

Biomass-derived silica nanoparticles for enhanced carbon capture and storage process (e-CCS) for flue gas streams in shallow reservoirs

Autor(es): Viviana Ortiz (UNALMED), Lady J. Giraldo (UNALMED), Oscar E. Medina (UNALMED), Camilo A. Franco (UNALMED) and Farid B. Cortés (UNALMED).

Resumen

La captura y almacenamiento de carbono (CCS) se considera un proceso clave para limitar el calentamiento global. Por ello, este trabajo propone un proceso mejorado de e-CCS basado en el desarrollo y la evaluación de nanomateriales de sílice derivados de biomasa como estrategia sostenible, económica y respetuosa con el medio ambiente, para mejorar la captura y el geo almacenamiento de carbono en depósitos poco profundos, donde una corriente de gases de combustión puede inyectarse directamente y la separación selectiva del CO₂ se lleva a cabo in situ bajo tierra. Las nanopartículas de sílice sintetizadas se modificaron superficialmente utilizando dopajes de 1, 3 y 5 wt% en fracción de masa de urea (RSi-U), Dietilamina (RSi-DE), trietilamina (RSi-TE) y etilendiamina (RSi-EM). A continuación, se evaluó la captura de CO₂ a 25°C y diferentes condiciones de presión (de 0,01 MPa a 3 MPa) para determinar el rendimiento de adsorción de los nanomateriales. Luego, se utilizaron los mejores nanomateriales como agentes modificadores de la superficie del medio poroso para mejorar la adsorción selectiva de CO₂ y el almacenamiento in situ. Se utilizó arena Ottawa como medio geológico y se impregnó con un nanofluido, utilizando fracciones de masa de 10 y 20 wt % de nanopartículas de sílice dispersas en agua desionizada. Los resultados mostraron que la captura de CO₂ aumenta como: RSi-TE3 < RSi-DE3 < RSi-U3 < RSi-EM3. Los nanomateriales permitieron una alta selectividad hacia el CO₂, los resultados sugieren que la mayor capacidad adsorptiva se obtuvo cerca de 5,0 mmol de CO₂ por gramo del nanomaterial sintetizado de sílice funcionalizado con etilendiamina. Un nanofluido con una fracción de masa del 20 % de nanomateriales mejoró la capacidad de adsorción de la arenisca de 0,04 a 0,71 mmol/g. Este aumento representa una mejora de más del 1000% en las propiedades de adsorción del medio geológico.

Introducción

El dióxido de carbono (CO₂) se ha considerado el principal contribuyente a los gases de efecto invernadero (GEI) en comparación con otros gases como el metano, el vapor, el óxido nitroso y el ozono [1]. Se ha observado que la concentración de CO₂ en la atmósfera sigue aumentando como resultado de la combustión de combustibles fósiles para satisfacer la demanda global de energía. El exceso de emisión de CO₂ a la atmósfera es la principal razón del actual cambio climático global y de los problemas asociados, como el calentamiento global [2]. Por lo tanto, reducir y controlar las emisiones de CO₂ para mitigar el cambio climático es una tarea que debe abordarse.

En este contexto, se reconocen varias tecnologías como posibles enfoques hacia una emisión neta de CO₂. Basándose (i) en el uso del CO₂ capturado como materia prima, la captura, utilización y almacenamiento de carbono (CCUS) tiene como objetivo capturar y comprimir el CO₂ en la planta de origen y luego transportarlo a un sitio donde se utiliza o se inyecta para el secuestro geológico [3], (ii) en el uso de la biomasa cultivada junto con la captura de CO₂ de los procesos basados en la biomasa como materia prima para la producción de energía (BECCS/U) [4].

Sin embargo, la alta demanda de energía y la alta disponibilidad de tierras para la biomasa representan los principales retos para la implantación a gran escala de la mayoría de las tecnologías de aprovechamiento, por lo que CCS ofrece la posibilidad de utilizar las tecnologías existentes para la descarbonización y la eliminación neta de CO₂ y así lograr una emisión neta negativa de CO₂ [5].

Por lo tanto, la captura y el almacenamiento de carbono (CCS) se considera un enfoque viable para reducir las emisiones de CO₂ [6], y se presenta como el segundo mayor contribuyente a la mitigación de las emisiones de GEI para 2050 según la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico y la Agencia Internacional de la Energía [7], las tecnologías de CCS incluyen la captura, la compresión, el transporte y el almacenamiento permanente de CO₂ [8]. Sin embargo, su implementación industrial in situ ha tenido éxito debido al coste económico asociado a las etapas de separación y almacenamiento, donde la captura de CO₂ representa casi el 70% del coste total de la CCS [9]. En este sentido, una captura de carbono mejorada es una alternativa para minimizar el coste económico del proceso de CCS.

Actualmente, algunos de los enfoques más importantes en la captura de CO₂ incluyen la adsorción [10], absorción [11] y la separación por membranas [12]. Entre estas tecnologías, la adsorción en materiales porosos se ha convertido en una de las mejores perspectivas de aplicación debido a su bajo coste de adsorbente, alta selectividad, simplicidad de diseño, regeneración y amplias condiciones de aplicación [13]. En este sentido, se han desarrollado muchos nanomateriales para mejorar la eficiencia de la captura de CO₂, entre los que se encuentran las zeolitas [14], los marcos metal-orgánicos (MOFs) [15], y los nanomateriales basados en carbono y silicatos [16]. Algunos autores [17, 18] desarrollaron nanomateriales para mejorar la captura y el almacenamiento de carbono (e-CCS) en yacimientos poco profundos, se utilizó nano-tamices moleculares de esferas de carbono (CSMNS) procedente de la melaza de la caña y nanoesferas de carbono ricas en nitrógeno como agente modificador de un medio geológico, lo que permitió la adsorción selectiva de CO₂, el resultado principal mostró que el nanomaterial mejoró la capacidad de adsorción en un factor incremental de 730 y 677, respectivamente.

Además, los nanomateriales basados en sílice tienen muchas ventajas en cuanto a estabilidad química, alta área superficial y rica estructura de poros [19], estos materiales han sido ampliamente reportados como adsorbentes para la captura de CO₂. En los últimos años, investigadores como Li *et al.* [20] estudiaron la influencia de los tipos de sílice en el rendimiento y la síntesis por injerto de materiales híbridos de amina-sílice utilizados para la captura de CO₂ tras la combustión. Esta última investigación ha establecido que los nanomateriales modificados con sílice, como los funcionalizados con amina, son adsorbentes ideales para la separación selectiva del CO₂ de una mezcla de gases debido a su reacción reversible con el CO₂. La interacción entre el CO₂ ácido y otras moléculas como los grupos amínicos básicos podría aumentar la captación de CO₂ y cambiar de forma efectiva el calor de adsorción, que es un parámetro importante que proporciona información sobre la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, por lo que mejora su capacidad de adsorción.

