



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN DE LOS PROCESOS DE CAPTURA DE CO₂ EN
Li₅FeO₄ OBTENIDO A PARTIR DE ESCORIAS METALÚRGICAS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

AMELIA JIMÉNEZ ALCÁNTARA

DIRECTORA DE TESIS

DRA. BRENDA CECILIA ALCÁNTAR VÁZQUEZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

2021



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: GARCÍA GONZÁLEZ SERGIO ADRIÁN
VOCAL: ANDRACA AYALA GEMA LUZ
SECRETARIO: ALCÁNTAR VÁZQUEZ BRENDA CECILIA
1er. SUPLENTE: ROSAS ABURTO ALBERTO
2° SUPLENTE: MENDOZA CAMPOS ALEJANDRA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

El trabajo experimental fue realizado en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM que cuenta con certificado de conformidad otorgado por el organismo acreditado Certificación Mexicana, S.C., por haber implementado y mantener un Sistema de Gestión de la Calidad de conformidad con los requisitos de la norma internacional ISO 9001:2015

No. de Certificado CMX C SGC 209 2020, válido en el período del 12 de noviembre de 2020 al 11 de noviembre de 2023.

ASESOR DEL TEMA:

DRA. BRENDA CECILIA ALCÁNTAR VÁZQUEZ

SUSTENTANTE:

AMELIA JIMÉNEZ ALCÁNTARA

Agradecimientos

Para la realización de este trabajo se contó con el apoyo del proyecto de investigación PAPIIT-UNAM IA 100520.

Además, agradezco el apoyo técnico de la M. C. Adriana Tejeda Cruz del IIM-UNAM, en la caracterización de los materiales por difracción de rayos x.

Contenido

Resumen	1
Capítulo 1. Introducción	4
1.1 Efecto invernadero	4
1.1.1 Gases de efecto invernadero	4
1.1.2 Cambio climático.....	5
1.2 Dióxido de carbono (CO ₂)	6
1.2.1 Emisiones de CO ₂	7
1.2.2 Captura y almacenamiento de CO ₂	9
1.2.3 Captura de CO ₂ en sólidos	11
1.3 Tipos de adsorción.....	12
1.4 Materiales cerámicos alcalinos	13
1.4.1 Adsorbentes de CO ₂ a base de litio	15
1.5 Li ₅ FeO ₄	16
1.6 Uso de residuos o subproductos industriales en la síntesis de materiales adsorbentes a base de litio	17
1.7 Escorias metalúrgicas	18
1.7.1 Escorias metalúrgicas de cobre	20
1.8 Técnicas de caracterización microestructural de sólidos	21
1.8.1 Composición química: Espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX)	22
1.8.2 Fases cristalinas: Difracción de rayos X (DRX)	22
1.8.3 Área superficial específica: Adsorción-desorción de N ₂	23
1.9 Síntesis en fase sólida	25
1.10 Técnicas de análisis de captura de CO ₂	26
1.10.1 Análisis termogravimétrico.....	26
1.10.1 Análisis: Temperatura programada de carbonatación-Temperatura programada de descarbonatación (TPC-TPDC).....	26
1.11 Planteamiento del trabajo de tesis	27
1.12 Hipótesis	27

1.13 Objetivos	28
1.13.1 Objetivo general.....	28
1.13.2 Objetivos específicos	28
Capítulo 2. Metodología	29
2.1 Escorias metalúrgicas de cobre	29
2.1.1 Caracterización de escorias metalúrgicas de cobre.....	29
2.1.2 Composición química: Espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX)	29
2.1.3 Fases cristalinas: Difracción de rayos X (DRX)	30
2.1.4 Área superficial específica: Adsorción-desorción de N ₂	30
2.2 Ferrita de pentaitio (Li ₅ FeO ₄).....	30
2.2.1 Síntesis de Li ₅ FeO ₄	31
2.2.2 Caracterización de Li ₅ FeO ₄ sintetizado	31
2.3 Evaluación de Li ₅ FeO ₄ como material de captura de CO ₂	32
2.3.1 Análisis termogravimétrico	32
2.3.2 Temperatura programada de carbonatación – Temperatura programada de descarbonatación (TPC-TPDC)	32
Capítulo 3. Resultados y discusión	33
3.1 Caracterización de escorias metalúrgicas de cobre.....	33
3.1.1 Composición química: Espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX)	33
3.1.2 Fases cristalinas: Difracción de rayos X (DRX)	34
3.1.3 Área superficial: Adsorción-desorción de N ₂	36
3.2 Síntesis y caracterización de Li ₅ FeO ₄	37
3.2.1 Fases cristalinas: Difracción de rayos X (XRD)	37
3.2.2 Área superficial: Adsorción-desorción de N ₂	38
3.3 Evaluación de Li ₅ FeO ₄ como material para captura de CO ₂	39
3.3.1 Análisis termogravimétrico dinámico.....	39
3.3.2 Análisis termogravimétrico isotérmico.....	41
3.3.3 Análisis cinético de las isothermas de captura de CO ₂	46
3.3.4 Temperatura programada de carbonatación – Temperatura programada de descarbonatación de CO ₂ (TPC-TPDC)	48

Capítulo 4. Conclusiones.....	53
Referencias	56

Índice de tablas

Tabla 1.1 Tecnologías de captura de CO ₂ (<i>Arias et al., 2015</i>).....	10
Tabla 1.2 Tecnologías de captura de CO ₂ (<i>Wang, et al., 2010</i>).....	12
Tabla 1.3 Capacidades de captura de CO ₂ de distintos cerámicos a base de litio (<i>Wang, et al., 2018</i>).....	15
Tabla 3.1 Composición química de la escoria de cobre obtenida por FRX: componentes mayoritarios	34
Tabla 3.2 Composición química de la escoria de cobre obtenida por FRX: elementos traza	34
Tabla 3.3 Fases cristalinas presentes en la muestra de escoria de cobre obtenidas por DRX	35
Tabla 3.4 Capacidad de captura de CO ₂ con la Li ₅ FeO ₄	43
Tabla 3.5 Parámetros cinéticos de la Li ₅ FeO ₄ para la reacción de adsorción de CO ₂ a 675°C obtenidos con el modelo de la doble exponencial	46
Tabla 3.6 Parámetros cinéticos (k_1 y k_2) para el proceso de captura de CO ₂ con diferentes cerámicos de litio	47
Tabla 3.7 Área bajo la curva de los picos obtenidos por la deconvolución de la curva TPC-TPDC	50

Índice de figuras

Figura 1.1 Media global mensual de emisiones de CO ₂ (<i>Ed Dlugokencky and Pieter Tans, NOAA/ESRL</i>).....	8
Figura 1.2 En la fisisorción, el sustrato adsorbe débilmente el CO ₂ , en la quimisorción, el CO ₂ es adsorbido más fuertemente por los sitios de unión específicos. (<i>Berger & Bhowan, 2011</i>).....	13
Figura 1.3 Capacidad teórica de captura de CO ₂ de materiales cerámicos alcalinos (<i>Wang, et al., 2018</i>).....	14
Figura 1.4 Estructura cristalina de Li ₅ FeO ₄ (<i>Blanco et al., 2018</i>).....	17
Figura 1.5 Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC (<i>Rouquerol et al., 2014</i>).....	24
Figura 3.1 Patrón de rayos X en polvos de la muestra de escoria de Cu.....	35
Figura 3.2 Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ de la escoria de Cu.....	36
Figura 3.3 Difractograma obtenido para la muestra de Li ₅ FeO ₄ sintetizada a partir de escorias metalúrgicas.....	37
Figura 3.4 Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ para Li ₅ FeO ₄ sintetizado a partir de escoria de cobre.....	38
Figura 3.5 Termogramas dinámicos de Li ₅ FeO ₄ sintetizado a partir de escorias metalúrgicas de cobre en flujo de CO ₂ (P _{CO₂} = 0.05 -0.20).....	40
Figura 3.6 Análisis isotérmico de Li ₅ FeO ₄ sintetizado a partir de escorias metalúrgicas de cobre a diferentes temperaturas con P _{CO₂} =0.2.....	42
Figura 3.7 Análisis isotérmico de Li ₅ FeO ₄ sintetizado a partir de escorias metalúrgicas de cobre a 675 °C (P _{CO₂} = 0.05, 0.10, 0.15 y 0.20).....	45
Figura 3.8 Análisis TPC-TPDC de la Li ₅ FeO ₄ (P _{CO₂} = 0.05).....	49
Figura 3.9 Deconvulsión del termograma de TPC-TPDC (P _{CO₂} = 0.05).....	50

Resumen

Uno de los problemas más importantes que enfrenta la población mundial en la actualidad es el fenómeno del cambio climático que afecta al planeta desde una perspectiva ambiental, política, económica y social. Este fenómeno es producido por el exceso de emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero principalmente CO_2 , producido durante la combustión de las fuentes de energía fósiles. Las emisiones de CO_2 por persona en los países desarrollados siguen siendo extremadamente altas, aunque se han hecho progresos para reducirlas, se estima que, en todo el mundo, cada persona emite unas 4.8 toneladas de CO_2 al año. (IPCC, 2018)

Las tecnologías de captura y almacenamiento de CO_2 pueden reducir el impacto que tiene el calentamiento global, destacando aquellas que funcionan a través de un mecanismo de adsorción de CO_2 . Bajo este escenario, se han desarrollado materiales adsorbentes de CO_2 sólidos como los materiales cerámicos alcalinos. Entre los que destacan zirconatos, silicatos, cupratos, titanatos, cobaltatos, aluminatos y ferritas de litio y sodio; para los que el grado de adsorción de CO_2 está influenciado por factores como la temperatura, presión, concentración de CO_2 , tamaño de partícula, estructura cristalina y transiciones de fase estructurales durante la síntesis del cerámico.

Para este trabajo se evaluó el proceso de captura de CO_2 con ferrita de pentalitio (Li_5FeO_4) elaborada utilizando escorias metalúrgicas de cobre como fuente de Fe_2O_3 . Para la síntesis se utilizó el método de reacción en estado sólido, la Li_5FeO_4 obtenida fue caracterizada mediante difracción de rayos X y adsorción-desorción de N_2 . La capacidad de captura de CO_2 de la Li_5FeO_4 se evaluó mediante análisis termogravimétrico, monitoreando el cambio de masa en experimentos dinámicos e isotérmicos, y experimentos TPC-TPDC para analizar el proceso de adsorción-desorción de CO_2 .

Los resultados del análisis termogravimétrico mostraron que la adsorción de CO_2 en el material ocurre en tres etapas. En la primera etapa del proceso la adsorción de CO_2 se lleva a cabo en la superficie del material asociado a un ligero aumento de masa debido al inicio de la formación del Li_2CO_3 . Posteriormente, en la segunda etapa del proceso, el porcentaje en masa aumenta con mayor velocidad, este comportamiento se asocia a que el incremento de temperatura activa el proceso de difusión de CO_2 y de iones en el material, por lo tanto la quimisorción comienza a llevarse a cabo en el volumen de la Li_5FeO_4 y no sólo en su superficie. En la tercera etapa, después de que se alcanza la temperatura máxima de carbonatación del material para cada P_{CO_2} , comienza el proceso de desorción o descarbonatación, descrita por la pérdida de masa en el material.

De los experimentos dinámicos se determinó que las temperaturas dónde hay una mejor adsorción de CO_2 , se encuentran dentro del intervalo de 400-700 °C. Posteriormente en los experimentos isotérmicos, la isoterma a 675°C mostró la mayor ganancia de masa, un 20% de captura de CO_2 . A partir de estos resultados, se realizaron experimentos isotérmicos a distintas presiones P_{CO_2} (0.05, 0.10, 0.15 y 0.20) a 675°C, donde se obtuvo que la isoterma correspondiente a la $C=0.20$ presenta el máximo porcentaje de captura de CO_2 , este comportamiento confirma que la capacidad máxima de captura disminuye cuando la P_{CO_2} también lo hace, hasta en un 11.66 % con $P_{\text{CO}_2}=0.05$.

Los resultados obtenidos de los análisis termogravimétricos isotérmicos a distintas P_{CO_2} fueron ajustados al modelo de la doble exponencial, de donde se obtuvieron parámetros cinéticos para describir la reacción de carbonatación debido a la quimisorción de CO_2 que experimenta la Li_5FeO_4 . De acuerdo con los valores obtenidos para las constantes k_1 y k_2 , se determinó que los procesos de difusión descritos por k_2 son el paso limitante del proceso total de adsorción de CO_2 .

De los análisis TPC-TPDC para la quimisorción de CO_2 con Li_5FeO_4 bajo una atmósfera de 5% mol de CO_2 se determinó la temperatura de inversión que fue

de 719 °C, útil para determinar la cantidad de energía necesaria en la regeneración del material adsorbente (Li_5FeO_4).

Con los resultados del análisis de captura de CO_2 para la Li_5FeO_4 sintetizada se concluyó que el material presenta buenas propiedades para captura de CO_2 bajo diferentes condiciones de presión parciales y altas temperaturas, que lo hacen adecuado para su uso en condiciones de postcombustión en comparación con otros materiales propuestos para este fin.

Capítulo 1. Introducción

1.1 Efecto invernadero

El efecto invernadero se refiere a un mecanismo por medio del cual la atmósfera de la Tierra se calienta (*Caballero et al., 2005*), debido a que el Sol irradia energía hacia la Tierra, una tercera parte de ésta radiación es reflejada hacia el espacio, mientras que lo restante es absorbido por la Tierra y los océanos provocando así el calentamiento del planeta. Para lograr un equilibrio de la energía, una parte de ésta es atrapada por los gases de efecto invernadero (GEI) que se producen de manera natural y son esenciales para la supervivencia de los seres humanos y de millones de otros seres vivos pues impiden que parte del calor del Sol se propague hacia el espacio.

Sin embargo, después de más de un siglo y medio de industrialización, deforestación y agricultura a gran escala, las cantidades de gases de efecto invernadero en la atmósfera se han incrementado en niveles nunca antes vistos en tres millones de años. A medida que la población, las economías y el nivel de vida crecen, también lo hace el nivel acumulado de emisiones de ese tipo de gases. (*Caballero et al., 2005*)

1.1.1 Gases de efecto invernadero

Un gas de efecto invernadero (GEI) es un gas atmosférico que absorbe y emite radiación dentro del rango infrarrojo, provocando el calentamiento del planeta (*Global Climate Change: Vital Signs of the Planet, 2020*). Los principales gases que contribuyen al efecto invernadero son:

- **Vapor de agua.** Es el gas de efecto invernadero más abundante, principalmente actúa como retroalimentador del clima. El vapor de agua aumenta a medida que se calienta la atmósfera de la Tierra, y también incrementa la probabilidad de nubes y precipitaciones, lo que hace que estos sean algunos de los mecanismos de retroalimentación más importantes del efecto invernadero.

