



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ABSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> EN DISOLUCIONES BÁSICAS DE AMINOÁCIDOS:  
EVALUACIÓN POR ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE CARBONO TOTAL Y  
ESPECTROSCOPIA FTIR.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA**

**DENISE ADRIANA GUERRERO ZAVALA**

**MÉXICO, D.F.**

**2016**





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**                    **Profesor: Víctor Manuel Luna Pabello**  
**VOCAL:**                           **Profesor: Carlos Álvarez Maciel**  
**SECRETARIO:**               **Profesor: Jesús Reyes Ávila**  
**1er. SUPLENTE:**           **Profesor: Mario Alfredo García Carrillo**  
**2º SUPLENTE:**               **Profesor: Alejandro Gutiérrez Sánchez**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO**

**ASESOR DEL TEMA:**

**JESÚS REYES ÁVILA**

**SUSTENTANTE:**

**DENISE ADRIANA GUERRERO ZAVALA**

## ÍNDICE

<b>RESUMEN .....</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>2</b>
<b>2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS .....</b>	<b>3</b>
2.1 Objetivos .....	3
2.1.1 Objetivo general.....	3
2.1.2 Objetivos particulares .....	3
2.2 Hipótesis .....	4
<b>3. Marco Teórico .....</b>	<b>4</b>
3.1 Problemática Ambiental: Cambio Climático y Efecto Invernadero .....	4
3.1.1 El CO <sub>2</sub> y su papel en la problemática ambiental .....	6
3.1.2 Consecuencias del Cambio Climático.....	8
3.2 Mitigación del Cambio Climático .....	11
3.2.1 La situación en México .....	12
3.3 Captura y Almacenamiento de CO <sub>2</sub> .....	13
3.3.1 Fuentes de emisiones de CO <sub>2</sub> .....	14
3.4 Enfoques en la Captura de CO <sub>2</sub> .....	15
3.5 Tecnologías post-combustión de Captura de CO <sub>2</sub> .....	16
3.5.1 Absorción.....	16
3.6 Absorción Química con Alcanolaminas .....	17
3.6.1 Química de las alcanolaminas .....	17
3.6.2 Reacción con CO <sub>2</sub> .....	17
3.6.3 Descripción del proceso.....	18
3.6.4 Ventajas y desventajas de la absorción con aminas.....	20
3.7 Captura con Hidróxido de Sodio (NaOH) .....	21

3.7.1 Reacción con CO <sub>2</sub> .....	21
3.7.2 Tecnologías que utilizan NaOH acuoso para capturar CO <sub>2</sub> .....	22
3.8 Aminoácidos.....	24
3.8.1 Estructura y propiedades químicas.....	24
3.8.2 Aminoácidos estándar .....	26
3.8.3 Clasificación.....	26
3.8.4 Propiedades ácido-base .....	28
3.8.5 Curvas de titulación de los aminoácidos.....	29
3.9 Sales básicas de aminoácidos como alternativa en la captura de CO <sub>2</sub> .....	31
<b>4. METODOLOGÍA.....</b>	<b>34</b>
4.1 Preparación de las disoluciones básicas de aminoácidos .....	34
4.2 Sistema de reacción / burbujeo con CO <sub>2</sub> .....	35
4.2.1 Procedimiento Experimental .....	36
4.2.2 Controles .....	37
4.3 Cuantificación de la capacidad de absorción de las disoluciones básicas de aminoácidos.....	37
4.3.1 Medición del Carbono Total .....	38
4.3.1.1 Fundamento Teórico.....	38
4.3.2 Procedimiento Experimental.....	39
4.3.2.1 Realización de la curva patrón de CT (Carbono Total).....	39
4.3.3 Cálculo de la capacidad de absorción de CO <sub>2</sub> de las disoluciones básicas de aminoácidos.....	41
4.4 Caracterización de los productos obtenidos. ....	42
4.4.1 Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés). ....	42
4.4.1.1 Fundamento Teórico.....	42

4.4.2 Preparación de las muestras .....	48
4.4.3 Procedimiento Experimental .....	49
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>50</b>
5.1 Pruebas preliminares con Monoetanolamina al 30% en peso .....	50
5.1.1 Analizador de Carbono Orgánico Total .....	50
5.1.2 Espectroscopía de Infrarrojo FTIR .....	51
5.2 Pruebas con las disoluciones básicas de aminoácidos .....	53
5.2.1 Analizador de Carbono Orgánico Total .....	53
5.2.1.1 Control: Nitrógeno (gas) .....	53
5.2.1.2 Aminoácidos sin adición de base .....	53
5.2.1.3 Disoluciones básicas de aminoácidos .....	54
5.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo FTIR .....	58
5.2.2.1 Valina .....	58
5.2.2.2 Glicina .....	67
5.2.2.3 Arginina .....	72
<b>6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....</b>	<b>78</b>
6.1 Conclusiones .....	78
6.2 Recomendaciones .....	79
<b>7. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>81</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Registro mundial de la NASA de temperaturas de superficie.....	5
Figura 2. Efecto Invernadero.....	6
Figura 3. Ruta del CO <sub>2</sub> en el Ciclo del Carbono .....	7
Figura 4. Concentraciones atmosféricas de los GEI hasta el año 2005 .....	8
Figura 5. México: cambios en el promedio de la temperatura anual en el futuro (2015-2039).....	13
Figura 6. Visión general de los procesos de los sistemas de captación de CO <sub>2</sub> ...	16
Figura 7. Diagrama simplificado del proceso de absorción química de CO <sub>2</sub> con aminas.....	19
Figura 8. Diagrama de los procesos de un sistema de captura de CO <sub>2</sub> directa del aire con NaOH.....	23
Figura 9. Estructura general de un α-aminoácido. ....	24
Figura 10. Regla de Cahn-Ingold-Prelog para nombrar enantiómeros (R) y (S). ..	25
Figura 11. Proyección de Fischer de la (S) o L-Alanina .....	25
Figura 12. Curva de titulación de un aminoácido. ....	30
Figura 13. Fotografías del sistema de burbujeo. ....	36
Figura 14. Equipo analizador de Carbono Orgánico Total Shimadzu TOC-5000A. ....	39
Figura 15. Curva Patrón de Carbono Total. ....	40
Figura 16. Representación de una onda electromagnética.. ....	43
Figura 17. Regiones del espectro electromagnético. ....	44
Figura 18. Regiones espectrales de la radiación electromagnética, con expansión de la región IR. ....	44
Figura 19. Diagrama de un Interferómetro de Michelson en un espectrómetro FTIR .....	46
Figura 20. Fenómenos que ocurren al interaccionar la luz con la materia .....	47
Figura 21. Horno con sistema de extracción de vacío Cole-Parmer.EW-05053-20 .....	48
Figura 22. Concentrador de muestras Techne. ....	48
Figura 23. Espectrómetro FTIR Nicolet Nexus 470. ....	49

Figura 24. Espectro de Infrarrojo de MEA al 30%.....	51
Figura 25. Espectro de Infrarrojo de MEA al 30% con CO <sub>2</sub> .....	51
Figura 26. Gráfico de absorción contra peso molecular de las disoluciones básicas de aminoácidos.....	56
Figura 27. Gráfico de absorción contra concentración (% en peso) de las disoluciones básicas de aminoácidos.....	56
Figura 28. Principales picos identificados en la zona de 4000 a 2000 cm <sup>-1</sup> en los espectros de: a) Valina pura y b) Valinato de sodio.....	58
Figura 29. Principales picos identificados en la zona de 2000 a 1000 cm <sup>-1</sup> en los espectros de: a) Valina pura y b) Valinato de sodio.....	59
Figura 30. Principales picos identificados en la zona de 4000 a 2000 cm <sup>-1</sup> en los espectros de: a) Valinato de sodio y b) Valinato de sodio después de reaccionar con CO <sub>2</sub> .....	63
Figura 31. Principales picos identificados en la zona de 2000 a 1000 cm <sup>-1</sup> en los espectros de: a) Valinato de sodio y b) Valinato de sodio después de reaccionar con CO <sub>2</sub> .....	64
Figura 32. Principales picos identificados en la zona de 4000 a 2000 cm <sup>-1</sup> en los espectros de: a) Glicinato de sodio y b) Glicinato de sodio después de reaccionar con CO <sub>2</sub> .....	67
Figura 33. Principales picos identificados en la zona de 2000 a 600 cm <sup>-1</sup> en los espectros de: a) Glicinato de sodio y b) Glicinato de sodio después de reaccionar con CO <sub>2</sub> .....	68
Figura 34. Principales picos identificados en la zona de 4000 a 2000 cm <sup>-1</sup> en los espectros de: a) Argininato de sodio y b) Argininato de sodio después de reaccionar con CO <sub>2</sub> .....	72
Figura 35. Principales picos identificados en la zona de 2000 a 1000 cm <sup>-1</sup> en los espectros de: a) Argininato de sodio y b) Argininato de sodio después de reaccionar con CO <sub>2</sub> .....	73

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de los 20 aminoácidos estándar.....	27
Tabla 2. Comparación entre el uso de aminas y sales acuosas de aminoácidos en la captura de CO <sub>2</sub> .....	33
Tabla 3. Concentraciones de aminoácidos (AA) y cantidades molares de NaOH empleadas para preparar las disoluciones básicas, así como los valores de pH alcanzados.....	35
Tabla 4. Estimadores del área para concentraciones estándar de Carbono Total.....	40
Tabla 5. Resultados de absorción de CO <sub>2</sub> con Monoetanolamina al 30%, a tres temperaturas.....	50
Tabla 6. Resultados de medición del Carbono Total (CT) (mg/L) en las disoluciones básicas de aminoácidos, antes y después del burbujeo con N <sub>2</sub> gaseoso.....	53
Tabla 7. Resultados de absorción de CO <sub>2</sub> (mol CO <sub>2</sub> /mol AA) con aminoácidos sin adición de NaOH.....	54
Tabla 8. Resultados de absorción de CO <sub>2</sub> (mol CO <sub>2</sub> /mol AA <sup>-</sup> ) con disoluciones básicas de aminoácidos.....	54
Tabla 9. Comparación de las principales bandas identificadas en los espectros de la Valina pura y el Valinato.....	62
Tabla 10. Comparación de las principales bandas identificadas en los espectros del Valinato y Valinato con CO <sub>2</sub> .....	66
Tabla 11. Comparación de las principales bandas identificadas en los espectros del Glicinato y Glicinato con CO <sub>2</sub> .....	71
Tabla 12. Comparación de las principales bandas identificadas en los espectros del Argininato y Argininato con CO <sub>2</sub> .....	76

## RESUMEN

Se llevó a cabo el estudio de diversas disoluciones básicas de aminoácidos en el proceso de captura de CO<sub>2</sub>, las cuales fueron preparadas a partir de una serie de aminoácidos puros (Glicina, Alanina, Glutamina, Lisina, Arginina, Histidina y Valina) y la adición de hidróxido de sodio.

Se implementaron técnicas analíticas para la determinación de la capacidad de captura de las disoluciones, utilizando monoetanolamina (MEA) al 30% como referencia, siendo la medición de Carbono Total con el equipo TOC la pauta para calcular dicha capacidad. Los resultados indican que en general, las disoluciones básicas de aminoácidos dan valores de absorción más altos que la MEA al 30%, siendo el valinato de sodio 7.5% la disolución más eficiente, con una absorción de 0.83 mol CO<sub>2</sub>/mol Val<sup>-</sup>, seguida de las disoluciones de aminoácidos con cadenas laterales básicas (Arg, His y Lys), con capacidades de captura de 0.77, 0.81 y 0.72 mol CO<sub>2</sub>/mol AA<sup>-</sup>, respectivamente. La disolución del valinato de sodio fue la única que mostró precipitación después del burbujeo con CO<sub>2</sub>, lo que podría ser la causa del alto valor obtenido, ya que la precipitación provoca el desplazamiento de la reacción de absorción hacia la dirección de consumo de CO<sub>2</sub> y la consiguiente formación de carbamato.

Para la caracterización de las sales básicas preparadas así como de los productos de reacción, se utilizó espectroscopía de Transformada de Fourier (FTIR). En las disoluciones sin reacción con CO<sub>2</sub>, el análisis mostró que el grupo amino protonado en el aminoácido puro sufrió desprotonación después de la adición de la base, lo que le permitió liberarse para capturar al CO<sub>2</sub>, mientras que en las disoluciones que reaccionaron con el CO<sub>2</sub>, se observaron los principales cambios en las señales correspondientes a las uniones N-H, C-N, C=O y C-O, debido a la formación del carbamato.

## 1. INTRODUCCIÓN

El calentamiento global, resultado de la emisión de gases de efecto invernadero (GEI), ha recibido una gran atención en estos tiempos. Entre los GEI, el CO<sub>2</sub> es el más importante y en 2010 representó el 76% de las emisiones antropógenas totales de estos gases (49 gigatoneladas (Gt) de CO<sub>2</sub> equivalente al año). En ese mismo año, las emisiones de CO<sub>2</sub> relacionadas con la quema de combustibles fósiles, principal fuente de emisión de este gas, alcanzaron las 32 Gt de CO<sub>2</sub>/año y siguen creciendo a la fecha [2]. Por esta razón se considera al CO<sub>2</sub> antropogénico el principal causante del calentamiento global y se están llevando a cabo acciones para disminuir sus emisiones.

En la actualidad, se están considerando diferentes estrategias para la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> mediante su captura, almacenamiento y adicionalmente una etapa de transformación para su posterior aprovechamiento, lo cual implica una solución a corto plazo que pretende lograr reducciones considerables de las emisiones de este gas. En 2005 se realizaron 3 proyectos comerciales de captura y almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>, los cuales lograron captar entre 1 y 2 megatoneladas (Mt) del gas [22].

La forma de captura del CO<sub>2</sub> depende principalmente de la forma en que es producido en instalaciones industriales, la más común es la tecnología post-combustión, en la que se captura el gas después de la combustión, siendo la absorción química con disoluciones acuosas de alcanolaminas, generalmente monoetanolamina (MEA), la más utilizada. La principal desventaja de esta tecnología es el elevado consumo energético asociado a la etapa de regeneración de la amina.

Dentro de las opciones tecnológicas para disminuir los problemas de la absorción química con aminas, se encuentra el uso de aminoácidos, los cuales son compuestos que tienen un grupo amino dentro de su estructura, al igual que las aminas, por lo que presentan reactividad similar con el CO<sub>2</sub>. No obstante, se ha encontrado que las especies activas de los aminoácidos son sus sales básicas,

pues como en estado puro se encuentran en forma zwitteriónica, el grupo amino, que es el que atrapa al CO<sub>2</sub>, no se encuentra disponible para reaccionar por el protón adicional enlazado. Para eliminar dicho protón, se añade una base a la disolución del aminoácido puro.

Entre las ventajas de las sales básicas de aminoácidos frente a las alcanolaminas están una mejor resistencia a la degradación oxidativa (estos compuestos se degradan a ácidos orgánicos y amoníacos), menores pérdidas por vaporización del disolvente, bajo consumo energético, facilidad de manejo, así como toxicidad e impacto ambiental bajos.

## **2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS**

### **2.1 Objetivos**

#### *2.1.1 Objetivo general*

Estudiar la captura de CO<sub>2</sub> con disoluciones de las sales básicas de Alanina, Glutamina, Arginina, Histidina, Valina, Lisina y Glicina.

#### *2.1.2 Objetivos particulares*

- Evaluar la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de cada una de las disoluciones básicas de aminoácidos, mediante la técnica de medición de Carbono Orgánico Total.
- Determinar cuál disolución básica es la mejor absorbidora de CO<sub>2</sub>.
- Determinar la influencia de la estructura de la cadena lateral de las sales estudiadas en su capacidad de captura.
- Caracterizar los productos formados por espectroscopía de infrarrojo FTIR.

## **2.2 Hipótesis**

Si los aminoácidos poseen una estructura similar a la de las alcanolaminas, también pueden utilizarse en el proceso de captura de CO<sub>2</sub>.

## **3. MARCO TEÓRICO**

En este capítulo se describe la problemática ambiental que fue la motivación del presente trabajo de tesis, así como también el marco teórico de la línea de investigación, para un mejor entendimiento de ésta.

### **3.1 Problemática Ambiental: Cambio Climático y Efecto Invernadero**

El cambio climático es la variación del estado del clima detectable mediante estadísticas, a diversas escalas geográficas, a lo largo de años, décadas o incluso siglos, atribuido directa o indirectamente a la actividad humana, que altera la composición de la atmósfera global y que se suma a la variabilidad natural del clima observada durante periodos comparables [1-4]. Es un fenómeno muy complejo que implica procesos biológicos, físicos y químicos en conjunto, que afectan a la atmósfera, la tierra, las superficies de agua dulce, los océanos y por supuesto a los seres vivos que los habitan [5]. El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés) afirma que el calentamiento en el sistema climático es inequívoco y, desde la década de 1950, muchos de los cambios observados no han tenido precedentes en los últimos decenios a milenios. La atmósfera y el océano se han calentado, los volúmenes de nieve y hielo han disminuido, el nivel del mar se ha elevado y las concentraciones de gases de efecto invernadero (GEI) han aumentado [6]. Décadas de investigación científica confirman el fenómeno del calentamiento global. La NASA, por ejemplo, en su Registro Mundial de Temperaturas de Superficie muestra las estimaciones sobre el cambio global de temperatura de superficie del periodo 1880-2009 (Fig. 1). Las estimaciones están basadas en mediciones de temperatura superficial del aire,

registradas en estaciones meteorológicas, y en mediciones de la temperatura de superficie del mar, tomadas desde embarcaciones y satélites. La curva en negro indica temperaturas anuales promedio, la curva en rojo indica una media móvil de 5 años y las barras en verde son el margen de error. Al analizar la gráfica, ésta nos dice que en la primera década del siglo XXI la temperatura de la superficie fue 0.8 °C más caliente que en la primera década del siglo XX, es decir, hay una tendencia al calentamiento [4, 8]. El IPCC también afirma que en el hemisferio norte es probable que el periodo 1983-2012 haya sido el más cálido en los últimos 1400 años [6].

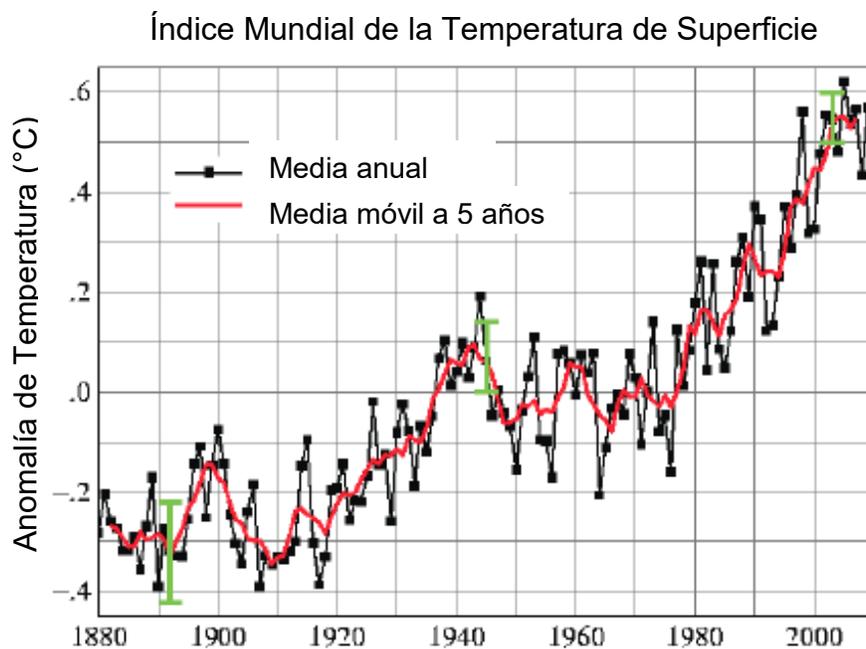


Figura 1. Registro mundial de la NASA de temperaturas de superficie [7].

Existe además bastante evidencia de que este calentamiento es causado primordialmente por las actividades humanas, especialmente la combustión de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas), que liberan **gases de efecto invernadero** a la atmósfera, como el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) y óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), los cuales están presentes en bajas concentraciones en la atmósfera de forma natural; estos gases absorben eficazmente la radiación infrarroja emitida por la superficie de la Tierra, por la propia atmósfera debido a esos

mismos gases, y por las nubes. La radiación atmosférica es re-emitida en todas direcciones, en particular hacia la superficie de la Tierra. Por ello, los gases de efecto invernadero retienen calor en el sistema superficie-tropósfera. Este fenómeno natural se denomina **efecto invernadero** y es **esencial** para la vida, pero debido al incremento en las concentraciones de los GEI por causas antropogénicas, este fenómeno se está amplificando y está causando el incremento de la temperatura de superficie de nuestro planeta (Fig. 2) [1, 4, 8, 9].

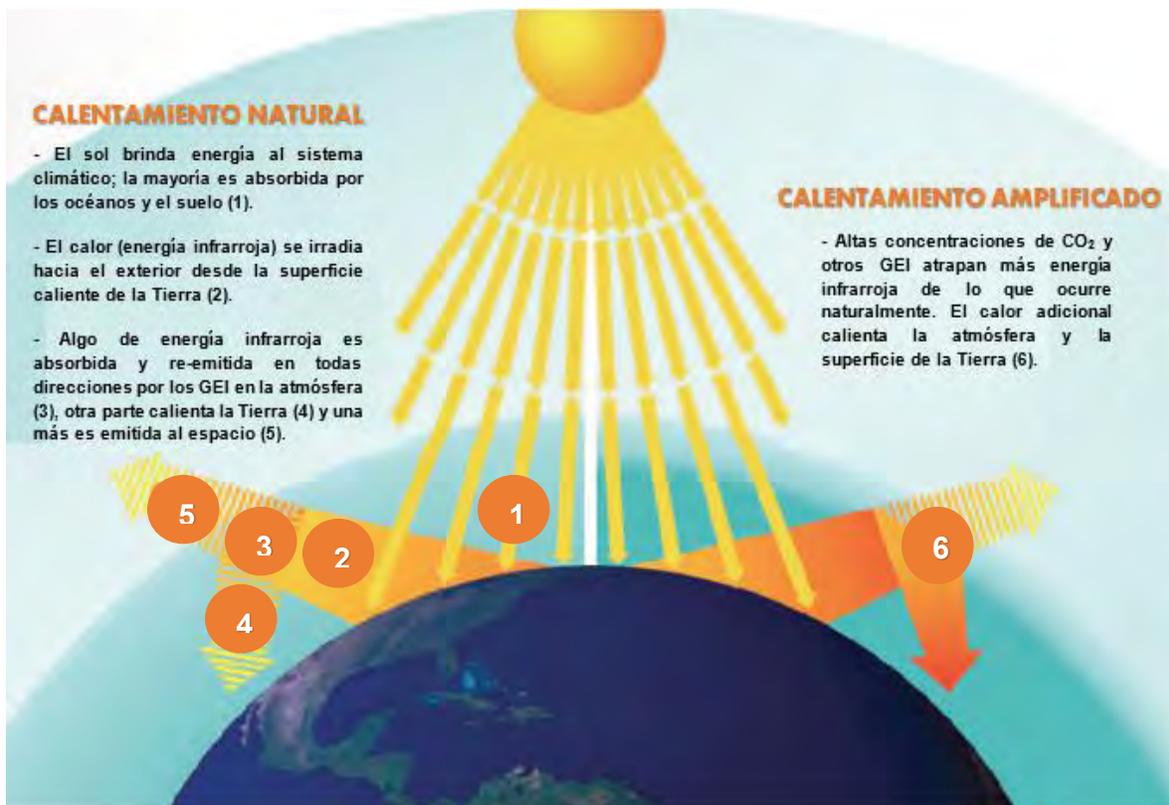


Figura 2. Efecto Invernadero [8].

### 3.1.1 El CO<sub>2</sub> y su papel en la problemática ambiental

El dióxido de carbono es un gas que se presenta de manera natural en la atmósfera, es producido y consumido en muchos procesos naturales que son parte del ciclo del carbono (Fig. 3). Sin embargo, una vez que la humanidad comenzó a extraer formas de carbono enterradas en un pasado remoto, como el carbón y el petróleo,

quemándolos para producir energía, empezó a liberarse CO<sub>2</sub> adicional hacia la atmósfera de forma más acelerada que la liberación natural de carbono. Otras actividades humanas, como la producción de cemento y la tala y quema de los bosques (deforestación), también añaden CO<sub>2</sub> a la atmósfera [4].

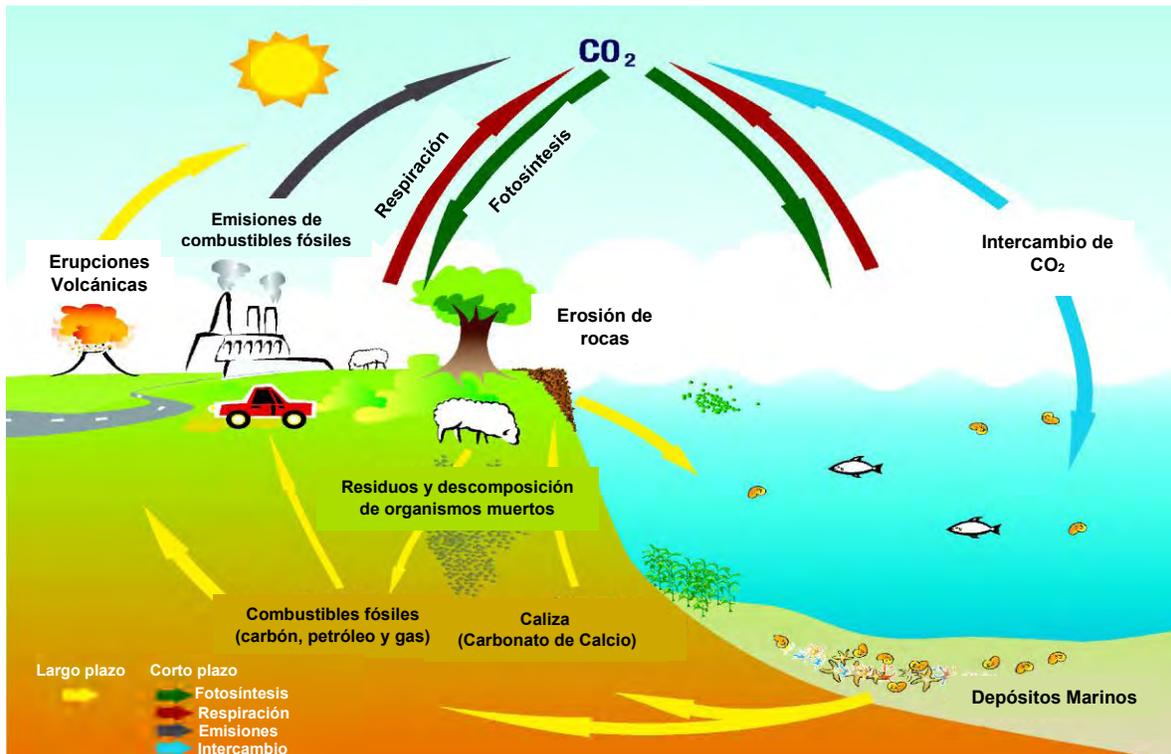


Figura 3. Ruta del CO<sub>2</sub> en el Ciclo del Carbono [10].

Hasta la década de los años cincuenta, muchos científicos pensaban que los océanos absorberían la mayoría del exceso de CO<sub>2</sub> liberado por las actividades humanas, pero fue hasta que se empezaron a realizar investigaciones al respecto que se dieron cuenta de que esto no era posible. Los estudios revelaron que durante al menos 2000 años antes de la Revolución Industrial, las concentraciones de CO<sub>2</sub> atmosférico se mantuvieron constantes en 280 ppm, y luego comenzaron a incrementarse notablemente hacia los inicios de 1800 (Fig. 4) [4].

Desde 1957 los niveles de CO<sub>2</sub> se han medido directamente y hoy en día exceden las 390 ppm, han aumentado en un 40% desde entonces y se espera que para 2100 lleguen a 570 ppm. Dicho incremento se debe, en primer lugar, a las emisiones

derivadas de los combustibles fósiles y, en segundo lugar, a las emisiones netas derivadas del cambio de uso del suelo. Alrededor del 30% de este exceso de dióxido de carbono emitido ha sido absorbido por los océanos (provocando su acidificación), mientras que cerca de un 45% permanece en la atmósfera, de acuerdo a estudios realizados. En conclusión, los niveles atmosféricos de CO<sub>2</sub> se están incrementando y permanecerán elevados por mucho tiempo, lo cual traerá consecuencias negativas para los humanos y los sistemas naturales, si no se toman las medidas necesarias, como a continuación se describirá [4, 6, 12, 13].