Considerando el contexto colombiano, la biomasa tiene el potencial de ser utilizada como precursor para la síntesis de nanomateriales de sílice para la captura de CO₂. Autores como Mohd *et al.* [21] y Rovani *et al.* [22] desarrollaron métodos para extraer sílice del bagazo de caña de azúcar, mediante un pretratamiento con ácido clorhídrico y luego en una solución de NaOH para extraer sílice del bagazo. Aunque los nanomateriales de sílice desarrollados en la literatura mencionada no se aplicaron para CCS, por sus características tienen el gran potencial de ser aplicados en este tipo de proceso. Por lo tanto, este trabajo tiene como objetivo desarrollar y evaluar nanomateriales de sílice derivados de la biomasa que permitan la captura de CO₂ y geo almacenamiento mediante la inyección del flujo de gases de combustión directamente en un depósito poco profundo (<300 m).

Metodología

Análisis termogravimétrico a alta presión. Para evaluar el efecto de la presión sobre la capacidad de captura de CO₂ de las nanopartículas sintetizadas, se llevaron a cabo análisis termogravimétricos en condiciones de alta presión y temperatura utilizando un HP-TGA 750 (TA instruments Inc., Hüllhorst, Alemania), que opera utilizando una balanza levadiza magnéticamente para generar un campo electromagnético altamente uniforme. Los experimentos de presión bajo CO₂ y/o N₂ [23] a una temperatura fija (25 °C) se desarrollaron en dos subsecciones principales que implican *i*) bajo CO₂ puro en un dispositivo manométrico (hasta 3,0 MPa) utilizando un flujo de CO₂ de 60 mL.min⁻¹ y, *ii*) bajo un flujo de CO₂/N₂ en un dispositivo gravimétrico (hasta 2,6 MPa). Se seleccionó el modelo de gas de combustión compuesto por un 80% de N₂ y un 20% de CO₂. Las isothermas se ajustaron con el modelo Sips, que considera la adsorción multicapa de CO₂ en las superficies de las nanopartículas. A continuación, en la ecuación 1 se describe el modelo, *b* representa el equilibrio de adsorción constante, *n* representa la heterogeneidad del sistema, *N_{ads}* (mmol g⁻¹) and *N_m* (mmol g⁻¹) representan la cantidad adsorbida capacidad de adsorción en equilibrio a una presión de equilibrio *P* (kPa).

$$N_{ads} = N_m \frac{(bP)^{1/n}}{1+(bP)^{1/n}} \dots\dots\dots(1)$$

Resultados

Caracterización. A continuación, en la Tabla 1. Se presenta la relación de dosificación de urea y amina y el diámetro hidrodinámico (Dp50), área superficial (S_{BET}) y acidez superficial total (TPD-NH₃) de los nanomateriales sintetizados.

Tamaño hidrodinámico. El tamaño se analizó mediante dispersión de luz dinámica (DLS). El diámetro hidrodinámico de los materiales funcionalizados se obtuvo para las partículas en agua (a pH 5,8). Las nanopartículas se obtuvieron con éxito mediante la técnica de impregnación incipiente y se caracterizaron para determinar la cantidad de amina y urea en la superficie de SiO₂ basándose en los cambios de peso (antes y después del proceso de impregnación) mediante el análisis termogravimétrico.

Los resultados muestran que el diámetro medio de las nanopartículas de sílice aumentó de 40 nm a al menos 100 nm debido a la carga con el grupo de urea y amina, lo que puede atribuirse a la formación de una capa gruesa en la superficie de las nanopartículas de sílice.

Tabla 1. Relación de la dosis de urea y amina, diámetro hidrodinámico (D_{p50}), Área (S_{BET}), y acidez superficial total (TPD-NH₃) de los nanomateriales sintetizados

Muestra	Fuente de Nitrógeno	Impregnación teórica (% wt)	D_{p50} (nm)	$S_{BET} \pm 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$	Acidez total $\pm 0.02 \text{ } \mu\text{mol/g}$
RSi	-	-	45	166	100.67
RSi-U1	Urea	1%	59	127.5	34.86
RSi-U3	Urea	3%	67	123.2	30.93
RSi-U5	Urea	5%	74	120.5	15.75
RSi-DE1	Dietilamina	1%	57	158.4	72.89
RSi-DE3	Dietilamina	3%	59	157.2	50.77
RSi-DE5	Dietilamina	5%	72	145.5	41.79
RSi-TE1	Trietilamina	1%	81	161.2	74.56
RSi-TE3	Trietilamina	3%	85	155.4	54.82
RSi-TE5	Trietilamina	5%	90	95.61	34.86
RSi-EM1	Etilendiamina	1%	52	178.4	70.53
RSi-EM3	Etilendiamina	3%	56	165.3	46.52
RSi-EM5	Etilendiamina	5%	66	159.6	42.51

El tamaño medio de las partículas dentro de un mismo grupo aumentó en el orden RSi-DE1 < RSi-DE3 < RSi-DE5, este resultado sigue una tendencia similar para todas las nanopartículas dopada con diferentes grupos N. Según la cantidad de carga de grupos funcionales amínicos en la superficie, las partículas podrían interactuar con otras partículas, aumentando así el tamaño. Este resultado coincide con el informe de Hurtado *et al.* [24], quienes afirman que una mayor cantidad de moléculas que recubren la superficie de las nanopartículas aumenta el diámetro hidrodinámico de la nanopartícula.

En cuanto al tipo de moléculas de grupo amino, considerando la misma cantidad de carga, la tendencia aumentó en el orden RSi-TE3 > RSi-U1 > RSi-DE1 > RSi-EM1, estos resultados se explican por la estructura de las moléculas de amina. La amina primaria presenta el menor tamaño de partícula entre los tres grupos aminos. El efecto de impedimento estérico en la trietilamina y la dietilamina disminuye la capacidad de la amina para posicionarse de forma ordenada en la superficie de la nanopartícula de sílice, lo que conduce a un aumento del diámetro medio de las nanopartículas.