- **Dióxido de carbono (CO₂).** Es un componente menor pero muy importante de la atmósfera. El dióxido de carbono se libera a través de procesos naturales como la respiración y las erupciones volcánicas, así como mediante actividades humanas como la deforestación, el cambio en el uso de los suelos y la quema de combustibles fósiles. Desde el inicio de la Revolución Industrial, la actividad humana ha provocado un aumento en la concentración de CO₂ de más de una tercera parte, además es el gas de larga duración “forzante” del cambio climático más importante.
- **Metano.** Se trata de un gas hidrocarburo producido por fuentes naturales y por la actividad humana, como la descomposición de desechos en vertederos, la agricultura (en especial el cultivo de arroz), la digestión de rumiantes y el manejo del estiércol de ganado. A escala molecular, el metano es un gas de efecto invernadero mucho más activo que el dióxido de carbono, aunque mucho menos abundante en la atmósfera.
- **Óxido nítrico.** Es un poderoso gas de efecto invernadero que se produce debido a las prácticas vinculadas con el cultivo del suelo, en especial el uso de fertilizantes comerciales y orgánicos, la incineración de combustibles fósiles, la producción de ácido nítrico y la quema de biomasa.
- **Clorofluorocarbonos (CFC).** Son compuestos sintéticos de origen enteramente industrial que fueron utilizados en diversas aplicaciones, pero su producción y emisión a la atmósfera ahora están muy reguladas mediante tratados internacionales ya que contribuyen a la destrucción de la capa de ozono.

1.1.2 Cambio climático

El cambio climático consiste fundamentalmente en el calentamiento del planeta, que tiene lugar como consecuencia del llamado efecto invernadero y puede deberse a procesos internos naturales o forzamientos externos, o a cambios antropogénicos persistentes en la composición de la atmósfera o en el uso de la tierra (*VijayaVenkataRaman et al., 2012*). Es ocasionado por determinados gases, entre los que destaca el dióxido de carbono (CO₂), producido principalmente durante la

combustión de las fuentes de energía fósiles, como el carbón o el petróleo. (Roca Villanueva et al., 2019)

El cambio climático representa uno de los mayores desafíos de nuestro tiempo, desde condiciones meteorológicas cambiantes, que amenazan la producción de alimentos, hasta el aumento del nivel del mar que incrementa el riesgo de inundaciones catastróficas y la desaparición de determinadas especies de animales y plantas. En el terreno de la salud es previsible que el cambio climático provoque un gran aumento de la incidencia de enfermedades como los golpes de calor o las infecciones transmitidas por vectores. (Roca Villanueva et al., 2019).

Debido a la concentración actual y a las continuas emisiones de gases de efecto invernadero, es probable que al final de este siglo la temperatura media mundial continúe creciendo por encima del nivel preindustrial, de 1880 a 2017 la temperatura media mundial ha subido 1 °C y está aumentando a un ritmo de 0.2 °C por década, así, los océanos se calentarán y el deshielo continuará (IPCC, 2018). Se estima que el aumento del nivel medio del mar será de entre 24 y 30 cm para 2065 y de 40 a 63 cm para 2100. (Cambio climático: Naciones Unidas, 2020)

La mayoría de los efectos del cambio climático persistirán durante muchos siglos, incluso si se detienen las emisiones. Además, si no se toman medidas drásticas desde hoy, será más difícil y costoso adaptarse a estos efectos en el futuro.

1.2 Dióxido de carbono (CO₂)

El dióxido de carbono es una molécula con fórmula molecular CO₂, peso molecular de 44.01 g/mol, tiene una geometría lineal y es una molécula no polar (Chang & Goldsby, 2013). A temperatura ambiente (20-25 °C) el CO₂ es un gas inodoro e incoloro, ligeramente ácido y no inflamable, medianamente soluble en el agua en condiciones normales de presión y es aproximadamente 1.5 veces más denso que

el aire. Aunque el CO₂ es principalmente gaseoso, también tiene una forma sólida y líquida.

El CO₂ se forma cuando la combustión se hace en presencia de un exceso de oxígeno; cuando éste se encuentra en cantidades restringidas se forman CO y CO₂. Las fuentes de estos gases en interiores son las estufas de gas y de leña, los calefactores, el humo del tabaco, la respiración humana y los gases que salen del escape de los automóviles.

El CO₂ produce el desplazamiento del oxígeno y en concentraciones altas, de más de 30,000 ppm, puede producir asfixia, (*Chang & Goldsby, 2013*) dolores de cabeza, falta de concentración, somnolencia, mareos y problemas respiratorios.

Éste gas se produce de manera industrial mediante procesos petroquímicos, o por la combustión de gas natural en procesos de cogeneración. Se suministra bajo presión en botellas de acero y se mantiene como líquido criogénico en recipientes térmicamente aislados.

Además, el uso del dióxido de carbono está muy extendido en una amplia variedad de sectores, como, por ejemplo:

- Alimentos: bebidas carbonatadas, gasificación de bebidas, envasado, refrigeración y congelación.
- Neutralización
- Catering
- Medicina: mezclas metabólicas
- Plásticos celulares: extracción de fluidos supercríticos

1.2.1 Emisiones de CO₂

La emisión anual de CO₂ antropogénico global en 2018 fue casi 3.3×10^{10} toneladas. China sigue siendo el país con mayores emisiones de CO₂ ($\sim 8.3 \times 10^9$ toneladas), seguido de los EE. UU. y otros países (*Quéré et al., 2018*), siendo la combustión de combustibles fósiles la principal fuente.

En la siguiente gráfica (Figura 1.1) se muestra la media anual de emisiones de CO₂ basado en datos de superficie marina promediados a nivel mundial. La línea roja discontinua representa los valores medios mensuales, centrados a mediados de cada mes, la línea negra representa lo mismo, después de la corrección para el ciclo estacional promedio. De estos datos se concluye que en el año 2018 los niveles de concentración de CO₂ en la atmósfera alcanzaron cifras récord de 408.94 partes por millón (ppm), mientras que en 2019 el promedio fue de 412.02 ppm. (Ed Dlugokencky and Pieter Tans, NOAA/ESRL).

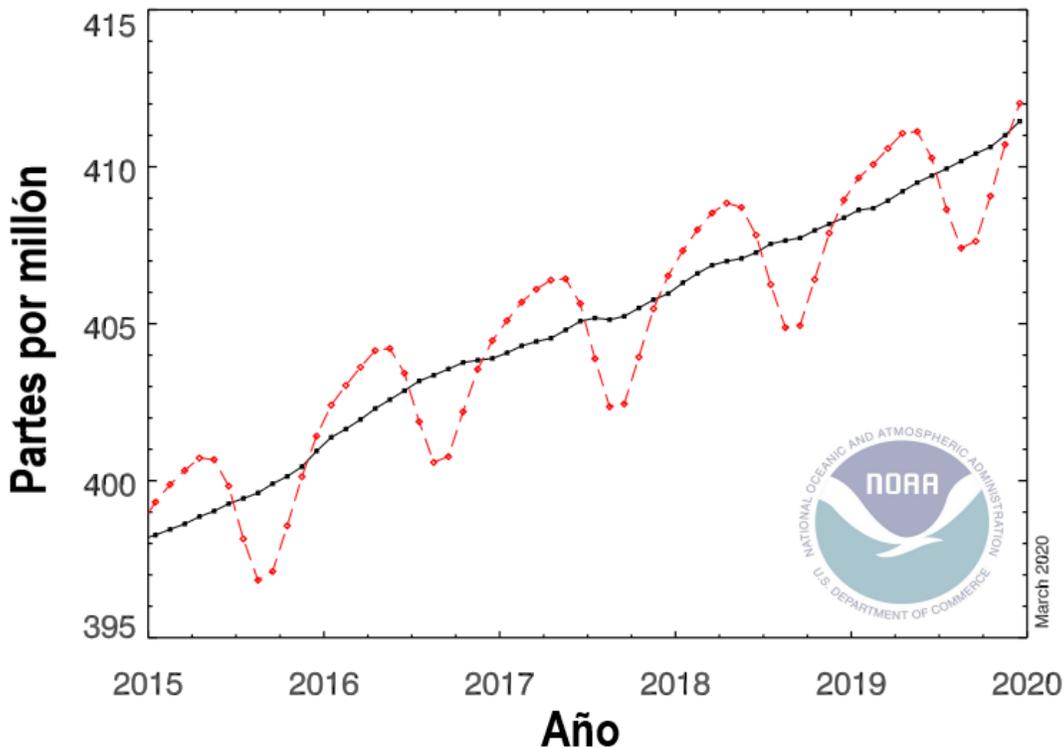


Figura 1.1 Media global mensual de emisiones de CO₂ (Ed Dlugokencky and Pieter Tans, NOAA/ESRL)

Actualmente, para el mes de marzo del 2020 el promedio de emisiones de CO₂ es de 412.20 ppm (Ed Dlugokencky and Pieter Tans, NOAA/ESRL). Las emisiones por persona en los países ricos desarrollados siguen siendo extremadamente altas,

aunque se han hecho progresos para reducirlas, se estima que, en todo el mundo, cada persona emite unas 4.8 toneladas de CO₂ al año. (IPCC, 2018)

1.2.2 Captura y almacenamiento de CO₂

El uso de energía limpia o renovable para reemplazar los combustibles fósiles mitigará considerablemente las emisiones de CO₂, aunque los suministros a corto plazo de fuentes de energía alternativas aún no satisfacen las demandas. La captura y almacenamiento de CO₂ (Carbon Capture and Storage, CCS, por sus siglas en inglés) puede reducir el calentamiento global. (Liu et al., 2020).

Los procesos de captura y separación de CO₂ se clasifican en tres tipos dependiendo del método de combustión y la cantidad de CO₂ generado durante ese proceso (Ahmed et al., 2020), donde las condiciones de trabajo (presión, temperatura y material) son diferentes para cada tipo. A continuación, se describen las tecnologías de captura:

- **Pre-combustión:** El combustible debe transformarse y pasar a tener un bajo o nulo contenido en carbono. En el proceso se lleva a cabo la conversión del gas natural en hidrógeno y CO₂ (descarbonización). El CO₂ se comprime para su almacenamiento y el hidrógeno se mezcla con aire para la combustión, por lo que se emite sólo nitrógeno y agua. (Arias et al., 2015)
- **Oxy-combustión:** La combustión se realiza en presencia de oxígeno puro con una mezcla enriquecida de oxígeno en lugar de aire. El resultado es un gas efluente con alto contenido de CO₂ (la concentración depende del contenido de O₂ en la mezcla utilizada en la combustión). Es necesario utilizar técnicas de separación de gases para capturar el CO₂ de los gases efluentes, estas técnicas dependerán de la concentración de CO₂. (Arias et al., 2015)
- **Post-combustión:** se considera como un primer paso para la captura a gran escala del CO₂, éste se extrae del flujo de gases de escape después de la combustión donde la concentración de CO₂ es de 4-20%. Las tecnologías comunes de captura y almacenamiento de CO₂ implican absorción con

líquidos, adsorción con sólidos, separación con membranas y destilación criogénica, incluso utilizadas en configuraciones híbridas. (Arias et al., 2015) (Tabla 1.1)

Tabla 1.1 Tecnologías de captura de CO₂ (Arias et al., 2015)

Proceso	Aplicación
Absorción	
Física	Industria
	Pre-combustión
Química	Industria
	Post-combustión
Criogénicos	
Separación de aire	Industria
	Oxy-combustión
	Post-combustión
CO ₂ anti-sublimación	Post-combustión
Adsorbentes sólidos	
Adsorción	Industria
	Pre-combustión
	Post-combustión
	Oxy-combustión
Membranas	
Membranas poliméricas	Industrial
	Post-combustión
Otras membranas	Pre-combustión
	Oxy-combustión

- Los sistemas de sólidos de alta temperatura se basan en reacciones rápidas de gas-sólido a temperaturas muy altas que implican una reacción reversible, el hecho de que la separación de gases se lleve a cabo a muy alta temperatura permite una integración eficiente con los conceptos de ciclo de vapor existentes para la generación de energía.
- Los adsorbentes sólidos dependen de la capacidad de los gases para ser adsorbidos en una superficie sólida (el adsorbente). Esta tecnología de

separación de gases está latente en una serie de aplicaciones industriales a gran escala, para diferentes gases y concentraciones.

- Los procesos en membranas se basan en la permeación selectiva de un gas objetivo, desde el otro lado de un material sólido de membrana. Las membranas poliméricas que se dirigen a la separación de CO₂ de los gases de combustión han experimentado el mayor avance en los últimos 10 años, pero también se han logrado algunos avances notables con algunas membranas orgánicas para transporte de oxígeno y la separación previa a la combustión de CO₂ del H₂. Las membranas cerámicas poseen la estructura de un material inerte en las condiciones de operación, como el óxido de silicio o el óxido de aluminio, y materiales cerámicos como hidrotalcitas que se depositan sobre ellos para funcionar como una barrera activa o selectiva durante el contacto con gases, para generar procesos de absorción selectiva que hacen posible separarlos y transformarlos para su reuso.

1.2.3 Captura de CO₂ en sólidos

La alta demanda de energía para procesos de regeneración y la corrosión de los depuradores de CO₂ actuales con aminas como la etanolamina (MEA) y la dietanolamina (DEA), han motivado a los investigadores a desarrollar adsorbentes sólidos. Estos son amigables con el medio ambiente y la cantidad de calor para su regeneración depende de cada material.

Un material se puede emplear para captura de CO₂ en un sistema sí:

- Tiene alta selectividad y capacidad de absorción de CO₂ a elevadas temperaturas.
- Presenta cinética adecuada del proceso absorción/desorción del CO₂.
- Tiene capacidad de adsorción estable después de ciclos repetidos.
- Cuenta con resistencia mecánica adecuada de las partículas adsorbentes para la exposición cíclica.

Se han enumerado una gran variedad de materiales adsorbentes de CO₂ como aquellos a base de carbono, adsorbentes de óxido metálico (MgO, CaO, etc.),

zeolitas, cerámicas alcalinas y compuestos tipo hidrotalcita (HTICs), entre otros; (Nair et al., 2009) los cuales presentan capacidades de captura de CO₂ diferentes a distintas temperaturas. (Tabla 1.2)

Tabla 1.2 Tipos de adsorbentes sólidos para captura de CO₂ (Wang, et al., 2010)

Tipo de adsorbente		Temperatura de adsorción (°C)	Presión de adsorción (atm)	Capacidad de adsorción de CO ₂ (mmol/g)
Adsorbentes a temperatura baja	Base carbón	≤ 80	1	≤ 3.5
	Base zeolita	≤ 100	1	≤ 4.9
	Base estructuras orgánicas metálicas (MOF)	≤ 100	1	≤ 4.5
	Base carbonato de metal alcalino	≤ 120	1	≤ 9.4
	Base amina	≤ 60	1	≤ 5.5
Adsorbentes a temperatura intermedia	Base hidróxidos dobles laminares (LDH)	200-400	1	≤ 1.4
Adsorbentes a temperatura alta	Base Calcio	600-700	1	≤ 11.6
	Base cerámica alcalina	500-600	1	≤ 6.5

1.3 Tipos de adsorción

Hay dos tipos de fenómenos de adsorción: adsorción física o fisisorción y adsorción química o quimisorción. La fisisorción corresponde a una interacción de naturaleza puramente electrostática entre la partícula gaseosa y los átomos superficiales del sólido. Recibe también el nombre de “adsorción de Van der Waals” y puede considerarse como la condensación del gas en la superficie del sólido, semejante a la condensación de un vapor.