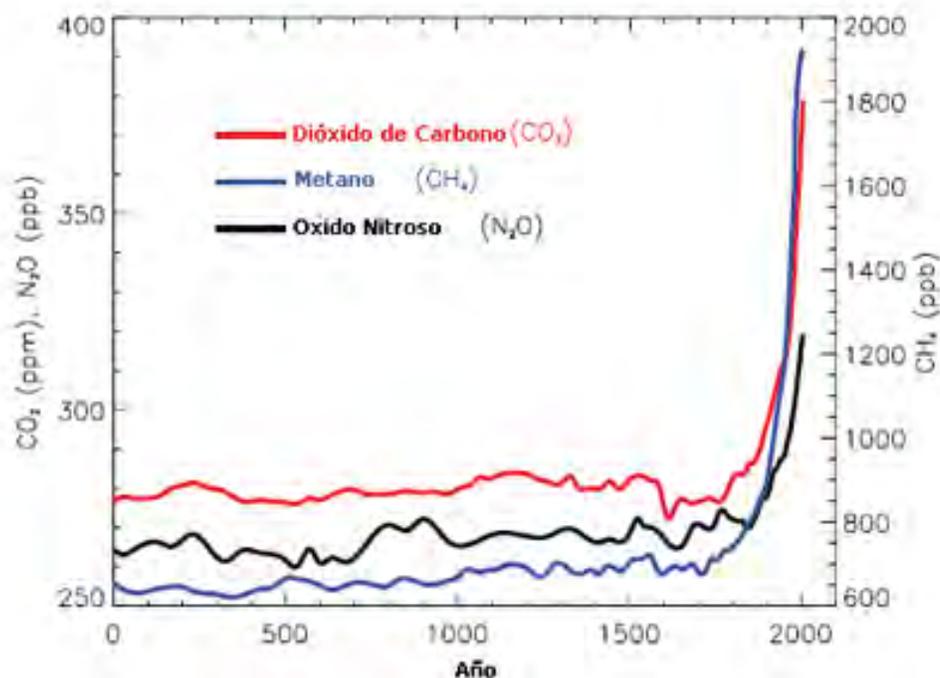


Figura 4. Concentraciones atmosféricas de los GEI hasta el año 2005 [11].

### 3.1.2 Consecuencias del Cambio Climático

El aumento en las concentraciones de los GEI en la atmósfera de los últimos años tiene como consecuencia el incremento en la temperatura promedio del planeta, la cual podría llegar a sobrepasar los 4 °C hacia finales de siglo. De ser así, la sociedad enfrentaría muy graves consecuencias ambientales, económicas y sociales [1].

➤ Consecuencias ambientales

Entre los posibles efectos que tendría un aumento de la temperatura media superficial por encima de 2 °C ó 3 °C, respecto a los niveles preindustriales, están los cambios en los patrones oceánicos debido a su calentamiento; el calor penetrará desde la superficie hasta las capas profundas y afectará a la circulación oceánica, lo que a su vez incrementaría la intensidad y la frecuencia de los huracanes. Adicionalmente, la fuerza de los ciclones podría incrementarse y tener como resultado no sólo más huracanes, sino de mayor intensidad, lo que podrían tener impactos irreversibles sobre la biósfera [1, 6].

Otros cambios que se producirán en respuesta al calentamiento durante el siglo XXI, serán en los ciclos biogeoquímicos, como el ciclo global del agua, donde se acentuará el contraste en las precipitaciones entre las regiones húmedas y secas y entre las estaciones húmedas y secas, lo que se traducirá en más sequías, olas de calor e inundaciones, o el ciclo del carbono, que se afectará de un modo que agudizará el aumento de CO<sub>2</sub> en la atmósfera y las nuevas incorporaciones de carbono en los océanos provocarán una mayor acidificación de estos, con lo que muchas especies marinas se verán amenazadas y deberán desplazarse hacia zonas con condiciones más favorables [4, 6].

Es muy probable que la cubierta de hielo del Ártico siga haciéndose más delgada y que el manto de nieve en primavera en el hemisferio norte disminuya a medida que vaya aumentando la temperatura media global en superficie, el volumen global de los glaciares continuará reduciéndose, el nivel medio global del mar seguirá aumentando debido al mayor calentamiento de los océanos y a la mayor pérdida de masa de los glaciares y los mantos de hielo [6].

Los cambios del clima pueden afectar a la ubicación geográfica de los sistemas ecológicos, a la diversidad de especies que éstos contienen y a su capacidad para aportar toda una serie de beneficios que permiten a las sociedades seguir existiendo. Se esperan importantes desplazamientos de las fronteras de vegetación, así como disminución de la misma a causa de las sequías. Muchas especies animales están en un riesgo creciente de extinción, pues no logran adaptarse con

suficiente rapidez a las alteraciones provocadas por el cambio climático. Un claro ejemplo son las especies adaptadas a climas fríos, las cuales se ven afectadas por el incremento de la temperatura [2, 4, 15].

Los sistemas costeros también estarán en riesgo debido al aumento del nivel del mar, a un mayor riesgo de inundaciones y a un posible cambio en la frecuencia y/o intensidad de los fenómenos extremos. Esto afecta a millones de personas a nivel mundial, pues tendrían que desplazarse permanentemente, además de que la erosión afectaría una gran extensión de área [4, 15].

En cuanto a recursos hídricos, los cambios de clima podrían incrementar la escasez de agua, especialmente en las zonas áridas y semiáridas del planeta, afectando primordialmente a los países de bajos recursos [15].

#### ➤ Consecuencias sociales y económicas

El cambio climático también puede afectar la seguridad alimentaria mundial. El desplazamiento de las especies marinas así como su disminución dificultarán la productividad pesquera. Las cosechas tendrán rendimientos más bajos, debido a las altas temperaturas y reducción de recursos hídricos, siendo las cosechas de alimentos básicos como trigo, arroz y maíz las más afectadas, pues sus precios a nivel mundial se duplicarán [2, 4].

Los problemas de salud humana se agravarán, especialmente en los países de bajos ingresos. Para 2100, se prevé que en algunas zonas durante algunos períodos del año, la combinación de alta temperatura y humedad, aunado a la contaminación del aire, comprometan las actividades humanas normales, como producir alimentos o trabajar en el exterior.

No sólo habrá desplazamiento de flora y fauna, sino también de las personas y aquellas que carezcan de los recursos para migrar, se verán sometidas a una mayor exposición a episodios meteorológicos extremos, por lo que indirectamente podrían incrementarse los conflictos violentos.

Las pérdidas económicas se acelerarán con el incremento de la temperatura, las proyecciones indican que los impactos del cambio climático frenarán el crecimiento económico y será más difícil reducir la pobreza [15]. Por todo lo anterior, es **primordial** tomar medidas que ayuden a reducir y a manejar los riesgos que el cambio climático supone.

### **3.2 Mitigación del Cambio Climático**

Las emisiones de CO<sub>2</sub> acumuladas determinarán en gran medida el calentamiento medio global en superficie a finales del siglo XXI y en los períodos siguientes, por lo que si se recortan drásticamente sus emisiones durante los próximos decenios, se pueden reducir notablemente los riesgos [2, 6]. Otros gases de efecto invernadero son un factor a considerar, pero el CO<sub>2</sub> es, por mucho, el más importante gas con efecto invernadero en cuanto a los efectos de largo plazo del cambio climático.

Existen varias opciones clave que se encuentran disponibles para reducir la cantidad de dióxido de carbono acumulado en la atmósfera [4]:

- Reducir la demanda subyacente de bienes y servicios que requieren energía
- Mejorar la eficiencia mediante la cual se hace uso de la energía
- Ampliar el uso de fuentes de energía de consumo bajo o consumo cero de carbono
- **Capturar y secuestrar el CO<sub>2</sub> directamente de la atmósfera**

Desde nivel local hasta nivel internacional, muchos gobiernos han considerado y adaptado políticas diseñadas a limitar la magnitud del cambio climático y adaptarse a sus impactos. Un ejemplo de ello es la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (UNFCCC, por sus siglas en inglés) y su Protocolo de Kioto, que se aprobó en 1997 y entró en vigor oficialmente en el año 2005. La Convención está conformada por 195 países y al día de hoy el protocolo cuenta con la firma de 191 estados y 1 organización regional de integración económica, denominados “partes”. El protocolo compromete a las partes a reducir sus emisiones de gases de efecto invernadero (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, hidrofluorocarbonados

-HFC-, perfluorocarbonados -PFC- y SF<sub>6</sub>), dependiendo el nivel de desarrollo energético de cada una y su nivel de contaminación pasada y presente, para que entre todas sumen una disminución total de al menos 5% de las emisiones con respecto a los niveles de 1990, en el período de compromiso de 2008-2012. En 2011, en la Conferencia de las Partes de Durban, el protocolo se extendió hasta 2017, pues las emisiones de varios países están todavía muy lejos de los números acordados [8, 13, 16, 17].

### *3.2.1 La situación en México*

México contribuye con 1.6% de las emisiones de GEI y se ubica en la posición 13 dentro de los países emisores [18]. Tiene características geográficas que lo colocan como uno de los países más vulnerables a los efectos del cambio climático. Su localización entre dos océanos, y su latitud y relieves, lo hacen estar particularmente expuesto a diferentes fenómenos hidrometeorológicos, como las sequías, ondas de calor, tormentas e inundaciones. Es un hecho que desde la década de 1960 México se ha vuelto más cálido, situación que continuará en los próximos años, siendo el norte del país la zona más afectada (Fig. 5) [9].

México es parte de la UNFCCC desde 1994 y de su Protocolo de Kioto desde 2005 pero también ha estado llevando a cabo acciones individuales para enfrentar el cambio climático, implementando políticas como la Ley General de Cambio Climático, cuya meta es reducir un 30% las emisiones del país al año 2020 con respecto a la línea de base; así como un 50% de reducción de emisiones al 2050 en relación con las emitidas en el año 2000. Esta Ley también incorpora acciones de adaptación y mitigación con un enfoque de largo plazo y de ella derivan instrumentos como el Programa Especial de Cambio Climático, la Estrategia Nacional de Cambio Climático, el Registro Nacional de Emisiones, entre otros [1, 9, 20].

En conclusión, el cambio climático es uno de los mayores retos de nuestro tiempo y agrega estrés considerable a nuestras sociedades y al ambiente, sus impactos

son globales en alcance y sin precedentes en escala. Sin acciones drásticas hoy, adaptarse a ellos en el futuro será más difícil y costoso [21].

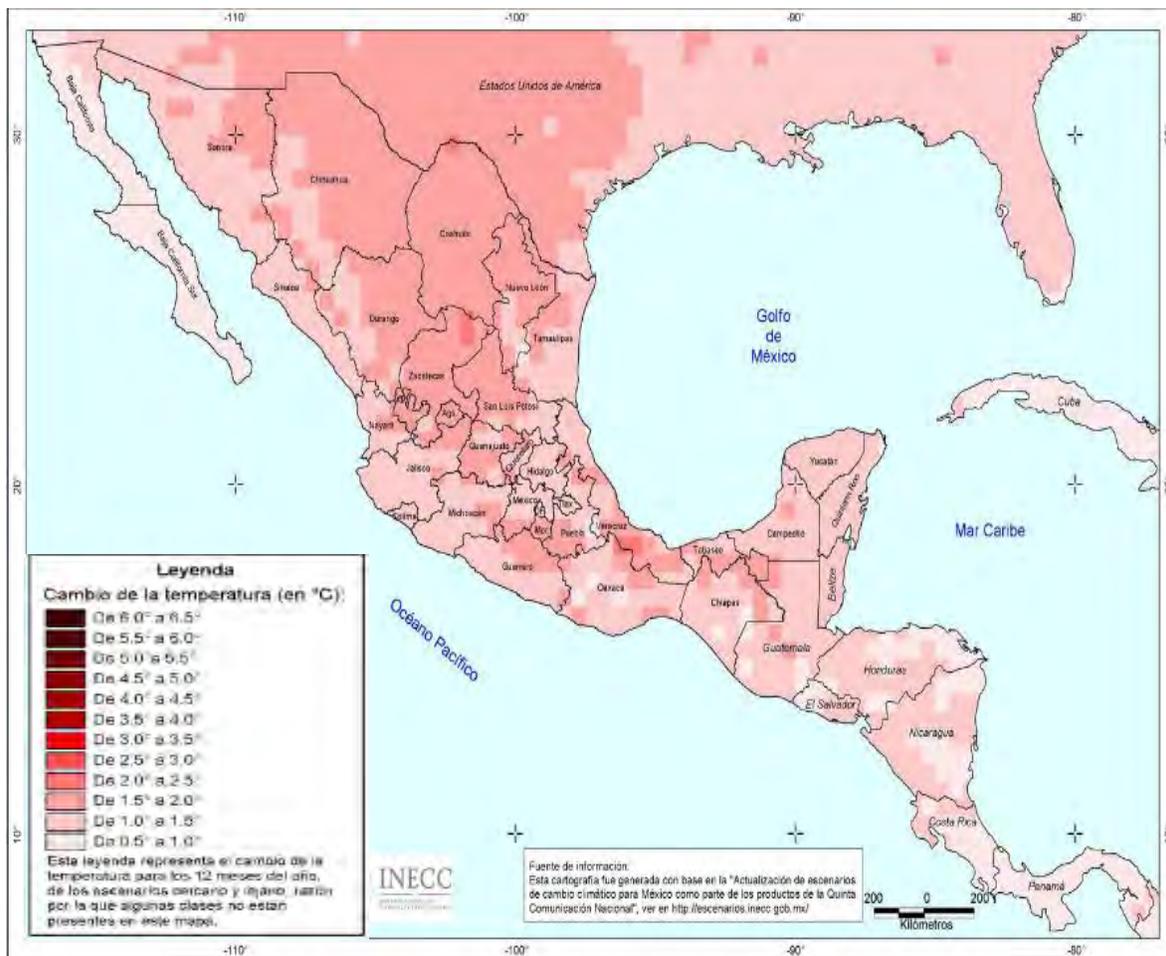


Figura 5. México: cambios en el promedio de la temperatura anual en el futuro (2015-2039) [19].

### 3.3 Captura y Almacenamiento de CO<sub>2</sub>

Como se mencionó en el apartado de mitigación del cambio climático, la captación del CO<sub>2</sub> se considera una de las opciones para reducir las emisiones atmosféricas de este gas generadas por actividades humanas [22]. Esta opción es atractiva puesto que además de tener un enfoque a corto plazo, tiene la ventaja de mantener el uso de combustibles fósiles mientras se reducen los niveles de CO<sub>2</sub> en la atmósfera. La tecnología consiste en la captura de CO<sub>2</sub> de fuentes de emisiones antropogénicas (descritas más adelante), seguida de compresión, transporte y

almacenamiento en un lugar ambientalmente aceptable. Para objeto de este trabajo, sólo se describirá la etapa de captura. Por otro lado, el desarrollo de procesos innovadores para el reciclado del CO<sub>2</sub> capturado permite la valorización del mismo mediante su conversión en productos útiles y valiosos como combustibles o hidrocarburos derivados. Otros ejemplos de aplicación del CO<sub>2</sub> capturado es la recuperación mejorada de petróleo, donde es inyectado en los yacimientos para incrementar la movilidad del petróleo y recuperar el yacimiento. También se aplica en la recuperación de otros combustibles como el gas natural o metano. En estado puro tiene aplicaciones en la industria alimenticia y en diferentes industrias químicas, como en la producción de urea y fertilizantes, producción de espumas, carbonatación de bebidas y producción de hielo seco e incluso en estado supercrítico, como disolvente supercrítico [13, 23, 24].

### *3.3.1 Fuentes de emisiones de CO<sub>2</sub>*

Las emisiones de CO<sub>2</sub> proceden principalmente de la quema de combustibles fósiles, tanto en grandes unidades de combustión –por ejemplo, las utilizadas para la generación de energía eléctrica en las centrales termoeléctricas– como en fuentes menores distribuidas, por ejemplo los motores de los automóviles y los quemadores utilizados en edificios residenciales y comerciales. Las emisiones de CO<sub>2</sub> también se originan en ciertos procesos industriales y de extracción de recursos, como las refinerías de petróleo, plantas petroquímicas, cementeras y plantas de producción de hierro y acero, así como en la quema de bosques que se lleva a cabo para realizar obras de construcción. Lo más indicado sería que se aplicara la tecnología de captación y almacenamiento en fuentes puntuales de CO<sub>2</sub> de grandes dimensiones, como las centrales eléctricas, refinerías y otros grandes procesos industriales [22, 23].

### 3.4 Enfoques en la Captura de CO<sub>2</sub>

Existen 3 principales enfoques en la captura de CO<sub>2</sub> [13, 22-24]:

- **Sistemas post-combustión**, los cuales son los más utilizados y se basan en la separación del CO<sub>2</sub> de los gases de combustión producidos por la combustión en presencia de aire de un combustible primario (carbón, gas natural, petróleo o biomasa). Normalmente, estos sistemas utilizan un disolvente líquido para captar la pequeña fracción de CO<sub>2</sub> presente en un flujo de gas de combustión cuyo componente principal es N<sub>2</sub> (del aire). Esta tecnología es la más utilizada a nivel industrial, siendo la absorción química con **alcanolaminas**, de la que se hablará a detalle más adelante, la mejor de este tipo.
- **Sistemas pre-combustión**, que como su nombre indica, buscan capturar el CO<sub>2</sub> antes de la etapa de combustión. Estos sistemas gasifican o reforman el combustible, según sea el que se utilice, para producir una mezcla de CO e H<sub>2</sub> (gas de síntesis). El CO se hace reaccionar con vapor de agua para formar CO<sub>2</sub> e hidrógeno adicional, los cuales se separan y el H<sub>2</sub> se aprovecha como combustible. En esta clasificación se encuentran los procesos con membranas y la adsorción con sólidos. Su principal desventaja es el alto costo de los equipos requeridos.
- **Sistemas oxi-combustión**, que utilizan oxígeno en lugar de aire para la combustión, produciendo un gas de combustión compuesto principalmente por CO<sub>2</sub> en altas concentraciones y vapor de agua. El CO<sub>2</sub> es fácilmente capturado, mediante la condensación del vapor de agua. Es una tecnología que aún se encuentra en desarrollo.

La Figura 6 muestra un diagrama esquemático de los principales procesos de los sistemas de captación de CO<sub>2</sub> descritos.

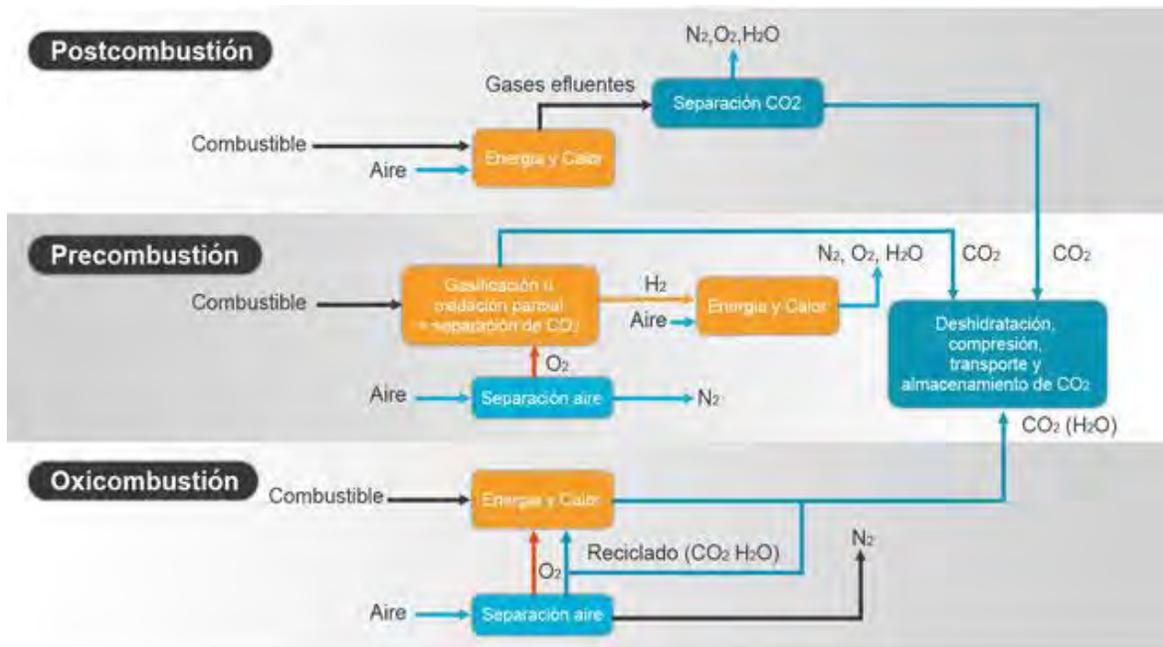


Figura 6. Visión general de los procesos de los sistemas de captación de CO<sub>2</sub> [25].

### 3.5 Tecnologías post-combustión de Captura de CO<sub>2</sub>

#### 3.5.1 Absorción

En los procesos de absorción, el gas de combustión se pone en contacto con un líquido o disolvente (absorbente) que va a absorber el CO<sub>2</sub>. El absorbente debe tener una capacidad de absorción adecuada, presión de vapor despreciable, alta cinética de reacción para la absorción de CO<sub>2</sub>, alta estabilidad térmica y química y debe ser inofensivo para la salud. Existen principalmente 2 tipos de disolventes usados para la captura de CO<sub>2</sub> por absorción: físicos y químicos. Los físicos son usualmente disolventes orgánicos que absorben los componentes del gas ácido pero no reaccionan químicamente con ellos, como los disolventes químicos, que sí reaccionan con estos componentes y usualmente son de naturaleza alcalina. Los disolventes más importantes y más usados para la separación de CO<sub>2</sub> son las alcanolaminas [13].

## 3.6 Absorción Química con Alcanolaminas

### 3.6.1 Química de las alcanolaminas

Una amina tiene la fórmula general  $NR_1R_2R_3$ , donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son grupos orgánicos o hidrógeno directamente enlazados al átomo central de nitrógeno. Una amina con sólo un grupo orgánico enlazado al nitrógeno (el resto de hidrógenos) es una amina primaria, con dos grupos orgánicos es una amina secundaria y con tres una amina terciaria. Si algún grupo orgánico contiene el grupo hidroxilo (-OH), entonces es una alcanolamina. La etanolamina, monoetanolamina o MEA ( $H_2NC_2H_4OH$ ) es la alcanolamina primaria más utilizada en la absorción de  $CO_2$ ; la dietanolamina o DEA ( $H_2NCH_2CH_2OH$ ) es la alcanolamina secundaria más empleada y la metildietanolamina o MDEA ( $CH_3N(C_2H_4OH)_2$ ), la alcanolamina terciaria que más se usa en el proceso. Cuando las alcanolaminas se usan como disolventes, típicamente están en disoluciones acuosas del 20-40% en peso. La MEA es comercialmente utilizada al 30% [26, 27]. El mayor problema en el uso de las alcanolaminas para la absorción de  $CO_2$  es la corrosión de los equipos y esta depende del tipo que se utilice, siendo la MDEA la más corrosiva, seguida de la DEA y finalmente la MEA, que proporciona la velocidad de corrosión más baja. Por otra parte, la reactividad de las alcanolaminas también se relaciona con su estructura, pues la MEA reacciona con el  $CO_2$  más rápido que la DEA y esta a su vez, que la MDEA, por esta razón la MEA es la alcanolamina más utilizada industrialmente [13, 28].

### 3.6.2 Reacción con $CO_2$

Cuando las alcanolaminas primarias y secundarias reaccionan con  $CO_2$  se forma carbamato, de acuerdo a las Ecuaciones 1 a 3 [26, 28-30]:

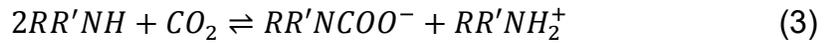
Formación de la especie zwitteriónica:



Formación del ion carbamato ( $RR'NCOO^-$ ) y la alcanolamina protonada ( $RR'NH_2^+$ ):

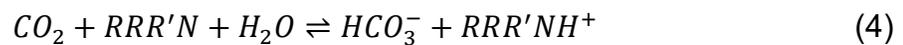


La reacción global es:



De acuerdo a la Ecuación 3, dos moles de amina son necesarias para absorber un mol de CO<sub>2</sub>, lo que nos dice que la capacidad de absorción de las aminas primarias y secundarias está limitada estequiométricamente a 0.5 mol CO<sub>2</sub> por mol de amina [31, 32].

Si la reacción es con una alcanolamina terciaria el producto es bicarbonato, pues no existe hidrógeno unido al átomo central de nitrógeno para formar carbamato [26, 30]:



Además, la tasa de absorción con aminas de este tipo es más alta que con aminas primarias y secundarias, de 1 mol de CO<sub>2</sub> por mol de amina, como se ve en la misma ecuación (Ec. 4) [33]. Cabe aclarar que en las aminas primarias y secundarias el carbamato producido puede someterse a hidrólisis y formar bicarbonato, sin embargo esta reacción es muy lenta, por la alta estabilidad del carbamato (en especial el de aminas primarias, como la MEA) y puede despreciarse [26, 31, 34].

### 3.6.3 Descripción del proceso

El proceso de absorción con aminas consiste principalmente de dos columnas: una de absorción (CO<sub>2</sub> absorber), donde el CO<sub>2</sub> contenido en los gases de combustión es absorbido por una disolución acuosa de amina y una de regeneración (amine stripper), donde el CO<sub>2</sub> se separa de la amina, regenerándola para utilizarla nuevamente en el proceso (Fig. 7).

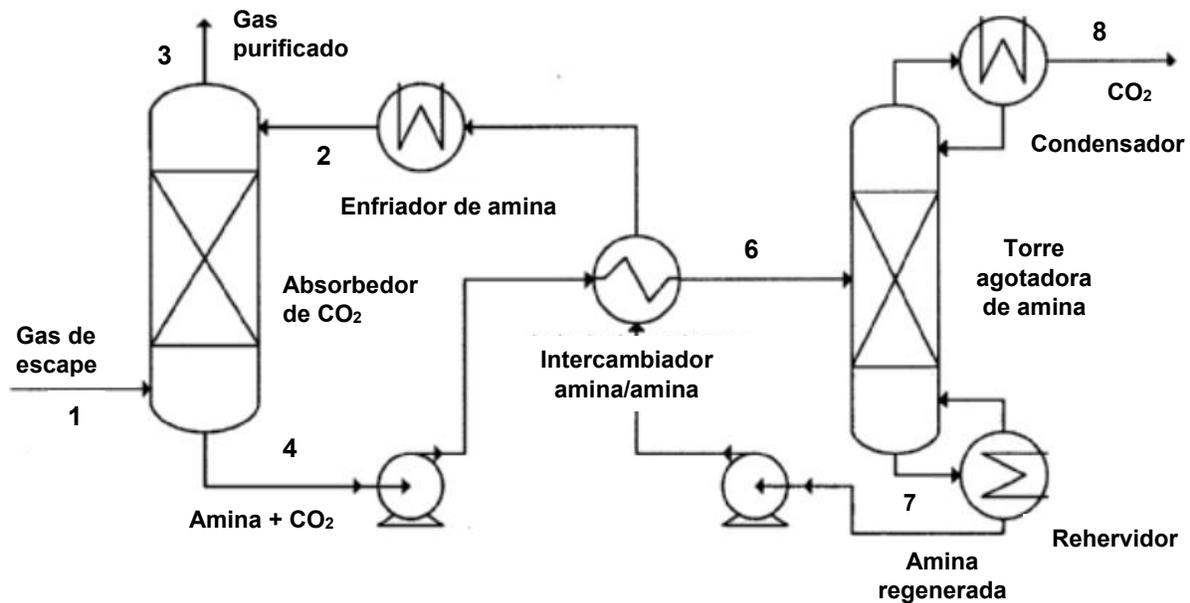


Figura 7. Diagrama simplificado del proceso de absorción química de CO<sub>2</sub> con aminas [26].