Área y acidez superficiales. Las nanopartículas de RSi presentan la mayor área superficial BET de $166 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Sin embargo, el proceso de modificación de la superficie disminuye el área superficial en orden como: RSi-TE < RSi-DE < RSi-EM < RSi-U, respectivamente, a medida que aumenta el número de grupos aminos en la superficie de las nanopartículas de SiO₂ tras los procedimientos de funcionalización. Esta disminución se describe por el hecho de que los ligandos ocupan parte de la superficie de las RSi, reduciendo el área superficial efectiva [25]. Además, se observa que esta propiedad aumenta con la disminución del tamaño de las nanopartículas de sílice. Por esta razón, las nanopartículas con un tamaño de partícula (EM) más pequeño tienen un área superficial mayor [26].

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 1, la tendencia de la acidez total de las muestras sigue el orden RSi-TE3 > RSi-DE3 > RSi-EM3 > RSi-U3, esto podría explicarse debido a un mayor grado de sustitución de los grupos alquilo por grupos alcóxido en la síntesis de las nanopartículas RSi-DE y RSi-TE en comparación con las RSi-EM y RSi-U [26]. Además, el recubrimiento de aminas aumentó la basicidad de las nanopartículas de sílice entre todos los ligandos utilizados como agentes modificadores de la superficie, la tendencia observada aumentó en el orden RSi-TE1 < RSi-TE3 < RSi-TE5, esto podría ser debido a la contribución de los grupos aminos básicos presentes en las nanopartículas de sílice impregnadas, la mayor cantidad de la relación de impregnación dosis de aminas aumentar el contenido de nitrógeno de las muestras [27].

Composición química. En la Figura 1 se muestra el espectro de RSi y RSi funcionalizadas con aminas caracterizadas mediante espectroscopia FT-IR en la región del infrarrojo medio que va de 450 cm^{-1} a 4500 cm^{-1} . La presencia de una banda de absorción ancha centrada entre 2580 cm^{-1} y 3460 cm^{-1} se debe al enlace H grupos silanol (Si-OH), y el pico a 1859 cm^{-1} se asocia a los Si-O-Siovertones. El pico a 1618 cm^{-1} se debe a la vibración de flexión del H-O-H y el modo de vibración a 478 cm^{-1} representa el enlace Si-O. Los pequeños picos a 1056 cm^{-1} y 808 cm^{-1} están asociados a la vibración de flexión y estiramiento simétrica y asimétrica de los enlaces Si-O-Si [28, 29].

Las muestras impregnadas con aminas presentan un comportamiento similar con tres bandas a 1051 cm^{-1} , 958 cm^{-1} , y 798 cm^{-1} que se deben a la vibración de flexión, y a la vibración de estiramiento simétrica y asimétrica del Si-O- Si, respectivamente en las nanopartículas funcionalizadas con RSi [30]. Las bandas correspondientes a los grupos silanol (Si-OH) a 3429 cm^{-1} en DE, 3400 cm^{-1} en TE, y 3408 cm^{-1} en las muestras impregnadas de EM.

Para las muestras de RSi-DE3 se observa un pico centrado en $\sim 3435\text{ cm}^{-1}$ atribuido al estiramiento de -OH. La banda de pico observada a 1625 cm^{-1} muestra el pico de absorción característico de las aminas secundarias -N-(R)H [29]. Respecto a RSi-TE3 la banda a 1583 cm^{-1} se origina en la banda de absorción de la vibración de balanceo del NH, y las bandas a $2958\text{--}3687\text{ cm}^{-1}$ están relacionadas con el balanceo de estiramiento del NH [31, 32]. Finalmente, para RSi-EM3 los picos observados a 1517 cm^{-1} y 1462 cm^{-1} están relacionados con la vibración N-H2 de la presencia de amina primaria en las muestras impregnadas de RSi-EM, las bandas observadas a $\sim 3367\text{ cm}^{-1}$ y 3321 cm^{-1} están relacionadas con las vibraciones asimétricas y simétricas del NH_2 .

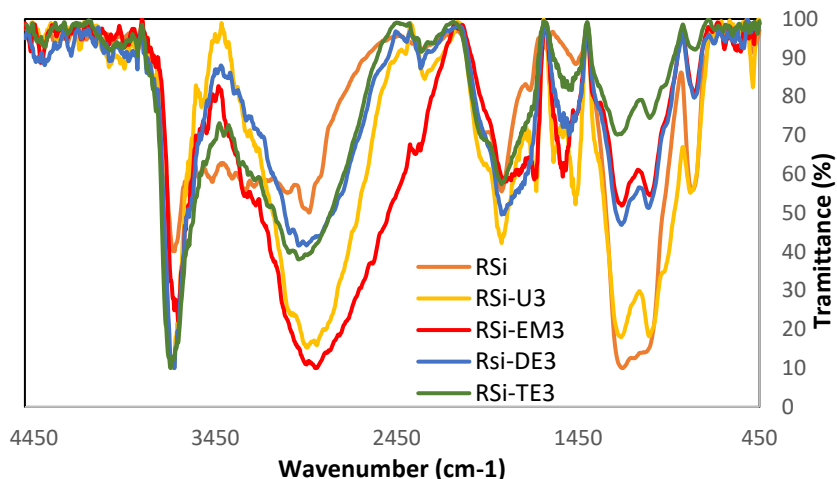
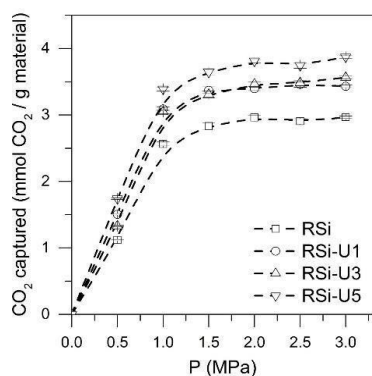


Figura 1. Espectros FT-IR de las muestras RSi, RSi-DE3, RSi-TE3 y RSi-EM3

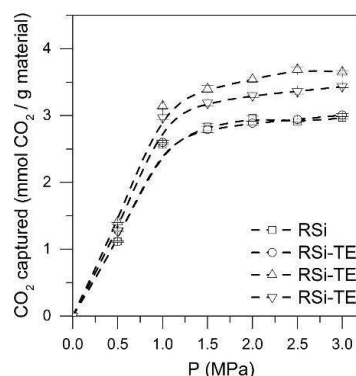
Captura de CO_2 a alta presión. Esta sección se centra en el estudio de la capacidad de adsorción de las nanopartículas de sílice prístinas y funcionalizadas ensayadas como sorbentes para la captura de CO_2 . Los resultados de los perfiles de adsorción experimentales para los nanomateriales de sílice RSi y dopados a 25°C para presiones de hasta 3 MPa, y el ajuste con el modelo Sips se muestran en los paneles a-d de la Figura 1. Los resultados indican que las isothermas de adsorción de CO_2 obtenidas para todos los materiales muestran un comportamiento de tipo I según la clasificación de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) [33], donde se observa que la cantidad adsorbida de CO_2 aumenta a medida que aumenta la presión absoluta.