La quimisorción corresponde a una interacción de tipo químico, en la que los electrones de enlace entre el gas y el sólido experimentan un reordenamiento y los

orbitales respectivos cambian de forma o grado de ocupación, como consecuencia de la reacción química superficial se desprende una cantidad elevada de calor. Así mismo para la quimisorción se requiere el suministro de una cierta cantidad de energía, en este proceso están involucrados diferentes grupos funcionales ácidos o básicos incorporados en la superficie adsorbente. (Raganati et al., 2018)

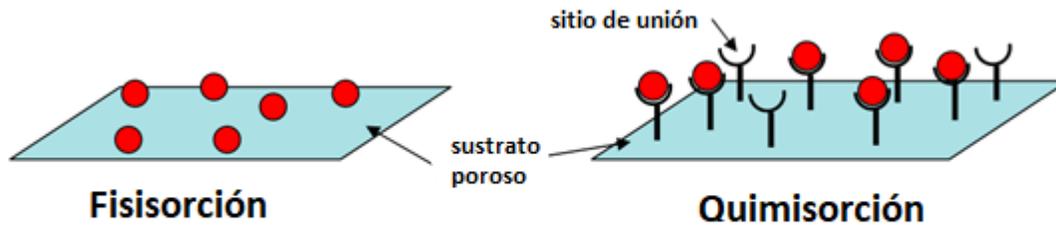


Figura 1.2 En la fisisorción, el sustrato adsorbe débilmente el CO₂, en la quimisorción, el CO₂ es adsorbido más fuertemente por los sitios de unión específicos. (Berger & Bhowan, 2011)

1.4 Materiales cerámicos alcalinos

Las cerámicas alcalinas se definen como un óxido de metal binario, en el que al menos uno de los metales es un elemento alcalino, como el ortosilicato de litio (Li₄SiO₄). La importancia de su estudio es porque presentan una reactividad similar o mejor que los óxidos alcalinotérreos (por ejemplo, CaO). En las últimas dos décadas, cerámicas alcalinas como los zirconatos de litio y sodio (Li₂ZrO₃, Li₆Zr₂O₇, Li₈ZrO₆ y Na₂ZrO₃), silicatos de litio y sodio (Li₂SiO₃, Li₄SiO₄, Li₈SiO₆ y Na₂SiO₃), aluminato de pentalítico (Li₅AlO₄), ferritas de litio y sodio (NaFeO₂, LiFeO₂ y Li₅FeO₄), y otras (Li₂CuO₂, NaCoO₂, Li₄TiO₄ y Na₂TiO₃) han sido propuestas como posibles captadores químicos de CO₂ a altas temperaturas. (Olavarría et al., 2017)

Los materiales cerámicos alcalinos no son adsorbentes ideales, pueden ser muy reactivos y por ende inestables, también pueden sufrir grandes expansiones de volumen durante el proceso de captura de CO₂. (Pfeiffer, 2010)

Los materiales cerámicos alcalinos tienen una amplia gama de propiedades de adsorción, esto implica reacciones químicas entre CO₂ ácido y la cerámica básica. El grado de adsorción del material está influenciado por factores que incluyen la temperatura, presión, concentración de CO₂, tamaño de partícula, estructura cristalina y transiciones de fase estructurales durante la síntesis del cerámico.

El Li₂ZrO₃, Na₂ZrO₃ y Li₄SiO₄ han sido los materiales cerámicos más estudiados en captura de CO₂ y han producido resultados interesantes. Por ejemplo, el Li₄SiO₄ presenta una capacidad moderada de captura de CO₂, a 550°C (Figura 1.3) pero tiene una de las mayores estabildades cíclicas alrededor de 600 °C. (Wang, et al., 2018)

Por otro lado, el Na₂ZrO₃ tiene el mayor intervalo de temperatura de captura de CO₂ y la ventaja de atrapar CO₂ a bajas temperaturas (30-80 °C) en presencia de vapor de agua, lo que duplica la capacidad de captura de CO₂ en comparación con las condiciones secas. (Wang, et al., 2018) Finalmente, entre éstas tres cerámicas, el Li₂ZrO₃ no presenta una alta eficiencia ni capacidad de captura de CO₂, aunque fue la primera cerámica alcalina propuesta para la captura de CO₂ a altas temperaturas.

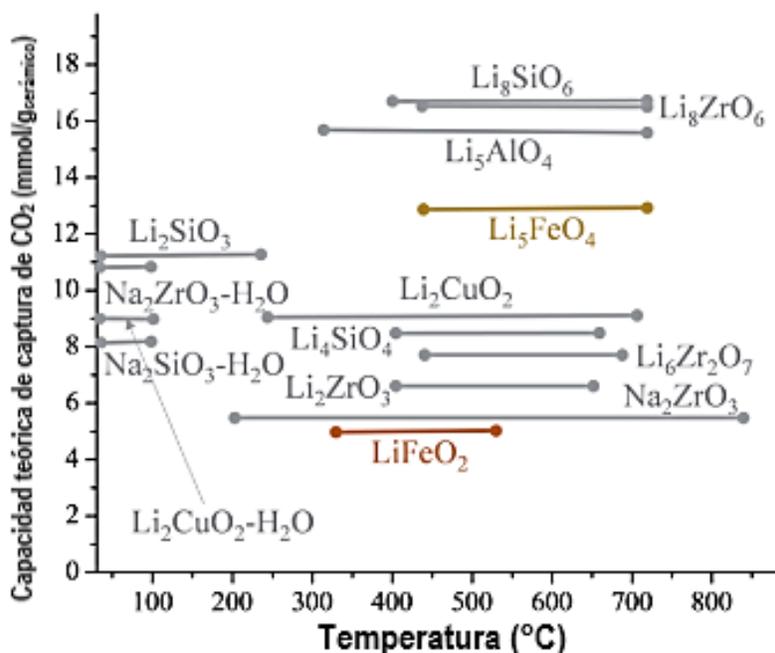


Figura 1.3 Capacidad teórica de captura de CO₂ de materiales cerámicos alcalinos. (Wang, et al., 2018) Modificada de origen

1.4.1 Adsorbentes de CO₂ a base de litio

Las cerámicas a base de litio son materiales candidatos para la absorción a alta temperatura y la eliminación de CO₂ (Nair et al., 2009), tienden a absorber CO₂ de 25 °C a 700 ° C. (Izquierdo et al., 2018) Los materiales cerámicos de litio, incluidos el cuprato de litio (Li₂CuO₂), aluminato de litio (Li₅AlO₄), ortosilicato de litio (Li₄SiO₄) y las ferritas de litio (Li₅FeO₄) muestran buenos resultados de captura (Tabla 1.3). (Ham-Liu et al., 2018)

Tabla 1.3 Capacidades de captura de CO₂ de distintos cerámicos a base de litio

(Wang, et al., 2018)

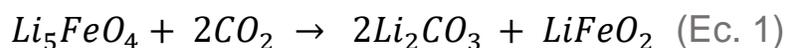
Cerámico	Capacidad de captura de CO ₂			Observaciones
	Teórico (%m/m)	Experimental (%m/m)	Intervalo de temperatura °C	
Li ₂ ZrO ₃	28.70	10 (600 °C)	550-650	P _{CO2} =0.7 balance con aire
Li ₂ ZrO ₃ tetragonal	28.70	16 (400 °C)	100-400	
Li ₈ ZrO ₆	54.40	54 (725 °C)	230-850	P _{CO2} = 1.0 en corriente de 100 ml/min
Li ₈ SiO ₆	73.50	51 (700 °C)	300-800	Síntesis en estado sólido
Li ₈ SiO ₆	73.50	68 (700°C)	30-350	Alta presión
Li ₄ SiO ₄	36.70	35(550 °C)	200-600	Ciclabilidad
Li ₄ SiO ₄	36.70	27 (25°)	25	Temperatura ambiente
Li _{3.7} Fe _{0.1} SiO ₄	-	28.8 (540 °C)	25-750	Síntesis en estado sólido
LiAlO ₂	33.30	0.2 (550 °C)	500-550	Estado sólido
β-Li ₅ AlO ₄	70.10	63 (700°C)	250-800	Ciclabilidad
β-Li ₅ AlO ₄	70.10	60 (700 °C)	250-800	Presión parcial y adición de oxígeno
α-Li ₅ AlO ₄	70.10	42 (675 °C)	250-800	Ciclabilidad
Li ₂ CuO ₂	40.20	14 (650 °C)	250-700	Síntesis en estado sólido
Li ₂ CuO ₂	40.20	40 (875°C)	230-875	Síntesis en estado sólido
α-LiFeO ₂	23.20	1 (500 °C)	350-530	P _{CO2} = 1.0 en corriente de 300 ml/min
α-LiFeO ₂	23.20	22 (500 °C)	30-500	P _{CO2} = 1.0 en corriente de 100 ml/min; Área superficial= 25 cm ² g ⁻¹
Li ₅ FeO ₄	56.80	50.3 (800 °C)	200-715	P _{CO2} = 1.0 en corriente de 60 ml/min
Li ₄ TiO ₄	31.6	27 (900 °C)	250-960	P _{CO2} = 1.0 en corriente 100 ml/min tres ciclos de adsorción-desorción
Li ₂ TiO ₃	40	0.5 (800 °C)	T > 600	P _{CO2} = 1.0 en corriente 60 ml/min

Si bien las cerámicas con alto contenido de litio tienen capacidades de captura de CO₂ altas, por lo general no muestran rendimientos cíclicos adecuados, se ha observado que la capacidad de captura de CO₂ disminuye conforme avanzan los ciclos de carbonatación-descarbonatación debido a la sublimación del litio y a la sinterización del material a las altas temperaturas de trabajo (550-750 °C). Sin embargo, algunos materiales presentan excepciones como los aluminatos, silicatos y zirconatos de litio. (Wang, et al., 2018)

1.5 Li₅FeO₄

Se han estudiado ferritas de litio como materiales captadores de CO₂ entre las que se encuentra la ferrita de pentalitio (Li₅FeO₄), que es sintetizada por la reacción en estado sólido entre óxido de litio y el óxido de hierro (III) (Lara-García et al., 2017), tiene una estructura ortorrómbica (Figura 1.4). Esta ferrita de litio exhibe una captura de 50.3 % en peso a 800 °C en condiciones de P_{CO₂}= 1.0 en corriente de 60 ml/min de CO₂, lo cual demuestra que tienen mejores propiedades que la LiFeO₂ con valores de captura de 1% en peso entre 350 y 500 °C. (Wang, et al., 2018) La ferrita de pentalitio puede capturar más del doble que LiFeO₂ (12.9 mmolCO₂ / g cerámica) en un rango de temperatura mayor (200–715 °C).

La reacción de carbonatación del proceso de captura de CO₂ es la siguiente:



La captura de CO₂ con Li₅FeO₄ presenta dos limitaciones:

- La formación de una cubierta externa de Li₂CO₃-LiFeO₂ que cubre el Li₅FeO₄ inhibiendo así la quimisorción superficial.
- Un proceso de sinterización parcial a 500 °C que disminuye el área de superficie y, en consecuencia, la carbonatación de la muestra.

Estas limitaciones se superan mediante la activación del proceso de difusión, que continúa la captura a T > 600 ° C.

En presencia de O₂, la cinética y la captura total de CO₂ presentan mejoras que están asociadas con dos factores diferentes:

- La disociación de oxígeno sobre la superficie de Li₅FeO₄ que favorece el proceso de carbonatación.
- La formación de Li₂O durante la reacción entre oxígeno y Li₅FeO₄, que luego reacciona con CO₂ para producir Li₂CO₃.

La adición de oxígeno mejora la captura de CO₂ a T ≤ 700 ° C mientras que a temperaturas más altas se promueve el proceso de desorción.

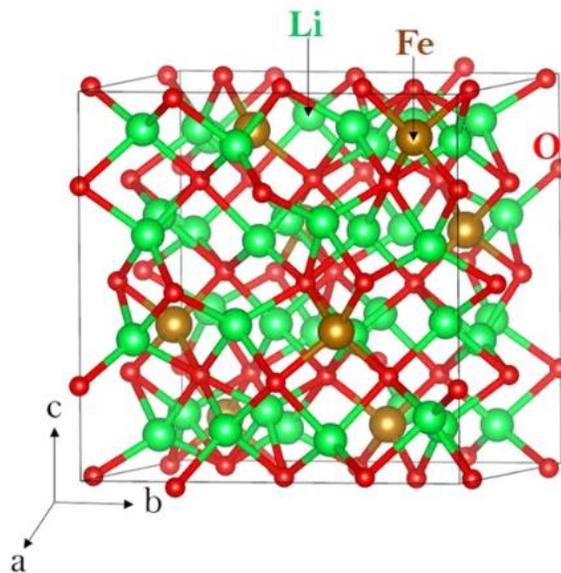


Figura 1.4 Estructura cristalina de Li₅FeO₄ (Blanco et al., 2018)

1.6 Uso de residuos o subproductos industriales en la síntesis de materiales adsorbentes a base de litio

La adsorción es una de las tecnologías más prometedoras que actualmente se proponen para reducir las emisiones de CO₂, con diferentes tipos de fisisorbentes y quimisorbentes que se están investigando. Sin embargo, el uso de adsorbentes derivados de residuos abundantes y de bajo costo es una estrategia importante, no sólo porque puede reducir los costos operativos, sino porque también ayuda a

reducir las toneladas de diferentes tipos de desechos que se vierten diariamente. (Olivares-Marín et al., 2011)

El uso de residuos para el desarrollo de adsorbentes de CO₂ incluye una gran variedad de desechos de biomasa, lodos, desechos de polímeros, subproductos de combustibles y procesos de combustión, como cenizas volantes y otras cenizas a base de biomasa, subproductos de procesos de fundición, como barro rojo y escorias de metalúrgicas. (Ochedi et al., 2020)

En el caso de los materiales adsorbentes cerámicos a base de litio existen escasas evidencias en la literatura de alternativas para sustituir los reactivos comerciales que se requieren en la síntesis de dichos materiales. Recientemente se ha estudiado el uso de las escorias provenientes de la industria metalúrgica que tienen contenido de óxidos metálicos indispensables en la formación del óxido bimetálico correspondiente al material adsorbente deseado, también las propiedades de las cenizas volantes han servido en la síntesis de materiales a base de silicatos de litio.