De acuerdo a la Figura 7, los gases producto de la combustión, con un alto contenido de CO<sub>2</sub> (corriente 1) y la disolución de MEA (corriente 2) entran a la torre de absorción, donde el CO<sub>2</sub> reacciona con la amina (a una temperatura de 40 °C aproximadamente) y es absorbido; los gases limpios salen por la sección superior de la torre y se van a la atmósfera (corriente 3). La disolución de amina rica en CO<sub>2</sub> (corriente 4) es bombeada hasta un intercambiador, donde se calienta hasta 90 °C, intercambiando calor con la amina regenerada (corriente 7), que está a una temperatura máxima de 125 °C (temperatura a la salida del rehervidor). La disolución de amina rica en CO<sub>2</sub> calentada (corriente 6), se alimenta en la sección superior de la torre de regeneración o desorción, donde una parte se mezcla con el reflujo del condensador y entra en contacto con una corriente en ascenso de vapor generado en el rehervidor, promoviéndose la desorción del CO<sub>2</sub>, mientras que la otra parte sirve para generar dicho vapor, mediante la vaporización de una fracción del agua contenida en la disolución. En el condensador, se condensa el vapor de agua remanente en el CO<sub>2</sub> y se retorna como reflujo para aumentar la pureza del mismo; el vapor que no se condensa, transporta el CO<sub>2</sub> separado de la disolución y

lo retira de la torre. El CO<sub>2</sub> recuperado, con una pureza mayor al 99% (corriente 8), se dirige entonces al sistema de compresión para su almacenamiento. El resto de la disolución sale por el fondo como amina recuperada o regenerada (corriente 7), la cual se mezcla con agua y amina de repuesto, dado que durante el proceso estas se pierden con los gases o por degradación, se bombea al intercambiador de calor amina/amina y se regresa a la torre de absorción, para ser reutilizada. Las torres de absorción y desorción comúnmente son de platos, empaques al azar o empaques estructurados, que tienen como función aumentar el área de contacto entre la amina y los gases de combustión [26, 32, 33, 35, 36].

#### *3.6.4 Ventajas y desventajas de la absorción con aminas*

Las principales ventajas del uso de aminas para la captura del CO<sub>2</sub> son la disponibilidad de la tecnología, pues al emplearse comercialmente desde hace varios años, se encuentra bastante estudiada y desarrollada, y la flexibilidad de la misma al reacondicionamiento, si se requiere tratar cantidades de CO<sub>2</sub> mayores. Otras ventajas que tiene son la alta eficiencia de captura y la alta selectividad a bajas presiones parciales. En lo que se refiere a la MEA, esta reacciona rápidamente con el CO<sub>2</sub>, la velocidad de corrosión que provoca es la más baja, comparada con los otros dos tipos de aminas y es relativamente barata [26, 31, 35].

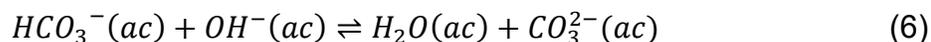
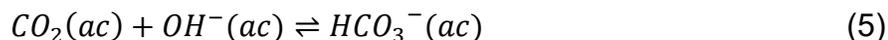
Entre las desventajas que posee esta tecnología están el alto consumo de energía para regenerar la amina, la degradación química, la corrosión y que la capacidad de absorción está limitada al equilibrio de las reacciones. Por su parte, la MEA tiene las desventajas de que los otros tipos de aminas tienen mayor capacidad de absorción por la estequiometría de la reacción, forma espuma y requiere de concentraciones muy bajas de SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub> en los gases, pues estos la degradan mucho más rápido [13, 26, 35-38].

### 3.7 Captura con Hidróxido de Sodio (NaOH)

A causa de las desventajas que implica el uso de monoetanolamina, se han estudiado otro tipo de disoluciones absorbentes, como el NaOH acuoso, que reacciona fácilmente con el CO<sub>2</sub> y cuya capacidad de absorción es incluso más alta que la de la MEA: la cantidad teórica de MEA y NaOH para capturar 1 tonelada de CO<sub>2</sub> es 1.39 y 0.9 toneladas, respectivamente. Además, el NaOH es más abundante, económico y conocido que la MEA y es capaz también de remover otros contaminantes en corrientes de gases, como H<sub>2</sub>S o mercaptanos. No obstante, presenta la desventaja de que no puede ser fácilmente regenerado, a diferencia de la amina, debido a que el bicarbonato (NaHCO<sub>3</sub>), el producto final en la reacción de absorción (Ec. 9), se descompone rápidamente a carbonato (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> a una temperatura relativamente baja de aproximadamente 160 °C; por su parte, el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> es térmicamente muy estable y su descomposición a Na<sub>2</sub>O (fuente directa del NaOH) se da a temperaturas más allá de los 800 °C. Otra desventaja que tiene es que al ser una disolución alcalina, causa bastante corrosión, resultando en mayores costos de operación, lo que limita el desarrollo de esta tecnología [39-41].

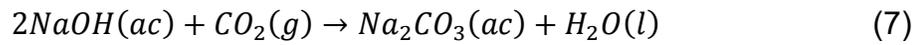
#### 3.7.1 Reacción con CO<sub>2</sub>

El mecanismo de absorción de CO<sub>2</sub> en NaOH acuoso puede ser explicado como sigue. Primero, el hidróxido en agua se ioniza casi completamente en Na<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>, pues es una base muy fuerte. Una vez que se pone en contacto con el dióxido de carbono, este reacciona con el OH<sup>-</sup> para generar bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), de acuerdo a las Ecuaciones 5 y 6.



Las reacciones 5 y 6 son reversibles y muy rápidas a valores de pH altos. Además, la reacción 6 sucede inmediatamente después de la reacción 5, así que el CO<sub>2</sub> acuoso no existe como tal en la disolución, pues en cuanto entra en contacto con ella, reacciona con el OH<sup>-</sup>. No obstante, la reacción 6 es la que domina, ya que el

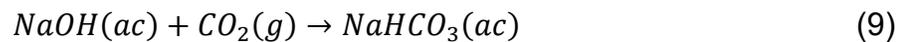
absorbente está a condiciones muy alcalinas y como consecuencia se forma más  $\text{CO}_3^{2-}$  que  $\text{HCO}_3^-$ . En esta primera etapa de la reacción, el  $\text{OH}^-$  se consume por ambas reacciones, el pH de la disolución disminuye y la concentración de carbonato se incrementa. La Ecuación 7 describe la reacción global de la primera etapa de la absorción.



Subsecuentemente el  $\text{CO}_2$  sigue alimentándose y el  $\text{OH}^-$  consumiéndose a medida que lo absorbe, lo que lleva a una disminución del  $\text{OH}^-$  y un aumento del  $\text{CO}_3^{2-}$ , provocando que el equilibrio de la reacción 6 se desplace a la izquierda para compensar los cambios. En esta etapa el pH también disminuye, así como la concentración de bicarbonato. La Ecuación 8 muestra la reacción global de la segunda etapa de absorción.



Finalmente, cuando el NaOH es el reactivo limitante, la reacción global que corresponde a la absorción de  $\text{CO}_2$  por NaOH acuoso, está dada por la Ecuación 9, que es la reacción neta de las Ecuaciones 7 y 8 [39].



### 3.7.2 Tecnologías que utilizan NaOH acuoso para capturar $\text{CO}_2$

En la actualidad, las tecnologías que utilizan NaOH para el secuestro de  $\text{CO}_2$  sólo se han aplicado en procesos a escala piloto, como la captación de  $\text{CO}_2$  directa del aire. Ocasionalmente en procesos industriales el hidróxido se utiliza para remover las últimas trazas de  $\text{CO}_2$  en hidrógeno u otras corrientes de gases, donde la mayoría del dióxido ya fue removido previamente por otro proceso más económico.

La captura directa del aire es una tecnología que se usaba anteriormente para prevenir incrustaciones en los equipos por formación de hielo seco en plantas criogénicas de separación de aire ( $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ , por ejemplo). En la actualidad se ha propuesto como una opción para estabilizar las concentraciones globales de  $\text{CO}_2$  en respuesta al cambio climático [41-43]. El sistema (ver Fig. 8) consta de un

contactor, donde el NaOH acuoso entra en contacto con en el aire para absorber el CO<sub>2</sub>, formando una disolución de carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (1). El carbonato es regenerado a NaOH en el caustificador por la adición de hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), dando como producto carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) (2). Por su parte, el hidróxido de calcio adicionado en el caustificador es formado a partir del apagado de cal viva (CaO) (3). Posteriormente, el CaCO<sub>3</sub> es regenerado a CaO por la aplicación de energía, mediante calcinación en el calcinador (4). Finalmente el CO<sub>2</sub> se separa en forma líquida y se lleva a procesos de captura y compresión. Esta tecnología tiene las ventajas de que los reactivos usados son baratos, abundantes y relativamente benignos, además de que los procesos individuales que la involucran son bien comprendidos y practicados a escala industrial. Su principal desventaja radica en el alto requerimiento energético para la etapa de calcinación [44].

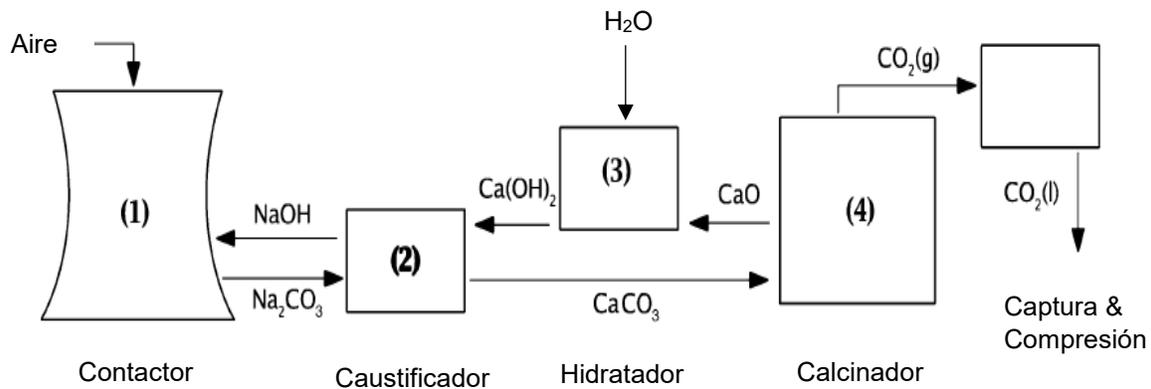


Figura 8. Diagrama de los procesos de un sistema de captura de CO<sub>2</sub> directa del aire con NaOH [44].

## 3.8 Aminoácidos

### 3.8.1 Estructura y propiedades químicas

Un aminoácido es una molécula que tiene en su composición un grupo amino ( $-\text{NH}_3$ ), de carácter básico y un grupo carboxilo ( $-\text{COOH}$ ), de carácter ácido. Un  $\alpha$ -aminoácido tiene el grupo amino unido al carbono  $\alpha$  o carbono inmediato adyacente al grupo carboxilo. La estructura general de los  $\alpha$ -aminoácidos se muestra en la Figura 9, donde R es la cadena lateral, que varía según el aminoácido. En la glicina, el  $\alpha$ -aminoácido más simple, R es un hidrógeno [45, 46].

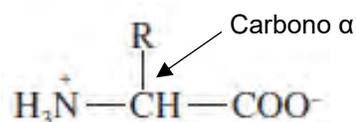


Figura 9. Estructura general de un  $\alpha$ -aminoácido [46].

A excepción de la glicina, todos los  $\alpha$ -aminoácidos son quirales, es decir, tienen un átomo asimétrico enlazado a 4 sustituyentes diferentes, llamado centro quiral. En los aminoácidos este centro es el carbono  $\alpha$ . Se dice también que una molécula es quiral cuando su imagen especular no es superponible a ella, ya que aunque su fórmula empírica y sus grupos funcionales sean los mismos, no es idéntica en estructura, como pasa con nuestras manos y pies. Todas las moléculas quirales tienen enantiómeros o isómeros de imagen especular, no superponibles entre sí. En el caso de los aminoácidos, esto también aplica y por ello poseen dos enantiómeros; normalmente uno se encuentra en la naturaleza y el otro no. Para diferenciar estos enantiómeros, se nombran con la nomenclatura (R) y (S), propuesta por Cahn-Ingold-Prelog, la cual se basa en configuraciones tridimensionales de las moléculas y sigue dos principales pasos: asignar prioridad a los grupos funcionales unidos al centro quiral, de acuerdo al número atómico mayor y después, rotar el modelo tridimensional de la molécula de tal forma que el grupo de menor prioridad apunte en dirección opuesta a nosotros. El resto de los grupos se ordenan de mayor a

menor prioridad y se traza una flecha, empezando con el grupo 1 y siguiendo en orden hasta el último. Si la dirección de la flecha es en sentido de las manecillas del reloj, se utiliza R (del latín *rectus* o derecha) y si es en sentido contrario se usa S (del latín *sinister* o izquierda), tal y como lo muestra la Figura 10.

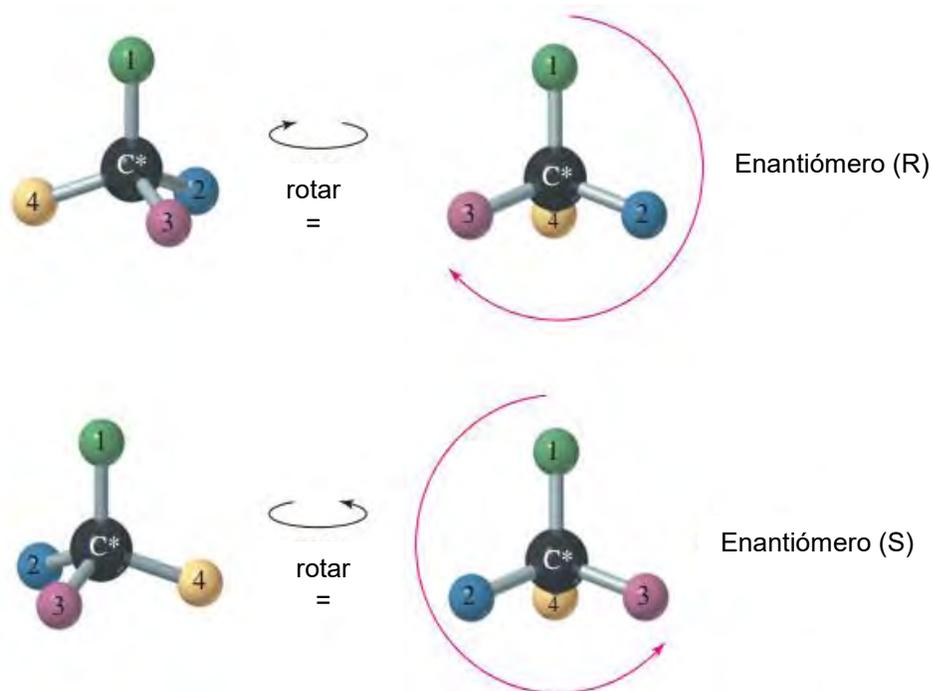


Figura 10. Regla de Cahn-Ingold-Prelog para nombrar enantiómeros (R) y (S) [45].

Por otro lado, existe una nomenclatura denominada D-L, propuesta por Fischer–Rosanoff y que se basa en proyecciones de Fischer (como la de la Figura 11) para nombrar a los aminoácidos. Si el grupo amino se encuentra a la derecha en la proyección, se nombra con D y si está a la izquierda, se nombra con L. Casi todos los aminoácidos que se encuentran en la naturaleza son de la forma (S) y corresponden a la configuración L, como la alanina (Fig. 11) [4].

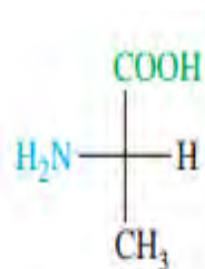


Figura 11. Proyección de Fischer de la (S) o L-Alanina [45].

### 3.8.2 Aminoácidos estándar

El análisis de un amplio número de proteínas de diversas fuentes ha mostrado que todas ellas están compuestas por veinte aminoácidos, todos ellos de configuraciones  $\alpha$  y L (a excepción de la prolina), por lo que se han denominado “**aminoácidos estándar**”. Estos 20 aminoácidos poseen una importancia significativa, pues contribuyen a determinar la función que tendrá la proteína que forman. Para nombrarlos se utilizan nombres comunes, que en algunos casos derivan de la fuente de la cual se aislaron. Por ejemplo, la asparagina se encontró por primera vez en el espárrago, el ácido glutámico en el gluten y el nombre de glicina proviene del griego *glykos* o dulce, debido a que tiene este sabor [46, 47].

### 3.8.3 Clasificación

Los aminoácidos estándar se pueden clasificar de acuerdo a su cadena lateral (o grupo R) y las propiedades de ésta, dando como resultado 5 categorías [46]:

- **Apolares Alifáticos** (la cadena lateral no tiene momento dipolar y por ende, es hidrofóbica): glicina, alanina, prolina, valina, leucina, isoleucina y metionina.
- **Aromáticos** (como su nombre lo dice, la cadena lateral es aromática, lo que les da la propiedad de ser relativamente apolares e hidrofóbicos): fenilalanina, tirosina y triptófano.
- **Polares sin carga** (el grupo R es más hidrofílico que en los apolares, ya que hay formación de puentes de hidrógeno con el agua): serina, treonina, cisteína, asparagina y glutamina.
- **Básicos** (el grupo R tiene carga neta positiva a pH 7 y son, junto con los aminoácidos ácidos, los más hidrofílicos): lisina, histidina y arginina.
- **Ácidos** (el grupo R tiene carga neta negativa a pH 7): aspartato y glutamato.

La Tabla 1 resume los 20 aminoácidos estándar, su clasificación de acuerdo a la cadena lateral, símbolo común, estructura y algunas de sus propiedades como peso

molecular (PM), tipo de grupo funcional en la cadena lateral o grupo R, valores de pK y punto isoeléctrico.

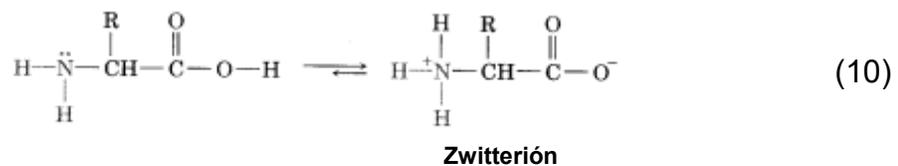
Tabla 1. Propiedades de los 20 aminoácidos estándar [45, 46].

Aminoácido	Símbolo	PM	Estructura	Grupo R	pK <sub>1</sub> (-COOH)	pK <sub>2</sub> (-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	pK <sub>R</sub> (grupo R)	pi
<b>Grupos R apolares</b>								
Glicina	Gly	75		Ninguno	2.34	9.60		5.97
Alanina	Ala	89		Alquilo	2.34	9.69		6.01
Prolina	Pro	115		Estructura cíclica rígida	1.99	10.96		6.48
Valina	Val	117		Alquilo	2.32	9.62		5.97
Leucina	Leu	131		Alquilo	2.36	9.60		5.98
Isoleucina	Ile	131		Alquilo	2.36	9.68		6.02
Metionina	Met	149		Tioéter	2.28	9.21		5.74
<b>Grupos R aromáticos</b>								
Fenilalanina	Phe	165		Aromático	1.83	9.13		5.48
Tirosina	Tyr	181		Fenólico	2.20	9.11	10.07	5.66
Triptófano	Trp	204		Indol	2.38	9.39		5.89
<b>Grupos R polares sin carga</b>								
Serina	Ser	105		Hidroxilo	2.21	9.15		5.68
Treonina	Thr	119		Hidroxilo	2.11	9.62		5.87

Cisteína	Cys	121	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{SH} \end{array}$	Tiol	1.96	10.28	8.18	5.07
Asparagina	Asn	132	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{NH}_2 \\    \\ \text{O} \end{array}$	Amida	2.02	8.80		5.41
Glutamina	Gln	146	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{NH}_2 \\    \\ \text{O} \end{array}$	Amida	2.17	9.13		5.65
<b>Grupos R básicos</b>								
Lisina	Lys	146	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$	Amino	2.18	8.95	10.53	9.74
Histidina	His	155	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{Imidazol} \end{array}$	Anillo imidazol	1.82	9.17	6.00	7.59
Arginina	Arg	174	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}_2 \\    \\ \text{NH} \end{array}$	Guanidino	2.17	9.04	12.48	10.76
<b>Grupos R ácidos</b>								
Aspartato	Asp	133	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	Ácido carboxílico	1.88	9.60	3.65	2.77
Glutamato	Glu	147	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	Ácido carboxílico	2.19	9.67	4.25	3.22

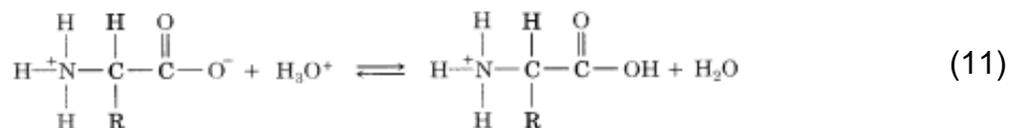
### 3.8.4 Propiedades ácido-base

Como los aminoácidos poseen un ácido y una base, su estructura real es iónica y depende del pH, como se verá en seguida en curvas de titulación. Si el carboxilo pierde un protón, donándose al grupo amino, la estructura se llama zwitterión (del alemán zwitter, "híbrido") y predomina sobre la estructura sin carga. Aun cuando el aminoácido se encuentre en estado sólido puede estar como zwitterión (Ec. 10) [45].

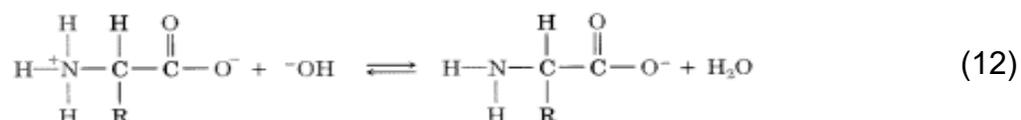


Las sustancias con esta naturaleza dual se denominan anfóteras. Pueden reaccionar como ácidos o bases, dependiendo de las condiciones [46, 48]:

En medio ácido se comportan como base, aceptando un protón para formar un catión (Ec. 11).



En medio básico se comportan como ácido, cediendo un protón y dando lugar a un anión (Ec. 12).



### 3.8.5 Curvas de titulación de los aminoácidos

Los  $\alpha$ -aminoácidos tienen dos grupos ácido-base y los que tienen grupos laterales ionizables, tres. La Figura 12 muestra la curva de titulación de la glicina 0.1 M a 25 °C. Debajo de pH 2.34, los grupos ácido base de la glicina están totalmente protonados, de manera que ésta asume la forma catiónica. En el curso de una titulación con una base fuerte, como el NaOH, la glicina pierde dos protones de modo escalonado característico, como lo hace un ácido poliprótico. Los valores de las constantes de disociación o pK de los dos grupos ionizables de la glicina son lo suficientemente diferentes de modo que la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (13)$$

se aproxima a cada una de las ramas de su curva de titulación. En consecuencia, el pK para cada etapa de ionización corresponde al punto medio de su rama correspondiente en la curva y es igual al pH de la disolución cuando las concentraciones de la especie sin ionizar y la ionizada son iguales: el **pK<sub>1</sub>** de la glicina se ubica a pH 2.34, donde la mitad de la especie catiónica se transforma a

la forma zwitteriónica por pérdida del protón en el  $-\text{COOH}$ , mientras que el  $\text{pK}_2$  lo encontramos a pH 9.60, cuando la mitad de la forma zwitteriónica de la glicina pasa a ser la forma aniónica, debido a que el grupo  $-\text{NH}_3^+$  pierde su protón. Arriba de pH 9.60 la especie aniónica de la glicina es la predominante.

A pH 5.97 esencialmente toda la glicina está en forma zwitteriónica, este es el llamado **punto isoeléctrico (pI)**, pues la carga eléctrica neta de la molécula es cero. Si aplicamos la ecuación de Henderson-Hasselbalch, podemos calcular el punto isoeléctrico de la siguiente manera:

$$pI = \frac{1}{2}(pK_i + pK_j) \quad (14)$$

donde  $\text{pK}_i$  y  $\text{pK}_j$  son las constantes de disociación de las dos ionizaciones en las que intervienen las especies neutras. En los aminoácidos sin cadena lateral ionizable estos valores corresponden al  $\text{pK}_1$  y  $\text{pK}_2$ , en los aminoácidos con cadena lateral ácida estos valores se refieren al  $\text{pK}_1$  y  $\text{pK}_R$  y en los aminoácidos con cadena lateral básica estas cantidades son  $\text{pK}_R$  y  $\text{pK}_2$  [45-47].

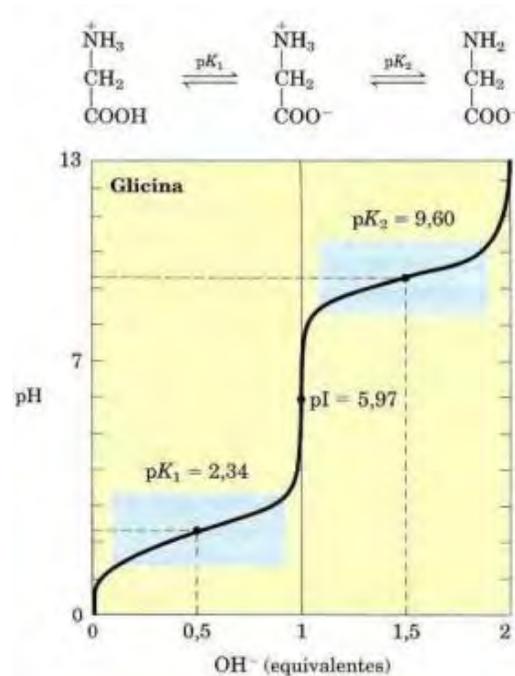


Figura 12. Curva de titulación de un aminoácido [46].

### 3.9 Sales básicas de aminoácidos como alternativa en la captura de CO<sub>2</sub>

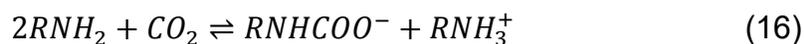
Debido a sus propiedades físicas y químicas, las sales básicas de aminoácidos representan una alternativa atractiva a las alcanolaminas como disoluciones absorbentes de CO<sub>2</sub>. De hecho, en 1935 en Alemania fue desarrollado un proceso denominado *Alkacid*, que se utilizaba para remover H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> de corrientes gaseosas, mediante disoluciones de la sal de sodio de alanina y la sal de potasio de dietil o dimetilglicina. En 1959 más de 50 plantas en el mundo utilizaban dicho proceso. No obstante, dejó de considerarse competitivo y fue reemplazado por disoluciones con alcanolaminas [41, 49]. Más recientemente, SIEMENS patentó una tecnología post combustión llamada POSTCAP, que utiliza absorción selectiva (basada en un disolvente de una sal de aminoácido) de CO<sub>2</sub> de una corriente de gases de combustión y su subsecuente desorción para obtenerlo casi puro. En 2009 la tecnología fue probada a escala piloto con resultados exitosos y actualmente se encuentra en planes de saltar a gran escala [37, 50].

Las ventajas que ofrecen las sales de aminoácidos frente a las alcanolaminas son mejor resistencia a la degradación, especialmente en la remoción de gases ácidos de corrientes ricas en oxígeno, como las corrientes de gases de combustión, volatilidad despreciable y mayor tensión superficial debido a la naturaleza iónica de estas disoluciones (lo que implica menores pérdidas por vaporización del disolvente), reactividad con el CO<sub>2</sub> comparable con la de las alcanolaminas de tipo similar, bajo consumo energético y facilidad de manejo para el personal. Los aminoácidos tienen la ventaja de que se encuentran en la naturaleza, lo que les confiere baja toxicidad e impacto ambiental [49, 50]. En los aspectos negativos está su mayor costo con respecto a las aminas y que algunas sales pueden sufrir precipitación durante la absorción, especialmente disoluciones con alta concentración de la sal y altas cargas de CO<sub>2</sub>, lo que provocaría incrustaciones en los equipos. No obstante, la precipitación podría ayudar a mejorar la eficiencia de la captura. Otra desventaja es la falta de información sobre su reactividad con el CO<sub>2</sub> [34, 51]. A pesar de esta carencia de datos, se ha asumido que los aminoácidos reaccionan con el CO<sub>2</sub> de forma similar a las aminas, pues tienen los mismos grupos

funcionales y que la especie activa es la aniónica, es decir, su sal básica [13, 51]. Esto último se debe a que el aminoácido por sí solo tiene poca o nula capacidad de absorción, pues en la forma zwitteriónica el grupo amino se encuentra impedido para reaccionar por el protón del carboxilo que tiene enlazado; para *activar* al aminoácido se le adiciona una base hasta obtener un pH por arriba del  $pK_2$  (en aminoácidos apolares, polares sin carga y el caso especial de la histidina que tiene  $pK_R < pK_2$ ) y por arriba del  $pK_R$  (en aminoácidos básicos), para asegurar que todo estará en la forma básica y en consecuencia el grupo amino estará disponible para capturar al  $CO_2$ . La reacción general del aminoácido con la base para formar la sal básica se muestra en la Ecuación 15.