Las muestras recubiertas con grupos de urea y amina adsorben el CO_2 de forma más eficiente que las nanopartículas de sílice prístinas, esto puede explicarse por la existencia de grupos funcionales que interactúan fuertemente con el CO_2 . Estos resultados concuerdan con las interacciones ácido-base esperadas entre las moléculas ácidas del gas CO_2 y los agentes de funcionalización. La adsorción de CO_2 es menor en el rango de baja presión debido a la débil interacción entre los grupos silanol y las moléculas de CO_2 , lo que resulta en una baja afinidad hacia la adsorción de CO_2 .

a.



b.



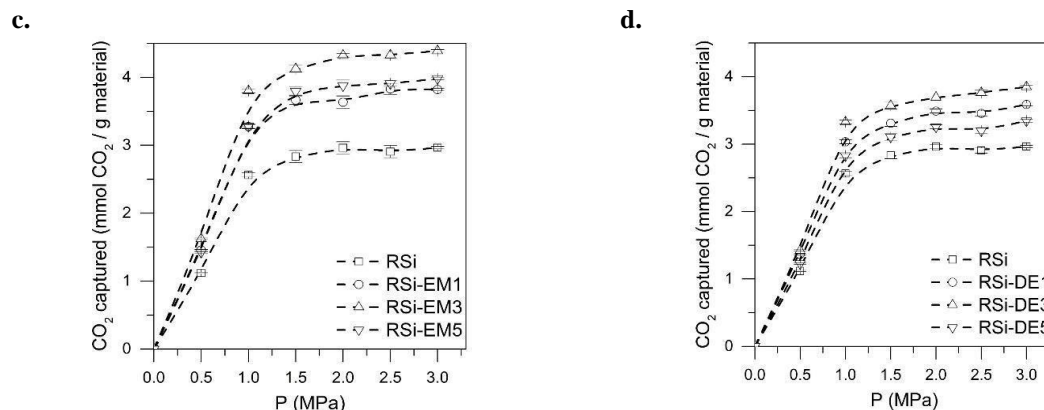


Figura 2. Isotermas de adsorción de CO₂ a alta presión de RSi y diferentes agentes dopados con sílice. a)RSi- U b) RSi-TE c) RSi-EM d) RSi-DE

Adsorción de CO₂ en RSi-EM. La Figura 2(c) muestra el efecto de la carga de 1-5 wt% de EM sobre el RSi prístino para la capacidad de adsorción de CO₂. La adsorción de CO₂ de la muestra RSi-EM3 resultó ser máxima (4,39 mmol/g a 25°C y 3 MPa) debido a la presencia de un gran número de grupos amino como sitios de afinidad con el CO₂. A medida que se incrementa el porcentaje en peso de EM (5 wt%) disminuye la capacidad de CO₂ a 3,85 mmol/g.

El resultado manifiesta que el grupo amino puede potenciar la interacción entre el CO₂ y la sílice mesoporosa, sin embargo, debido al completo llenado de los poros por las moléculas de etilendiamina y al excesivo recubrimiento sobre la superficie de la sílice aumentará la resistencia a la difusión de las moléculas de CO₂ a los sitios activos y disminuirá la adsorción debido al bloqueo de canales [34].

La interacción del CO₂ con la etilendiamina puede darse directamente para producir carbamatos mediante la formación de intermediarios zwitteriónicos [35]. El mecanismo para la formación de carbamato a partir de la reacción del CO₂ con una amina primaria se representa en la Figura 3.

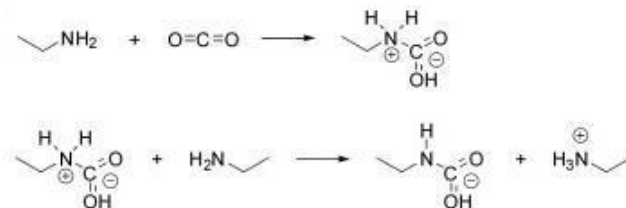


Figura 3. Mecanismo de la reacción del CO₂ con una amina primaria

Adsorción de CO₂ en RSi-DE. La Figura 2(d) RSi-DE3 muestra una capacidad máxima de adsorción de CO₂ de 3,69 mmol/g que es inferior a RSi-EM3 (4,39 mmol/g). El resultado muestra una menor capacidad de adsorción de CO₂ y una disminución de la captación inicial de CO₂ en comparación con RSi-EM3, la posible razón puede deberse al efecto del impedimento estérico. En comparación con la molécula EM, la DE tiene una estructura molecular más grande en la que dos grupos alquilo están unidos al átomo "N" central [36]. Además, el pronunciado efecto de un impedimento estérico ha dado lugar a la disminución del rendimiento de adsorción de CO₂ en el orden de RSi-DE3>RSi-DE1>RSi-DE5. Un mecanismo similar aplica a DE, como se muestra en la Figura 4.

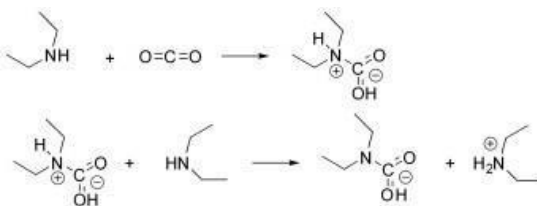


Figura 4. Mecanismo de la reacción del CO_2 con una amina secundaria

Adsorción de CO_2 en RSi-TE. En la Figura 2(b), RSi-T3 muestra una capacidad máxima de adsorción de CO_2 de 3,65 mmol/g, que es inferior a la del RSi-EM3 y la del RSi-DE3, pero ligeramente superior a la observada con el RSi.