La viabilidad tecnológica y económica de los adsorbentes de CO₂ derivados de residuos debe evaluarse más en futuros estudios, centrándose en el desarrollo de adsorbentes más resistentes y cinéticamente estables, utilizando capacidad de adsorción, temperatura y presión como métricas de diseño, (Ochedi et al., 2020) y evaluaciones tecno-económicas para ayudar en la ampliación de adsorbentes con excelentes resultados a escala de laboratorio para su consideración en aplicaciones industriales.

1.7 Escorias metalúrgicas

La minería es una actividad que se caracteriza por su alto volumen en generación de residuos, algunos de ellos potencialmente tóxicos, los cuales pueden constituir un riesgo a la salud y al medio ambiente, en caso de ser manejados de manera inadecuada.

Las escorias metalúrgicas son residuos provenientes de las operaciones de fundición por la acción química y la fusión, a través de la combinación de fundentes (carbonatos y silicatos) con la ganga o porción sin valor del mineral. (SEMARNAT, 2009)

Las escorias se dividen en escorias ferrosas (acero y alto horno Fe) y no ferrosas (Ag, Cu, Ni, Pb, Sn, Zn). (Piatak et al., 2015) La composición de la escoria ferrosa está dominada por Ca (3.3-33.6% de CaO) y Si en forma de óxido (31.4-70.2% de SiO₂). (Cardoso et al., 2018) En cambio la escoria no ferrosa, comúnmente proveniente de la producción de metales básicos, está dominada por el contenido de Fe y Si en sus formas de SiO₂ y FeO con un 30-45% y 30-55%, respectivamente, también se presentan cantidades significativas pero menores de Al y Ca. (Wang, 2016)

En 2018, los volúmenes de producción de escoria no ferrosa se estimaron en 116.4 millones de toneladas métricas en todo el mundo, siendo China el principal productor con un 38% del total de producción. Se pronostica un crecimiento de 1.0% CAGR (tasa de crecimiento anual compuesto) para llegar a 133.7 millones de toneladas métricas en 2029. Para las escorias ferrosas se registró una producción de 532 millones de toneladas métricas en el año 2017, siendo Asia el continente de mayor producción de escorias con un 66.4%, se pronostica que para el 2027 haya un crecimiento de 6% CAGR para alcanzar hasta 564 millones de toneladas métricas de escorias. (Smithers Apex, 2019)

En cuanto a la actividad minero metalúrgica en México, éste ocupa el 1er lugar en la producción de plata a nivel mundial y se ubica entre los 10 principales productores de 16 diferentes minerales: plata, bismuto, fluorita, celestita, wollastonita, cadmio, molibdeno, plomo, zinc, diatomita, sal, barita, grafito, yeso, oro y cobre. (Secretaría de Economía, 2020) La cantidad de escorias producidas depende del proceso metalúrgico, así como de las materias primas utilizadas. En México, según las cifras más recientes, publicadas en 2017, la generación de residuos peligrosos alcanzó 2.45 millones de toneladas, de las cuales el 5.7% corresponden a escorias metalúrgicas. (SEMARNAT, 2018)

El interés en las escorias metalúrgicas ha aumentado a medida que se producen grandes volúmenes del orden de cientos de millones de toneladas en todo el mundo. Las investigaciones están orientadas en los problemas ambientales que ocasiona y en su utilidad como materiales de construcción o reprocesamiento para la recuperación secundaria de metales, entre otras.

1.7.1 Escorias metalúrgicas de cobre

El cobre se encuentra en rocas ígneas como sedimentarias llamadas mena, estas rocas contienen la cantidad suficiente de mineral aprovechable para que su extracción merezca la pena. En el caso del cobre, su extracción resulta rentable cuando hay alrededor de 2 kg de cobre por 1,000 kg de mena (0.2%). Los minerales de cobre se encuentran en más de un centenar de variedades, aunque sólo unas pocas se han explotado para obtener cobre a gran escala. Las menas más abundantes son la calcopirita y la bornita, que contienen tanto sulfuros de cobre como de hierro. Estas suponen alrededor del 80% de las menas conocidas en el mundo. *(Dhir et al., 2017)*

México ocupa el lugar número 8 a nivel mundial en producción de cobre. En el periodo del mes de marzo del 2020 se registró una producción total de 62,979 toneladas de cobre *(INEGI, 2020)*, siendo el estado de Sonora el principal productor con 51,656 toneladas.

Algunos usos del cobre son:

- En el cableado de edificaciones, tuberías de agua y de gas, sistemas térmicos, techumbres, terminaciones, o como componente estructural.
- Clave para la generación y distribución eléctrica ya que es un excelente conductor de esa energía.
- Aparece en las monedas, utensilios de cocina, joyería, objetos de arte, adornos, muebles, maquillajes y pinturas, instrumentos musicales y ropa. *(CAMIMEX, 2015)*

Las escorias de cobre se generan durante los procesos de fundición, conversión y refinación al fuego. Se estima que por cada tonelada de cobre producida se generan

2.2 toneladas de escorias. (Piatak et al., 2015) La escoria que contiene más del 1% de cobre se trata para la recuperación de cobre, por otro lado, la escoria que contiene menos del 1% de cobre se enfría y posteriormente se envía para otro uso o se elimina. (Dhir et al., 2017)

Dependiendo de la configuración de la operación, el proceso de enfriamiento influye en las propiedades de la escoria de cobre endurecida. Cuando la escoria fundida se enfría lentamente a la temperatura ambiente, se solidifica en un gran material similar a una roca que es denso y cristalino. El enfriamiento rápido, al someter la escoria fundida en enfriamiento con agua, da como resultado escoria de granulados amorfos. La química y la mineralogía de la escoria dependen de los procesos metalúrgicos que crean el material e influirán en su destino como desecho o como producto reutilizable.

El óxido de hierro (Fe_2O_3) y el dióxido de silicio (SiO_2) son los dos componentes principales presentes en las escorias de cobre, que constituyen aproximadamente las tres cuartas partes del material. (Dhir et al., 2017) El alto contenido de Fe_2O_3 es menos común y, dada la alta gravedad específica de este óxido, su abundante presencia contribuye a una mayor densidad general del material.

El óxido de aluminio (Al_2O_3) y el óxido de calcio (CaO) son los siguientes óxidos más significativos encontrados en escorias de cobre, con contenidos promedio de 5.9 y 8.8%, respectivamente. (Dhir et al., 2017) También se ha encontrado una gran cantidad de elementos adicionales a niveles de contenido más bajos, incluidas pequeñas cantidades de elementos tóxicos como Pb, Cd, Zn, Cr y As.

1.8 Técnicas de caracterización microestructural de sólidos

En general, los materiales cerámicos contienen una o más fases cristalinas y una o más fases vítreas. La estructura de los materiales determina sus propiedades, por lo que es muy importante conocerla, incluye aspectos tales como: su composición química, fase cristalina y área superficial.

1.8.1 Composición química: Espectrometría de fluorescencia de rayos X

(FRX)

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica que se utiliza para determinar la composición química de una amplia variedad de tipos de muestras, entre los que se encuentran sólidos, líquidos, lodos y polvos sueltos, mediante la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. (*Leng, 2008*)

La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, (radiación X fluorescente o secundaria), con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra.

1.8.2 Fases cristalinas: Difracción de rayos X (DRX)

La técnica DRX consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones del material que se atraviesa dan lugar a una dispersión de rayos X. Al producirse la dispersión por el entorno ordenado del cristal tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados. (*Skoog et al., 2008*) Se puede obtener información sobre el espacio entre los planos atómicos de un cristal cuando la interferencia constructiva se detecta en un ángulo incidente dado y una longitud de onda del haz incidente, basado en la Ley de Bragg. El resultado de este proceso es la difracción, que debido a los diferentes planos que posee un sólido cristalino, formará un patrón de difracción característico, que constará de picos en posiciones determinadas (ángulos 2θ) e intensidades particulares.

El método de difracción de rayos X es el más efectivo para determinar la estructura cristalina de materiales, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un patrón de difracción único. (*Leng, 2008*)

1.8.3 Área superficial específica: Adsorción-desorción de N₂

El área superficial de un adsorbente es una de las propiedades físicas más relevantes y su determinación precisa es importante para la aplicación en adsorción de gases. La adsorción de gas es fundamental para la caracterización de una amplia gama de materiales. De todos los gases y vapores que están fácilmente disponibles y podrían usarse como adsorbato el nitrógeno ha permanecido predominante debido a que presenta una especificidad de adsorción suficiente (pero no excesiva) que le da la capacidad de formar una monocapa bien definida, que puede evaluarse mediante el método BET (Brunauer, Emmett y Teller). (Sing, 2001)

Uno de los enfoques más comunes para calcular el área superficial de un adsorbente es el método BET que se basa en el cálculo del número de moléculas de adsorbato, en este caso nitrógeno, adsorbidas en monocapa, es decir, el número de moléculas necesario para cubrir la pared del sólido con una única capa. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede ilustrar en una isoterma de adsorción (Figura 2.1).

Estas isotermas informan directamente el volumen adsorbido a una determinada presión y permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño y forma de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc.

- Las isotermas tipo I son cóncavas con respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), se elevan abruptamente a bajas presiones relativas para después alcanzar una meseta de saturación horizontal. Éste tipo de isotermas se obtienen con adsorbentes microporosos (ancho interno de poro $< 2\text{nm}$).
- Las isotermas tipo II son cóncavas a bajas presiones con respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), aumenta linealmente hasta finalmente volverse convexa. Éste tipo de isotermas se obtiene de adsorbentes no porosos o macroporosos (ancho interno de poro $> 50\text{nm}$) lo que permite que se

produzca adsorción multimolecular que se interpreta como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor se incrementa progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la rodilla de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto dónde comienza la sección cuasi-lineal de la isoterma) se ha completado la formación de la capa y empieza la formación de multicapas.

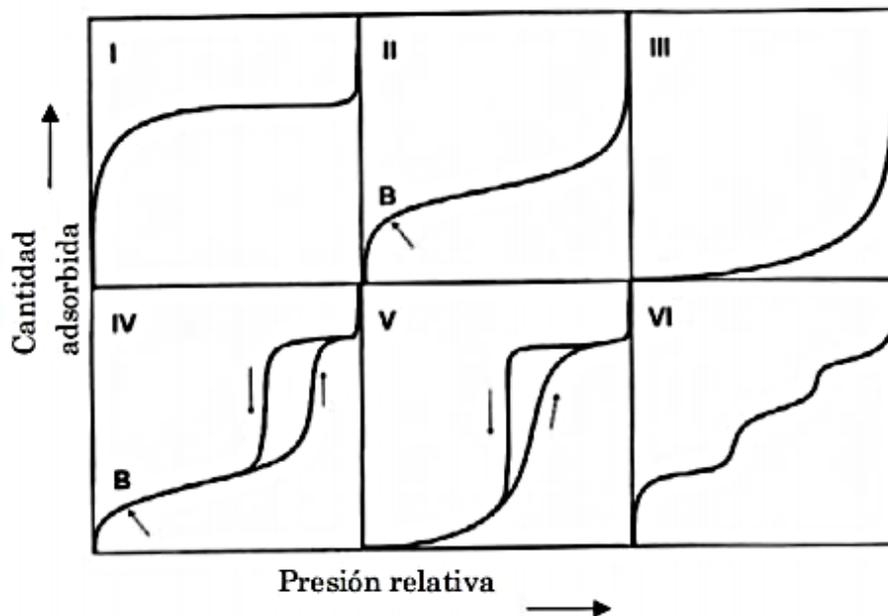


Figura 1.5 Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC (Rouquerol et al., 2014)

- Las isothermas tipo III son convexas con respecto al eje (p/p_0) para todo el rango de presiones, ésta forma es indicativa de interacciones adsorbente-adsorbato débiles en un adsorbente no poroso o macroporoso, realmente el comportamiento de éstas isothermas no es común.
- Las isothermas tipo IV tienen relación estrecha con las de tipo II en su región inicial a altas presiones relativas, con una meseta de saturación característica, éste tipo de isothermas se obtiene con adsorbentes mesoporosos (ancho interno de poro, 2-50 nm).

- Las isothermas tipo V son poco comunes, inicialmente son convexas con respecto al eje (p/p_0) y se nivelan a altas presiones relativas, lo que indica debilidad de interacciones adsorbente-adsorbato en un sólido microporoso o mesoporoso.
- Las isothermas tipo VI o escalonadas no son comunes y se asocian con adsorción capa por capa en superficies altamente uniformes. La formación del escalón depende de la temperatura y los detalles del sistema. (*Rouquerol et al., 2014*)

1.9 Síntesis en fase sólida

La mayoría de las reacciones en estado sólido no son como las reacciones moleculares en las que un átomo o grupo de átomos es insertado o reemplazado y en las que los productos son purificados o recristalizados; en el estado sólido, está involucrada toda una malla cristalina y las partes referentes a purificación no se aplican.

En la preparación de sólidos, generalmente se debe tener cuidado al usar cantidades estequiométricas de reactivos de partida puros para garantizar que la reacción se haya completado porque generalmente no es posible purificar un sólido una vez que se ha formado. (*Smart & Moore, 2005*)

El método más simple para la síntesis de sólidos inorgánicos específicamente de materiales cerámicos es mezclar cantidades estequiométricas de los óxidos necesarios, molerlos en un mortero para obtener un tamaño de partícula pequeño, y así maximizar el área de contacto superficial, y minimizar la distancia que los reactivos tienen para difundirse uniformemente. Posteriormente, los polvos se pueden prensar en pastillas o alguna otra forma y luego calentar en un horno durante periodos prolongados.

Reacciones como éstas puede ser muy lentas; aumentar la temperatura acelera la reacción a medida que aumenta la velocidad de difusión de los iones presentes

(West, 2014), esto permite que la reacción se lleve a cabo en la interfase de los cristales que se encuentran en contacto, una vez que la capa superficial reaccionó el proceso continúa debido a la interacción entre las dos nuevas interfases que se forman.

1.10 Técnicas de análisis de captura de CO₂

1.10.1 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (ATG) es una técnica experimental en la que la masa de una muestra se mide en función de la temperatura o del tiempo. (Gabbot, 2008). Los resultados de una medición de ATG generalmente se muestran como una curva llamada termograma en la que la masa o su porcentaje se representan frente a la temperatura y/o el tiempo.

Los cambios de masa en el análisis TG ocurren cuando la muestra interactúa con la atmósfera circundante. La muestra se calienta típicamente a una velocidad de calentamiento constante (llamada medición dinámica) o mantenido a una temperatura constante (medición isotérmica), esto produce pasos en la curva o picos en el termograma. Los diferentes efectos pueden hacer que una muestra pierda, o incluso gane masa para producir la curva TG.