La sal alcalina de aminoácido reacciona con el  $CO_2$  de la misma forma que las aminas, formando carbamato y la sal con el grupo amino protonado (Ec. 16):



Las Ecuaciones 17 a 20 también ocurren puesto que el medio es acuoso y al igual que con las aminas, la reacción de formación del carbamato (Ec. 16) es muy rápida en comparación con la de su hidrólisis (Ec. 17), debido a su alta estabilidad y en consecuencia las Ecuaciones 17 y 18 pueden despreciarse [34].

La Tabla 2 resume las ventajas y desventajas del uso de aminas y sales de aminoácidos en la captura de  $CO_2$ .

Tabla 2. Comparación entre el uso de aminas y sales acuosas de aminoácidos en la captura de CO<sub>2</sub> [13].

<b>Absorbente</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b><i>Alcanolaminas: MEA, DEA y MDEA</i></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tecnología disponible, ampliamente desarrollada y utilizada, que además es flexible al reacondicionamiento</li> <li>- Alta eficiencia de captura</li> <li>- Reacción rápida con el CO<sub>2</sub></li> <li>- Selectividad de reacción alta hacia el CO<sub>2</sub></li> <li>- Proceso de absorción reversible</li> <li>- Bajo costo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baja capacidad de carga de CO<sub>2</sub></li> <li>- Degradación en presencia de SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub></li> <li>- Alta corrosión de los equipos</li> <li>- Alto consumo de energía para regenerar a la amina</li> </ul>
<b><i>Aminoácidos y sales básicas de aminoácidos</i></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Poca pérdida del disolvente por vaporización debido a la volatilidad despreciable y la alta tensión superficial de las disoluciones de las sales</li> <li>- Mejor resistencia a la degradación oxidativa</li> <li>- Bajo consumo de energía</li> <li>- Facilidad de manejo</li> <li>- Baja toxicidad e impacto ambiental</li> <li>- Rendimiento comparable con aminas de tipo similar</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mayor costo que las aminas</li> <li>- Posibilidad de precipitación a altas concentraciones de la sal y alta carga de CO<sub>2</sub>, lo que provocaría incrustaciones en los equipos</li> <li>- Poca información sobre la reactividad con el CO<sub>2</sub></li> </ul>

## 4. METODOLOGÍA

En este capítulo se establece la metodología que se llevó a cabo para la preparación de las disoluciones básicas de aminoácidos para su posterior evaluación en la captura de CO<sub>2</sub>; se describen las técnicas analíticas de medición de Carbono Orgánico Total (TOC, por sus siglas en inglés) para la cuantificación de la capacidad de absorción y de espectroscopía de infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), para la caracterización de los productos obtenidos de la reacción.

### 4.1 Preparación de las disoluciones básicas de aminoácidos

Los aminoácidos a analizar se escogieron en representación de cada tipo (excepto los aromáticos y ácidos, que no se incluyeron en el estudio): 3 apolares (L-Alanina, L-Glicina y L-Valina), 1 polar sin carga (L-Glutamina) y 3 básicos (L-Arginina, L-Histidina y L-Lisina), todos se utilizaron en grado reactivo y fueron adquiridos de Sigma Aldrich. A partir de ellos y de NaOH agregado, se prepararon las disoluciones de sus formas básicas para burbujear posteriormente con CO<sub>2</sub>; las concentraciones de aminoácido se determinaron lo más cercanas posible a la máxima solubilidad de cada uno, a efecto de maximizar la capacidad de absorción (Tabla 3). La base utilizada, NaOH fue grado U.S.P. (Golden Bell). En el caso de los aminoácidos apolares, polares sin carga y en la histidina se añadió el hidróxido en relación equimolar [51, 52], mientras que a los aminoácidos básicos solamente la mitad de dicha relación. En todos los casos el disolvente fue agua destilada y se mezcló con ayuda de un agitador magnético. El pH se determinó con un potenciómetro marca Oakton modelo pH 110. La Tabla 3 resume las concentraciones utilizadas de los aminoácidos (% en peso), las cantidades molares de hidróxido que se añadieron, de acuerdo al número de moles de aminoácido presente en las disoluciones y el pH que alcanza cada una, en promedio.

Como referencia para comparar los resultados experimentales de absorción se utilizó una disolución de MEA al 30%, preparada a partir del reactivo puro (grado reactivo, J.T. Baker).

Tabla 3. Concentraciones de aminoácidos (AA) y cantidades molares de NaOH empleadas para preparar las disoluciones básicas, así como los valores de pH alcanzados.

AA (símbolo)	Tipo	Solubilidad en agua (g/L)	Concentración (% en peso)	pH inicial	Núm. de moles de AA en la disolución	Núm. de moles de NaOH agregados	pH después de la adición de NaOH
Ala		166.5 (25 °C) <sup>1</sup>	15	6.20	1.68	1.68	10.60
Gly	Apolar	225 (20 °C) <sup>1</sup>	20	5.89	2.66	2.80	11.41
Val		85 (20 °C) <sup>1</sup>	7.5	5.61	0.64	0.64	11.55
Gln	Polar Neutro	36 (25 °C) <sup>2</sup>	3.5	5.07	0.24	0.24	10.67
His		41.6 (25 °C) <sup>2</sup>	4	7.50	0.26	0.26	10.51
Lys	Básico	100 <sup>2</sup>	10	9.95	0.68	0.39	11.09
Arg		148.7 (20 °C) <sup>1</sup>	14	11.15	0.80	0.42	12.34

<sup>1</sup> Dato tomado de la ficha de datos de seguridad de Merck Millipore/Sigma-Aldrich

<sup>2</sup> Dato tomado de la hoja de información del producto de Sigma-Aldrich

#### 4.2 Sistema de reacción / burbujeo con CO<sub>2</sub>

La Figura 13 muestra el esquema del sistema utilizado para realizar la reacción del aminoácido aniónico con el CO<sub>2</sub>. El sistema consta de un baño con recirculación y control de temperatura marca NESLAB modelo RTE-111, pinzas de nuez para sujetar la muestra sumergida en el baño, un burbujeador de vidrio poroso para poner en contacto el gas con la disolución muestra, una manguera de plástico que conecta el burbujeador a la tubería de salida del gas y válvulas para regular su flujo.

Las condiciones de operación del sistema fueron temperatura normal de 25 °C, controlada por el baño y presión atmosférica (585 mmHg en promedio [53]).

Para las pruebas se utilizaron CO<sub>2</sub> al 99.9% de pureza (Praxair) y N<sub>2</sub> de alta pureza generado en el laboratorio.

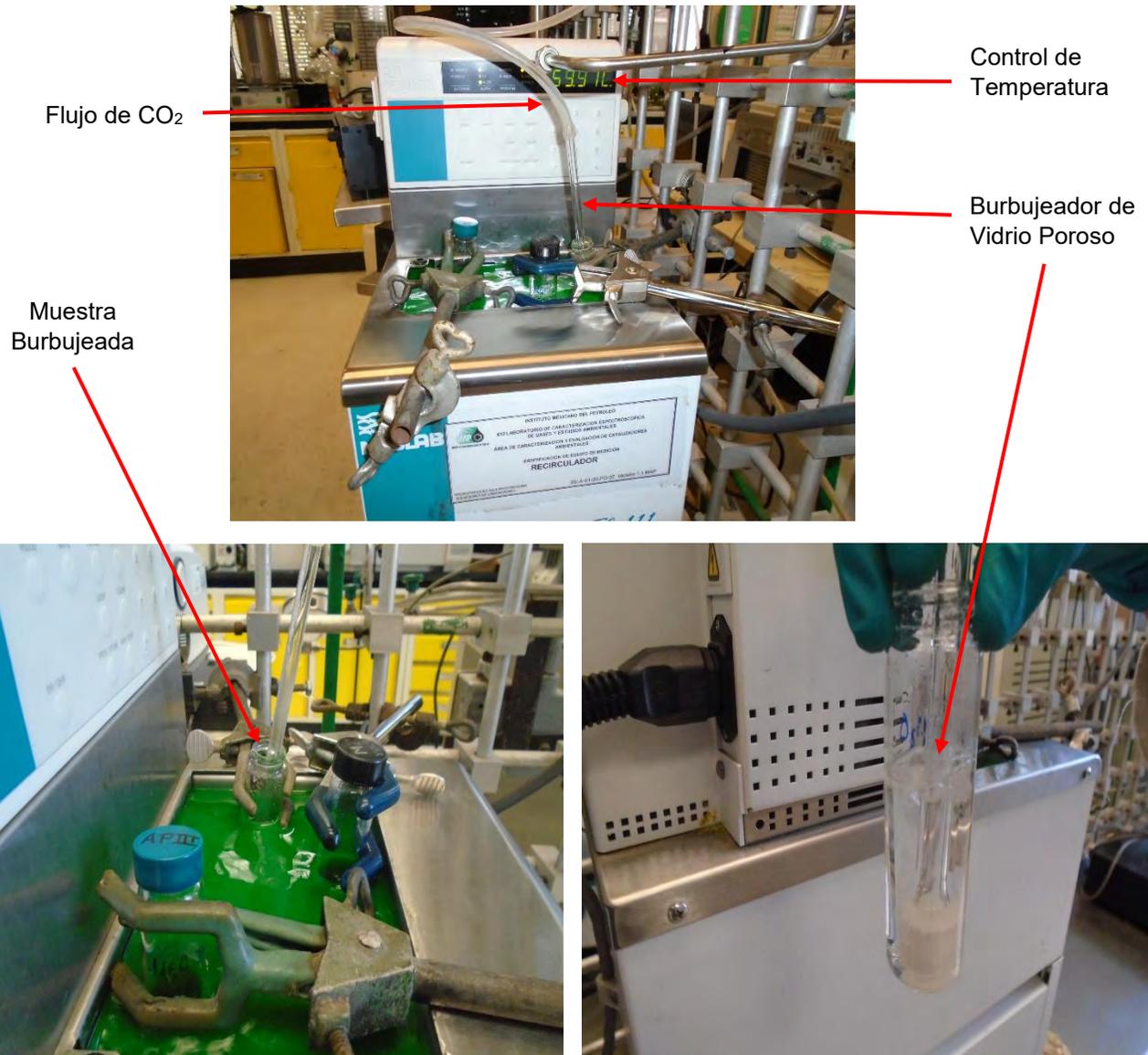


Figura 13. Fotografías del sistema de burbujeo.

#### 4.2.1 Procedimiento Experimental

Se adicionaron en el recipiente de reacción alícuotas de 10 mL de disolución básica de aminoácido y se colocaron dentro del baño, dos alícuotas para cada prueba: una que se burbujea con CO<sub>2</sub> y la otra que sirve como testigo. A la muestra que va a reaccionar se le hace pasar a través del burbujeador de vidrio poroso un flujo continuo de 100 mL/min de CO<sub>2</sub> puro, este flujo es seleccionado porque permite

controlar adecuadamente el proceso; para ajustarlo se utilizan las válvulas y un medidor digital de flujo de gases. Transcurridos 10 minutos, el flujo del gas se suspende y las muestras son retiradas del baño para posteriormente determinarles el contenido de Carbono Total inicial y final, los cuales servirán para calcular la absorción de la disolución burbujeada. Cada prueba se realiza por duplicado. El tiempo de reacción se definió a partir de un estudio cinético efectuado previamente, donde se analizaron por Carbono Total diversas muestras de MEA 30% a distintos tiempos de burbujeo, comprobándose tal y como lo menciona la literatura, que la reacción entre la amina y el gas es bastante rápida [27, 54].

#### *4.2.2 Controles*

Adicionalmente se realizan controles usando como gas de burbujeo  $N_2$ , para corroborar la selectividad del aminoácido aniónico para reaccionar con el  $CO_2$  y para comprobar que el flujo de 100 mL/min no favorece la pérdida de agua por arrastre y en consecuencia provoque la concentración de la muestra, lo que incrementaría el contenido de Carbono Total medido. También con algunos aminoácidos se llevan a cabo las pruebas sin adición de la base, es decir, sin formar el anión; en el caso de la alanina y la glicina, para confirmar la teoría de que cuando se encuentran en la forma zwitteriónica prácticamente no absorben  $CO_2$  y, en el caso de la arginina y lisina, para conocer el efecto de su carácter básico en su capacidad de captura.

### **4.3 Cuantificación de la capacidad de absorción de las disoluciones básicas de aminoácidos.**

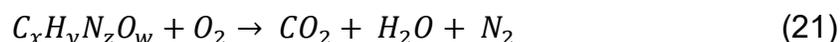
Para la cuantificación de la capacidad de absorción de las disoluciones básicas de aminoácidos, se utilizó la técnica de la medición de Carbono Orgánico Total (COT o TOC, por sus siglas en inglés). Cabe aclarar que aunque el método permite la medición de las fracciones de Carbono Orgánico, Inorgánico y Total, para efecto de la cuantificación de Carbono absorbido se consideró directamente el contenido de Carbono Total, debido a la inestabilidad en los resultados de medición, que en ocasiones arrojaba resultados negativos de la fracción de Carbono Orgánico.

### 4.3.1 Medición del Carbono Total

#### 4.3.1.1 Fundamento Teórico

Se utilizó un Analizador de Carbono Orgánico Total TOC Modelo 5000-A de Shimadzu (Fig. 14), que mide el contenido de Carbono Total en la muestra (CT), conformado por el Carbono Inorgánico (CI) y el Carbono Orgánico (CO).

Para cuantificar el CT, el equipo utiliza un método de combustión que se lleva a cabo en el tubo de combustión de CT dentro del equipo a 680 °C, el cual tiene catalizador de Pt en su interior. Una vez que se hacen las inyecciones de volúmenes muy pequeños de la muestra al tubo (de 3 a 5 inyecciones dependiendo de los resultados), sólo sus componentes de Carbono se combustionan o descomponen para formar CO<sub>2</sub>, bajo la siguiente ecuación [55]:



El CO<sub>2</sub> generado es detectado mediante un sensor de infrarrojo que usa un método no dispersivo (NDIR, por sus siglas en inglés); a diferencia del método dispersivo, éste no utiliza una red de cristales para descomponer la luz espectralmente, sino un interferómetro para producir el fenómeno de interferencia de la luz [56]. El principio de detección del gas se basa en que las moléculas monoatómicas como N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> no absorben radiación infrarroja, pues no presentan cambio en su momento dipolar cuando vibran, mientras que moléculas poliatómicas como el CO<sub>2</sub> o el CH<sub>4</sub> absorben radiación infrarroja de diferentes longitudes de onda al vibrar, dependiendo del tipo de enlace y los átomos que las constituyen. La cantidad de radiación absorbida es proporcional a la densidad del gas, de acuerdo a la ley de Lambert y Beer [57]:

$$A = \epsilon lc \quad (22)$$

donde A es la absorbancia del gas (adimensional),  $\epsilon$  el coeficiente de extinción molar del gas (cm<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>),  $l$  la distancia que recorre el haz de luz (cm) y  $c$  la densidad molar del gas (mol·cm<sup>-3</sup>). Así, la densidad puede ser determinada midiendo la cantidad de radiación absorbida.

Posteriormente, el NDIR arroja una señal de detección que genera un pico, cuya área es calculada por un procesador de datos; el área del pico es proporcional a la concentración de Carbono Total de la muestra. Entonces, si la ecuación de la curva de calibración expresando la relación entre el área del pico y la concentración de Carbono Total ha sido obtenida previamente usando estándares de CT, la concentración promedio de CT de la muestra puede ser determinada del área del pico calculada [58].



Figura 14. Equipo analizador de Carbono Orgánico Total Shimadzu TOC-5000A.

#### *4.3.2 Procedimiento Experimental*

##### *4.3.2.1 Realización de la curva patrón de CT (Carbono Total)*

Para preparar los estándares se siguió la metodología descrita en el manual del equipo TOC 5000-A. Se utilizó Biftalato de Potasio ( $C_8H_5KO_4$ ) grado reagente, el cual se secó previamente a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas y se enfrió dentro de un desecador, para garantizar la pureza del reactivo. Se midieron 0.2125 g del Biftalato, se colocaron en un matraz aforado de 100 mL y se aforó con  $H_2O$  destilada. Esta disolución, la disolución madre, tiene un contenido de 1000 mg de CT /L, o lo que

es lo mismo, 1000 ppm de CT. A partir de ella se realizaron las diluciones correspondientes para obtener las concentraciones para hacer la curva patrón, que abarcaron el rango de 0 a 500 ppm de CT.

A continuación se muestra la gráfica resultante (Fig. 15), así como el valor promedio del área obtenida, la desviación estándar (DS) y el coeficiente de variación porcentual (%CV) para cada concentración de la curva (Tabla 4).

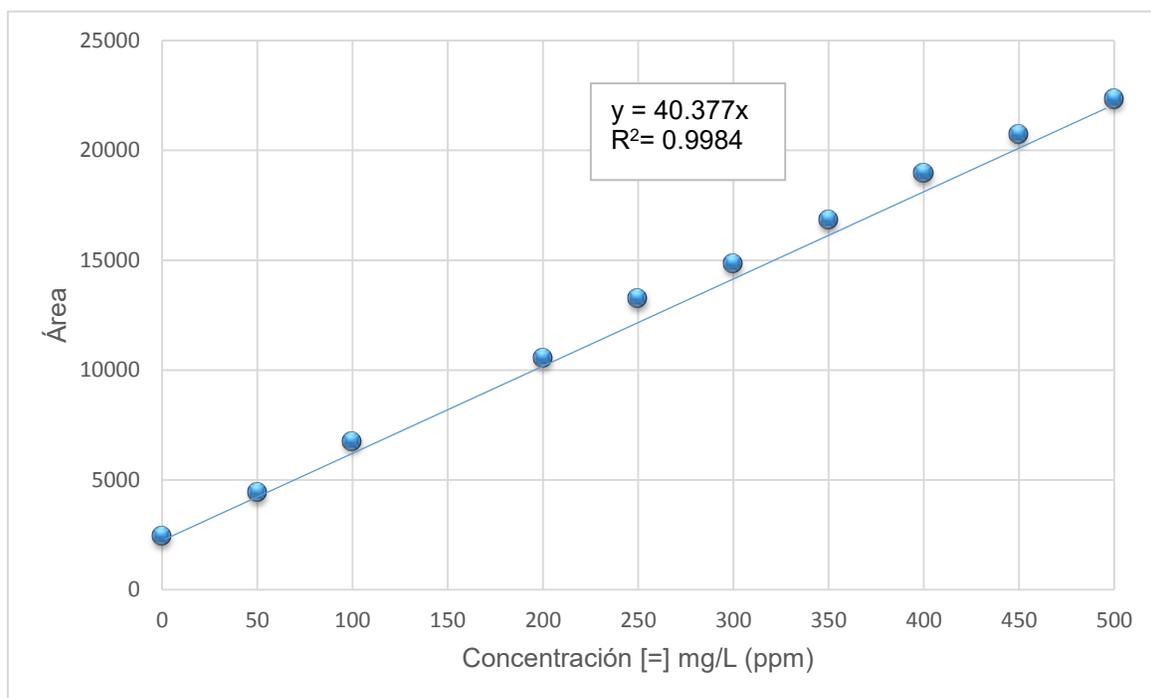


Figura 15. Curva Patrón de Carbono Total.

Nota: la concentración de 150 ppm fue excluida por su alta dispersión respecto a la tendencia general de los datos.

Tabla 4. Estimadores del área para concentraciones estándar de Carbono Total.

Concentración [mg/L (ppm)]	0	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
Área Promedio	2446	4435	6778	30553	10561	13271	14870	16860	18989	20754	22350
DS	±1	±12	±31	±217	±41	±111	±168	±147	±127	±97	±237
%CV	0.0472	0.274	0.46	0.712	0.393	0.84	1.13	0.875	0.67	0.472	1.06

Se observa que el comportamiento del área con respecto a la concentración de CT es lineal; se realizó además un ajuste a cero, pues de esta manera se corrige la cantidad de CT contenida en el agua usada en la preparación de los estándares.

Una vez realizada la curva patrón, se pueden hacer las mediciones. Se toman alícuotas de las muestras para introducirlas en el equipo y si su contenido de CT sale del rango de la curva, se diluyen hasta que dicha concentración caiga dentro del rango.

#### 4.3.3 Cálculo de la capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> de las disoluciones básicas de aminoácidos

Para conocer la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbida por las disoluciones básicas de aminoácidos se determinó con el equipo TOC su contenido inicial de CT y después del burbujeo con CO<sub>2</sub>; la diferencia constituye el CT capturado, que posteriormente fue transformado a CO<sub>2</sub> mediante el siguiente algoritmo de cálculo:

$$\begin{aligned} & \frac{mg\ CT_{desp.\ burbujeo}}{L\ dsln\ AA^-} - \frac{mg\ CT_{iniciales}}{L\ dsln\ AA^-} \\ &= \frac{mg\ CT_{absorbidos}}{L\ dsln\ AA^-} * (factor\ de\ dilución) * \left(\frac{1g}{1000\ mg}\right) * \left(\frac{1\ mol\ C}{12\ g}\right) \quad (23) \\ & * \left(\frac{1\ mol\ CO_2}{1\ mol\ C}\right) * \left(\frac{L\ dsln}{g\ AA^-}\right) * \left(\frac{g\ AA^-}{mol\ AA^-}\right) = \frac{mol\ CO_2\ absorbidos}{mol\ AA^-} \end{aligned}$$

Inverso de la concentración de la disolución básica del aminoácido expresada en g/L, ésta se considera igual a la concentración del aminoácido de partida.

Peso molecular de la forma aniónica del aminoácido (el del aminoácido menos 1, por el hidrógeno que pierde).

El factor de dilución se agrega en el cálculo debido a que todas las muestras se diluyeron antes de analizarse en el equipo TOC.

#### 4.4 Caracterización de los productos obtenidos.

Para complementar el análisis cuantitativo de la medición de la capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> mediante TOC, se seleccionaron algunas muestras para ser analizadas de manera cualitativa por espectroscopía infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) de sólidos. Esta técnica permite identificar grupos funcionales dentro del compuesto, de acuerdo a las absorciones o bandas que aparecen en su espectro, tales como carbamatos y grupos amino protonados, principales productos de la reacción de absorción de CO<sub>2</sub>. También se utilizó esta técnica con la disolución básica de valina sin burbujear para corroborar la formación del anión correspondiente [45, 59].

##### 4.4.1 Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés).

###### 4.4.1.1 Fundamento Teórico

De acuerdo a la teoría de Maxwell, la radiación es considerada como 2 campos (el eléctrico y magnético) oscilando en planos individuales y perpendiculares entre sí; estos campos se propagan como ondas sinusoidales, como se muestra en la Figura 16 [61]. Las ondas electromagnéticas viajan como fotones, los cuales son paquetes de energía sin masa. La energía de estos fotones está dada por:

$$E = h\nu \quad (24)$$

donde E es la energía en Joule (J), h la constante de Planck ( $6.626 \times 10^{-34}$  J·s) y  $\nu$  la frecuencia en Hertz (Hz). La frecuencia de una onda se define como el número de ciclos completos que pasa por un punto fijo en un segundo y sus unidades son Hertz (Hz). La longitud de onda ( $\lambda$ ) es la distancia entre dos picos adyacentes de la onda (Fig. 16). La longitud de onda y la frecuencia, que son inversamente proporcionales, se relacionan entre sí de la siguiente manera [45]:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (25)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz ( $3 \times 10^{10}$  cm/s),  $\nu$  la frecuencia (Hz) y  $\lambda$  la longitud de onda (cm).

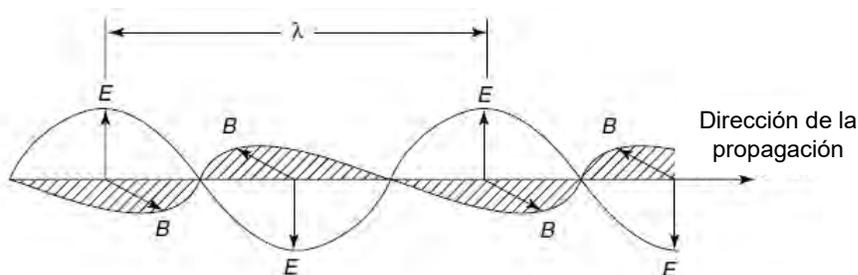


Figura 16. Representación de una onda electromagnética. Las letras E y B representan las magnitudes de los vectores eléctrico y magnético, respectivamente [60].

Otra unidad que es ampliamente usada en espectroscopía de infrarrojo es el número de onda ( $\bar{\nu}$ ), dado en  $\text{cm}^{-1}$ , este es el número de ondas en un centímetro y está dado por la Ecuación 26. Esta unidad tiene la ventaja de tener una relación lineal con la energía [61].

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (26)$$

En términos muy simples, se puede definir a la espectroscopía como la interacción de la luz con la materia. La luz, en este contexto, es el amplio espectro de energía continua llamado "espectro electromagnético" [59]. Las principales regiones del espectro electromagnético se muestran en la Figura 17. La luz visible, infrarroja, ultravioleta, microondas y ondas de radio son ejemplos de radiación electromagnética; todas viajan a la velocidad de la luz pero difieren en frecuencia y longitud de onda. El espectro electromagnético es el rango de todas las posibles frecuencias, desde cero hasta infinito [45]. Los tipos de radiación se agrupan generalmente por los efectos físicos y químicos que producen en la materia, como también se observa en la Figura 17. La radiación infrarroja provoca cambios en la energía vibracional de las moléculas, este es el **fundamento de la espectroscopía de infrarrojo**. Como los movimientos de las moléculas son únicos de su estructura, la medición de ellos hace a la espectroscopía IR una herramienta poderosa en la caracterización de materiales [59].

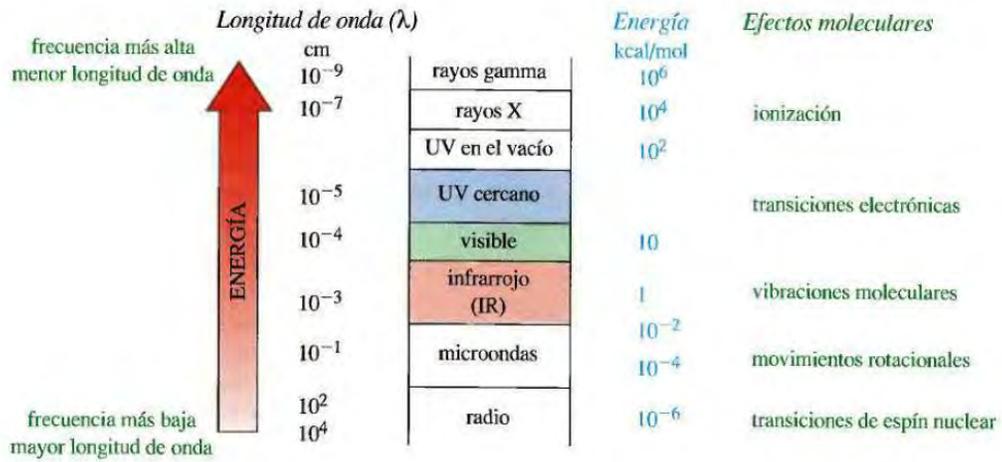


Figura 17. Regiones del espectro electromagnético [45].