La menor adsorción de CO_2 podría explicarse por la presencia de tres grupos alquilo en el átomo central de "N", lo que puede dar lugar a un obstáculo estérico para la interacción con las moléculas de CO_2 [36]. Este fenómeno de efecto de impedimento estérico hace que una molécula de CO_2 sea adsorbida por un grupo amino en el centro de una cadena molecular, lo que dificulta el acercamiento de otros grupos aminos a las moléculas de CO_2 [39]. También podría explicarse porque los grupos aminos terciarios no pueden ofrecer protones libres para reaccionar con el CO_2 .

En el caso de una amina terciaria, como la trietilamina, se cataliza la formación de bicarbonato a través de un mecanismo diferente. La figura 5 muestra el mecanismo que implica la hidratación del CO_2 catalizada por bases [40, 41]. En el primer paso, la amina terciaria disocia H_2O para formar una especie catiónica cuaternaria y OH^- . A continuación, el ion hidróxido ataca al CO_2 para formar el anión bicarbonato. El último paso es entonces la asociación iónica de la amina protonada y el bicarbonato.

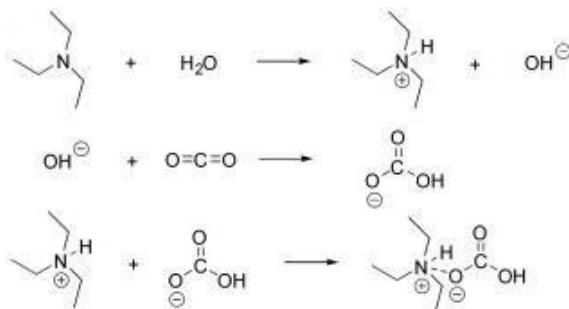


Figura 5. Mecanismo de la reacción del CO_2 con una amina terciaria

Adsorción de CO_2 en RSi-U. La figura 1(a) muestra que la cantidad adsorbida en RSi-U3 es la más alta (es decir, 3,8 mmol/g), la de RSi-U5 es la segunda (es decir, 3,6 mmol/g) y la de RSi-U1 es la más baja (es decir, 3,4 mmol/g). El mecanismo de formación entre la urea y las nanopartículas de sílice por interacción no covalente se indica en la Figura 6, se puede formar una capa de urea en la superficie de la partícula de sílice debido a la interacción de enlaces de hidrógeno entre el grupo amino de la urea y los grupos hidroxilos de la sílice [42].

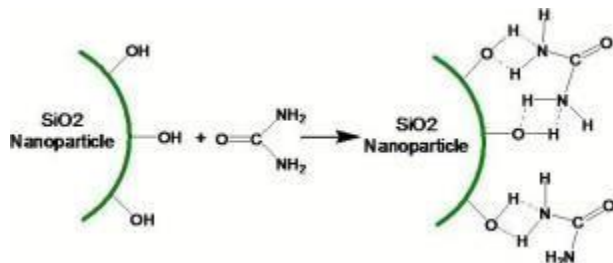


Figura 6. Mecanismo de interacción de RSi con urea

El CO_2 puede actuar como un ácido de Lewis e interactuar con donantes de electrones a través de la transferencia parcial de carga al átomo de carbono. Las nanopartículas de sílice funcionalizadas con urea, que contienen grupos carbonilo y amina se consideran un potencial donante de electrones (base de Lewis) debido a los electrones de par solitario en los átomos de oxígeno [43]. Por lo tanto, la interacción entre el CO_2 y el RSi-U se debe a la interacción ácido-base de Lewis.

La tendencia para la capacidad individual de adsorción de CO₂ de las nanopartículas se da como RSi-TE<RSi-DE<RSi-U<RSi-EM, como era de esperar, la cantidad adsorbida es mayor para la amina primaria, debido al tamaño de las nanopartículas de sílice dopada con etilendiamina (RSi-EM), a medida que el tamaño de las partículas disminuye, se espera que más grupos funcionales estén expuestos para formar ligandos específicos, lo que favorece el proceso de adsorción [44]. Este resultado también concuerda con los mecanismos de reacción del CO₂ presentados anteriormente, el impedimento estérico asociado al alquilo unido al átomo central de N, tanto en RSi-DE como en RSi-TE, y los grupos carbonilos presentes en RSi-U, junto con el número de protones libres accesibles para la interacción con el CO₂ en su estructura química provoca dificultades para interactuar con las moléculas de CO₂. Además, al comparar el efecto de la carga de amina en todos los modificadores de superficie, la adición de 1,3 y 5 wt% de amina a las nanopartículas de sílice conduce a un aumento de la capacidad media de adsorción de CO₂, sin embargo, un aumento adicional de la carga de amina a 5wt% causará impedimento estérico y aglomeración de partículas, que tienen un impacto negativo en la difusión de CO₂ reduciendo la capacidad de adsorción de CO₂ debido al bloqueo de la estructura porosa con la amina que limita los sitios disponibles para la adsorción (es decir, RSi-EM5<RSi-EM1<RSi-EM3) [45,46]. Por lo tanto, la capacidad máxima de adsorción de CO₂ se obtuvo de forma similar para todos los sistemas de sílice impregnados con amina al 3%, aumentando como RSi-TE3<RSi-DE3<RSi-U3<RSi-EM3. Estos sistemas presentaron el mayor rendimiento de adsorción y fueron evaluados para la adsorción selectiva de CO₂ de las corrientes de gases de combustión.

Adsorción de CO₂ de la corriente de gases de combustión. La figura 7 presenta las isothermas de adsorción para SS y SS dopado con 10% wt RSi y SS con 20% wt RSi a 50 °C para presiones de hasta 3,0MPa para CO₂ (panel a) y N₂ (panel b) y el ajuste con el modelo Sips. La isoterma de adsorción del CO₂ sobre el SS, SS-10RSi y SS-20RSi sigue el comportamiento de tipo Ib relativo a la clasificación de la IUPAC [18, 47]. Estos tipos de isothermas se caracterizan por el aumento de la cantidad adsorbida de CO₂ a medida que aumenta la presión absoluta. Se deduce que la cantidad de CO₂ adsorbida aumentó en el orden SS-20RSi> SS-10RSi> SS, la adsorción de CO₂ es considerablemente mayor que la capacidad de adsorción de la arenisca sin modificación superficial. La cantidad máxima de adsorción de CO₂ en el SS fue cercana a 0,04 mmol/g. Una vez dopado el sistema con un 10%wt y un 20%wt de sílice, la cantidad de adsorción a la máxima presión aumentó hasta 0,49 mmol/g y 0,52 mmol/g, respectivamente. A presiones superiores a 0,2 MPa, el aumento de la cantidad adsorbida es gradual. Para presiones <0,2 MPa, se encuentra la región Henry, que muestra una mayor afinidad por el CO₂ en el sistema dopado que el SS. Mientras tanto, la adsorción de nitrógeno es nula con respecto a la adsorción de CO₂ para ambos sistemas. Este comportamiento es típico de las muestras de tamiz donde los materiales no tienen afinidad por el nitrógeno.