1.10.1 Análisis: Temperatura programada de carbonatación-Temperatura programada de descarbonatación (TPC-TPDC)

Todo proceso basado en la adsorción de un gas consta de dos etapas fundamentales: la adsorción, en la que una especie gaseosa interactúa con el adsorbente mediante este proceso, y la regeneración o desorción, en la que el sólido adsorbente es regenerado para ser usado nuevamente. La técnica de TPC-TPDC, sirve para establecer la capacidad de adsorción y desorción de CO₂ de un material, y su comportamiento durante ciclos secuenciales de carbonatación-descarbonatación, la temperatura de inversión (temperatura en la que la interacción

del adsorbente con el CO₂ no es la de adsorción ni de desorción) y la cinética de adsorción-desorción de CO₂ en flujo dinámico. (Chowdhury et al., 2013)

1.11 Planteamiento del trabajo de tesis

El problema del cambio climático como consecuencia de la emisión de gases de efecto invernadero ha desencadenado el estudio y desarrollo de tecnologías y materiales para captura y almacenamiento de CO₂. Sin embargo, dentro de las principales limitantes para su implementación se encuentran el costo económico asociado a la síntesis del material adsorbente y el costo energético del proceso completo de adsorción-desorción.

Bajo este escenario en los últimos años han sido estudiados diversos materiales a base de litio dentro de los que destaca la ferrita de pentavalente (Li₅FeO₄), la cual presenta buenas propiedades de captura en amplio intervalo de temperatura. No obstante, falta mayor estudio de su comportamiento para captura de CO₂ en bajas concentraciones (P_{CO₂}=0.05-0.20). Así, el presente trabajo busca llevar a cabo la síntesis de este material utilizando un residuo industrial (escoria metalúrgica de cobre) como fuente de Fe₂O₃, así como caracterizarlo y estudiar su comportamiento de captura de CO₂ en un amplio intervalo de temperatura y bajas presiones parciales de éste gas invernadero.

1.12 Hipótesis

La ferrita de pentavalente (Li₅FeO₄) sintetizada a partir de escorias metalúrgicas de cobre será capaz de capturar CO₂ en condiciones de postcombustión, mediante un proceso de quimisorción, primeramente, superficial y después por difusión intercrystalina; exhibiendo valores de captura de CO₂ comparables con otros materiales alcalinos a base de litio.

1.13 Objetivos

1.13.1 Objetivo general

Proponer a la Li_5FeO_4 preparada a partir de escorias metalúrgicas de cobre como un material adsorbente de CO_2 en condiciones de postcombustión (fuentes fijas), para el desarrollo de tecnologías de captura que favorezcan a la mitigación de los efectos ocasionados por el exceso de gases de efecto invernadero, particularmente CO_2 .

1.13.2 Objetivos específicos

- Sintetizar ferrita de pentavalente (Li_5FeO_4) mediante el método cerámico de reacción en estado sólido a altas temperaturas, utilizando escorias metalúrgicas de cobre como fuente de Fe_2O_3 , para su posterior estudio como material de captura de CO_2 .
- Evaluar la capacidad de captura de CO_2 en la Li_5FeO_4 mediante experimentos termogravimétricos, dinámicos e isotérmicos, y de temperatura programada, que permitan dar a conocer el potencial adsorbente del material en condiciones de postcombustión.
- Establecer las mejores condiciones de captura de CO_2 utilizando la Li_5FeO_4 preparada a partir de escorias metalúrgicas.
- Determinar los parámetros cinéticos que describan el proceso de captura de CO_2 con Li_5FeO_4 utilizando el modelo de la doble exponencial.

Capítulo 2. Metodología

2.1 Escorias metalúrgicas de cobre

Las escorias de cobre utilizadas para la síntesis de la Li_5FeO_4 provienen de la mina Mexicana de Cobre, S. A. de C. V., ubicada en Nacoziari de García, Sonora. Las escorias se acondicionaron mediante el método de cuarteo, para posteriormente llevarlas a lavado, molienda en seco con mortero de hierro y tamizado en malla 400 (abertura: 0.038 mm).

2.1.1 Caracterización de escorias metalúrgicas de cobre

Las propiedades de los materiales dependen principalmente de su estructura atómica, estructura cristalina y microestructura, a la vez que permiten cuantificar el comportamiento o la reacción del material ante estímulos externos. Es por ello que la caracterización de las escorias metalúrgicas de cobre es indispensable para conocer su composición química, características estructurales y microestructurales, que permitan el estudio de su aplicación en la síntesis de ferrita de pentalitio (Li_5FeO_4) como material para captura de CO_2 .

Se determinaron las fases cristalinas presentes en la escoria de cobre por difracción de rayos X de polvos (DRX), la composición química por espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) y el área superficial específica mediante la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno.

2.1.2 Composición química: Espectrometría de fluorescencia de rayos X

(FRX)

El análisis se realizó con un espectrómetro Rigaku Primus II, los elementos mayoritarios presentes en las escorias de cobre se midieron en tabletas prensadas con 15% en peso de aglutinante (alcohol polivinílico, algunos hechos de celulosa como Spectromelt® C10, Spectromelt® C15 o Spectromelt® C20). La pérdida por calcinación (PXC) se determinó calentando un gramo de muestra a 950°C durante

una hora, y después midiendo la diferencia de masa expresada en por ciento. El programa empleado para la comparación fue EZSCAN creado por Rigaku para el análisis semicuantitativo de materiales.

2.1.3 Fases cristalinas: Difracción de rayos X (DRX)

El patrón de difracción de rayos X de las escorias metalúrgicas de cobre se obtuvo en un Difractómetro EMPYREAN equipado con filtro de Ni, tubo de cobre de foco fino y detector PIXcel3D. Las muestras de escoria se molieron y homogeneizaron con un mortero de ágata y se midieron utilizando un portamuestras de aluminio (fracciones no orientadas). La medición se realizó en el intervalo angular 2θ de 5° a 70° en escaneo por pasos con un “step scan” de 0.003° (2 theta) y un tiempo de integración de 40s por paso.

2.1.4 Área superficial específica: Adsorción-desorción de N₂

El área superficial de las escorias de cobre se determinó por el método BET a partir de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno obtenida con el equipo Bel Sorp II de Bel Japan. Previamente la muestra se sometió a un pretratamiento que consistió en calentar a 300°C para eliminar humedad o impurezas presentes. Posteriormente, la medición se realizó a 77 K con la técnica de multipunto para obtener una serie de puntos de volumen de N₂ adsorbido, en centímetros cúbicos por gramo de material a condiciones estándar, con respecto de la relación presión/presión relativa (p/p_0).

2.2 Ferrita de pentalítico (Li₅FeO₄)

Se realizó la síntesis y caracterización de la Li₅FeO₄ como material adsorbente de CO₂, mediante el mecanismo de reacción en fase sólida y posteriormente se llevó a cabo la caracterización del material obtenido.

2.2.1 Síntesis de Li_5FeO_4

La síntesis de ferrita de pentalitio (Li_5FeO_4) se realizó mediante el método cerámico de reacción en estado sólido a altas temperaturas a partir de óxido de litio (Li_2O , Sigma Aldrich) y las escorias metalúrgicas de cobre, previamente caracterizadas, como sustituto del reactivo puro Fe_2O_3 .

Inicialmente se mezclaron los polvos mecánicamente en un mortero de ágata, posteriormente se prensó en forma de pastillas a 10 ton de presión, finalmente las pastillas fueron calentadas en la mufla a 850°C durante 20 horas con una rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Se utilizó una relación 7:1 de Li:Fe, se agregó 20% en peso de exceso de Li_2O para compensar su tendencia a sublimar. (*Lara-García et al., 2017*).

2.2.2 Caracterización de Li_5FeO_4 sintetizado

Se realizaron análisis para la caracterización de los materiales Li_5FeO_4 obtenidos a partir de la síntesis con escoria metalúrgica de cobre como sustituto de Fe_2O_3 .

Las pruebas realizadas fueron:

- Difracción de rayos X: Las muestras se molieron y homogeneizaron mediante un mortero de ágata y se midieron utilizando un portamuestras de aluminio (fracciones no orientadas). La medición se realizó en el intervalo angular 2θ de 5° a 70° en escaneo por pasos con un “step scan” de 0.003° (2 Theta) y un tiempo de integración de 40s por paso.
- Área superficial específica: Se determinó por el modelo BET a partir de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno obtenida con el equipo Bel Sorp II de Bel Japan. Previamente la muestra se sometió a un pretratamiento que consistió en calentar a 300°C para eliminar humedad o impurezas presentes en la muestra. Posteriormente, la medición se realizó a 77 K con la técnica de multipunto para obtener una serie de puntos de volumen de N_2 adsorbido, en centímetros cúbicos por gramo de material a condiciones estándar, con respecto de la relación presión/presión relativa (p/p_0).

2.3 Evaluación de Li_5FeO_4 como material de captura de CO_2

Se evaluó la capacidad de captura de CO_2 con la ferrita de pentalitio (Li_5FeO_4) sintetizada, mediante análisis termogravimétrico (TGA) y de temperatura programada de carbonatación-descarbonatación (TPC-TPDC).

2.3.1 Análisis termogravimétrico

Los análisis se realizaron utilizando una termobalanza modelo Labsys Evo, SETARAM INSTRUMENTATION. Se llevaron a cabo ensayos de adsorción de CO_2 en función de la temperatura (dinámicos) entre 30 y 850°C , con la finalidad de determinar el intervalo de temperatura en el que la Li_5FeO_4 captura de CO_2 . Los experimentos se realizaron con $P_{\text{CO}_2}=0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20 , balance en N_2 , con un flujo total de 60 mL/min.

A partir de los resultados de los experimentos dinámicos se realizaron experimentos isotérmicos de adsorción. Para la obtención de cada isoterma, las muestras de Li_5FeO_4 se calentaron bajo atmósfera de N_2 hasta la temperatura de análisis deseada ($400, 500, 650, 675$ y 700°C). Una vez alcanzadas las condiciones experimentales en la muestra, se pasó un flujo con $P_{\text{CO}_2}=0.20$, balance N_2 , partiendo de un flujo total de 60 mL/min, durante tres horas, para obtener el termograma correspondiente. Además, se realizaron experimentos isotérmicos a la mejor temperatura de captura con diferentes $P_{\text{CO}_2}=0.05, 0.10$ y 0.15 .

2.3.2 Temperatura programada de carbonatación – Temperatura programada de descarbonatación (TPC-TPDC)

La técnica de TPC-TPDC aplicada en los materiales de Li_5FeO_4 sintetizados se llevó a cabo en el equipo de quimisorción Belcat Basic, Bel Japan, la cual, consistió en tomar una muestra de aproximadamente 0.1 g del material sintetizado para realizarle un pretratamiento térmico a 850°C con un flujo de helio de 30 mL/min por una hora para llegar a las condiciones de temperatura de equilibrio. Posteriormente, la temperatura se disminuyó hasta 50°C y se cambió el flujo a 50 mL/min de 5%mol CO_2/He , para comenzar la medición utilizando una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 850°C .

Capítulo 3. Resultados y discusión

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos para cada una de las técnicas de caracterización de Li_5FeO_4 sintetizada a partir de escorias metalúrgicas de cobre, así como de los experimentos de captura de CO_2 realizados con el material obtenido.

3.1 Caracterización de escorias metalúrgicas de cobre

La caracterización de las escorias metalúrgicas de cobre se realizó como se mencionó en la sección 2.1.1 de la metodología, a continuación, se presentan los resultados obtenidos.

3.1.1 Composición química: Espectrometría de fluorescencia de rayos X

(FRX)

La composición química de la escoria metalúrgica de cobre se obtuvo mediante la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X descrita previamente. Los resultados muestran la presencia de óxido de hierro III (Fe_2O_3) con un porcentaje masa del 59.66%, seguido está el dióxido de silicio (SiO_2) con un 26.51%, representando a los componentes mayoritarios de la muestra (Tabla 3.1). La presencia de Fe_2O_3 y su alto porcentaje masa en la muestra de escoria analizada es esencial, puesto que este es uno de los reactivos requeridos para la síntesis de la ferrita de pentavalente (Li_5FeO_4).

**Tabla 3.1 Composición química de la escoria de cobre obtenida por FRX:
componentes mayoritarios**

Compuesto	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
Porcentaje masa (%)	0.316	0.302	4.246	26.516	0.084	1.444	1.132	0.456	0.326	0.043	59.658

**Tabla 3.2 Composición química de la escoria de cobre obtenida por FRX: elementos
traza**

Elemento	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Mo	Sb	Ba	Pb	W
ppm	318	333	84	17000	15900	913	62	45	125	5140	873	846	1230	111

Así mismo se observó la presencia de otros óxidos en menor proporción, como el óxido de aluminio (Al₂O₃) con 4.2% y en porcentaje menor al 2% se identificaron: óxido de sodio (Na₂O), óxido de magnesio (MgO), óxido de fósforo V (P₂O₅), óxido de azufre VI (SO₃), óxido de potasio (K₂O), óxido de calcio (CaO), óxido de titanio IV (TiO₂), y óxido de manganeso (MnO). También se detectaron componentes traza como: cromo (Cr), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), arsénico (As), rubidio (Rb), estroncio (Sr), circonio (Zr), molibdeno (Mo), antimonio (Sb), bario (Ba), plomo (Pb) y tungsteno (W); en concentraciones de partes por millón (ppm) (Tabla 3.2). Es importante mencionar que de acuerdo al método analítico y equipo utilizado los errores estimados en las determinaciones son menores a 1% en elementos mayores y menores a 4% en elementos traza. En todos los casos las curvas de calibración han sido construidas con estándares emitidos por instituciones de reconocido prestigio internacional.

3.1.2 Fases cristalinas: Difracción de rayos X (DRX)

La identificación de las fases mineralógicas presentes en la escoria de cobre se realizó con la técnica de DRX en polvos. Los datos obtenidos fueron analizados con la base de datos Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), y el análisis semicuantitativo fue calculado por el método RIR (Reference Intensity

Ratio). El patrón de difracción de rayos X (Figura 3.1) muestra la presencia de dos fases mineralógicas olivino (FeMgO_4Si) y magnetita (Fe_2O_3) con un 67 y 33 % de abundancia, respectivamente (Tabla 3.3).

De las fases de hierro identificadas, la magnetita se consideró como la fase de importancia para el desarrollo de este proyecto, debido a que actúa como sustituto del reactivo comercial Fe_2O_3 en la síntesis de la ferrita de pentalito (Li_5FeO_4).