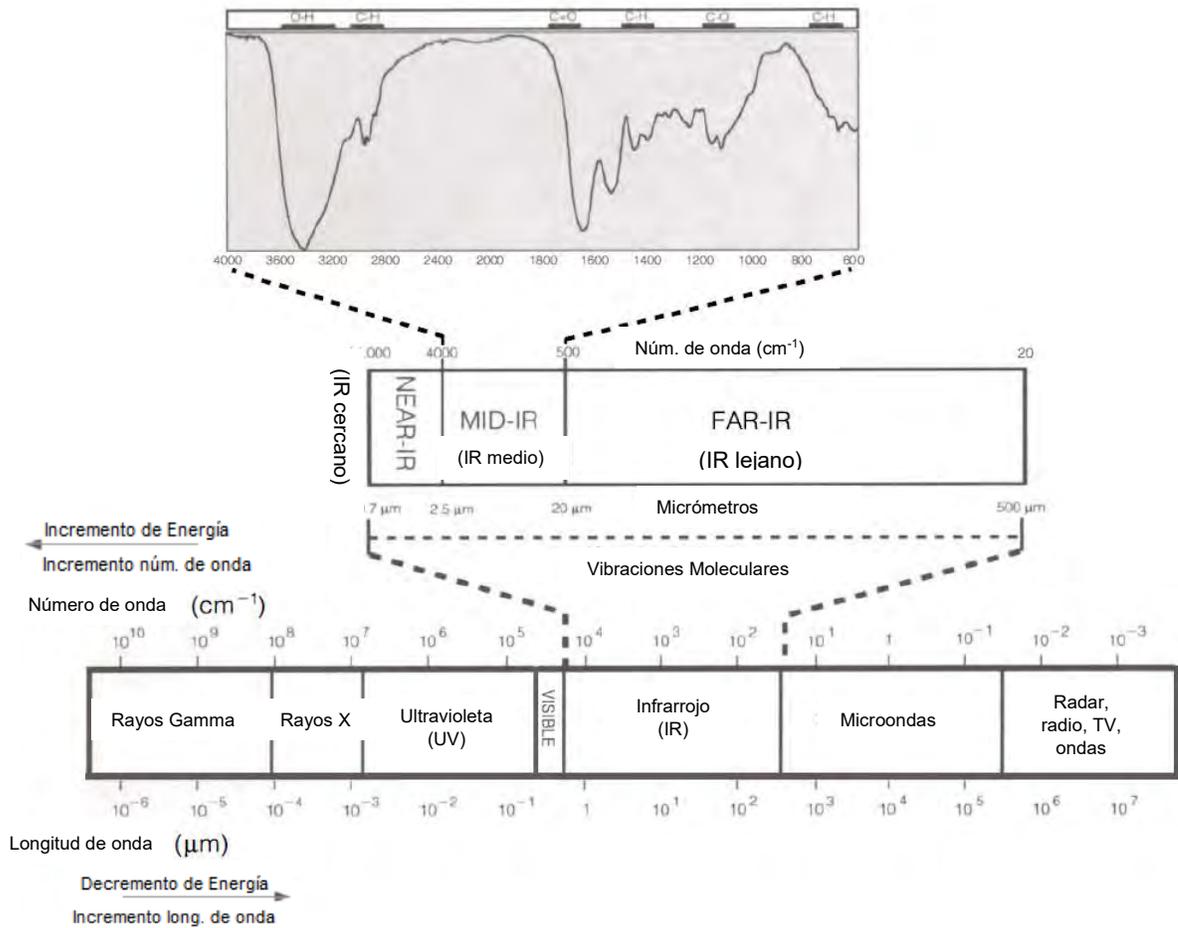


Figura 18. Regiones espectrales de la radiación electromagnética, con expansión de la región IR [59].

La región del infrarrojo del espectro, como se ve en la Figura 18, se extiende desde números de onda de 14 000 a 20  $\text{cm}^{-1}$  o bien, longitudes de onda de 0.7 a 500  $\mu\text{m}$ . Debido a razones de aplicación e instrumentación, es conveniente dividir la región IR en cercana (NIR, por sus siglas en inglés) de 0.7 a 2.5  $\mu\text{m}$ , media (IR o mid-IR, por sus siglas en inglés) de 2.5 a 20  $\mu\text{m}$  y lejana (FIR, por sus siglas en inglés) de 20 a 500  $\mu\text{m}$  (véase también la Fig. 18) [59]. La región más utilizada es la media, en el intervalo de 4000 a 670  $\text{cm}^{-1}$  [62].

Como se dijo anteriormente, los fotones de infrarrojo no tienen la energía suficiente para causar transiciones electrónicas, pero pueden causar que los grupos de átomos salten de un estado fundamental a uno excitado, provocando vibraciones con respecto a los enlaces que los conectan [63, 64]. Existen principalmente 2 tipos de vibraciones moleculares: estiramiento, que causa cambios en la longitud del enlace y puede ser asimétrico o simétrico, y deformación, que involucra cambios en el ángulo de enlace; dentro de la deformación existen los movimientos en el plano (tijereteo y balanceo) y fuera del plano (aleteo y torsión) [63].

La frecuencia de la vibración depende de las masas de los átomos que conforman a la molécula y de la fuerza de sus enlaces. Es **fundamental** que la vibración cause un cambio en el momento dipolar de la molécula para que absorba en el infrarrojo, de lo contrario no habrá absorción de energía [45]. Un espectro de infrarrojo es la gráfica de la energía absorbida por una molécula, en función de la frecuencia o longitud de onda de la luz. El aparato que mide las frecuencias de luz infrarroja absorbida por un compuesto es el **espectrómetro de infrarrojo**. Existen 2 tipos de espectrómetros: dispersivos y no dispersivos, como se mencionó en el principio de funcionamiento del TOC.

Un **espectrómetro de Transformada de Fourier (FTIR)** es del tipo no dispersivo, por lo cual utiliza un **interferómetro** como el de la Figura 19, para medir el espectro IR. En éste, la luz infrarroja proveniente de la fuente, se dirige hacia un separador de haz luminoso, colocado en un ángulo de  $45^\circ$ , donde parte del haz pasa a través del separador y otra parte es reflejada en un ángulo recto. El haz reflejado choca

con un espejo estacionario, mientras que el haz transmitido choca con un espejo móvil. Ambos haces retornan de los espejos para combinarse nuevamente en el separador. El haz del espejo móvil ha viajado una distancia diferente que el del espejo fijo y ambos se combinan para crear un patrón de interferencia llamado **interferograma**, el cual atraviesa la muestra para llegar finalmente a un detector. El interferograma no es otra cosa más que el espectro de la muestra en el dominio del tiempo; a la salida del detector la señal es enviada a un amplificador, donde será amplificada, filtrada y digitalizada para después ser enviada a un sistema de registro y procesamiento de datos, donde se realizará la Transformada de Fourier, que permitirá convertir el espectro al dominio de frecuencia para realizar su interpretación [45, 56].

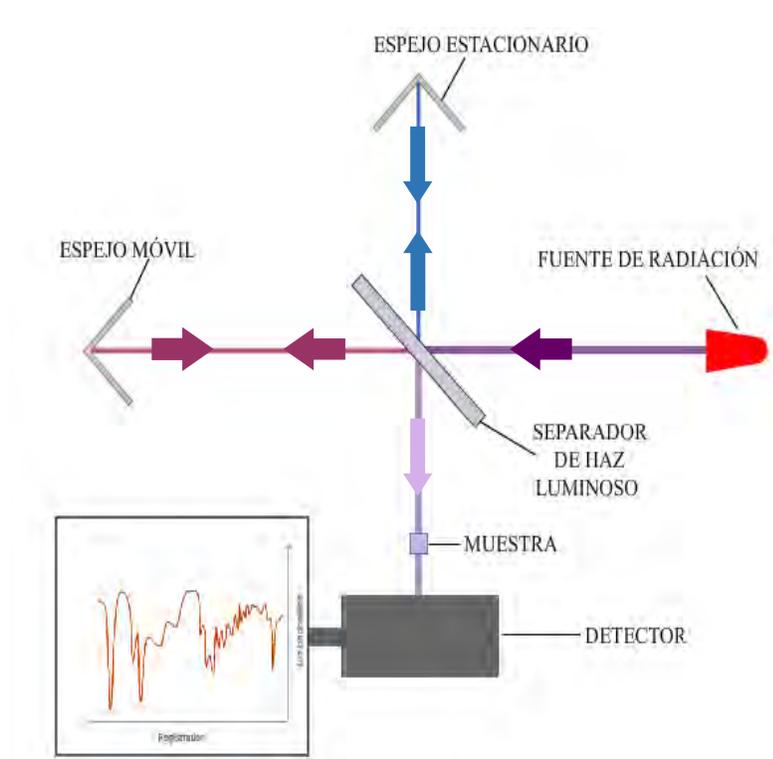


Figura 19. Diagrama de un Interferómetro de Michelson en un espectrómetro FTIR [64].

Una vez que la luz infrarroja interacciona con el compuesto pueden ocurrir varios fenómenos: parte de la luz se absorbe, parte se transmite, parte se refleja y otra parte se dispersa, como se muestra en la Figura 20 [64, 65].

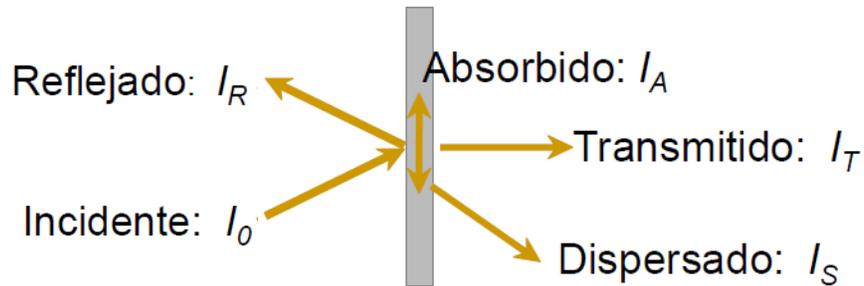


Figura 20. Fenómenos que ocurren al interaccionar la luz con la materia (absorción, transmisión, reflexión y dispersión) [65].

En la **absorción**, la intensidad de radiación inicial ( $I_0$ ), correspondiente a una determinada longitud de onda, disminuye una vez atraviesa la muestra ( $I_T$ ). Este efecto se puede medir como **transmitancia** [64, 65]:

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (27)$$

La transmitancia a menudo se expresa en por ciento, dicha cantidad nos dice el porcentaje de radiación que atraviesa la muestra [64, 66]:

$$\% T = \frac{I_T}{I_0} \times 100 \quad (28)$$

En la obtención del espectro se utiliza el método de **transmisión**, en el cual la radiación IR atraviesa la muestra registrándose la cantidad de energía **absorbida** por la muestra. A partir de la comparación de la radiación registrada tras atravesar la muestra, con un experimento de referencia se obtiene el espectro IR [67]. En un espectro típico, en las abscisas se lee el número de onda, mientras que en las ordenadas se encuentra el porcentaje de transmitancia [64].

#### 4.4.2 Preparación de las muestras

Debido a que la reacción fue llevada a cabo en estado líquido, las muestras tuvieron que someterse a un proceso de secado para poder analizarse en el espectrómetro FTIR con la técnica de pastillas, para lo cual pequeñas alícuotas de la disolución se colocaron en viales de 2 mL en un concentrador de muestras marca Techne (Fig. 21), durante 72 horas aproximadamente para eliminar toda el agua posible. Una vez finalizado este proceso se introdujo el residuo sólido en un horno con sistema de extracción de vacío marca Cole-Parmer modelo EW-05053-20 (Fig. 22) a temperatura de 45 °C, durante 24 horas, con el fin de eliminar la humedad remanente en la muestra. Se utilizó una temperatura baja para no alterar la composición que alcanza la muestra después de efectuada la reacción.



Figura 22. Concentrador de muestras Techne.



Figura 21. Horno con sistema de extracción de vacío Cole-Parmer.EW-05053-20

#### 4.4.3 Procedimiento Experimental

El equipo utilizado fue un espectrómetro FTIR Nicolet Nexus 470 (Fig. 23), que se configuró con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ , una ganancia de la unidad y un total de 32 barridos, en la región espectral de  $4000$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ . El software usado para analizar los espectros fue EZ OMNIC. Se utilizó el módulo de sólidos, para el cual se prepararon pastillas a partir de una mezcla molida de  $280\text{ mg}$  de KBr por cada  $5\text{ mg}$  de muestra, aproximadamente. Se utiliza KBr porque éste es ópticamente transparente, es decir, tiene muy poca absorción [65, 67]. En primer lugar se realizó el espectro solamente con KBr (blanco), para a continuación efectuar el de la muestra; se obtiene el espectro final por diferencia de los dos anteriores.



Figura 23. Espectrómetro FTIR Nicolet Nexus 470.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados y el análisis de la medición de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> utilizando el analizador de carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés), así como de la caracterización de los productos de reacción, utilizando espectroscopía FTIR, tanto de la monoetanolamina al 30% usada como referencia, como de las disoluciones básicas de aminoácidos estudiadas.

### 5.1 Pruebas preliminares con Monoetanolamina al 30% en peso

#### 5.1.1 Analizador de Carbono Orgánico Total

En la Tabla 5 se presentan los resultados de los experimentos de absorción de CO<sub>2</sub> de la monoetanolamina al 30%, llevados a cabo a distintas temperaturas.

Tabla 5. Resultados de absorción de CO<sub>2</sub> con Monoetanolamina al 30%, a tres temperaturas.

Temperatura	mol CO <sub>2</sub> /mol MEA	Desviación Estándar
25 °C	0.47	0.02
<b>40 °C</b>	<b>0.50</b>	<b>0.01</b>
60 °C	0.48	0.03

Como se puede observar, los resultados experimentales concuerdan con el valor teórico de absorción de la amina, especialmente el valor a una temperatura de absorción de 40 °C, que es la temperatura típica de operación de la torre absorbidora a nivel industrial [29, 33]. Con lo anterior se concluye que el método experimental implementado para la cuantificación de la capacidad de absorción del CO<sub>2</sub> es adecuado y puede utilizarse con las disoluciones básicas de aminoácidos.

### 5.1.2 Espectroscopía de Infrarrojo FTIR

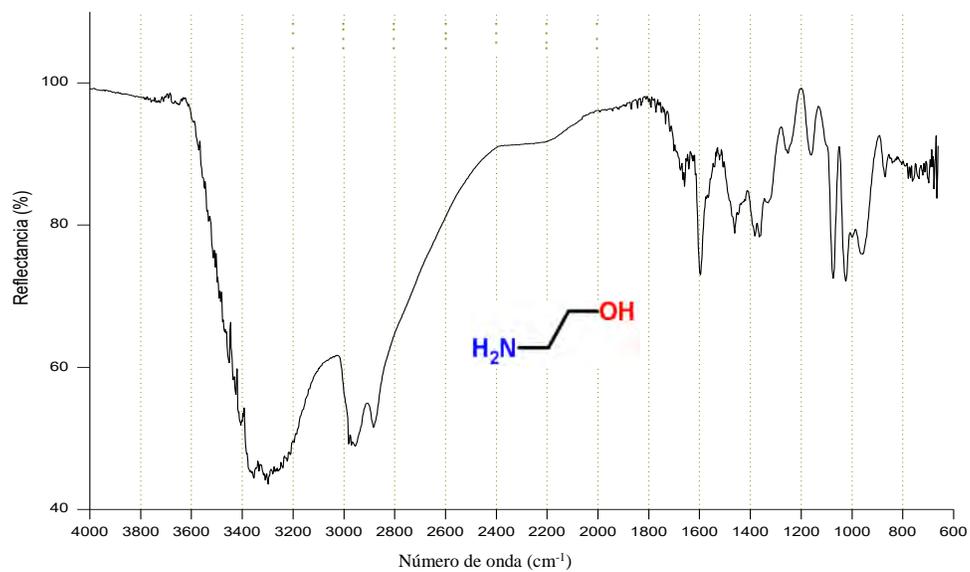
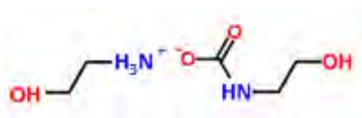


Figura 24. Espectro de Infrarrojo de MEA al 30%.



Número de onda (cm<sup>-1</sup>)

Figura 25. Espectro de Infrarrojo de MEA al 30% con CO<sub>2</sub>.

Las Figuras 24 y 25 muestran los espectros de la monoetanolamina al 30% sin y con burbujeo con CO<sub>2</sub>, respectivamente. En espectroscopía de infrarrojo, las aminas exhiben bandas específicas del grupo amino en la zona de 3300-3000 cm<sup>-1</sup>: en las aminas primarias (RNH<sub>2</sub>) hay dos bandas en esta región, correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico, las aminas secundarias (R<sub>2</sub>NH) sólo muestran una banda, puesto que sólo tienen un enlace N-H y las aminas terciarias (R<sub>3</sub>N) no muestran ninguna banda, porque no tienen enlace N-H [68]. En la Figura 24 se pueden observar entre 3300 y 3400 cm<sup>-1</sup> aproximadamente, los dos picos característicos del estiramiento del -NH<sub>2</sub> de una amina primaria, no aparecen tan marcados como deberían ya que la amina se encuentra diluida y el agua interfiere en la distinción de los mismos. En el espectro de la Fig. 25 estos dos picos del estiramiento del -NH<sub>2</sub> se hacen uno solo, que aparece próximo a 3100 cm<sup>-1</sup>, porque la monoetanolamina ha pasado de ser una amina primaria a una secundaria después de la formación del carbamato. En esta misma zona (3200 – 2800 cm<sup>-1</sup>) se traslapan las señales de estiramiento de -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, pertenecientes a la MEA protonada que se ha producido después de la reacción con CO<sub>2</sub> [69, 70]. La banda alrededor de 1600 cm<sup>-1</sup> en el espectro de la Fig. 24 corresponde a la deformación del enlace N-H, la cual puede observarse en el espectro de la Fig. 25 recorrida ligeramente a la derecha y más intensa, esto último porque el número de enlaces de este tipo se ha incrementado por los productos generados en la reacción. Otros picos que también se intensifican por la razón anterior son los de los estiramientos de C-O y C-N, presentes aproximadamente a 1075 y 1030 cm<sup>-1</sup>, respectivamente y que aparecen en ambos espectros [72]. Lo anterior nos confirma de manera cualitativa la absorción del CO<sub>2</sub> en la amina y la consiguiente formación del carbamato. Este tipo de análisis se aplica también a las disoluciones básicas de aminoácidos.

## 5.2 Pruebas con las disoluciones básicas de aminoácidos

### 5.2.1 Analizador de Carbono Orgánico Total

#### 5.2.1.1 Control: Nitrógeno (gas)

Las pruebas controles resultaron satisfactorias: se corroboró que la selectividad para reaccionar del anión de aminoácido es hacia el CO<sub>2</sub>, pues la cantidad inicial de carbono en la disolución se mantuvo igual después del burbujeo con el N<sub>2</sub> (Tabla 6).

Tabla 6. Resultados de medición del Carbono Total (CT) (mg/L) en las disoluciones básicas de aminoácidos, antes y después del burbujeo con N<sub>2</sub> gaseoso.

Disolución	pH inicial*	pH después burbujeo	mg/L de CT inicial	Desv. Est.	mg/L de CT después del burbujeo	Desv. Est.
Gly 20%	11.41±0.11	11	235.5	3.4	233.0	1.7
Ala 15%	10.80±0.39	11	202.0	1.8	203.3	1.6
Gln 3.5%	11.19±1.07	11	282.0	0.5	287.0	0.5
Lys 10%	11.09±0.06	11	252.4	1.2	250.2	2.5
Arg 5%	12.34±0.10	12	253.5	2.4	250.6	0.2
His 4%	10.88±0.63	11	252.2	2.9	245.5	1.3
Val 7.5%	11.62±0.13	12	245.1	3.9	246.7	2.6

\* El intervalo de confianza calculado para los valores de pH inicial se hizo con un nivel de confianza del 95%

≈ Valor aproximado, medición hecha con papel pH debido a que las pruebas se hicieron en distintos laboratorios

#### 5.2.1.2 Aminoácidos sin adición de base

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la absorción de CO<sub>2</sub> por las disoluciones de aminoácidos puros a la concentración indicada y sin la adición del hidróxido (Tabla 7).

Tabla 7. Resultados de absorción de CO<sub>2</sub> (mol CO<sub>2</sub>/mol AA) con aminoácidos sin adición de NaOH

<i>Disolución</i>	<i>pH inicial</i>	<i>pH después burbujeo</i>	<i>mol CO<sub>2</sub>/mol AA</i>	<i>Desv. Est.</i>
<i>Gly 20%</i>	5.89	4.80	0.02	NA
<i>Ala 15%</i>	6.20	ND	0.07	NA
<i>Arg 14%</i>	11.15	7.52	0.50	0.09
<i>Lys 10%</i>	9.95	7.66	0.88	0.11

ND: No hay dato; NA: no aplica (se hizo una sola medición)

Con respecto a los aminoácidos Gly y Ala, prácticamente no hay absorción cuando no están en la forma básica, por lo que se confirma que es necesaria la adición de la base para su activación, no así con los aminoácidos de cadena lateral básica (Arg y Lys), donde la absorción ya es significativa.

### 5.2.1.3 Disoluciones básicas de aminoácidos

La Tabla 8 muestra los valores de absorción que tuvieron las disoluciones alcalinas.

Tabla 8. Resultados de absorción de CO<sub>2</sub> (mol CO<sub>2</sub>/mol AA<sup>-</sup>) con disoluciones básicas de aminoácidos

<i>Disolución</i>	<i>pH inicial</i>	<i>pH después burbujeo</i>	<i>mol CO<sub>2</sub>/mol AA<sup>-</sup></i>	<i>Desv. Est.</i>
<i>Gly<sup>-</sup> 20%</i>	11.41	≈9.00	0.51	0.07
<i>Ala<sup>-</sup> 15%</i>	10.80	≈9.00	0.57	0.07
<i>Gln<sup>-</sup> 3.5%</i>	11.19	7.09	0.70	0.004
<i>Lys<sup>-</sup> 10%</i>	11.09	8.16	0.72	0.07
<i>Arg<sup>-</sup> 14%</i>	12.34	8.09	0.77	0.17
<i>His<sup>-</sup> 4%</i>	10.88	≈8.00	0.81	0.09
<i>Val<sup>-</sup> 7.5%</i>	11.62	7.02	0.83 <sup>P</sup>	0.005

≈ Valor aproximado, medición hecha con papel pH

<sup>P</sup> Presencia de precipitado en la disolución

Según los resultados de la Tabla 8, la disolución de glicinato de sodio ( $\text{Gly}^-$ ) exhibió la menor absorción, siendo de  $0.51 \text{ mol CO}_2/\text{mol Gly}^-$  y el valinato de sodio ( $\text{Val}^-$ ) resultó ser el mejor captor de todos, con una absorción de  $0.83 \text{ mol CO}_2/\text{mol Val}^-$ . De hecho, esta última disolución fue la única que presentó precipitación después del burbujeo. La literatura sugiere que el precipitado podría ser uno o más productos de la reacción, como el carbamato o el aminoácido protonado [34, 73]. Como se mencionó a principios del presente trabajo, a pesar de que el fenómeno de precipitación supone una desventaja en el uso de estos compuestos en la captura de  $\text{CO}_2$ , puede también ayudar a aumentar la eficiencia de captura de las disoluciones, debido a que el equilibrio de la reacción del aminoácido con el  $\text{CO}_2$  (Ec. 16):  $2\text{RNH}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{RNHCOO}^- + \text{RNH}_3^+$ , se desplaza a la derecha (formación de carbamato y aminoácido protonado), para contrarrestar la pérdida por precipitación de los productos (Principio de Le Chatelier). Al igual que en las aminas, la disolución básica de aminoácido puede ser *regenerada* mediante incremento de temperatura o retirando el  $\text{CO}_2$ , causando la redisolución del aminoácido protonado que ha precipitado [73].

A parte de la disolución de valinato, se observa que los aminoácidos aniónicos que más absorben son los que poseen cadena lateral básica: arginina, lisina e histidina, siendo el histidinato el más absorbente de estos, seguido del argininato y el lisinato, que fue el menos absorbente. En el caso de la lisina y arginina, que se evaluaron tanto en forma zwitteriónica como aniónica (Tablas 7 y 8), vemos que la arginina captura menos cuando está como zwitterión que como anión, lo que no ocurre con la lisina, en cuyo caso la forma de zwitterión da una absorción mayor e incluso superior a la que ofrece el valinato.

Con base en los resultados obtenidos, se generaron los siguientes gráficos:

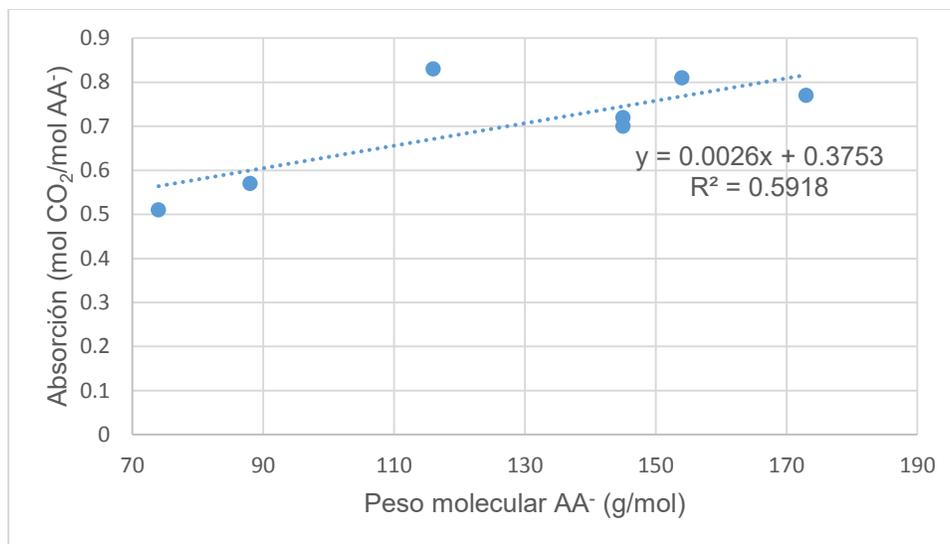


Figura 26. Gráfico de absorción contra peso molecular de las disoluciones básicas de aminoácidos.

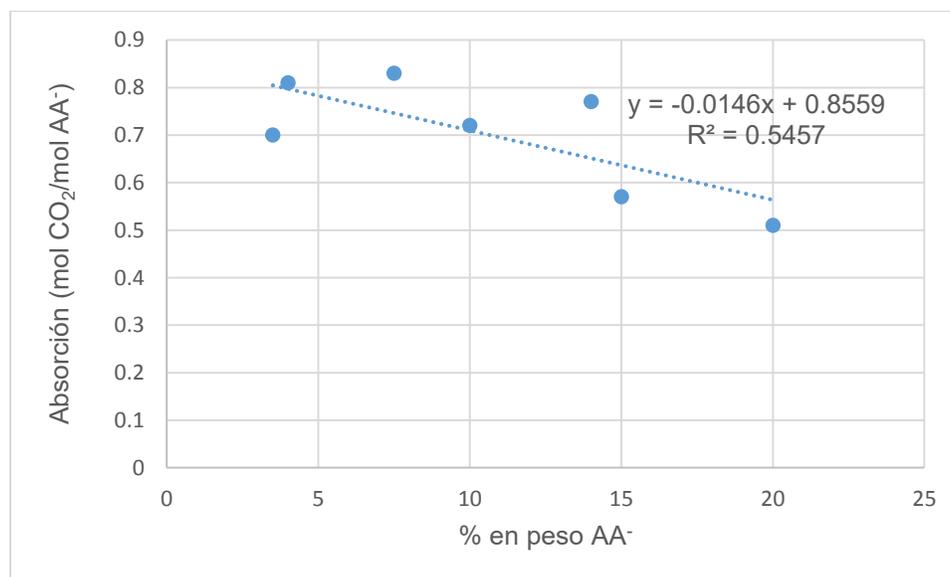


Figura 27. Gráfico de absorción contra concentración (% en peso) de las disoluciones básicas de aminoácidos.

La Figura 26 indica que de manera general, a medida que el peso molecular del aminoácido aniónico se incrementa, también lo hace su absorción. En lo que respecta a la glutamina y la lisina, cuyo peso molecular es idéntico, se observa que la absorción que presentan también es muy similar. En la Figura 27 se observa el comportamiento de la absorción en función del porcentaje en peso de las disoluciones básicas de aminoácidos, que en forma general muestra una tendencia decreciente: menor absorción a mayor concentración. Como el porcentaje en peso se definió lo más cercano posible a la máxima solubilidad en agua reportada de cada aminoácido en el rango de 20 a 25 °C, los resultados anteriores se pueden relacionar con esta propiedad: mayor absorción a menor solubilidad. La baja solubilidad se asocia a alto peso molecular de la sustancia y bajo porcentaje en peso a la temperatura correspondiente. Además, con la disminución de la solubilidad se incrementa la probabilidad de precipitación en la disolución, lo que ya dijimos que mejora la capacidad de captura. Todo lo anterior se observa claramente en el valinato, que fue el mejor absorbente dentro de los aminoácidos aniónicos, el cual tiene un peso molecular relativamente alto (116 g/mol), baja solubilidad, lo que llevó a un menor porcentaje en peso en la disolución (Tabla 3) y fue el único que presentó precipitación después del burbujeo con CO<sub>2</sub>.

## 5.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo FTIR

Con el fin de identificar mejor los picos obtenidos, se realizó un acercamiento de cada espectro, dividiéndolos en dos zonas: la primera de 4000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  y la segunda, que comprende parte de la zona de la huella digital de la molécula, de 2000 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  (o a 600  $\text{cm}^{-1}$ , según el caso). En todos los espectros se hace el análisis de los grupos funcionales más importantes para la caracterización de los productos obtenidos: grupo amino, carbonilo y enlace C-N.