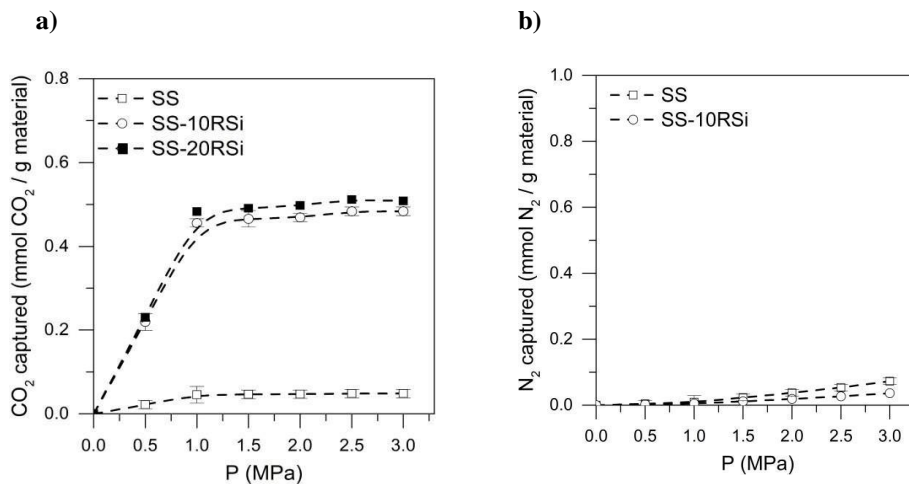


Figura 7. Isothermas de adsorción de a) CO₂ y b) N₂ a alta presión de SS y SS dopado con 10% wt (SS-10RSi) y 20% wt (SS-20RSi) de nanopartículas de sílice

El proceso de impregnación sobre la roca del yacimiento permitió obtener una superficie de arenisca con una distribución homogénea de nanopartículas. La figura 8 muestra las isothermas de adsorción de CO₂ (panel a) y N₂ (panel b) sobre la arenisca impregnada con el 10%wt de los mejores sistemas obtenidos en el apartado anterior, donde se evaluó la adsorción individual de CO₂. Los sistemas seleccionados son RSiEM3, RSiTE3, RSiDE3 y RSiU3. La evaluación de la adsorción de CO₂ en la corriente de gases de combustión indica que la capacidad de adsorción es considerablemente mayor para el SS dopado que para la arenisca sin modificación superficial.

Del panel a, se deduce que la cantidad de adsorción de CO_2 aumentó en el orden $\text{SS-10RSiTE3} < \text{SS-10RSiDE3} < \text{SS-10RSiU3} < \text{SS-10RSiEM3}$, lo que concuerda bien con la discusión presentada en la sección anterior. Mientras que la cantidad máxima de CO_2 adsorbida para el SS-10RSiEM3 fue de casi 0,58 mmol/g, para SS-10RSiTE3 fue de 0,45 mmol/g. El sistema EM presenta dos grupos aminos en su estructura química, de forma similar a la U, mientras que TE y DE sólo presentan un grupo amino, lo que afecta directamente a las interacciones con el CO_2 . Además, en la urea, los grupos amino están unidos a grupos C=O , lo que reduce su eficacia para las interacciones con el CO_2 , respecto a las estructuras EM.

Sin embargo, con respecto al SS, todos los sistemas mejoran la capacidad de adsorción. Esto puede explicarse por el hecho de que la nanopartícula procede de un precursor de subproducto de biomasa en el que otros componentes pueden estar interactuando con moléculas de CO_2 y/o medios geológicos [9, 31]. Además, este efecto podría estar relacionado con el momento cuadrupolar del CO_2 , que permite la interacción $\text{CO}_2\text{-CO}_2$ en condiciones de alta presión e interacciones superficiales. Además, cabe destacar que las capacidades de adsorción de CO_2 reportadas en el presente trabajo son competitivas, y en algunos casos, superiores a las encontradas en la literatura, incluyendo materiales con un proceso de síntesis más complejo o con más etapas [48, 49].

Al igual que en el caso del SS, la adsorción de nitrógeno es nula con respecto a la adsorción de CO_2 para todos los sistemas evaluados, destacando la selectividad de los materiales sintetizados para la adsorción de CO_2 en las corrientes de gases de combustión.

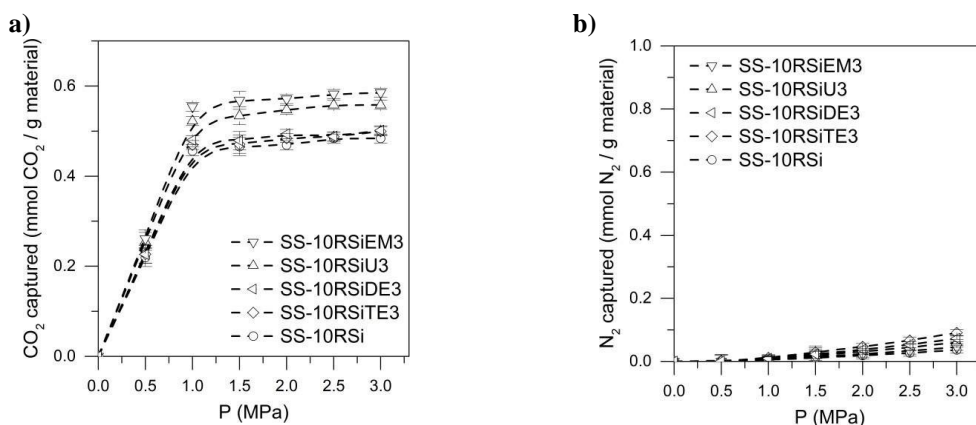


Figura 8. Isothermas de adsorción de a) CO_2 y b) N_2 a alta presión de SS y SS dopado con 10% wt de nanopartículas de sílice funcionalizadas con 3% wt de las diferentes fuentes de N (Urea-U, Etilendiamina-EM, Trietilamina-TE, y Dietilamina-DE).