Tabla 3.3 Fases cristalinas presentes en la muestra de escoria de cobre obtenidas por DRX

Fases identificadas	Semicuantitativo RIR (% peso)
Olivino, FeMgO_4Si (ICSD 01 071 1667)	67
Magnetita, Fe_2O_3 (ICDD 98 003 5000)	33

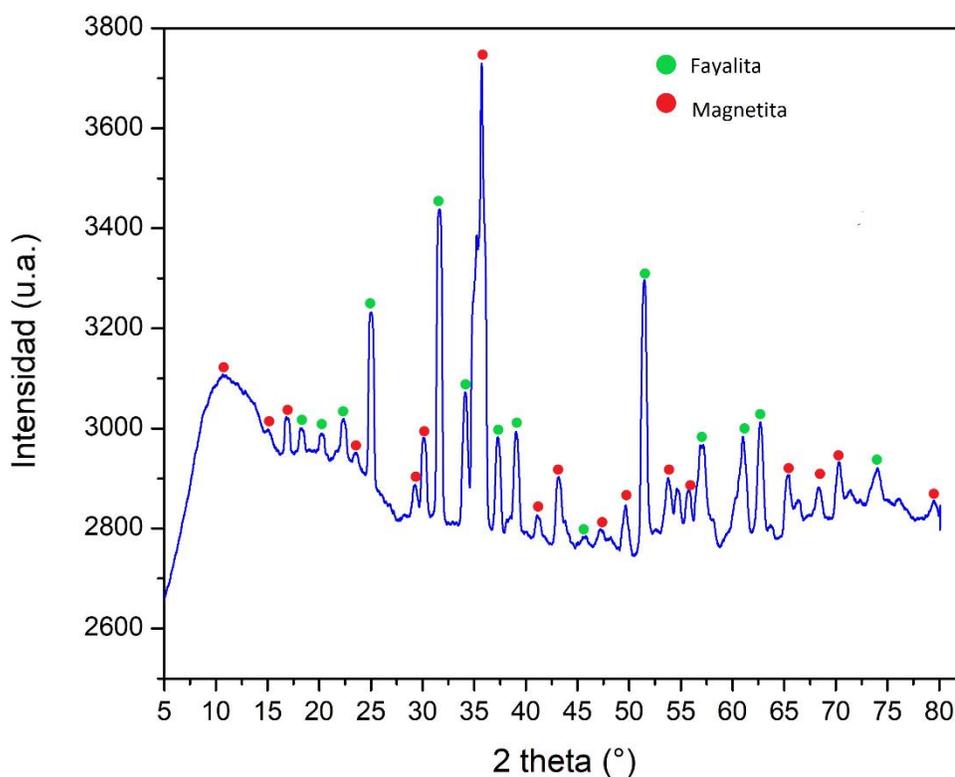


Figura 3.1 Patrón de rayos X en polvos de la muestra de escoria de Cu

3.1.3 Área superficial: Adsorción-desorción de N₂

La isoterma de adsorción-desorción de N₂ de la escoria de cobre (Figura 3.2) corresponde a una isoterma tipo II típica de materiales no porosos o macroporosos, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (Rouquerol et al., 2014). Además, se observa un lazo de histéresis tipo H-3, es decir, no presenta adsorción limitante a una alta relación p/p_0 , lo cual corresponde a los agregados de partículas en forma de placa que dan lugar a poros en forma de hendidura. (Sangwichien et al., 2002) El área superficial específica calculada de acuerdo con el modelo BET fue de 1.86 m² g⁻¹.

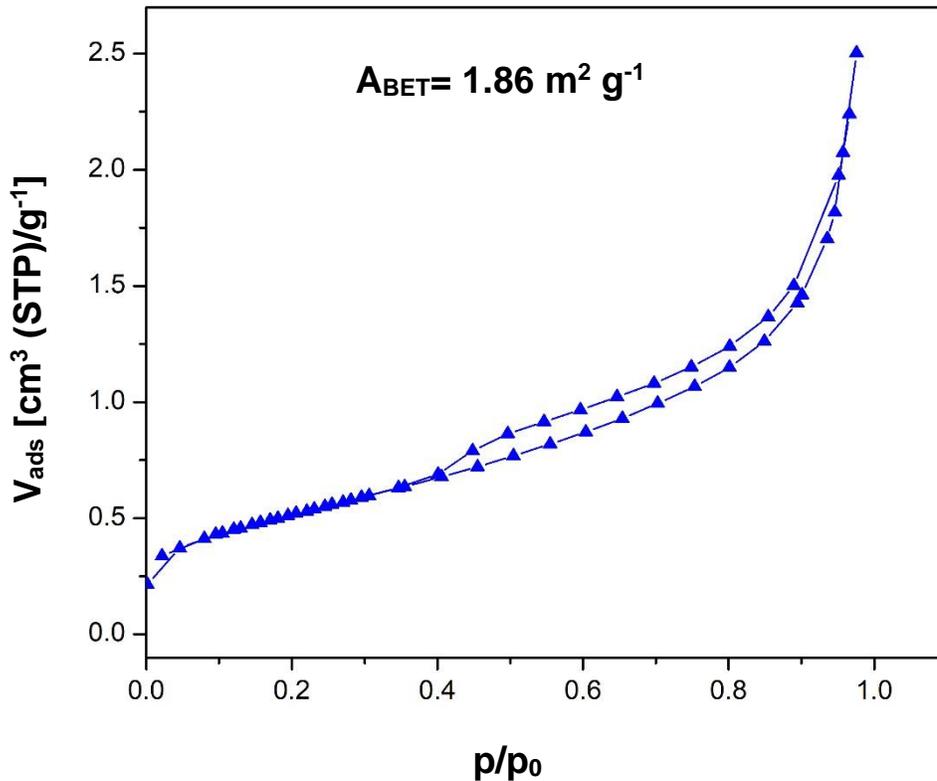


Figura 3.2 Isotherma de adsorción-desorción de N₂ de la escoria de Cu.

3.2 Síntesis y caracterización de Li_5FeO_4

A continuación, se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de Li_5FeO_4 , cuyas técnicas están descritas en las secciones 2.2.1 y 2.2.2.

3.2.1 Fases cristalinas: Difracción de rayos X (XRD)

En el difractograma obtenido para el material resultante de la síntesis, se observó la presencia de silicato de litio y hierro, ortosilicato de litio, óxido de litio y hierro y dióxido de silicio (Figura 3.3).

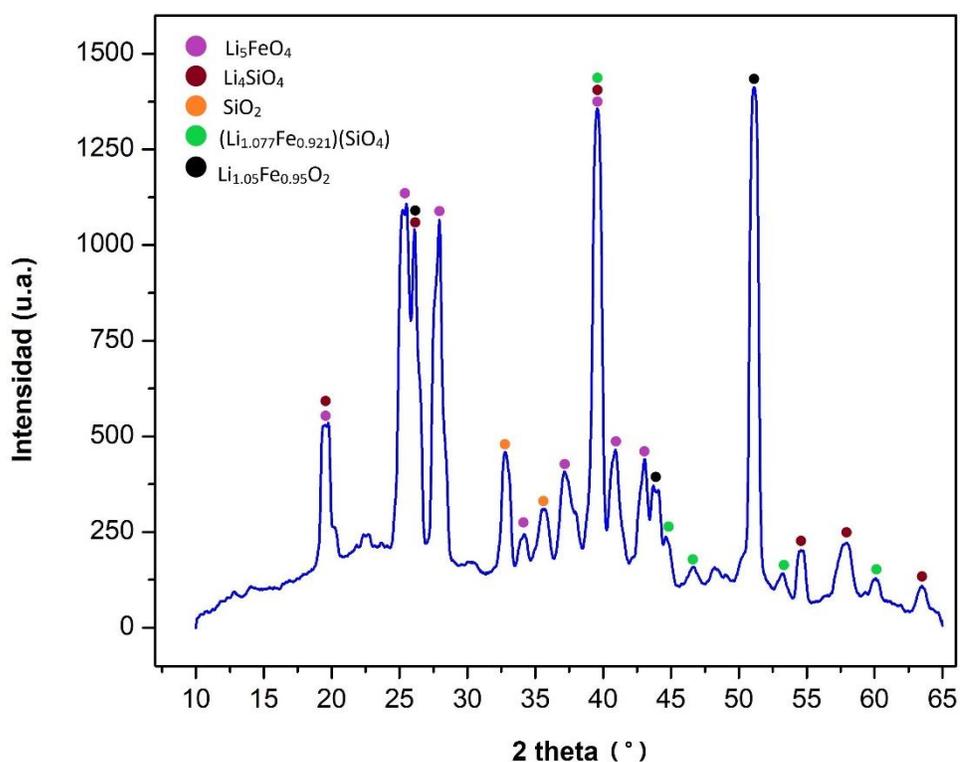


Figura 3.3 Difractograma obtenido para la muestra de Li_5FeO_4 sintetizada a partir de escorias metalúrgicas.

Además, entre las fases cristalinas presentes destaca la presencia de la ferrita de pentalítico (Li_5FeO_4), fase que se tenía como objetivo conseguir mediante la síntesis para su posterior evaluación de captura de CO_2 . La formación de silicatos se atribuye al alto contenido de SiO_2 en la escoria de cobre, observado en la caracterización por FRX.

3.2.2 Área superficial: Adsorción-desorción de N₂

La isoterma de adsorción-desorción de N₂ que se obtuvo para el producto Li₅FeO₄ sintetizado a partir de escorias metalúrgicas de cobre se muestra en la Figura 3.4. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC (Rouquerol et al., 2014), la isoterma corresponde a una tipo II, típica para adsorbentes no porosos; lo que indica que se trata de adsorción física en multicapa, es decir, el proceso ocurre en una superficie plana, y se describe como la aproximación a la región de meseta monocapa, después hay un aumento adicional a la cantidad adsorbida y muchas capas son finalmente adsorbidas. (Lowell et al., 2004) Al igual que la isoterma obtenida con las escorias, esta presenta un lazo de histéresis tipo H-3, es decir, no presenta adsorción limitante a una alta relación p/p₀.

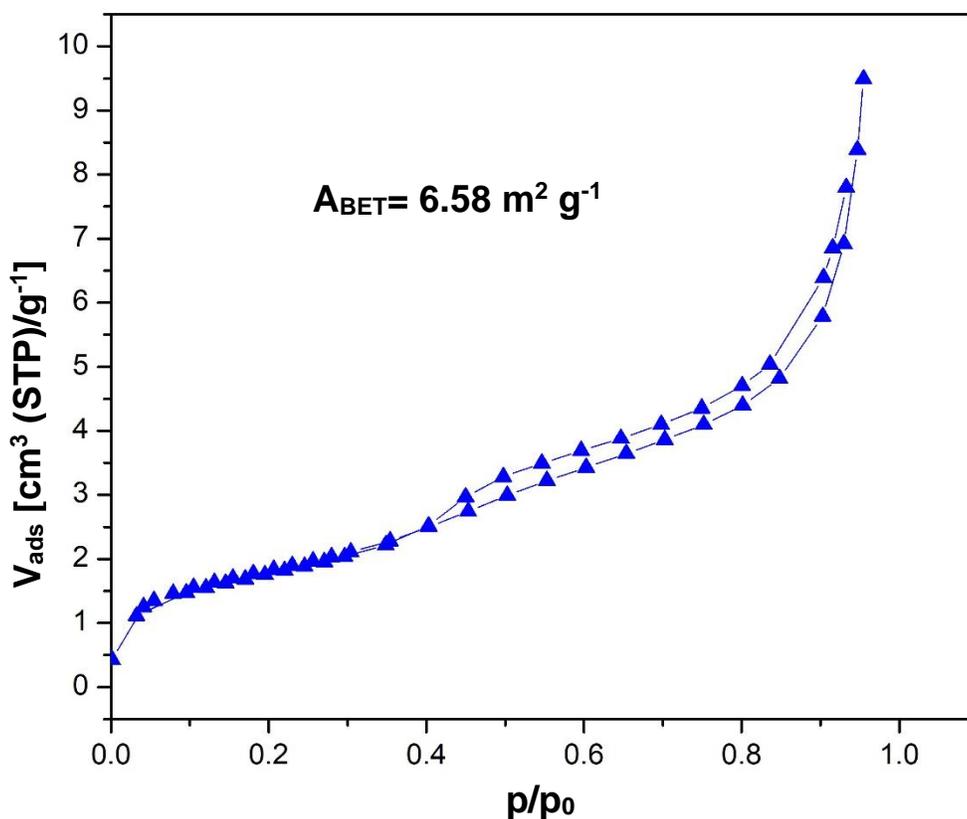


Figura 3.4 Isotherma de adsorción-desorción de N₂ para Li₅FeO₄ sintetizado a partir de escoria de cobre.

El área superficial de la Li_5FeO_4 sintetizada fue de $6.58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, entre mayor sea el área de contacto se espera un mayor número de sitios disponibles para que el material adsorbente tenga una mayor interacción con el CO_2 .

3.3 Evaluación de Li_5FeO_4 como material para captura de CO_2

Los resultados de los experimentos para la evaluación de la Li_5FeO_4 como material de captura de CO_2 , se exponen en los siguientes puntos.

3.3.1 Análisis termogravimétrico dinámico

En la figura 3.5 se muestra el análisis termogravimétrico dinámico para la captura de CO_2 con Li_5FeO_4 sintetizada con escorias de cobre. Los experimentos se realizaron en un intervalo de temperatura de 30 a 850°C , con P_{CO_2} de 0.05, 0.10, 0.15 y 0.20, balance en N_2 , con un flujo total de 60 mL/min.

De acuerdo a los termogramas obtenidos se observa una ganancia de peso en el proceso de carbonatación a partir de temperaturas mayores a 100°C , dónde también es posible identificar las siguientes etapas del proceso de carbonatación:

- En la primera etapa del proceso se observa que para un intervalo de temperatura de $100\text{-}400^\circ\text{C}$, hay un bajo aumento de masa debido al inicio de la formación del carbonato correspondiente (Li_2CO_3) con un máximo de 5% de incremento a 400°C , este corresponde a la línea que representa el suministro a condiciones $P_{\text{CO}_2} = 0.15$, esa misma tendencia se obtuvo para las diferentes concentraciones de CO_2 . El comportamiento de la curva indica que el proceso ocurre primero en la superficie del material.