### 5.2.2.1 Valina

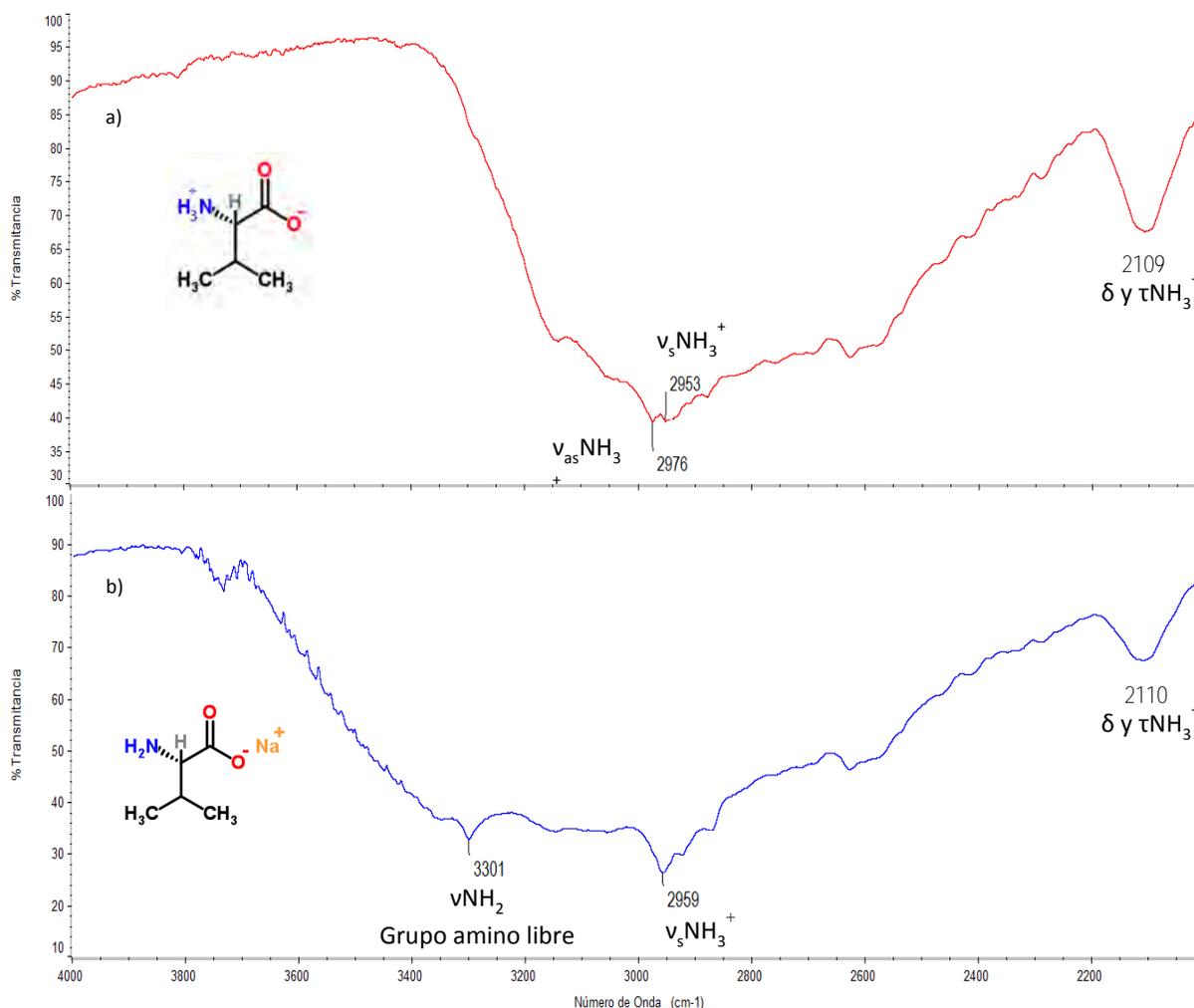


Figura 28. Principales picos identificados en la zona de 4000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  en los espectros de:

- a) Valina pura
- b) Valinato de sodio

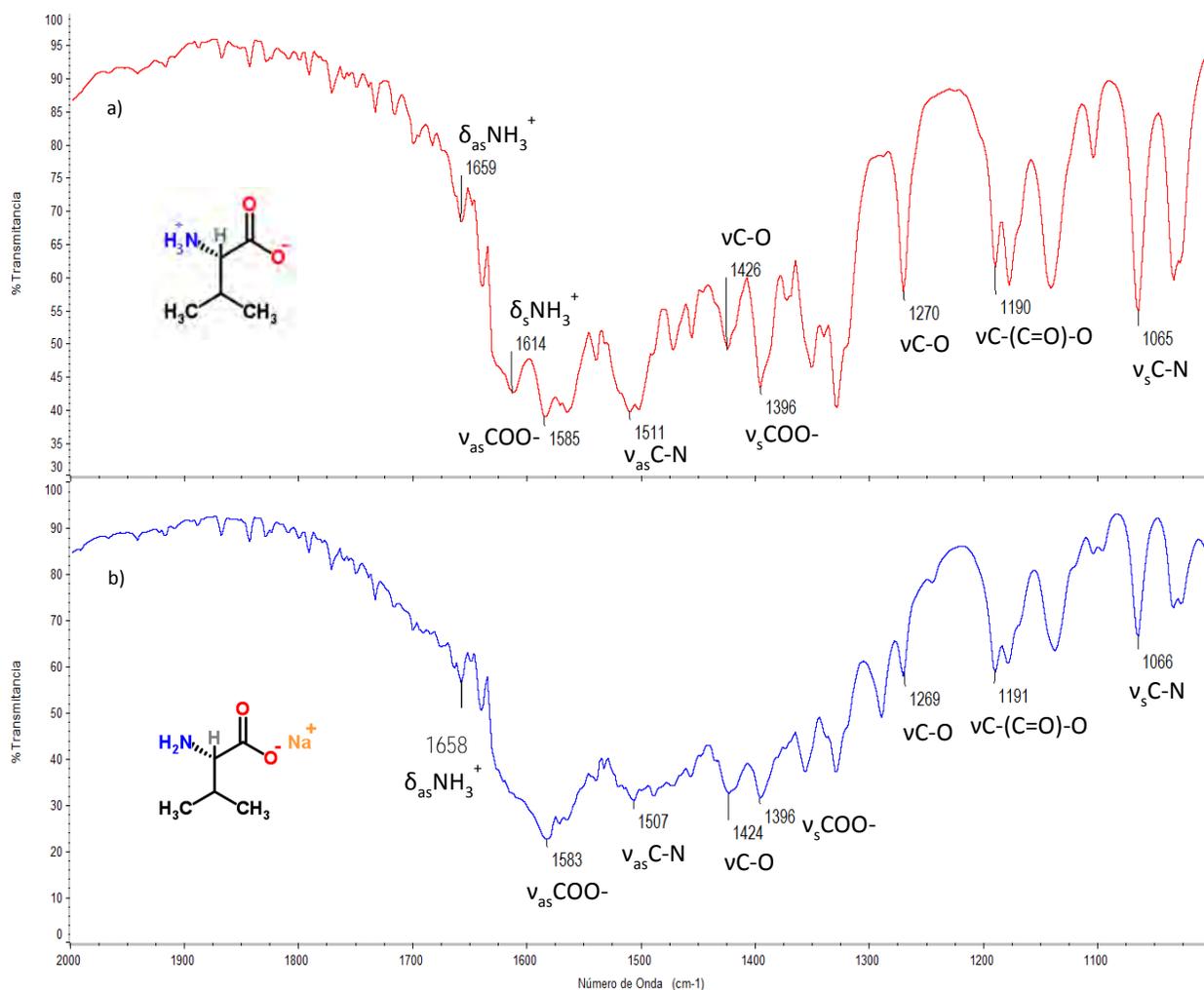


Figura 29. Principales picos identificados en la zona de 2000 a 1000  $cm^{-1}$  en los espectros de:

- a) Valina pura
- b) Valinato de sodio

### Caracterización del Valinato preparado a partir de Valina pura (Figs. 28 y 29).

#### ➤ Grupo Amino

A pesar de que en su estructura la valina posee un grupo amino primario ( $-NH_2$ ), el espectro obtenido en la Fig. 28a no muestra los dos picos característicos del estiramiento de los dos enlaces N-H de  $-NH_2$  en la zona de 3300-3000  $cm^{-1}$  [68], debido a que en estado sólido el aminoácido también existe en forma zwitteriónica [ $OOC-CH-NH_3^+-CH-(CH_3)_2$ ], por lo que predomina la especie protonada  $-NH_3^+$

sobre la especie libre ( $-\text{NH}_2$ ). En su lugar se observan las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de las uniones N-H de  $-\text{NH}_3^+$ , en 2976 y 2953  $\text{cm}^{-1}$  [69-71], respectivamente. El hecho de que absorban a un número de onda menor que las uniones del amino libre (3300-3000  $\text{cm}^{-1}$ ) se debe a que el enlace N-H es más débil cuando se encuentra protonado, pues se trata de fuerzas electrostáticas las que mantienen unidas a los átomos y no enlaces covalentes como en el  $-\text{NH}_2$ , lo que requiere menor energía para hacerlas vibrar. En el espectro del valinato de sodio (Fig. 28b) sí es visible uno de estos dos picos característicos del estiramiento de N-H en el  $-\text{NH}_2$ , en 3301  $\text{cm}^{-1}$ , el cual es la **principal prueba** de que la desprotonación del  $-\text{NH}_3^+$  por adición de NaOH a la valina pura, fue llevada a cabo. El otro pico no se observa quizá por el traslape con la señal ancha que aparece entre 3650 y 3200  $\text{cm}^{-1}$ , característica del estiramiento del grupo funcional hidroxilo ( $-\text{OH}$ ), procedente del grupo hidroxilo del agua que no pudo eliminarse por completo durante el proceso de secado del sólido. Otros indicios de la desprotonación del amino en la valina son la desaparición de la banda de 2976  $\text{cm}^{-1}$  y la disminución de intensidad en el pico de 2959  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro del valinato (Fig. 28b), ambas señales provenientes del  $-\text{NH}_3^+$ . Por otro lado, en 2110  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, se observa un pico pronunciado tanto en el espectro de la valina pura como en el del valinato de sodio (Figs. 28a y 28b). Esta región corresponde a triples enlaces  $\text{C}\equiv\text{C}$  o  $\text{C}\equiv\text{N}$  [75], los cuales no son parte del compuesto. Sin embargo, la literatura menciona que dicha banda puede referirse a las vibraciones de deformación simétrica y torsión del grupo amino protonado  $-\text{NH}_3^+$  [70, 73]. En el caso de la valina pura (Fig. 28a) esto es lógico pues como se encuentra en la forma zwitteriónica, el amino protonado está presente en su estructura, sin embargo, en el valinato (Fig. 28b) no debería aparecer pues se adiciona la base precisamente para que se desprotone el grupo amino, por lo que la permanencia de dicha señal se deba quizá a una proporción de la valina zwitteriónica que no se logró desprotonar, pues sólo para fines de realización del espectro del valinato se neutralizó a la valina hasta el valor de pH igual al pKa del grupo  $\alpha$ -amino, donde hay igual concentración de valina zwitteriónica y de valina aniónica o valinato. No se utilizó un exceso de NaOH, como se hizo en las demás

pruebas, pues las bandas del OH proveniente de la base dificultarían la interpretación del espectro. Para el caso de los espectros de reacción de las sales con el CO<sub>2</sub>, sí se neutralizó hasta un pH ligeramente mayor al pKa del α-amino, para garantizar que todos los aminoácidos zwitteriónicos pasaran a la forma aniónica y la reacción se viera favorecida.

En la región de 2000 a 1000 cm<sup>-1</sup> (Figs. 29a y 29b) la banda débil cerca de 1660 cm<sup>-1</sup> se ha asignado a la deformación asimétrica de -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, la cual aparece más intensa en la valina (Fig. 29a) que en el valinato (Fig. 29b), mientras que la banda de intensidad fuerte en 1614 cm<sup>-1</sup> (Fig. 29a) se ha asignado a la deformación simétrica de -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> [68, 71]. Esta última no es visible en el espectro del valinato (Fig. 29b).

#### ➤ Grupo Carbonilo

Por lo general, los aminoácidos en su configuración zwitteriónica presentan una banda intensa cerca de 1600 cm<sup>-1</sup>, indicando la existencia del grupo carboxilo en su forma aniónica o carboxilato (-COO<sup>-</sup>); esta banda corresponde a su estiramiento asimétrico y una segunda absorción, en 1410 cm<sup>-1</sup> aproximadamente, es debida al estiramiento simétrico [69, 73]. En nuestros espectros el estiramiento asimétrico se da en 1585 cm<sup>-1</sup> aproximadamente, mientras que el simétrico se ha asignado a las señales en 1396 cm<sup>-1</sup> (Figs. 29a y 29b).

También en los aminoácidos una banda intensa en la región de 1220 a 1190 cm<sup>-1</sup> proviene de la absorción del estiramiento del C-(C=O)-O [71]. En los espectros (Figs. 29a y 29b) estas bandas se localizan cerca de 1190 cm<sup>-1</sup>. Por último, dos bandas originadas del estiramiento de la unión C-O aparecen en el espectro de infrarrojo de ácidos carboxílicos cerca de 1320-1210 y 1440-1395 cm<sup>-1</sup>, respectivamente [71, 74]. Nosotros atribuimos a esa vibración las bandas alrededor de 1270 y 1425 cm<sup>-1</sup>.

➤ **Grupo C-N**

En las Figs. 29a y 29b los picos intensos en aproximadamente  $1510\text{ cm}^{-1}$  son debido a la vibración de estiramiento asimétrico del enlace C-N, mientras que el movimiento simétrico se muestra cerca de  $1065\text{ cm}^{-1}$  en ambos espectros [71]. Cabe mencionar que tanto en el grupo funcional C-N como en el Carbonilo no existe diferencia alguna en los picos identificados en los espectros de la valina pura y valinato de sodio, pues la desprotonación sólo afecta al grupo amino.

El resumen de las bandas descritas en los puntos anteriores se encuentra en la Tabla 9.

Tabla 9. Comparación de las principales bandas identificadas en los espectros de la Valina pura y el Valinato.

Valina pura (espectros 28a y 29a) [cm <sup>-1</sup> ]	Intensidad	Valinato (espectros 28b y 29b) [cm <sup>-1</sup> ]	Intensidad	Asignación
--	--	3301	39	$\nu\text{NH}_2$
2976	39	--	--	$\nu_{\text{as}}\text{NH}_3^+$
2953	39	2959	26	$\nu_{\text{s}}\text{NH}_3^+$
1659	68	1658	56	$\delta_{\text{as}}\text{NH}_3^+$
1614	42	--	--	$\delta_{\text{s}}\text{NH}_3^+$
1585	39	1583	22	$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$
1511	39	1507	31	$\nu_{\text{as}}\text{C-N}$
1426	49	1424	32	$\nu\text{C-O}$
1396	43	1396	31	$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$
1270	57	1269	58	$\nu\text{C-O}$
1190	61	1191	58	$\nu\text{C-(C=O)-O}$
1065	54	1066	66	$\nu_{\text{s}}\text{C-N}$

as, asimétrico; s, simétrico;  $\nu$ , vibración de estiramiento;  $\delta$ , vibración de deformación

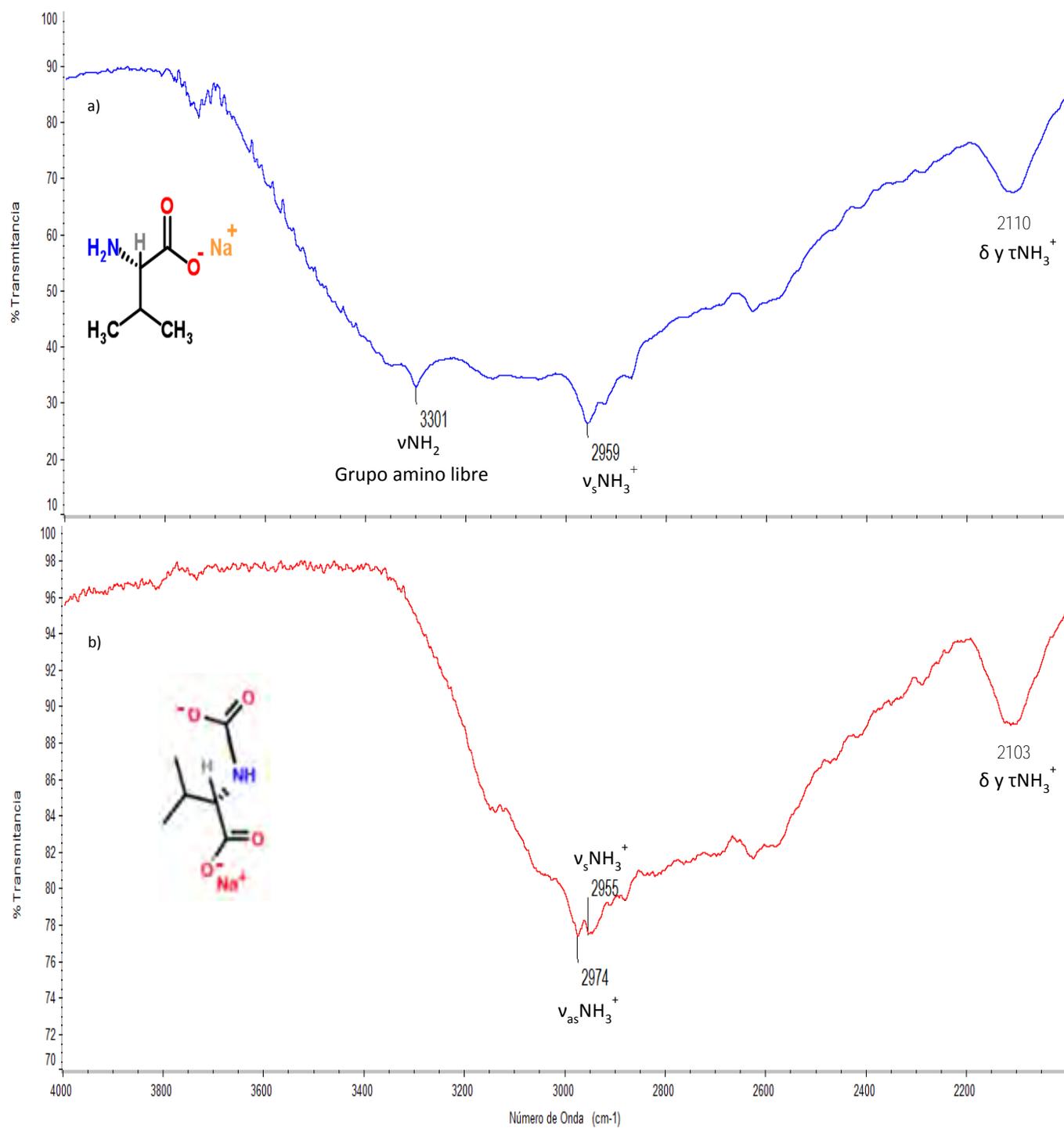
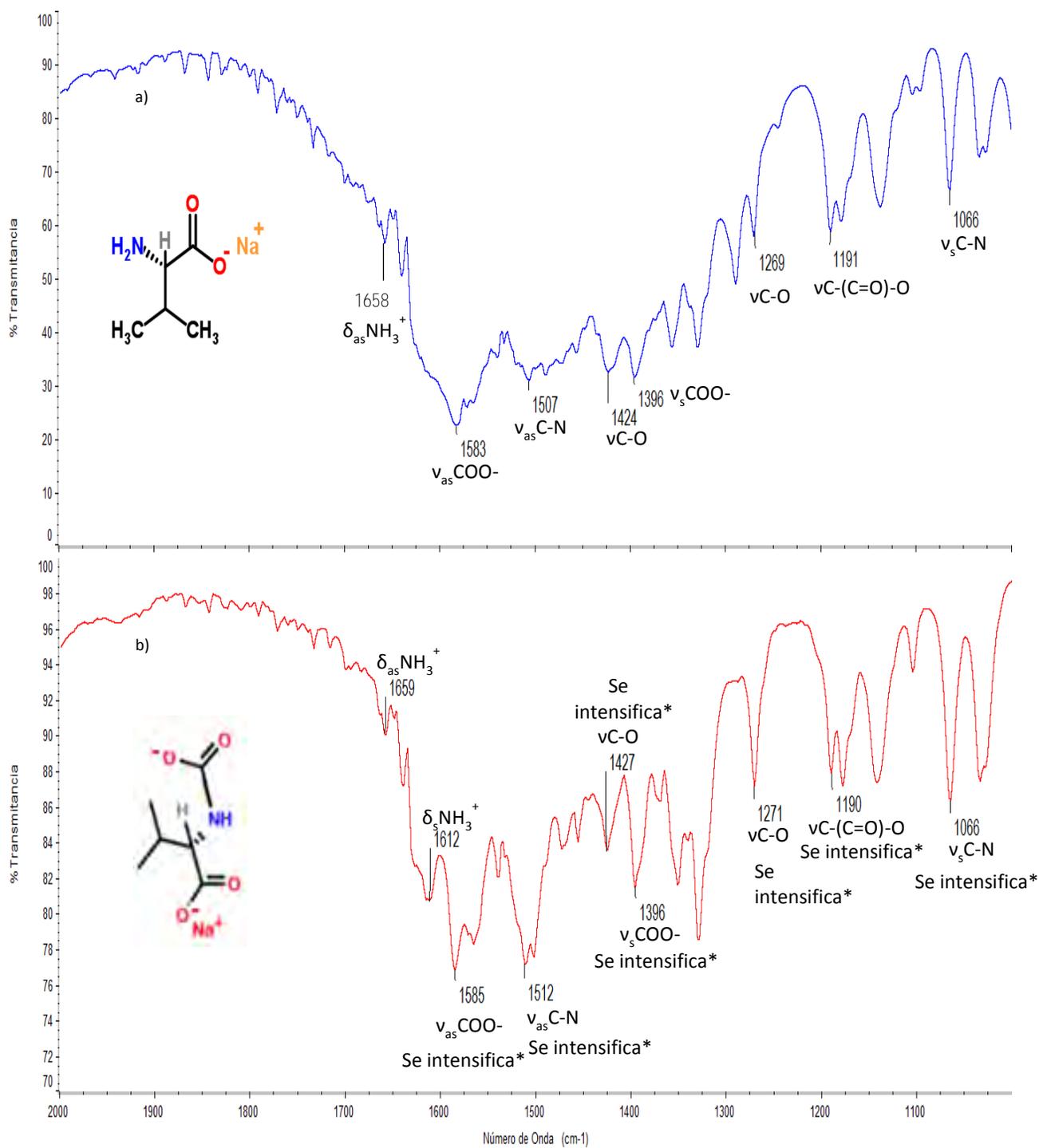


Figura 30. Principales picos identificados en la zona de 4000 a 2000 cm<sup>-1</sup> en los espectros de:

a) Valinato de sodio

b) Valinato de sodio después de reaccionar con CO<sub>2</sub>



\* En comparación con el espectro del valinato de sodio (ver arriba, Fig. 31a)

Figura 31. Principales picos identificados en la zona de 2000 a 1000 cm<sup>-1</sup> en los espectros de:

a) Valinato de sodio

b) Valinato de sodio después de reaccionar con CO<sub>2</sub>

## Caracterización de los productos de reacción del Valinato con CO<sub>2</sub> (Figs. 30 y 31).

### ➤ Grupo Amino

Después de que la sal básica de la valina reacciona con el CO<sub>2</sub>, las señales del –NH<sub>3</sub><sup>+</sup> se observan nuevamente: 2974 cm<sup>-1</sup> para el estiramiento asimétrico y 2955 cm<sup>-1</sup> para el simétrico (Fig. 30b) y, 1659 y 1612 cm<sup>-1</sup> para la deformación asimétrica y simétrica, respectivamente (Fig. 31b).

Otro cambio que salta a la vista después de la reacción con CO<sub>2</sub>, en el espectro de la Figura 30b, es que el pico característico de la vibración de estiramiento del grupo amino libre NH<sub>2</sub> (3301 cm<sup>-1</sup>) que aparecía en el valinato sin reaccionar (Fig. 30a), desaparece, ya que precisamente es en este grupo amino donde se enlaza el CO<sub>2</sub> para producir el **carbamato** (R-HN-CO-O<sup>-</sup>).

Nuevamente, cerca de 2100 cm<sup>-1</sup> se observa el mismo pico pronunciado que aparecía en los espectros de la valina pura y la sal básica de valina (Figs. 28a, 28b y 30a) y que corresponde a la deformación simétrica y torsión del grupo amino protonado –NH<sub>3</sub><sup>+</sup> [70, 73]. En el valinato después de ser burbujado con CO<sub>2</sub> (Fig. 30b) dicha banda persiste, lo cual corrobora la teoría de que después de la reacción con el gas, se forma además del carbamato, el aminoácido protonado en su grupo amino [34].

### ➤ Grupo Carbonilo

Después del burbujado con CO<sub>2</sub> es de esperarse la formación de otros enlaces carbonilo a causa del carbamato, lo que en principio no ocasionaría modificación en la posición de las señales de este grupo (estiramiento asimétrico y simétrico de –COO<sup>-</sup> en ≈1585 y 1396 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, estiramiento del enlace C-(C=O)-O en ≈1190 cm<sup>-1</sup> y estiramiento de C-O en ≈1425 y ≈1270 cm<sup>-1</sup>), pero sí en la

intensidad, la cual se ve incrementada porque aumenta el número de uniones que vibran a la misma frecuencia (Tabla 10).

➤ **Grupo C-N**

Comparando los espectros de la sal básica de valina antes y después de la reacción con CO<sub>2</sub>, en la zona de 2000 a 1000 cm<sup>-1</sup> (Figs. 31a y 31b), en lo que respecta al enlace C-N, las bandas de su estiramiento asimétrico y simétrico se mantienen prácticamente en la misma posición en ambos espectros (1510 y 1065 cm<sup>-1</sup>, respectivamente). No obstante, existe un cambio importante en la intensidad de las mismas, como en el grupo carbonilo (Tabla 10), esta modificación también puede atribuirse a la formación de un nuevo producto como el carbamato.

Tabla 10. Comparación de las principales bandas identificadas en los espectros del Valinato y Valinato con CO<sub>2</sub>.