La Figura 9 muestra las isothermas de adsorción de CO_2 para la arenisca cruda y la arenisca impregnada a fracciones de masa del 20% wt de RSi de los mejores sistemas obtenidos en la sección anterior, donde se evaluó la adsorción individual de CO_2 . Los sistemas seleccionados son RSiEM3, RSiTE3, RSiDE3 y RSiU3. Los resultados también coinciden con la discusión anterior, en la que las capacidades de adsorción de CO_2 aumentaron como sigue $\text{SS-20RSiDE} < \text{SS-20RSiTE3} < \text{SS-20RSiU3} < \text{SS-20RSiEM3}$.

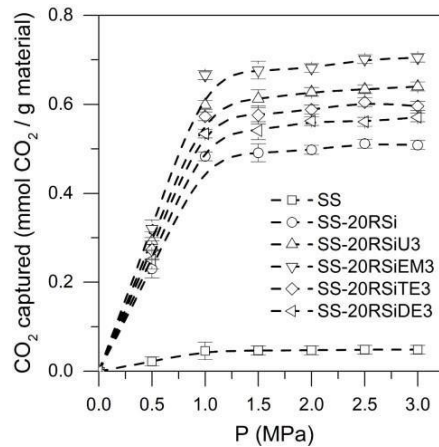


Figura 9. Isotermas de adsorción de CO₂ a alta presión de SS y SS dopado con 20%wt de nanopartículas de sílice funcionalizadas con 3%wt de las diferentes fuentes de N (Urea-U, Etilendiamina-EM, Trietilamina-TE, y Dietilamina-DE).

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la Figura 7 (panel b) para las isotermas de adsorción de N₂ sobre la arenisca impregnada con el 10%wt de los mejores sistemas obtenidos en el apartado anterior, la adsorción de nitrógeno para el SS-20RSi sigue el mismo comportamiento, la adsorción es nula respecto a la adsorción de CO₂ para todos los sistemas evaluados, destacando la selectividad de los materiales sintetizados para la adsorción de CO₂ en las corrientes de gases de combustión.

Conclusiones

El objetivo de este trabajo es comprender el efecto de la modificación superficial sobre la capacidad de adsorción de CO₂ de los nanomateriales derivados de biomasa. Hasta donde sabemos, este es el primer estudio en el que se utilizan nanopartículas de sílice derivadas de biomasa funcionalizadas con aminas como agente modificador para mejorar las propiedades químico-físicas de los medios geológicos con el fin de mejorar la adsorción selectiva de CO₂ en un yacimiento poco profundo (menos de 300 m) en un proceso de captura y geo almacenamiento de carbono (CCS).

Las nanopartículas de sílice aumentaron la capacidad de adsorción en más del 1000% con una fracción de masa de sólo el 20% en condiciones de depósito (25 °C y 3 MPa). Estos nanomateriales de sílice derivados de la biomasa y sintetizados mediante un proceso sencillo mostraron una alta selectividad y capacidad de adsorción de CO₂, los resultados sugieren un rendimiento de captura de CO₂ competitivo en comparación con otros nanomateriales reportados en la literatura. Por lo tanto, esta investigación abre una línea interesante en el campo de los nanomateriales derivados de la biomasa para su aplicación en una captura mejorada de carbono y almacenamiento geológico de CO₂ (e-CCS).

Agradecimientos.

Los autores agradecen aUniversidad Nacional de Colombia—Sede Medellín y The Royal Academy of Engineering bajo el acuerdo de colaboración TSP 2021-100350 por el apoyo financiero al proyecto.

