlamadinger, B., Torres-Martínez, J., Turner, C., Uchiyama, Y., Vuori, S. J., Wamukonya, N., Zhang, X. (2007). *Energy Supply in Climate Change 2007: Mitigation and contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge: Cambridge University Press.

Singer, N. y Wooten, J. (2003). Method of extracting chitin from the shells of exoskeletal animals. U.S. Patent 2003/0060610 A1.

Sircar, S. (2006). Basic Research Needs for Design of Adsorptive Gas Separation Processes. *Ind. Eng. Chem.*, 45 (16), 5435-5448.

Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, R.B., Tignor, M., Miller, H. L. (2007) *Climate Change: The physical science Basis*. IPCC AR4.WG1. Cambridge University Press.

Song, C. (2006). Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catalysis Today*, 115, 2-32.

Sridhar, S., Smitha, B., Aminabhavi T. (2007). Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membrane: A Review. *Sep. Purif. Ver*, 36 (2), 113 – 174.

Tarka, T. J., Ciferno, J. P., Gray, M. L. y Fauth, D. (2006, Mayo). *CO₂ capture systems using amine enhanced solid sorbents*. Artículo presentado en Fifth Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration, Alexandria, USA.

Teng, W.L., Khor, E., Tan, T.K., Lim, L.Y., and Tan, S.C. (2001-9). Concurrent production of chitin from shrimp shells and fungi. *Carbohydr Res.*, 332, 305 – 316.

Theodore, L. (2008). Air pollution control equipment calculations. John Wiley & Sons, Inc., Publications. Hoboken, New Jersey.

Tsubokawa, N., Takayama, T. (2000). Surface modification of chitosan powder by grafting of 'dendrimer-like' hyperbranched polymer onto the surface. *React. Funct. Polym.*, 43, 341-350.

Valechna, A., Thote, J., Labhsetwar, N., Rayalu S. (2012). Biopolymer based adsorbents for the post combustion CO₂ Capture. *International journal of knowledge engineering*, 3 (1), 103-106.

Varum, K.M., Anthonsen, M.W., Grasdalen, H., y Smidsrød, O. (1991). Determination of the degree of N-acetylation and the distribution of N-acetyl groups in partially N-deacetylated chitins (chitosans) by high-field NMR spectroscopy. *Carbohydr Res*, 211, 17–23.

Vaidya, P.D., Kenig, E.Y. (2007). CO₂-alkanolamine reaction kinetics: A review of recent studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (11), 1467-1474.

Vijay S. y Sadhana S. (2012). CO₂ Capture of oligomeric chitosan over monoethanolamine. *International Journal of Current Research*, 4 (4), 173-175.

Yang, R T. (1997). *Gas Separation by Adsorption Processes*. Londres: Imperial College Press.

Yang, Y., Li, H., Chen, S., Zhao, Y. (2010). Preparation and characterization of a solid amine adsorbent for capturing CO₂ by grafting allylamine onto PAN fiber. *Langmuir*, 26, 13897–13902.

Yui, T., Kobayashi, H., Kitamura, S., Imada, K. (1994). Conformational analysis of chitobiose and chitosan. *Biopolymers*, 34, 203-208.

Xie, H., Zhang, S., Li, S. (2006). Chitin and chitosan dissolved in ionic liquids as reversible sorbents of CO₂. *Green Chem.*, 8, 630-633.