Valinato (espectros 30a y 31a) [cm <sup>-1</sup> ]	Intensidad	Valinato con CO <sub>2</sub> (espectros 30b y 31b) [cm <sup>-1</sup> ]	Intensidad	Asignación
3301	39	--	--	vNH <sub>2</sub>
--	--	2974	77	v <sub>as</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
2959	26	2955	77	v <sub>s</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
1658	56	1659	87	δ <sub>as</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
--	--	1612	78	δ <sub>s</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
1583	22	1585	74	v <sub>as</sub> COO-
1507	31	1512	74	v <sub>as</sub> C-N
1424	32	1427	80	vC-O
1396	31	1396	78	v <sub>s</sub> COO-
1269	58	1271	84	vC-O
1191	58	1190	84	vC-(C=O)-O
1066	66	1066	83	v <sub>s</sub> C-N

as, asimétrico; s, simétrico; v, vibración de estiramiento; δ, vibración de deformación

### 5.2.2.2 Glicina

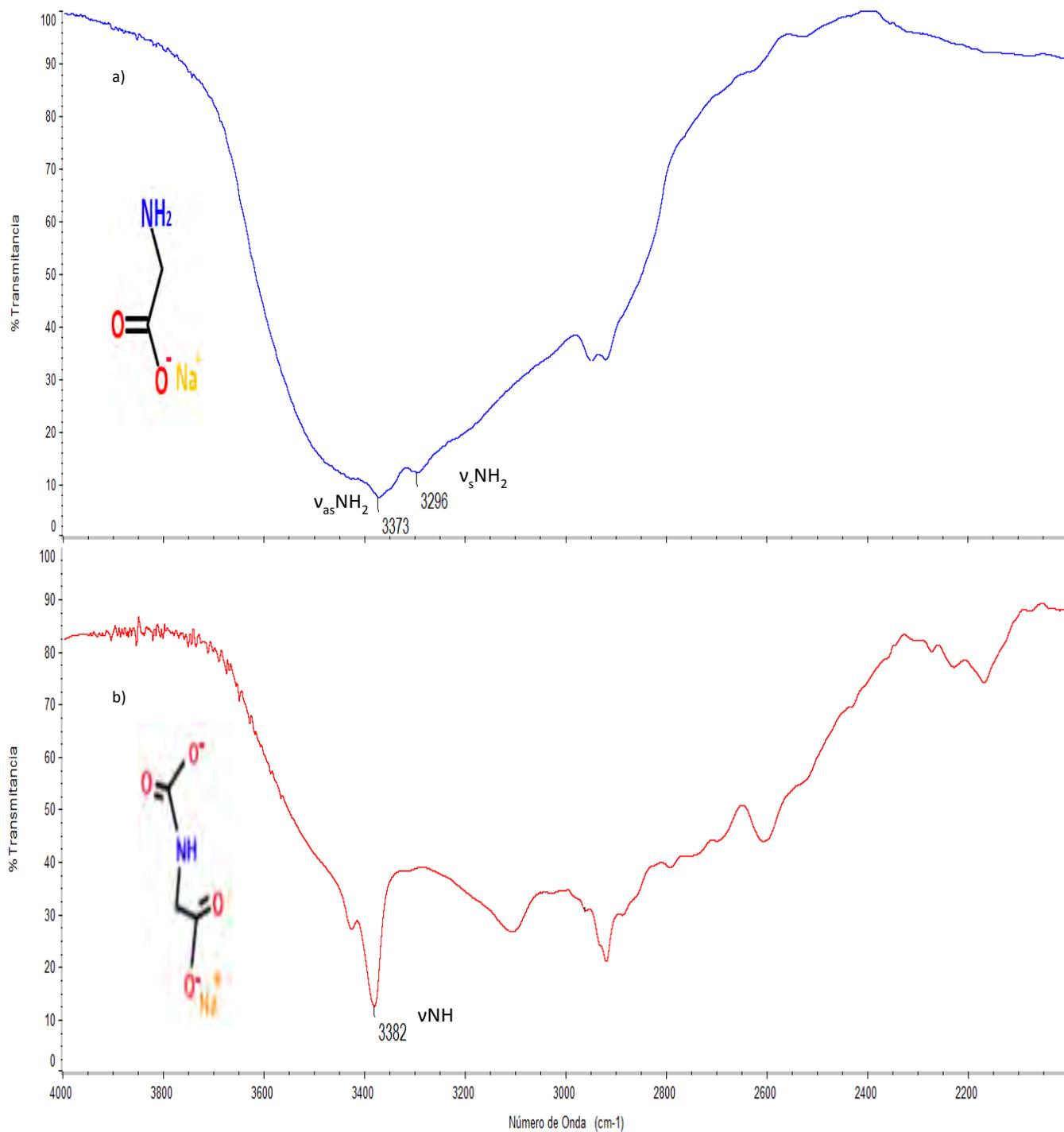
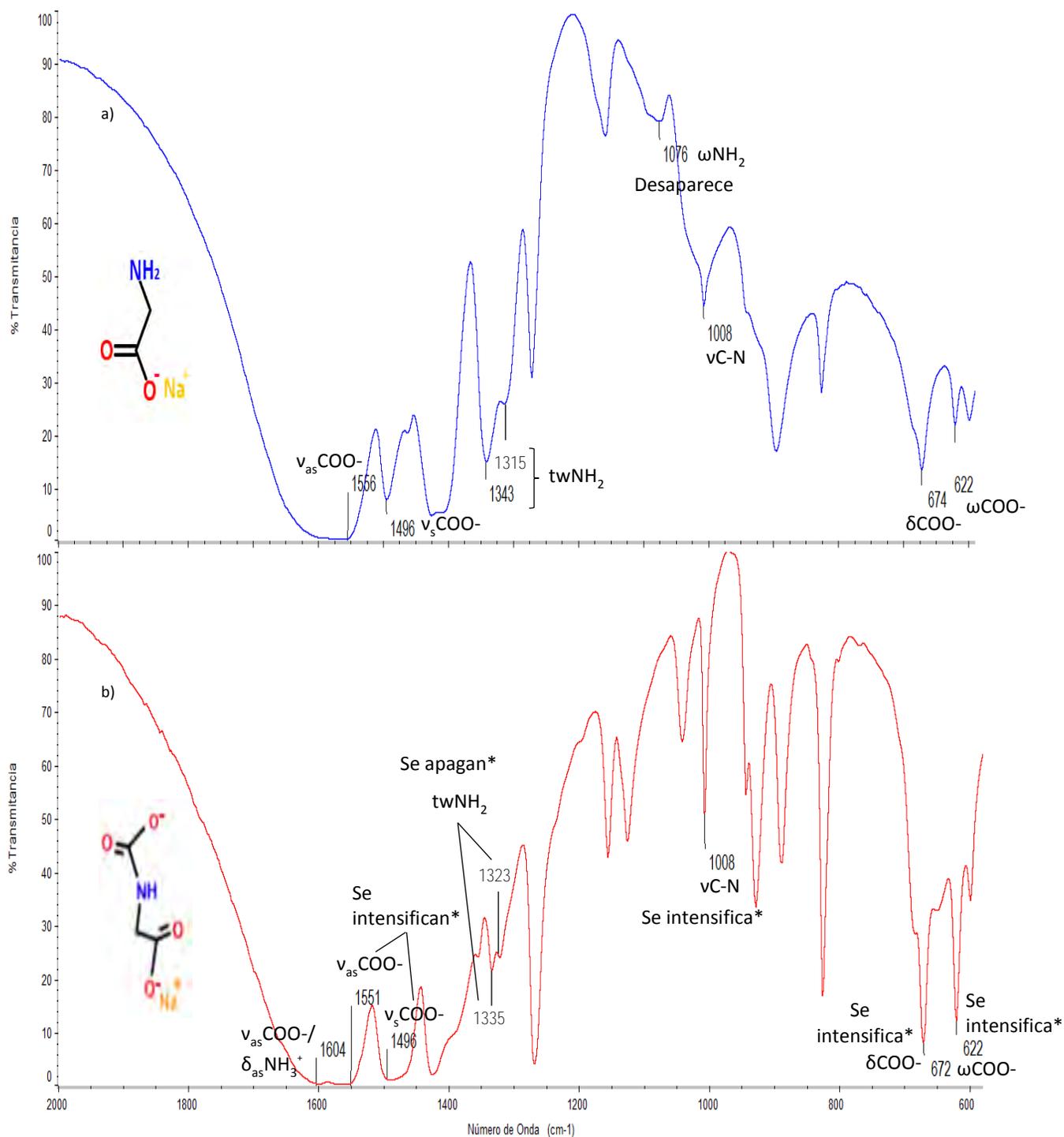


Figura 32. Principales picos identificados en la zona de 4000 a 2000 cm<sup>-1</sup> en los espectros de:

a) Glicinato de sodio

b) Glicinato de sodio después de reaccionar con CO<sub>2</sub>



\* En comparación con el espectro del glicinato de sodio (ver arriba, Fig. 33a)

Figura 33. Principales picos identificados en la zona de 2000 a 600 cm<sup>-1</sup> en los espectros de:

a) Glicinato de sodio

b) Glicinato de sodio después de reaccionar con CO<sub>2</sub>

## Caracterización de los productos de reacción del Glicinato con CO<sub>2</sub> (Figs. 32 y 33).

### ➤ Grupo Amino

Como en el caso del aminoácido anterior, las bandas de la vibración de estiramiento del grupo amino se presentaron en la zona de 3400-3250 cm<sup>-1</sup>. En el espectro del glicinato (Fig. 32a), se identifican en 3373 y 3296 cm<sup>-1</sup> los movimientos de estiramiento asimétrico y simétrico del grupo -NH<sub>2</sub>, respectivamente [76], mientras que en el glicinato después de reaccionar con CO<sub>2</sub> (Fig. 32b) se observa que desaparece una de estas bandas, debido a que en la formación de carbamato se libera un átomo de hidrógeno, por lo tanto sólo existe un enlace N-H y una banda asociada a su vibración de estiramiento, que se localiza en 3382 cm<sup>-1</sup> [70].

En la ampliación de la zona de 2000 a 600 cm<sup>-1</sup> del espectro después de la reacción (Fig. 33b), aparece una banda en 1604 cm<sup>-1</sup> que no existía en el espectro del glicinato (Fig. 33a), esta señal puede atribuirse a la deformación asimétrica del grupo amino protonado formado después de la reacción y que en la literatura está referida en 1615 cm<sup>-1</sup> [76], o bien, puede ser una segunda absorción del estiramiento asimétrico del anión carboxilato, que también se forma después de la reacción y que de acuerdo a la misma literatura aparece en 1597 cm<sup>-1</sup>.

Las vibraciones correspondientes a la torsión de -NH<sub>2</sub> se observan en 1343 y 1315 cm<sup>-1</sup> en el glicinato (Fig. 33a) y en 1335 y 1324 cm<sup>-1</sup> después de la absorción (Fig. 33b), éstas disminuyen en intensidad por la ruptura de un enlace N-H del -NH<sub>2</sub> para formar la especie de carbamato. Por la misma razón, la vibración de aleteo del -NH<sub>2</sub> ubicada en 1076 cm<sup>-1</sup> en el glicinato (Fig. 33a), desaparece después de la reacción (Fig. 33b) [76].

### ➤ Grupo Carbonilo

Respecto al grupo carbonilo, las bandas correspondientes al estiramiento del anión carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ) del glicinato se encuentran situadas en la zona de 1600 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 33a), siendo para el movimiento asimétrico 1556 y para el simétrico 1496  $\text{cm}^{-1}$ . Adicionalmente, en el mismo espectro se identifican las bandas de flexión y aleteo de dicho anión en 674 y 622  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente [76].

En el espectro del glicinato con  $\text{CO}_2$  (Fig. 33b) se obtienen nuevamente las señales del estiramiento tanto asimétrico como simétrico del anión carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ) en 1551 y 1496  $\text{cm}^{-1}$ , además de una segunda absorción del estiramiento asimétrico en 1604  $\text{cm}^{-1}$ , posiblemente derivada del carbamato formado, como se mencionó anteriormente.

Las señales pertenecientes a la flexión ( $\approx 670 \text{ cm}^{-1}$ ) y aleteo (622  $\text{cm}^{-1}$ ) del anión  $-\text{COO}^-$  aparecen en ambos espectros (Figs. 33a y 33b), sin embargo se observa un aumento considerable en la intensidad de las bandas en esta región, después de la absorción de  $\text{CO}_2$ . (Fig. 33b y Tabla 11).

### ➤ Grupo C-N

La vibración del estiramiento del enlace C-N en el glicinato (Fig. 33a), se identifica en una banda de intensidad media a 1008  $\text{cm}^{-1}$  [76]. Esta misma vibración se mantiene en el espectro del glicinato con  $\text{CO}_2$  y al igual que el grupo anterior, presenta un importante incremento en la intensidad de la señal (Fig. 33b, Tabla 11).

Tabla 11. Comparación de las principales bandas identificadas en los espectros del Glicinato y Glicinato con CO<sub>2</sub>.

Glicinato (espectros 32a y 33a) [cm <sup>-1</sup> ]	Intensidad	Glicinato con CO <sub>2</sub> (espectros 32b y 33b) [cm <sup>-1</sup> ]	Intensidad	Asignación
3373	7	--	--	v <sub>as</sub> NH <sub>2</sub>
3296	12	--	--	v <sub>s</sub> NH <sub>2</sub>
--	--	3382	12	vNH
--	--	1604	0.11	δ <sub>as</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> / v <sub>as</sub> COO-
1556	-0.0025*	1551	-0.0105*	v <sub>as</sub> COO-
1496	7	1496	0.809	v <sub>s</sub> COO-
1343	15	1335	21	twNH <sub>2</sub>
1315	26	1323	24	twNH <sub>2</sub>
1076	79	--	--	ωNH
1008	44	1008	48	vC-N
674	13	672	8	δCOO-
622	22	622	12	ωCOO-

as, asimétrico; s, simétrico; v, vibración de estiramiento; δ, vibración de deformación o bending; ω wagging

\* Se obtienen valores muy bajos y negativos de intensidad de las señales en el espectro, debido a que la muestra se encontraba muy concentrada al momento de realizar las pruebas

### 5.2.2.3 Arginina

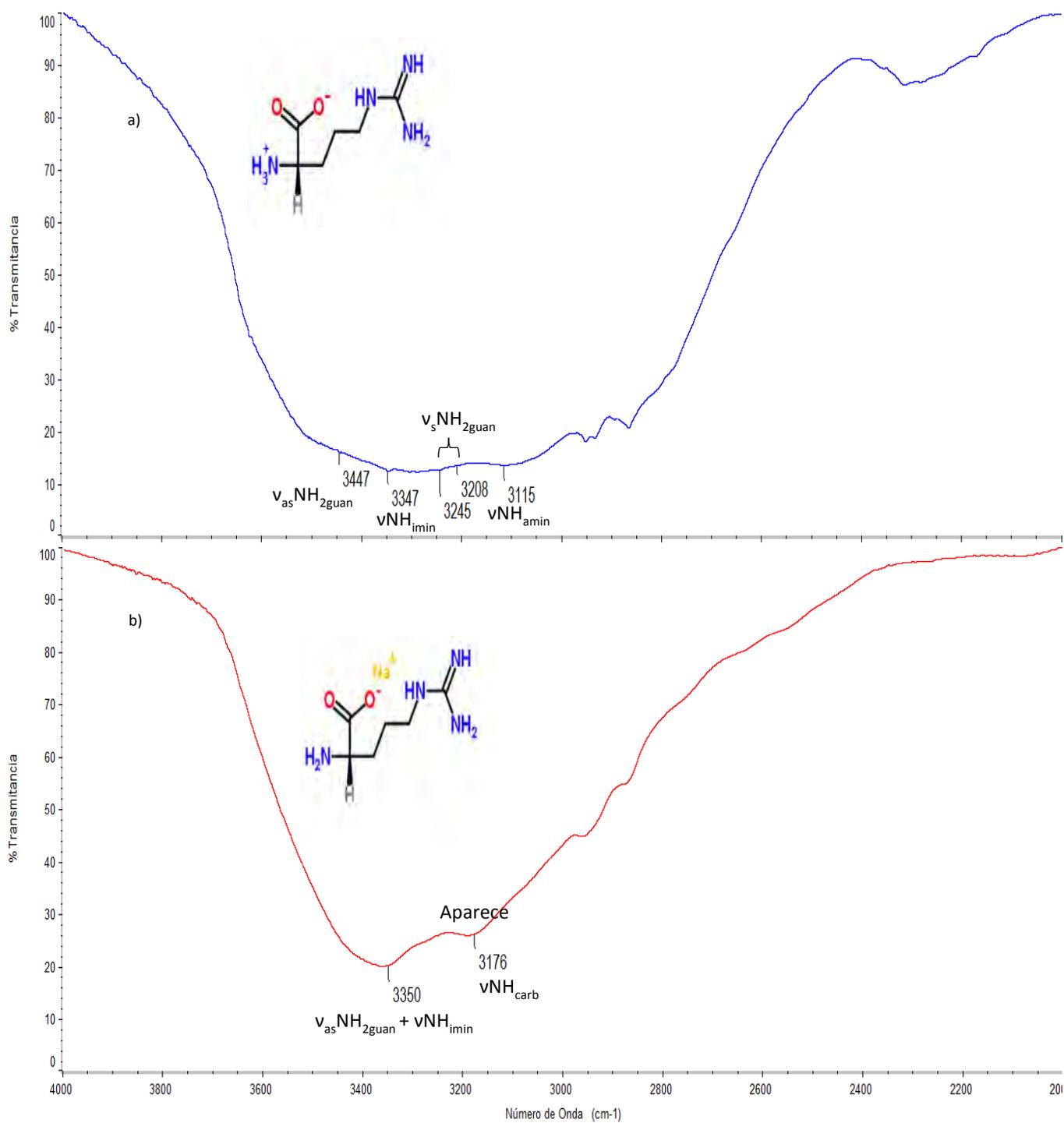
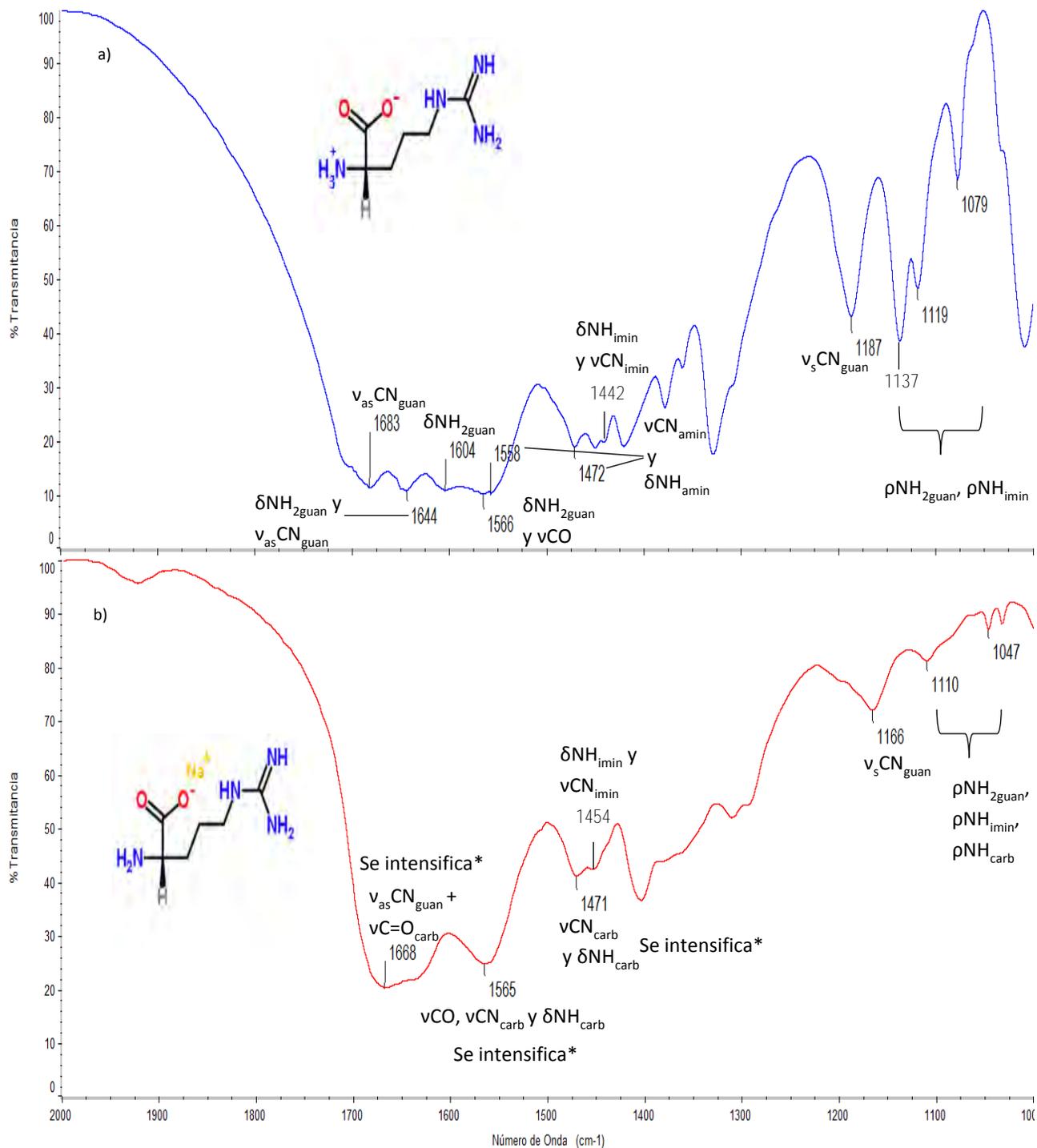


Figura 34. Principales picos identificados en la zona de 4000 a 2000 cm<sup>-1</sup> en los espectros de:

a) Argininato de sodio

b) Argininato de sodio después de reaccionar con CO<sub>2</sub>



\* En comparación con el espectro del arginino de sodio (ver arriba, Fig. 35a)

Figura 35. Principales picos identificados en la zona de 2000 a 1000 cm<sup>-1</sup> en los espectros de:

a) Arginino de sodio

b) Arginino de sodio después de reaccionar con CO<sub>2</sub>

## Caracterización de los productos de reacción del Argininato con CO<sub>2</sub> (Figs. 34 y 35).

### ➤ Grupo Amino

La arginina es un caso interesante dentro de los aminoácidos, pues dentro de su estructura, en la cadena lateral, se encuentra el grupo funcional guanidino (H<sub>2</sub>N-C=NH-NH<sub>2</sub>), el cual le confiere propiedades básicas. Al disolver este aminoácido en agua, a una concentración aproximada de 14% m/v, el pH resultante es de aproximadamente 11.14, a diferencia de los otros aminoácidos, cuyo pH de disolución fue de alrededor de 5 ó 6 (Tabla 3). El grupo guanidino consta de 3 grupos amino enlazados a un carbono, habiendo un doble enlace entre alguno de ellos, por ello es que se obtienen en el espectro de la disolución de argininato (Fig. 34a) varias señales en la zona característica de vibración del grupo amino (3400-3250 cm<sup>-1</sup>) [68]: en 3447 cm<sup>-1</sup>, el estiramiento asimétrico del NH<sub>2</sub> del guanidino, así como las bandas del estiramiento simétrico del mismo en 3245 y 3208 cm<sup>-1</sup>, el estiramiento del N-H del grupo imino (C=NH) en 3347 cm<sup>-1</sup> [77] y finalmente, el estiramiento del enlace N-H del grupo amino en 3115 cm<sup>-1</sup> [78]. Para el argininato después de reaccionar con CO<sub>2</sub> (Fig. 34b), se aprecia el acoplamiento de algunas señales, como las del estiramiento asimétrico de NH<sub>2</sub> del grupo guanidino y de NH de imino, que forman una sola banda en 3350 cm<sup>-1</sup>, y la aparición de otras señales, como la del estiramiento de NH del carbamato producido en 3176 cm<sup>-1</sup> [77].

En la zona de 1700 a 1400 cm<sup>-1</sup>, en el espectro del argininato (Fig. 35a) se observa la vibración de deformación de los grupos amino, donde tenemos varias bandas presentes: 1644, 1604 y 1566 cm<sup>-1</sup> para los NH<sub>2</sub> del guanidino y 1442 cm<sup>-1</sup> para el NH del imino (combinación con el estiramiento del CN de imino), mientras que en 1558 y 1472 cm<sup>-1</sup> se da la misma combinación de deformación del NH y estiramiento del enlace CN, ambos del grupo amino [77]. Después de la reacción (Fig. 35b), también se encuentra acoplamiento entre varias señales en la región mencionada, tal es el caso de la banda en 1565 cm<sup>-1</sup>, la cual se asigna a la deformación de NH de carbamato en combinación con otras dos absorciones que se detallarán en los

siguientes grupos [77] y de la banda en  $1471\text{ cm}^{-1}$ , que pertenecía a la combinación de deformación de NH y estiramiento de CN del grupo amino en el argininato (Fig. 35a) y que después de la reacción con  $\text{CO}_2$  se refiere a las mismas vibraciones, pero ahora del carbamato.

Las señales en  $1137$ ,  $1119$  y  $1079\text{ cm}^{-1}$  en el argininato (Fig. 35a) se asignan al rocking o balanceo de N-H de guanidino e imino, en tanto que en el argininato después de reaccionar (Fig. 35b), dichas vibraciones, además de la vibración del balanceo de N-H del carbamato formado, se identifican en  $1110$  y  $1047\text{ cm}^{-1}$ .

#### ➤ Grupo Carbonilo

El único pico proveniente del grupo carbonilo que se identifica en el espectro del argininato sin  $\text{CO}_2$  (Fig. 35a), es el del estiramiento de CO en  $1566\text{ cm}^{-1}$  [78], el cual aparece acoplado con la deformación de  $\text{NH}_2$  del grupo guanidino.

Después de la reacción del argininato con  $\text{CO}_2$  (Fig. 35b), en  $1668\text{ cm}^{-1}$  se muestran de manera conjunta el estiramiento asimétrico de CN de guanidino y el estiramiento del enlace C=O del carbamato [77] y en  $1565\text{ cm}^{-1}$  se observan el estiramiento de CO del argininato junto con el estiramiento de C-N y la deformación de N-H, ambos del carbamato.

#### ➤ Grupo C-N

Al igual que en el grupo amino, se obtienen diversas bandas de la absorción de este enlace, debido a la presencia del grupo guanidino en la estructura de la molécula estudiada. Las señales relacionadas al estiramiento de CN de guanidino en el espectro del argininato (Fig. 35a) son:  $1683$  y  $1644\text{ cm}^{-1}$  para el movimiento asimétrico y  $1187\text{ cm}^{-1}$  para el simétrico [79]. Como en el caso del imino en la banda de  $1442\text{ cm}^{-1}$ , existen dos bandas asociadas a la absorción conjunta del

estiramiento de C-N y la deformación de N-H del amino en 1558 y 1472  $\text{cm}^{-1}$  en el mismo espectro.

Posterior a la reacción del argininato con  $\text{CO}_2$ , el comportamiento de las bandas asignadas al enlace C-N en cada espectro (Fig. 35b), es el siguiente: la señal de 1668  $\text{cm}^{-1}$  es atribuida al estiramiento asimétrico del enlace CN del grupo guanidino (junto con el estiramiento del enlace C=O del carbamato), como ya se ha mencionado y aparece más intensa en este espectro que en el del argininato sin  $\text{CO}_2$ . En 1565  $\text{cm}^{-1}$ , junto con la deformación de NH de carbamato y el estiramiento de CO, absorbe el estiramiento de CN del grupo carbamato, formando también una banda de mayor intensidad. Las bandas de 1471 y 1454  $\text{cm}^{-1}$  se designan a los estiramientos de CN de carbamato e imino, respectivamente, siendo la banda de 1471  $\text{cm}^{-1}$  más intensa que su señal correspondiente en la Figura 35a y finalmente, en 1166  $\text{cm}^{-1}$ , como en el espectro del argininato, se tiene el estiramiento simétrico del enlace CN de guanidino (Tabla 12).

Tabla 12. Comparación de las principales bandas identificadas en los espectros del Argininato y Argininato con  $\text{CO}_2$ .

Argininato (espectros 34a y 35a) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensidad	Argininato con $\text{CO}_2$ (espectros 34b y 35b) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensidad	Asignación
3447	16	--	--	$\nu_{\text{as}}\text{NH}_{2\text{guan}}$
3347	12	3350	20	$\nu\text{NH}_{\text{imin}}/\nu\text{NH}_{\text{imin}}$ + $\nu_{\text{as}}\text{NH}_{2\text{guan}}$
3245	12	--	--	$\nu_{\text{s}}\text{NH}_{2\text{guan}}$
3208	13	--	--	$\nu_{\text{s}}\text{NH}_{2\text{guan}}$
--	--	3176	26	$\nu\text{NH}_{\text{carb}}$
3115	13	--	--	$\nu\text{NH}_{\text{amin}}$

1683	11	1668	20	$\nu_{as}CN_{guan}/$ $\nu_{as}CN_{guan} +$ $\nu C=O_{carb}$
1644	10	--	--	$\delta NH_{2guan}$ y $\nu_{as}CN_{guan}$
1604	11	--	--	$\delta NH_{2guan}$
1566	10	1565	20	$\delta NH_{2guan}$ , $\nu CO$ , $\nu CN_{carb}$ y $\delta NH_{carb}$
1558	10	--	--	$\nu CN_{amin}$ y $\delta NH_{amin}$
1472	19	1471	41	$\nu CN_{amin}$ y $\delta NH_{amin}/ \nu CN_{carb}$ y $\delta NH_{carb}$
1442	19	1454	42	$\delta NH_{imin}$ y $\nu CN_{imin}$
1187	43	1166	72	$\nu_s CN_{guan}$
1137		--	--	$\rho NH_{2guan}$ , $\rho NH_{imin}$
1119	48	1110	81	$\rho NH_{2guan}$ , $\rho NH_{imin}/\rho NH_{2guan}$ , $\rho NH_{imin}$ , $\rho NH_{carb}$
1079	68	1047	87	$\rho NH_{2guan}$ , $\rho NH_{imin}/\rho NH_{2guan}$ , $\rho NH_{imin}$ , $\rho NH_{carb}$

as, asimétrico; s, simétrico; guan, guanidino; imin, imino; carb, carbamato; amin, amino; v, vibración de estiramiento;  $\delta$ , vibración de deformación o bending;  $\rho$  vibración de rocking

## 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 6.1 Conclusiones

Se estudió la captura de CO<sub>2</sub> con disoluciones básicas de las sales de Alanina, Glutamina, Arginina, Histidina, Valina, Lisina y Glicina, las cuales fueron previamente preparadas mediante la adición de hidróxido de sodio al aminoácido puro. Con objeto de caracterizar las disoluciones preparadas, se utilizó espectroscopía FTIR, la cual reveló que el grupo amino protonado en el aminoácido puro sufrió desprotonación después de la adición de la base, lo que le permitió liberarse para poder capturar al CO<sub>2</sub>.