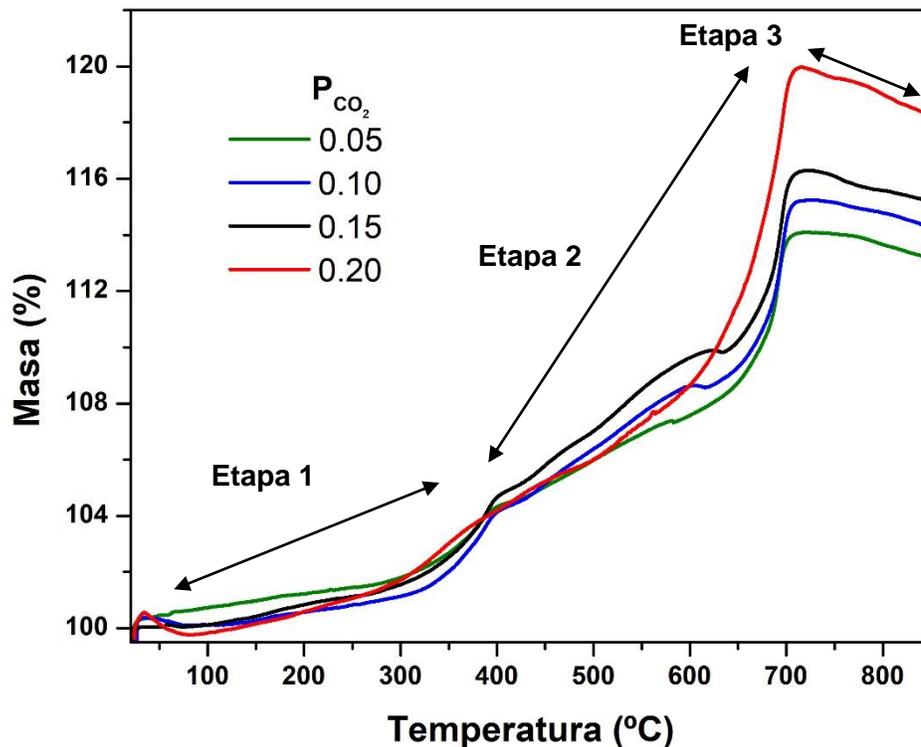


Figura 3.5 Termogramas dinámicos de Li_5FeO_4 sintetizado a partir de escorias metalúrgicas de cobre en flujo de CO_2 ($P_{\text{CO}_2} = 0.05 - 0.20$)

- En la segunda etapa del proceso, el porcentaje en masa aumenta con mayor velocidad en un intervalo de temperatura de 400-700 °C, se observa un incremento de hasta 20% para $P_{\text{CO}_2} = 0.2$ con respecto a la masa inicial del experimento. Este comportamiento se asocia a que en esta etapa el incremento de temperatura activa el proceso de difusión, por lo tanto la quimisorción comienza a llevarse a cabo en el volumen de la ferrita de pentalítico y no sólo en su superficie. La temperatura y capacidad máxima de captura disminuyen cuando la P_{CO_2} disminuye.
- En la tercera etapa, después de que se alcanza la temperatura máxima de carbonatación del material para cada P_{CO_2} , comienza el proceso de desorción o descarbonatación, descrita por la pérdida de masa en el material. En este

proceso está involucrado el equilibrio carbonatación-descarbonatación de los materiales, ligado con las propiedades de regeneración de los mismos. Por lo tanto, se puede decir que hay una reversibilidad en la reacción. (Ortiz, et al., 2012)

3.3.2 Análisis termogravimétrico isotérmico

De los resultados obtenidos en los experimentos de análisis termogravimétrico dinámico para la Li_5FeO_4 sintetizada con escorias de cobre, se determinó que las temperaturas dónde hay una mejor adsorción de CO_2 , por el notorio incremento del porcentaje masa, se encuentran dentro del intervalo de temperatura 400-700 °C. Con el objetivo de comprender de una mejor manera el mecanismo de reacción y la cinética involucrada en la quimisorción de CO_2 con la Li_5FeO_4 , se procedió a realizar los experimentos correspondientes al análisis termogravimétrico isotérmico para las temperaturas de 400, 500, 650, 675 y 700 °C. A continuación se muestra el análisis comparativo de las isotermas obtenidas a diferentes temperaturas para las condiciones de $P_{\text{CO}_2}=0.2$ (Figura 3.6).

Todas las isotermas presentan el mismo comportamiento, pues se observa que conforme aumenta la temperatura aumenta el porcentaje de masa ganado para cada caso, excepto a 700°C donde la adsorción de CO_2 disminuye debido al proceso de desorción de CO_2 y posible sinterización del material. También se observa que para todas las isotermas el incremento de la masa está en función del tiempo.

La isoterma a 400°C presenta la ganancia de masa más baja con respecto a las isotermas de las demás temperaturas con un aumento del 5.28%, debido a que como se observó en los experimentos dinámicos, a esta temperatura el proceso de adsorción de CO_2 está ocurriendo en la superficie del material. Cuando la temperatura aumenta a 500°C se obtuvo un incremento máximo del 8.48%, a partir de esta temperatura y hasta una cercana a los 700°C se activa el proceso de difusión intercrystalina que da lugar a la adsorción de CO_2 en el volumen del material, favoreciendo la captura total.

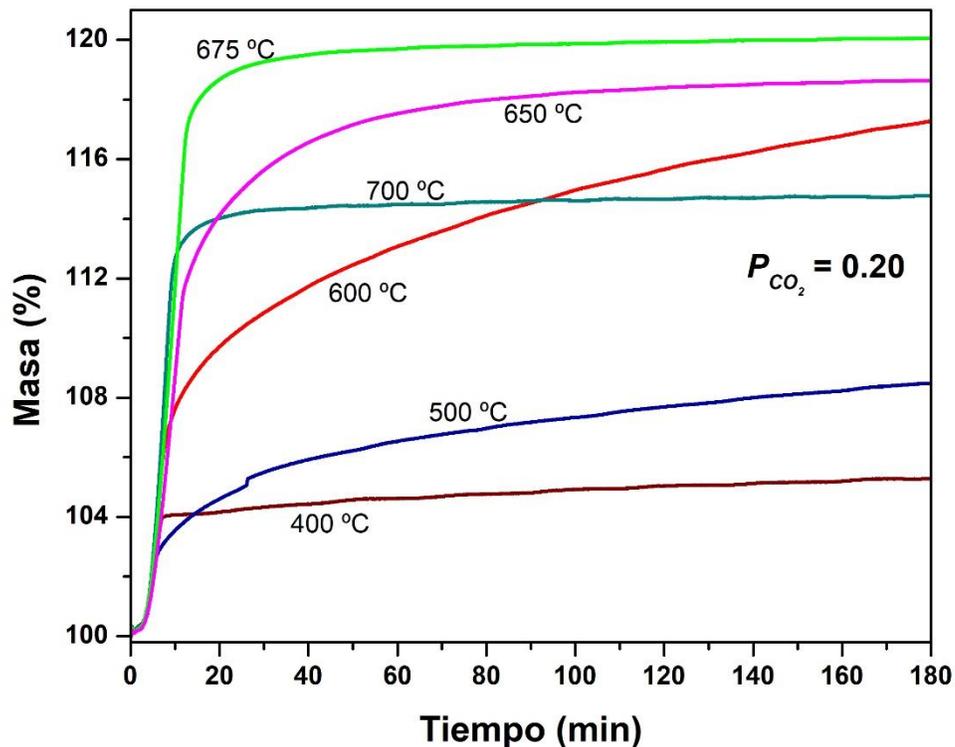


Figura 3.6 Análisis isotérmico de Li_5FeO_4 sintetizado a partir de escorias metalúrgicas de cobre a diferentes temperaturas con $P_{\text{CO}_2}=0.2$.

El mayor porcentaje de adsorción de CO_2 con la ferrita de pentalítico se obtuvo en los experimentos isotérmicos a $T \geq 600^\circ\text{C}$. La isoterma de 600°C tuvo un máximo de adsorción del 17.27%, mientras que la de 650°C tuvo un incremento del 18.64%. En la isoterma de 675°C se obtuvo la mayor ganancia de masa comparada con las otras isotermas obteniendo un 20.06% de incremento, con respecto a la masa inicial del experimento, tal como se apreció en los experimentos dinámicos. Aunque la isoterma de 700°C presenta un aumento en el porcentaje de masa de 14.76% este es menor al que presentan las isotermas de 650 y 675°C , puesto que como se observó en los experimentos dinámicos a esta temperatura comienza el proceso de descarbonatación, lo que se expresa como una disminución en el porcentaje máximo de captura de CO_2 . Además, a altas temperaturas se ve favorecida la

sinterización del material generando como consecuencia la disminución de la captura de CO₂. El tiempo en el que se alcanza el equilibrio depende de la temperatura de cada experimento isotérmico, para las isotermas de 400, 675 y 700 °C se observa que este se alcanza aproximadamente a los 20 minutos a partir del inicio del experimento.

En diversos estudios se han obtenido diferentes capacidades de captura de CO₂ con Li₅FeO₄ a distintas condiciones, en la Tabla 3.4 se hace una comparación de los resultados reportados por *Lara, et al.* (2017) y los obtenidos en este trabajo, señalados en color verde.

Tabla 3.4 Capacidad de captura de CO₂ con la Li₅FeO₄

Capacidad de captura (%m/m)	Condiciones
50.3	P _{CO2} = 1.0 a 800°C (<i>Lara, et al., 2017</i>)
17.9	P _{CO2} = 0.2 a 650 °C (<i>Lara, et al. 2017</i>)
47.4	P _{CO2} = 0.2 a 700 °C (<i>Lara, et al. 2017</i>)
44	P _{CO2} = 0.2 a 750 °C (<i>Lara, et al. 2017</i>)
50.3	P _{CO2} = 0.2, P _{O2} = 0.05 a 700 °C (<i>Lara, et al. 2017</i>)
14.8	P _{CO2} = 0.2 a 700°C
20.0	P _{CO2} = 0.2 a 675°C
18.6	P _{CO2} = 0.2 a 650°C

Se observó una similitud entre las capacidades de captura de CO₂ experimental y la reportada en *Lara, et al.* (2017) para las condiciones de P_{CO2}= 0.2 a 650°C, mientras que a una temperatura de 700°C la diferencia en el porcentaje de captura entre ambos casos es más notoria, con un 32.6% más baja para el experimento realizado respecto a la reportada por Lara, et al. Como se observó en el análisis dinámico a esta temperatura comienza el proceso de descarbonatación del material, mientras que para los resultados reportados en la literatura la descarbonatación comienza a los 750°C.

Las notables diferencias en la capacidad de captura pueden atribuirse a que, para los experimentos de *Lara, et al. (2017)* la Li_5FeO_4 fue sintetizada a partir de reactivos puros comerciales, mientras que en este proyecto la síntesis fue llevada a cabo a partir de escorias metalúrgicas de cobre como sustituto del reactivo comercial Fe_2O_3 , y como claramente se observó en los estudios de caracterización de escorias éstas contienen otros elementos y compuestos que pudieron haber afectado en la pureza final de la Li_5FeO_4 .

A partir de los resultados de los experimentos isotérmicos anteriores, se realizaron experimentos isotérmicos a distintas presiones P_{CO_2} (0.5, 0.10, 0.15 y 0.20) a 675°C , temperatura a la que se presentó la mayor captura de CO_2 (Figura 3.7). La isoterma correspondiente a la $P_{\text{CO}_2}=0.20$ tiene un incremento máximo en su porcentaje masa de 20.06%, a $P_{\text{CO}_2}=0.15$ un 18.20%, para $P_{\text{CO}_2}=0.10$ un 17.92% y a $P_{\text{CO}_2}=0.05$ un 17.72%.

El porcentaje de captura de CO_2 observado en la Figura 3.7 es prácticamente la misma para las condiciones de $P_{\text{CO}_2}=0.15$ y $P_{\text{CO}_2}=0.10$, sin embargo, cuando la presión parcial de CO_2 disminuye a 0.05 la captura de CO_2 disminuye un 11.66 %. Este comportamiento confirma que la capacidad de captura de CO_2 disminuye cuando la P_{CO_2} también lo hace, como se observó en los experimentos dinámicos.

Las isotermas que resultaron de los análisis tienen el mismo comportamiento exponencial con diferentes cinéticas de reacción. En la primera etapa de la reacción el proceso de adsorción se lleva a cabo en la superficie del material como se observó con anterioridad esto ocurre rápidamente a tiempos cortos. Posteriormente en la segunda etapa de la reacción de carbonatación el proceso es más lento debido a que la cinética es controlada por el proceso de difusión en el volumen de la ferrita, esto ocurre a tiempos largos de reacción, hasta que se alcanza el equilibrio de carbonatación-descarbonatación. Las isotermas que presentan incrementos del porcentaje masa más rápido presentan una cinética de captura más rápida.

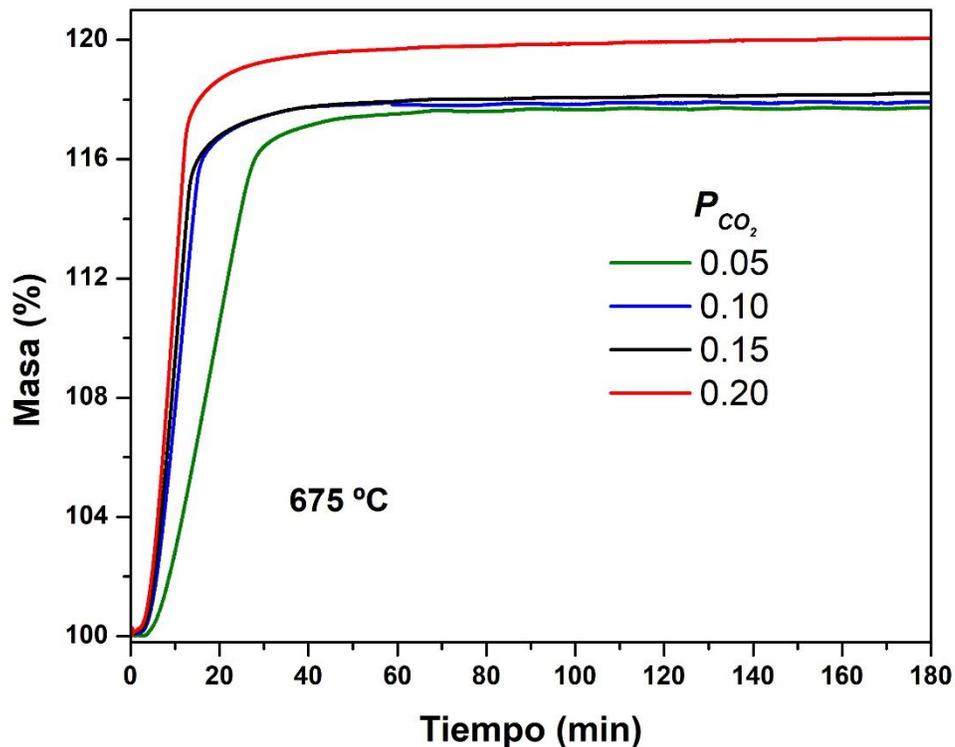


Figura 3.7 Análisis isotérmico de Li₅FeO₄ sintetizado a partir de escorias metalúrgicas de cobre a 675 °C (P_{CO₂} = 0.05, 0.10, 0.15 y 0.20)

De acuerdo a lo descrito anteriormente y a la gráfica de la Figura 3.7, la isoterma que presenta la cinética de reacción más rápida es la que corresponde a P_{CO₂}=0.20. Se observa que la adsorción de CO₂ en la superficie del material es más rápida, y se lleva a cabo aproximadamente en 20 minutos. Las isotermas con P_{CO₂}=0.15 y P_{CO₂}=0.10 invierten prácticamente el mismo tiempo para la captura en superficie que la isoterma de P_{CO₂}=0.20. La isoterma que corresponde a las condiciones P_{CO₂}=0.05 tarda aproximadamente 30 minutos en comenzar con la captura de CO₂ por difusión lo que indica que en estas condiciones el material presenta el menor valor para la cinética de reacción de adsorción. Se puede mencionar que, así como la presión parcial de CO₂ influye en la capacidad máxima de captura también lo hace en la

cinética de reacción pues cuando la P_{CO_2} disminuye la cinética de adsorción tiene el mismo comportamiento.