Referencias

1. Firdaus, R.M., et al., *Progress in adsorption capacity of nanomaterials for carbon dioxide capture: A comparative study*. Journal of Cleaner Production, 2021. **328**: p. 129553.
2. Change, I.C., *Synthesis Report. Contribution of working groups I, II and III to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*, 2014. **151**(10.1017).
3. Hasan, M.F., et al., *A multi-scale framework for CO₂ capture, utilization, and sequestration: CCUS and CCU*. Computers & Chemical Engineering, 2015. **81**: p. 2-21.
4. Dowd, A.-M., M. Rodriguez, and T. Jeanneret, *Social science insights for the BioCCS industry*. Energies, 2015. **8**(5): p. 4024-4042.
5. Haszeldine, R.S., et al., *Negative emissions technologies and carbon capture and storage to achieve the Paris Agreement commitments*. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2018. **376**(2119): p. 20160447.
6. Haszeldine, R.S., *Carbon capture and storage: how green can black be?* Science, 2009. **325**(5948): p. 1647-1652.
7. Philibert, C., *Technology penetration and capital stock turnover. Lessons from IEA scenario analysis*. 2007.
8. Gibbins, J. and H. Chalmers, *Carbon capture and storage*. Energy policy, 2008. **36**(12): p. 4317-4322.
9. Balat, H. and C. Öz, *Technical and economic aspects of carbon capture and storage—A review*. Energy Exploration & Exploitation, 2007. **25**(5): p. 357-392.
10. Pham, T.-H., et al., *Enhancement of CO₂ capture by using synthesized nano-zeolite*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016. **64**: p. 220-226.
11. Devakki, B. and S. Thomas, *Experimental investigation on absorption performance of nanofluids for CO₂ capture*. International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration, 2020. **28**(02): p. 2050017.
12. Abdolahi-Mansoorkhani, H. and S. Seddighi, *CO₂ capture by modified hollow fiber membrane contactor: Numerical study on membrane structure and membrane wettability*. Fuel Processing Technology, 2020. **209**: p. 106530.
13. Rajabi, M., O. Moradi, and K. Zare, *Kinetics adsorption study of the ethidium bromide by graphene oxide as adsorbent from aqueous matrices*. International Nano Letters, 2017. **7**(1): p. 35-41.
14. Daud, N. and N. Najib, *Adsorption of CO₂ on ZSM-5 and Cu-MOF at room temperature and low pressure conditions for Carbon Capture and Storage (CCS) application*. Materials Today: Proceedings, 2022.
15. Abid, H.R., et al., *Enhanced CO₂ adsorption and selectivity of CO₂/N₂ on amino-MIL-53 (Al) synthesized by polar co-solvents*. Energy & Fuels, 2017. **32**(4): p. 4502-4510.
16. Shen, Z., et al., *Facile synthesis of silica nanosheets with hierarchical pore structure and their amine-functionalized composite for enhanced CO₂ capture*. Chemical Engineering Science, 2020. **217**: p. 115528.
17. Rodriguez Acevedo, E., et al., *Biomass-Derived Carbon Molecular Sieves Applied to an Enhanced Carbon Capture and Storage Process (e-CCS) for Flue Gas Streams in Shallow Reservoirs*. Nanomaterials, 2020. **10**(5): p. 980.
18. Rodriguez Acevedo, E., et al., *An enhanced carbon capture and storage Process (e-CCS) applied to shallow reservoirs using nanofluids based on nitrogen-rich carbon Nanospheres*. Materials, 2019. **12**(13): p. 2088.
19. Ren, Y., et al., *Amine-grafted mesoporous copper silicates as recyclable solid amine sorbents for post-combustion CO₂ capture*. Applied energy, 2017. **198**: p. 250-260.
20. Li, K.-M., et al., *Influence of silica types on synthesis and performance of amine-silica hybrid materials used for CO₂ capture*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(5): p. 2454-2462.
21. Mohd, N.K., N.N.A.N. Wee, and A.A. Azmi. *Green synthesis of silica nanoparticles using sugarcane bagasse*. in *AIP conference proceedings*. 2017. AIP Publishing LLC.
22. Rovani, S., et al., *Highly pure silica nanoparticles with high adsorption capacity obtained from sugarcane waste ash*. ACS omega, 2018. **3**(3): p. 2618-2627.
23. Werner, M., et al., *Direct flue gas CO₂ mineralization using activated serpentine: Exploring the reaction kinetics by experiments and population balance modelling*. 2011. **4**: p. 2043-2049.
24. Hurtado, Y., et al., *Improving the stability of nitrogen foams using silica nanoparticles coated with polyethylene glycol*. Journal of Molecular Liquids, 2020. **300**: p. 112256.
25. Cueto-Díaz, E.J., et al., *CO₂ adsorption capacities of amine-functionalized microporous silica nanoparticles*. Reactive and Functional Polymers, 2022. **170**: p. 105100
26. Márquez, S.B., F.B. Cortés, and F.C. Marín, *Desarrollo de Nanopartículas basadas en Sílice para la Inhibición de la Precipitación/Deposición de Asfaltenos*. Química y Petróleos; Universidad Nacional de Colombia: Medellín, Colombia, 2015: p. 96.
27. Plaza, M., et al., *CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons*. Fuel, 2007. **86**(14): p. 2204-2212.
28. Sharma, P., et al., *Amine modified and pelletized mesoporous materials: Synthesis, textural-mechanical characterization and application in adsorptive separation of carbon dioxide*. Powder technology, 2012. **219**: p. 86-98.
29. Boonpoke, A., et al., *Enhancement of carbon dioxide capture by amine-modified rice husk mesoporous material*. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2016. **35**(6): p. 1716-1723.
30. Wang, X., L. Chen, and Q. Guo, *Development of hybrid amine-functionalized MCM-41 sorbents for CO₂ capture*. Chemical Engineering Journal, 2015. **260**: p. 573-581.
31. Du, Y., et al., *Carbon dioxide adsorbent based on rich amines loaded nano-silica*. Journal of colloid and interface science, 2013. **409**: p. 123-128.
32. Wilfong, W.C., C.S. Srikanth, and S.S. Chuang, *In situ ATR and DRIFTS studies of the nature of adsorbed CO₂ on tetraethylenepentamine*

films. ACS applied materials & interfaces, 2014. **6**(16): p. 13617-13626.

33. Aranovich, G. and M. Donohue, *Analysis of adsorption isotherms: Lattice theory predictions, classification of isotherms for gas–solid equilibria, and similarities in gas and liquid adsorption behavior*. Journal of colloid and interface science, 1998. **200**(2): p. 273-290.
34. Mukherjee, S. and A.N. Samanta, *Amine-impregnated MCM-41 in post-combustion CO₂ capture: Synthesis, characterization, isotherm modelling*. Advanced Powder Technology, 2019. **30**(12): p. 3231-3240.
35. Caplow, M., *Kinetics of carbamate formation and breakdown*. Journal of the American Chemical Society, 1968. **90**(24): p. 6795-6803.
36. Ahmed, S., A. Ramli, and S. Yusup, *CO₂ adsorption study on primary, secondary and tertiary amine functionalized Si-MCM-41*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016. **51**: p. 230-238.
39. Azmi, A. and M. Aziz, *Mesoporous adsorbent for CO₂ capture application under mild condition: a review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019. **7**(2): p. 103022.
40. Vaidya, P.D. and E.Y. Kenig, *Acceleration of CO₂ reaction with N, N-diethylethanolamine in aqueous solutions by piperazine*. Industrial & engineering chemistry research, 2008. **47**(1): p. 34-38.
41. Donaldson, T.L. and Y.N. Nguyen, *Carbon dioxide reaction kinetics and transport in aqueous amine membranes*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1980. **19**(3): p. 260-266.
42. Hao, B.N., et al., *Highly transparent electrorheological fluids of silica nanoparticles: the effect of urea modification*. Journal of Materials Chemistry C, 2016. **4**(33): p. 7875-7882.
43. Karimi, S., et al., *Functionalization of silica membranes for CO₂ separation*. Separation and Purification Technology, 2020. **235**: p. 116207
44. Márquez, S.B., F.B. Cortés, and F.C. Marín, *Desarrollo de Nanopartículas basadas en Sílice para la Inhibición de la Precipitación/Depositación de Asfaltenos*. Química y Petróleos; Universidad Nacional de Colombia: Medellín, Colombia, 2015: p. 96.
45. Li, X., et al., *A novel preparation of solid amine sorbents for enhancing CO₂ adsorption capacity using alumina-extracted waste*. Energy, 2022. **248**: p. 123677.
46. Nobarzad, M.J., et al., *Improved CO₂ adsorption capacity and fluidization behavior of silica-coated amine-functionalized multi-walled carbon nanotubes*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(4): p. 105786.
47. López, D., et al., *Cardanol/SiO₂ Nanocomposites for Inhibition of Formation Damage by Asphaltene Precipitation/Deposition in Light Crude Oil Reservoirs. Part II: Nanocomposite Evaluation and Coreflooding Test*. ACS omega, 2020. **5**(43): p. 27800-27810.
48. Ashley, M., et al., *Nanomaterials and processes for carbon capture and conversion into useful by-products for a sustainable energy future*. Greenhouse gases: science and technology, 2012. **2**(6): p. 419-444.
49. Roy, K.S. and A.K. Naik, *Recent Development of Novel Composite Materials for Carbon Capture: A Green Technology*. Green Innovation, Sustainable Development, and Circular Economy, 2020: p. 3-16.