Se evaluó la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de las disoluciones, mediante la medición del contenido de Carbono Total por el método TOC. Se corroboró que los aminoácidos puros prácticamente no absorben CO<sub>2</sub>, a excepción de los de cadena lateral básica, como la lisina y arginina, cuyas capacidades de absorción son similares a las de sus respectivas sales. En cuanto a las disoluciones de las sales básicas, se encontró que en general dan resultados de absorción superiores a los de la monoetanolamina al 30%, por lo que podrían ser una alternativa tecnológica en la captura de CO<sub>2</sub>.

La disolución básica de valinato de sodio fue la **mejor disolución absorbadora**, con una capacidad de 0.83 mol CO<sub>2</sub>/mol valinato. Además, la precipitación que presentó después del burbujeo con CO<sub>2</sub> puede ser la causa de su alta absorción, por efecto del principio de Le Chatelier.

Al relacionar los resultados de absorción con el tipo de cadena lateral de los aminoácidos, se observó que a excepción de la valina, los aminoácidos con cadena lateral básica son mejores captadores que los que tienen cadena apolar o polar neutra.

Se caracterizaron los productos de la reacción de absorción con la técnica de espectroscopía FTIR. Entre los principales cambios observados en las disoluciones, destacan la desaparición de las señales de -NH<sub>2</sub> de amino y el incremento en la intensidad de las señales referentes a enlaces carbonilo y enlaces C-N. En el caso

de la disolución de argininato de sodio, las señales específicas del grupo funcional carbamato lograron ser identificadas.

## 6.2 Recomendaciones

Sobre la base de la investigación realizada en el presente trabajo, sería interesante efectuar más estudios para evaluar si se pueden mejorar los resultados obtenidos. Una primera propuesta es el incremento de concentración de los aminoácidos en las disoluciones básicas para que la precipitación sea más probable, lo que incrementaría la capacidad de captura, modificando ya sea la temperatura, la presión o con el uso de un co-solvente que incremente la solubilidad de los aminoácidos. De acuerdo a la literatura, el uso de sistemas conformados de agua y un alcohol como el metanol, etanol, propanol o isopropanol, no resulta muy efectivo [80], pero estudios demuestran que utilizando en conjunto sustancias como la dimetilformamida, algún ácido fuerte ( $\text{HBF}_4$ , ácido tosílico, etc.) y una base terciaria como la piridina, se logran buenos resultados. Otro conjunto de sustancias que conforman un disolvente efectivo para aminoácidos y sus derivados es la dimetilformamida, una base como la trietilamina o la N-metilmorfolina y alguna de las siguientes sales:  $\text{CF}_3\text{COONa}$ ,  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{BaI}_2$  o  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  [81, 82].

Otra sugerencia es la preparación de las disoluciones básicas de aminoácidos utilizando una base orgánica de carácter alcalino alto, como la piperazina o piperidina, que son aminas del tipo heterocíclico y que al igual que los aminoácidos y otro tipo de aminas, capturan al  $\text{CO}_2$ . La ventaja que presentan las aminas heterocíclicas frente a las aminas primarias o secundarias es que su velocidad de reacción con  $\text{CO}_2$  es mucho más rápida. Así, el uso de este tipo de bases, además de conducir a la formación del anión del aminoácido, mejoraría la capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$  de las disoluciones [27, 83, 84].

Finalmente, el carbamato obtenido en la reacción podría ser aislado y aprovechado, pues tiene varias aplicaciones. Los carbamatos de amonio, por ejemplo, son sales

que se utilizan para la desnitrificación de gases de escape, como intermediarios en la producción de urea, como materia prima para producir carbonato de amonio, el cual tiene aplicación como agente espumante, agente de fermentación en la preparación de galletas, como ingrediente para champús o para el teñido de textiles, para fines de análisis en la industria química, en algunos productos de tabaco sin humo y, como ingrediente activo en jarabe para la tos para aliviar los síntomas de la bronquitis, entre otras [85-88]. En cuanto al área de materiales, los carbamatos pueden utilizarse en la producción de un tipo de celulosa que se usa como alternativa a los polímeros de petróleo, para formar fibras, láminas, esponjas, membranas, y otros productos [89].

## 7. BIBLIOGRAFÍA

[1] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (2012). *Estrategia Nacional de Cambio Climático (visión 10-20-40)*. Recuperado el 28 de diciembre de 2015 de: [http://www.semarnat.gob.mx/archivosanteriores/informacionambiental/Documents/06\\_otras/ENCC.pdf](http://www.semarnat.gob.mx/archivosanteriores/informacionambiental/Documents/06_otras/ENCC.pdf).

[2] Pachauri, R. K., Meyer, L. A. y equipo principal de redacción. (Eds.). (2014). *Cambio climático 2014: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático*. Ginebra, Suiza: IPCC.

[3] *Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático*. Art. 1. Nueva York, EUA, 9 de mayo de 1992.

[4] National Research Council of The National Academies (2012). *Climate Change. Evidence, Impacts and Choices*. Washington D.C., EUA: The National Academies Press.

[5] American Chemical Society (2015). *Global Climate Change* [sitio web]. Washington D.C., EUA: ACS. Recuperado el 29 de diciembre de 2015 de: [http://www.acs.org/content/acs/en/policy/publicpolicies/promote/globalclimatechange.html#P36\\_8165](http://www.acs.org/content/acs/en/policy/publicpolicies/promote/globalclimatechange.html#P36_8165).

[6] Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G. K., Tignor, M. M. B., Allen, S. K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V. y Midgley, P. M. (Eds.). (2013). *Cambio Climático 2013: Bases físicas. Resumen para Responsables de Políticas. Contribución del Grupo de trabajo I al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático*. Cambridge, Reino Unido y Nueva York, EUA: Cambridge University Press.

[7] NASA, Goddard Institute for Space Studies (2015). *GISS Surface Temperature Analysis* [base de datos en línea]. Recuperado el 30 de diciembre de 2015 de: [http://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs\\_v3/](http://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs_v3/).

[8] National Research Council of The National Academies (2010). *Advancing the Science of Climate Change*. Washington D.C., EUA: The National Academies Press.

[9] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (2014). *Programa Especial de Cambio Climático (2014-2018)*. Recuperado el 29 de diciembre de 2015 de: [http://www.semarnat.gob.mx/sites/default/files/documentos/transparencia/programa\\_especial\\_de\\_cambio\\_climatico\\_2014-2018.pdf](http://www.semarnat.gob.mx/sites/default/files/documentos/transparencia/programa_especial_de_cambio_climatico_2014-2018.pdf).

[10] National Research Council (2010). *Ocean Acidification: A National Strategy to Meet the Challenges of a Changing Ocean*. Washington D.C., EUA: The National Academies Press.

[11] Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D.C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M. y Van Dorland, R. (2007). Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. En Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Marquis, M., Averyt, K., Tignor, M. M. B., Miller, H. L., Chen, Z. (Eds.). *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (pp. 131-217). Cambridge, Reino Unido y Nueva York, EUA: Cambridge University Press.

[12] Schimel, D., Enting, I. G., Heimann, M., Wigley, T. M. L., Raynaud, D., Alves, D. y Siegenthaler, U. (1995). CO<sub>2</sub> and the Carbon Cycle. En Houghton, J. T., Meira Filho L. G., Bruce J., Lee, H., Callander, B. A., Haites, E., Harris, N. y Maskell, K. (Eds.). *Climate Change 1994: Radiative Forcing of Climate Change and an Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios. Reports of Working Groups I and III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, forming part of the IPCC Special Report to the first session of the Conference of the Parties to the UN Framework Convention on Climate Change* (pp. 35-71). Cambridge, Reino Unido y Nueva York, EUA: Cambridge University Press.

[13] Songolzadeh, M., Soleimani, M., Ravanchi, M. T. y Songolzadeh, R. (2014). Carbon Dioxide Separation from Flue Gases: A Technological Review Emphasizing

Reduction in Greenhouse Gas Emissions. *The Scientific World Journal*. Vol. 2014 (1), pp. 1-34.

[14] Cros Digital SL (2016). *Cambio Climático: una mirada alternativa a nuestro entorno* [blog]. Barcelona, España: Cros Digital. Recuperado el 4 de enero de 2016 de: <http://climaticocambio.com/>.

[15] Watson, R. T., Zinyowera, M. C., Moss, R. H. y Dokken, D. J. (Eds.). (1997). *Informe Especial del IPCC. Impactos Regionales del Cambio Climático: Evaluación de la Vulnerabilidad. Resumen para Responsables de Políticas*. Cambridge, Reino Unido y Nueva York, EUA: Cambridge University Press.

[16] UNFCCC (2014). *Protocolo de Kyoto* [sitio web]. Bonn, Alemania: UNFCCC. Recuperado el 4 de enero de 2016 de: [http://unfccc.int/portal\\_espanol/informacion\\_basica/protocolo\\_de\\_kyoto/items/6215.php](http://unfccc.int/portal_espanol/informacion_basica/protocolo_de_kyoto/items/6215.php).

[17] Miliarium (2001-2008). *Protocolo de Kioto* [sitio web]. Madrid, España: Miliarium. Recuperado el 4 de enero de 2016 de: <http://www.miliarium.com/monografias/Kioto/ProtocoloKioto.htm>.

[18] Elvira Q., J. R. (2010). *Cambio Climático y la Legislación en México* [diapositivas de Power Point]. Recuperado el 7 de enero de 2016 de: [http://www.cmic.org/comisiones/sectoriales/medioambiente/Varios/Descargas\\_en\\_PDF/Cambio%20climático%20y%20la%20Legislación%20en%20México.pdf](http://www.cmic.org/comisiones/sectoriales/medioambiente/Varios/Descargas_en_PDF/Cambio%20climático%20y%20la%20Legislación%20en%20México.pdf).

[19] Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (2015). *Emisiones y vulnerabilidad. Escenarios de Cambio Climático a futuro cercano* [base de datos en línea]. Recuperado el 8 de enero de 2016 de: <http://iecc.inecc.gob.mx/escenarios-futuro-cercano.php>.

[20] Ley General de Cambio Climático. *Diario Oficial de la Federación*. México, DF, 6 de junio de 2012 (modificada, 13 de mayo de 2015).

[21] United Nations Environment Programme (2010). *UNEP Six Priority Areas Factsheets - Climate change*. Recuperado el 4 de enero de 2015 de:

[http://www.unep.org/climatechange/Portals/5/documents/Factsheets/Climate\\_change.pdf](http://www.unep.org/climatechange/Portals/5/documents/Factsheets/Climate_change.pdf).

[22] Metz, B., Davidson, O., De Coninck, H., Loos, M. y Meyer, L. (Eds.). (2005). *Informe Especial del IPCC sobre la Captación y el Almacenamiento de Dióxido de Carbono. Preparado por el Grupo de Trabajo III del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático*. Cambridge, Reino Unido y Nueva York, EUA: Cambridge University Press.

[23] Cortés P., L. (2010). *Tecnologías para la Captura de CO<sub>2</sub>* [tesis de licenciatura]. Universidad Nacional Autónoma de México, México, DF.

[24] Santos S., E. (2014). *Separación de Dióxido de Carbono Utilizando Membranas Soportadas con Líquidos Iónicos* [tesis doctoral]. Universidad de Cantabria, Cantabria, España.

[25] Plataforma Tecnológica Española del CO<sub>2</sub> (2016). *Tecnologías de Captura del CO<sub>2</sub>*. Recuperado el 11 de abril de 2016 de: [http://www.pteco2.es/reportaje.asp?id\\_rep=6](http://www.pteco2.es/reportaje.asp?id_rep=6)

[26] Øi, L., Erik (2012). *Removal of CO<sub>2</sub> from Exhaust Gas* [tesis doctoral]. Telemark University College, Porsgrunn, Noruega.

[27] Adeosun, A., El Hadri, N., Goetheer, E. y Abu-Zahra, M. R. M. (2013). Absorption of CO<sub>2</sub> by Amine Blends Solution: An Experimental Evaluation. *International Journal of Engineering and Science*. Vol. 3 (9), pp. 12-23.

[28] Yu, Cheng-Hsiu, Huang, Chih-Hung y Tan, Chung-Sung (2012). A Review of CO<sub>2</sub> Capture by Absorption and Adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*. Vol. 12 (5), pp. 745-769.

[29] Øi, L., Erik (octubre de 2007). *Aspen HYSYS Simulation of CO<sub>2</sub> Removal by Amine Absorption from a Gas Based Power Plant*. En Bunus, P., Fritzson, D. y Führer, C. (Presidencia). The 48th Scandinavian Conference on Simulation and Modeling (SIMS 2007), Gøteborg, Suecia.

- [30] Masohan, A., Ahmed, M., Nirmal, S. K., Kumar, A. y Garg, M. O. (2009). A Simple pH-based Method for Estimation of CO<sub>2</sub> Absorbed in Alkanolamines. *India Journal of Science and Technology*. Vol. 2 (4), pp. 59-64.
- [31] Robinson, K., McCluskey, A. y Attalla M. I. (2012). The Effect Molecular Structural Variations has on the CO<sub>2</sub> Absorption Characteristics of Heterocyclic Amines. En Attalla M. I. (Ed.). *Recent Advances in Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture Chemistry* (pp. 1-27). Washington DC, EUA: American Chemical Society.
- [32] Abu-Zahra, M. R. M., Abbas, Z., Singh, P. y Feron, P. (2013). Carbon Dioxide Post-Combustion Capture: Solvent Technologies Overview, Status and Future Directions. En: Méndez-Vilas A. (Ed.), *Materials and Processes for Energy: Communicating Current Research and Technological Developments* (pp. 923-934). Badajoz, España: Formatex Research Center.
- [33] D'Alessandro, D. M., Smit, B. y Long, J. R. (2010). Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angewandte Chemie*. Vol. 49 (35), pp. 6058-6082.
- [34] Kumar, P. S., Hogendoorn, J. A., Feron, P. H. M. y Versteeg, G. F. (2003). Equilibrium Solubility of CO<sub>2</sub> in Aqueous Potassium Taurate Solutions: Part 1. Crystallization in Carbon Dioxide Loaded Aqueous Salt Solutions of Amino Acids. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 42 (12), pp. 2832-2840.
- [35] Instituto de Investigaciones Eléctricas (2010). *Estudio Técnico del Proceso de Captura de CO<sub>2</sub> con Monoetanolamina para una Planta Termoeléctrica*. Recuperado el 11 de enero de 2016 de: <http://www.iiie.org.mx/boletin042010/tecni01.pdf>.
- [36] Erdmann, E., Ruiz, L. A., Martínez, J., Gutierrez, J. P. y Tarifa, E. (2012). Endulzamiento de Gas Natural con Aminas. Simulación del Proceso y Análisis de Sensibilidad Paramétrico. *Avances en Ciencias e Ingeniería*. Vol. 3 (4), pp. 89-101.
- [37] Sai Prasad, P. S., y Raghavan K. V. (2012). Techno-economic aspects of the post-combustion CO<sub>2</sub> capture processes. *Indian Journal of Chemistry*. Vol. 51A (9-10), pp. 1201-1213.

- [38] Figueroa, J. D., Fout, T., Plasynski, S., Mcllvried, H. y Srivastava, R. D. (2008). Advances in CO<sub>2</sub> Capture Technology – The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. Vol. 2 (1), pp. 9-20.
- [39] Yoo, M., Han, S. y Wee, J. (2013). Carbon Dioxide Capture Capacity of Sodium Hydroxide Aqueous Solution. *Journal of Environmental Management*. Vol. 114 (1), pp. 512-519.
- [40] Peng, Y., Zhao, B. y Li, L. (2012). Advance in Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture with Alkaline Solution: A Brief Review. *Energy Procedia*. Vol. 14 (1), pp. 1515-1522.
- [41] Kohl, A. y Nielsen, R. (1997). *Gas Purification* (5th ed.). Houston, EUA: Gulf Publishing Company.
- [42] House, K. Z., Baclig, A. C., Ranjan, M., Van Nierop, E. A, Wilcox, J. y Herzog, H. J. (2011). Economic and Energetic Analysis of Capturing CO<sub>2</sub> from Ambient Air. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A. (PNAS)*. Vol. 108 (51), pp. 20428-20433.
- [43] Holmes, G. y Keith, D. (2012). An Air–Liquid Contactor for Large-Scale Capture of CO<sub>2</sub> from Air. *Phil. Trans. R. Soc. A*. Vol. 370 (1974), pp. 4380-4403.
- [44] Keith, D. W., Ha-Duong, M. y Stolaroff, J. K. (2006). Climate Strategy with CO<sub>2</sub> Capture from the Air. *Climatic Change*. Vol. 74 (1-3), pp. 17-45.
- [45] Wade, Jr., L. G. (2013). *Química Orgánica* (8a ed.). Illinois, EUA: Pearson Education Inc.
- [46] Nelson, D. L. y Cox, M. M (2005). *Lehninger. Principios de Bioquímica* (4a. ed.). Barcelona, España: Ediciones Omega.
- [47] Voet, D. y Voet, J. G. (2006). *Bioquímica* (3a ed.). Buenos Aires, Argentina: Editorial Médica Panamericana.
- [48] McMurry, J. (2001). *Química Orgánica* (5a ed.). México: International Thomson Editores.

- [49] Aronu, U. E., Svendsen, H. F. y Hoff, K. A. (2010). Investigation of Amine Amino Acid Salts for Carbon Dioxide Absorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. Vol. 4 (5), pp. 771-775.
- [50] Reichl, A. E., Schneider, R., Ohligschläger, A., Rogalinski, T. y Hauke, S. (2014). Process Development and Scale-Up for Post Combustion Carbon Capture - Validation with Pilot Plant Operation. *Energy Procedia*. Vol. 63 (1), pp. 6379-6392.
- [51] Guo, D., Thee, H., Tan, C. Y., Chen, J., Fei, W., Kentish, S., Stevens, G. W. y Da Silva, G. (2013). Amino Acids as Carbon Capture Solvents: Chemical Kinetics and Mechanism of the Glycine + CO<sub>2</sub> Reaction. *Energy & Fuels*. Vol. 27 (7), pp. 3898-3904.
- [52] Información Legislativa y Documental, Centro de Documentación e Información, Ministerio de Economía y Finanzas Públicas. (2005-2015). *Farmacopea Argentina. Anexo Soluciones de Reactivos* [base de datos en línea]. Recuperado el 18 de febrero 2015 de: <http://infoleg.mecon.gov.ar/infolegInternet/anexos/85000-89999/86181/dto202-2003-102.htm>.
- [53] Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM. (2015). *PEMBU. Condiciones Actuales* [base de datos en línea]. México, DF: UNAM. Recuperado en enero-abril de 2015 de: [http://www.ruoa.unam.mx/pembu/condi\\_actuales.html#](http://www.ruoa.unam.mx/pembu/condi_actuales.html#).
- [54] Dang, H. Y. y Rochelle, G. T. (2003). CO<sub>2</sub> Absorption Rate and Solubility in Monoethanolamine/Piperazine/Water. *Separation Science and Technology*. Vol. 38 (2), pp. 337-357.
- [55] Upper Canada District School Board. (2005-2015). *Values of H<sub>p</sub> from Standard Heats of Combustion* [sitio web]. Brockville, Canadá: UCDSB. Recuperado el 20 de noviembre de 2015 de: <http://www2.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/chem2/enthal11.htm>.
- [56] Vargas P., Diego. (2007). *Análisis de Muestras Líquidas Multicomponente mediante un Espectrofotómetro IR y Redes Neuronales* (tesis de Licenciatura). Universidad Rovira i Virgili, Tarragona, España.

- [57] Henao, Luis Eduardo. (2015). *Ley de Bourguer-Lambert-Beer. Desviaciones a la ley de Beer. Errores en Espectrofotometría* [sitio web]. Bogotá, D.C, Colombia: Universidad Nacional de Colombia. Recuperado el 18 de noviembre de 2015 de: [http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2001184/lecciones/Cap09/05\\_01\\_01.htm](http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2001184/lecciones/Cap09/05_01_01.htm).
- [58] Shimadzu Corporation. (1991). *Instruction Manual Total Organic Carbon Analyzer Model TOC-5000/5050*. Japón: Shimadzu Corporation.
- [59] Derrick, M. R., Stulik, D., Landry, J. M. (1999). *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. Los Angeles, EUA: The Getty Conservation Institute.
- [60] Brittain, E. F. H., George, W. O. y Wells, C. H. J. (1975). *Introduction to Molecular Spectroscopy: Theory and Experiment* (3a ed.). Londres, Inglaterra: Academic Press Inc.
- [61] Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Inglaterra: John Wiley & Sons, Ltd.
- [62] Skoog, D. A., Holler, J. H. y Nieman, T. A. (2001). *Principios de Análisis Instrumental* (5a ed.). Madrid, España: McGraw Hill.
- [63] George, G. S., Kanavade, S. A., Barsode, U. M. y Mhaske, B. R. (2007). *Applied Science – II*. Pune, India: Technical Publications Pune.
- [64] Armelin, E., Cadenato, A., Farran, A., García, M. y Martínez, M. del Rosario. (2010). *Espectroscopía de Infrarrojo. Elaboración de Material para la Evaluación de Asignaturas de Química* [sitio web]. Cataluña, España: Universidad Politécnica de Cataluña. Recuperado el 18 de diciembre de 2015 de: <https://www.eq.upc.edu/es/estudios/material-docente/recursos/espectroscopia-de-infrarrojo>.
- [65] Bizarro S., M. (2013). *Propiedades Ópticas* [sitio web]. México, DF: Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Recuperado el 29 de diciembre de 2015 de: <http://www.iim.unam.mx/mbizarro/Propiedades%20opticas.pdf>.

[66] Brunatti, C. y Martín, A. M. (2012-2013). *Introducción a la Espectroscopía de Absorción Molecular Ultravioleta, Visible e Infrarrojo Cercano* [sitio web]. Buenos Aires, Argentina: Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires. Recuperado el 29 de diciembre de 2015 de: <http://materias.fi.uba.ar/6305/download/Espectrofotometria.pdf>.

[67] Universidad de Alicante. (1996-2015). *Espectroscopía Infrarroja* [sitio web]. Alicante, España: UA. Recuperado el 29 de diciembre de 2015 de: <http://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x-de-monocristal-y-espectroscopias-vibracional-y-optica/espectroscopia-infrarroja.html>.

[68] Universidad de Colorado en Boulder, Departamento de Química y Bioquímica. (2015). *IR Spectroscopy Tutorial: Amines* [sitio web]. Colorado, EUA: UCB. Recuperado el 4 de septiembre de 2015 de: <http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/irtutor/aminesir.html>.

[69] Periathai, R. S. y Rajagopal K. (2014). FTIR and Raman Vibrational Investigations on the Complex of Pyridine with Tartaric Acid. *Journal of Applied Physics*. Vol. 6 (4). Ver. III, pp. 9-12.

[70] Bacsik, Z., Ahlsten, N., Ziadi, A., Zhao, G., Garcia-Bennett, A., Martín-Matute, B. y Hedin, N. (2011). Mechanisms and Kinetics for Sorption of CO<sub>2</sub> on Bicontinuous Mesoporous Silica Modified with n-Propylamine. *Langmuir*. Vol. 27 (17), pp. 11118-11128.

[71] Pandiarajan, S., Umadevi, M. y Ramakrishnan, V. (2005). Infrared and Raman Spectroscopic Studies of L-Valine L-Valinium Perchlorate Monohydrate. *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Vol. 62 (1-3), pp. 630-636.

[72] Tseng, C., Chen, Y., Wang, S., Peng, Z. y Lin, J. (2010). 2-Ethanolamine on TiO<sub>2</sub> Investigated by in Situ Infrared Spectroscopy. Adsorption, Photochemistry, and its Interaction with CO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C*. Vol. 114 (27), pp. 11835–11843.

- [73] Brouwer, J. P., Feron, P. H. M. y Asbroek, N.A. M. (mayo de 2005). *Amino-acid Salts for CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gases*. En Fourth Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration. Alexandria Virginia, EUA.
- [74] Jayaprakash, R.N. y Kumaradass, P. (2013). Growth and Characterization of Urea L-Valine. An Organic non Linear Optical Crystal. *Oriental Journal of Chemistry*. Vol. 29 (4), pp. 1409-1414.
- [75] Coates, J. (2000). *Interpretation of Infrared Spectra. A Practical Approach*. Inglaterra: John Wiley & Sons, Ltd.
- [76] Rosado, M. T., Duarte, M. L. T. S. y Fausto, R. (1998). Vibrational Spectra of Acid and Alkaline Glycine Salts. *Vibrational Spectroscopy*. Vol. 16 (1), pp. 35-54.
- [77] Fonseca, A. C., Jarmelo, S., Ramos Silva, M., Matos Beja, A. M. y Fausto, R. (2011). Study of N-Benzoyl-L-Argininate Ethyl Ester Chloride, a Model Compound for Poly(Ester Amide) Precursors: X-ray Diffraction, Infrared and Raman Spectroscopies, and Quantum Chemistry Calculations. *J. Chem. Phys.* Vol. 134 (12), pp. 124505-1 - 12.
- [78] Kumar, S. y Rai, S. B. (2010). Spectroscopic Studies of L-Arginine Molecule. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. Vol. 48 (4), pp. 251-255.
- [79] Braiman, M. S., Briercheck, D. M. y Kriger, K. M. (1999). Modeling Vibrational Spectra of Amino Acid Side Chains in Proteins: Effects of Protonation State, Counterion, and Solvent on Arginine C-N Stretch Frequencies. *J. Phys. Chem.* Vol. 103 (22), pp. 4744-4750.
- [80] Needham, T. E. Jr. (1970). *The Solubility of Aminoacids in Various Solvents Systems* [tesis doctoral]. Universidad de Rhode Island, Rhode Island, Estados Unidos.
- [81] Ryadnov, M. G., Klimenko, L.V. y Mitin, Y.V. (1999). An Effective Water-Free Aprotic System for Dissolving Free Amino Acids. *The Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. Vol. 25(5), pp. 323-328.

[82] Mitin, Y.V. (1996). An Effective Organic-Solvent System for the Dissolution of Amino-Acids. *International Journal of Peptide & Protein Research*. Vol. 48(4), pp. 374-376.

[83] Muñoz, D. M., Portugal, A. F., Lozano, A. E., De la Campa, J. G. y De Abajo, J. (2009). New Liquid Absorbents for the Removal of CO<sub>2</sub> from Gas Mixtures. *Energy & Environmental Science*. Vol. 2(8), pp. 883-891.

[84] Bishnoi, S. y Rochelle, G. T. (2000). Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Piperazine: Reaction Kinetics, Mass Transfer and Solubility. *Chemical Engineering Science*. Vol. 55 (22), pp 5531-5543.

[85] BASF (2016). *Ammonium carbamate by BASF* [sitio web]. Ludwigshafen, Alemania: BASF. Recuperado el 11 de Agosto de 2016 de: [http://www.monomers.basf.com/cm/internet/en/content/Produkte/Technische\\_Salze/Ammoniumcarbamate](http://www.monomers.basf.com/cm/internet/en/content/Produkte/Technische_Salze/Ammoniumcarbamate).

[86] Persistence Market Research (2016). *Ammonium Carbamate Market: Global Industry Analysis and Forecast to 2015 to 2021* [sitio web]. Nueva York, EUA: Persistence Market Research. Recuperado el 11 de Agosto de 2016 de: <http://www.persistencemarketresearch.com/market-research/ammonium-carbamate-market.asp>.

[87] BASF (2016). *Ammonium carbonate by BASF* [sitio web]. Ludwigshafen, Alemania: BASF. Recuperado el 11 de Agosto de 2016 de: [http://www.monomers.basf.com/cm/internet/en/content/Produkte/Technische\\_Salze/Ammoniumcarbonat](http://www.monomers.basf.com/cm/internet/en/content/Produkte/Technische_Salze/Ammoniumcarbonat)

[88] The Chemical Company (2014). *Ammonium Carbonate (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* [sitio web]. Jamestown, EUA: The Chemical Company. Recuperado el 11 de Agosto de 2016 de: <https://www.thechemco.com/chemical/ammonium-carbonate/>

[89] Universität Innsbruck (2010). *Process for Thermal Treatment to Form Cellulose Carbamate* [sitio web]. Innsbruck, Austria: UIBK. Recuperado el 11 de Agosto de 2016 de: [https://www.uibk.ac.at/projekt-service/ipr/forms/tos/to\\_tt\\_carbamate.pdf](https://www.uibk.ac.at/projekt-service/ipr/forms/tos/to_tt_carbamate.pdf)