3.3.3 Análisis cinético de las isotermas de captura de CO_2

Los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico isotérmico a $675\text{ }^\circ\text{C}$ bajo condiciones de $P_{CO_2}=0.05-0.20$, fueron ajustados al modelo de la doble exponencial, que utiliza un modelo matemático (Ec.2) para describir el proceso de carbonatación debido a la quimisorción de CO_2 que experimenta la Li_5FeO_4 sintetizada con escorias metalúrgicas.

$$y = A \exp(-k_1t) + B \exp(-k_2t) + C \quad (\text{Ec.2})$$

En donde y representa el cambio de masa en la muestra debido al proceso de quimisorción de CO_2 , t es el tiempo, k_1 es la constante cinética para la reacción de adsorción (carbonatación) asociada al proceso de captura en la superficie del material y k_2 es la constante cinética para la quimisorción de CO_2 una vez que se activa el proceso de difusión en el volumen del material y la cinética de carbonatación es controlada por este proceso. C es la ordenada al origen, A y B son los factores pre-exponenciales que indican el intervalo en el que cada proceso controla la reacción de quimisorción de CO_2 . (Huang et al. 2017)

Del análisis resultaron los siguientes parámetros:

Tabla 3.5 Parámetros cinéticos de la Li_5FeO_4 para la reacción de adsorción de CO_2 a 675°C obtenidos con el modelo de la doble exponencial

k_1 (s^{-1})	k_2 (s^{-1})	r^2
$P_{CO_2}= 0.05$		
0.00304	0.00173	0.9921
$P_{CO_2}= 0.10$		
0.00566	0.00264	0.9870
$P_{CO_2}= 0.15$		
0.00747	0.00263	0.9872
$P_{CO_2}= 0.20$		
0.00795	0.00246	0.9772

En la tabla 3.5, se observa que la constante cinética k_1 , presenta valores mayores que la constante k_2 , para todas las condiciones de P_{CO_2} (0.05, 0.10, 0.15 y 0.20). Esto se puede explicar de la siguiente manera: k_1 es la primera etapa del proceso de adsorción de CO_2 en la cual la reacción ocurre en la superficie del material y es más rápida, comenzando a formar una capa de productos alrededor del material. La temperatura favorece la reacción de adsorción en la superficie y posteriormente se activan los procesos de difusión descritos por k_2 , que es el paso limitante del proceso total de adsorción de CO_2 .

Estos resultados son del mismo orden de magnitud a los reportados para el proceso de quimisorción en la superficie, k_1 , de los materiales Li_5FeO_4 , Li_4SiO_4 y Li_5AlO_5 elaborados con reactivos puros (Tabla 3.6). Mientras que, para la captura volumétrica controlada por procesos difusivos, la k_2 es un orden de magnitud mayor respecto a los valores reportados para el Li_4SiO_4 y el Li_5AlO_4 .

Tabla 3.6 Parámetros cinéticos (k_1 y k_2) para el proceso de captura de CO_2 con diferentes cerámicos de litio

Material cerámico	k_1	k_2	r^2
Li_5FeO_4 (650 °C, $P_{CO_2}=1.0$, sólo se analizó la quimisorción en la superficie) (<i>Lara, et al., 2017</i>)	0.00210	-	0.9777
Li_5FeO_4 (700 °C, $P_{CO_2}=1.0$, sólo se analizó la quimisorción en la superficie) (<i>Lara, et al., 2017</i>)	0.00424	-	0.9933
Li_4SiO_4 (580°C) (<i>Seggiani et al., 2011</i>)	0.00105	0.0002	0.9999
Li_5AlO_4 (675°C) (<i>Ávalos, et al., 2013</i>)	0.00736	0.00068	-

3.3.4 Temperatura programada de carbonatación – Temperatura programada de descarbonatación de CO₂ (TPC-TPDC)

Se realizó el análisis TPC-TPDC para la quimisorción de CO₂ con Li₅FeO₄ con una P_{CO₂}=0.05, con el propósito de comprender el proceso de carbonatación-descarbonatación que se lleva a cabo. El diagrama TPC-TPDC de un ciclo de adsorción-desorción de CO₂ se visualiza en la Figura 3.8.

En el diagrama se observa que el proceso de carbonatación tiene lugar con mayor velocidad en un intervalo de temperaturas de 400-700 °C, mismo intervalo en el que se activa el proceso de difusión en el material, después se observa una disminución drástica de la adsorción de CO₂ que se debe a la ocupación de los sitios disponibles en la muestra y la sinterización del material esto ocurre al acercarse a los 719°C. Esta temperatura se le llama temperatura de inversión, es donde se invierte el proceso de adsorción y comienza el proceso de desorción de CO₂, está relacionada con la energía libre de Gibbs, que es un potencial termodinámico y otorga la condición de equilibrio y espontaneidad para una reacción química, en función de la temperatura y presión. Se está en equilibrio termodinámico, cuando la energía libre es cero.

La temperatura de inversión, es una propiedad termodinámica, útil para determinar la cantidad de energía necesaria para la regeneración del material adsorbente, lo que implica que entre menor sea la temperatura de inversión, se podrá regenerar con mayor facilidad.(*Chowdhury et al., 2013*) El equilibrio se desplaza hacia la desorción de CO₂ o descarbonatación, cuando las condiciones pasan los 719°C y lo hace con mayor velocidad hasta alcanzar los 750°C, después de esa temperatura la cinética de desorción disminuye.

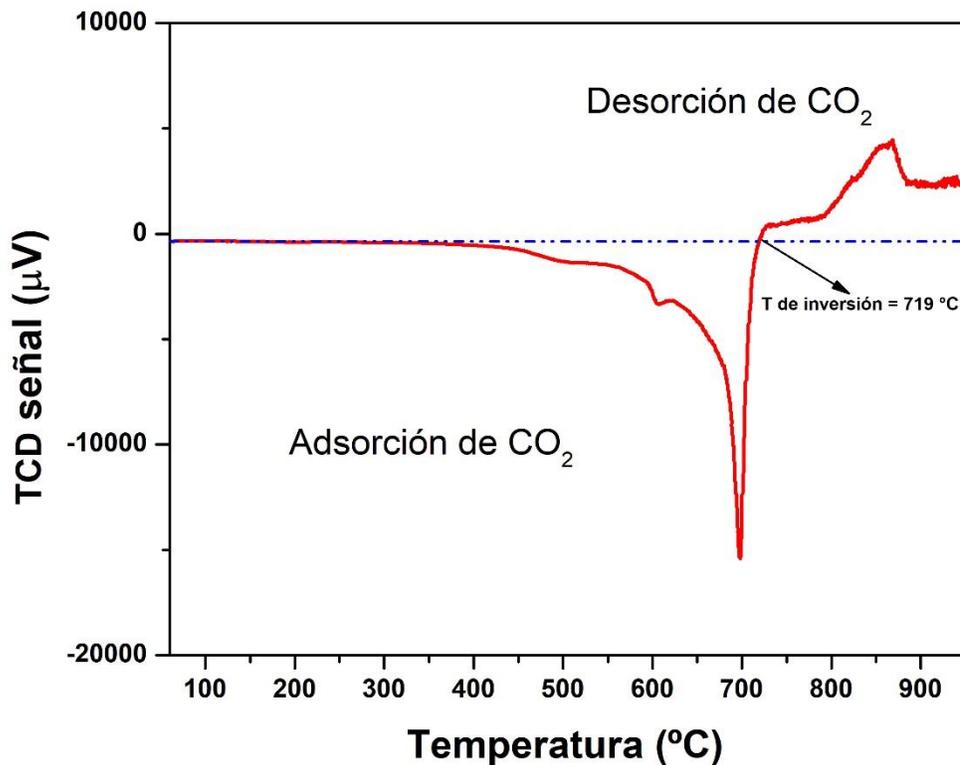


Figura 3.8 Análisis TPC-TPDC de la Li_5FeO_4 ($P_{\text{CO}_2} = 0.05$)

Además, se realizó la deconvolución de los picos lo cual permitió identificar de mejor manera cada uno de ellos, así como estimar el área bajo la curva que corresponde a cada uno en el diagrama TPC-TPDC (Figura 3.9). Estos picos se asocian a los distintos sitios/tipos de adsorción en el material que participan en cada etapa del proceso de captura de CO_2 . Se identificó la presencia de 3 picos en la región de adsorción de CO_2 a las temperaturas de 502, 608 y 700 $^\circ\text{C}$. Los picos que se presentan a más baja temperatura (502 y 608 $^\circ\text{C}$) corresponden a sitios de adsorción más débiles. De acuerdo a la Figura 3.9 se observa mayor adsorción en el pico 3, por su mayor área bajo la curva (Tabla 3.7), controlando así la adsorción por difusión en el sólido de la ferrita, mientras que el área debajo de los picos 1 y 2 corresponde a un proceso de adsorción en la superficie del material por su bajo porcentaje de adsorción de CO_2 . Los picos 4 y 5 corresponden al proceso de

desorción de CO₂, se observa que la relación con el área y el porcentaje de desorción es mayor en el pico 5. Estos resultados corroboran que la desorción no es completa puesto que el área bajo la curva en la etapa de adsorción es mucho mayor en comparación con la obtenida en la desorción de CO₂.

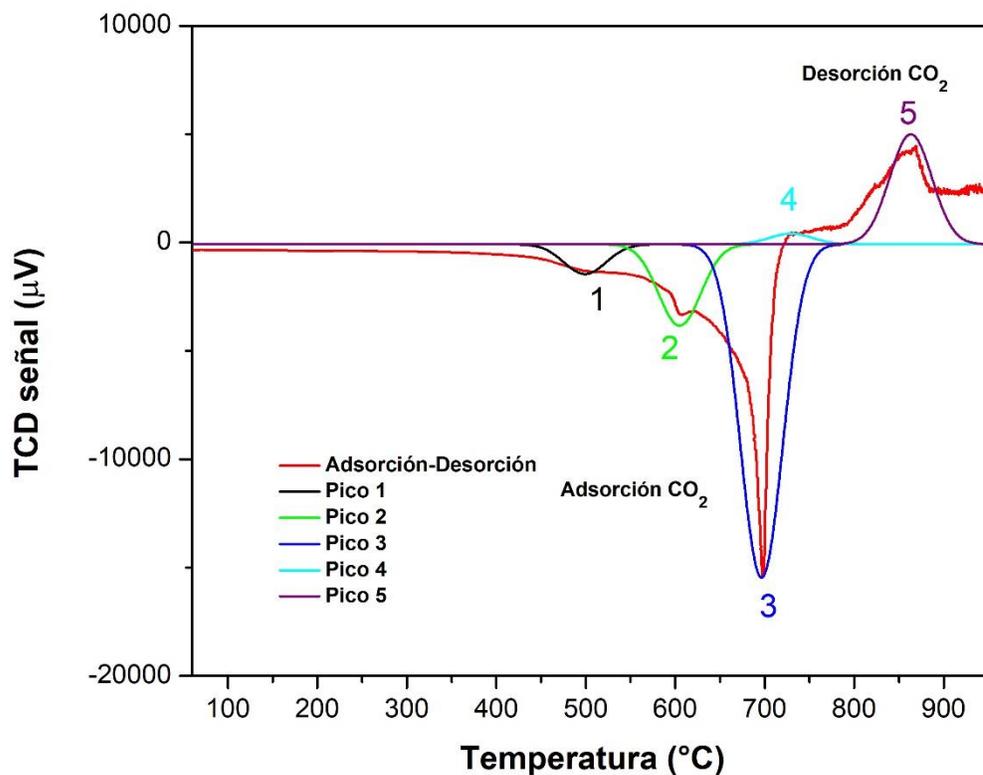


Figura 3.9 Deconvolución del termograma de TPC-TPDC ($P_{CO_2} = 0.05$)

Tabla 3.7 Área bajo la curva de los picos obtenidos por la deconvolución de la curva TPC-TPDC

Pico	Área
1	-81427.485
2	-222283.185
3	-910309.104
4	28918.984
5	300006.453

Si se compara la temperatura de inversión obtenida del experimento TPC-TPDC para la ferrita de pentalitio (Li_5FeO_4) con la de otro material como el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4), se observa que este último material presenta una inversión del proceso de carbonatación cuando se alcanzan los $595\text{ }^\circ\text{C}$ (rampa de temperatura: $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; $10\text{ }\% \text{vol}$ de CO_2 en helio; flujo: $50\text{ ml}/\text{min}$). (Chowdhury et al., 2013) La diferencia de $194\text{ }^\circ\text{C}$ entre las temperaturas de inversión de estos materiales adsorbentes, señala que la energía necesaria para la regeneración de la Li_5FeO_4 es mayor que la que requiere el Li_4SiO_4 para llevar a cabo el mismo proceso, por lo tanto, resultaría más fácil la regeneración del ortosilicato de litio que, la de la ferrita de pentalitio. Sin embargo, la Li_5FeO_4 muestra buena reactividad ante el CO_2 a temperatura alta y bajas presiones parciales de CO_2 considerando que la síntesis no se realizó a partir de reactivos puros y en su lugar se utilizó un residuo de la industria metalúrgica. El rendimiento de la quimisorción a valores bajos de presión parcial de CO_2 (P_{CO_2} alrededor de 0.05 a 0.2) sugiere la capacidad del adsorbente para uso en condiciones de postcombustión. A partir de los resultados de captura obtenidos para la ferrita de pentalitio (Li_5FeO_4) se puede mencionar que el porcentaje de captura de CO_2 es más alto que la del ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) a las mismas presiones parciales de CO_2 . (Alcántar et al., 2020 y Seggiani et al., 2011)

Con respecto a otros materiales cerámicos a base de litio (Tabla 1.3) que presentan captura de CO_2 bajo el mismo rango de temperatura ($400\text{-}675\text{ }^\circ\text{C}$) que la Li_5FeO_4 , ésta última logró un porcentaje menor de captura comparado con el porcentaje experimental reportado para el aluminato de litio que es del 42% a $675\text{ }^\circ\text{C}$ y $P_{\text{CO}_2}=1.0$. Sin embargo, en relación con el cuprato de litio (Li_2CuO_2) que reporta una adsorción de CO_2 del 14% a $650\text{ }^\circ\text{C}$ y el zirconato de litio (Li_2ZrO_3) con un 10% de captura a $600\text{ }^\circ\text{C}$ ambos bajo una $P_{\text{CO}_2}=0.7$ balance con aire, el porcentaje de captura de la Li_5FeO_4 , fue mayor en un 24.9% y 42.1% respectivamente, bajo esas condiciones de temperatura.

En este capítulo se destacó el potencial de captura de la ferrita de pentalitio como adsorbente de CO_2 bajo condiciones de postcombustión. Estos estudios demuestran la importancia de los nuevos materiales adsorbentes eficientes y de

bajo costo, en el desarrollo de tecnologías de captura de CO₂. Considerando el crecimiento de la industrialización y la emisión abrupta de CO₂ en la atmósfera, en un futuro cercano, materiales prometedores seguirán motivando a los investigadores a extender estos trabajos hacia la adsorción a bajas presiones parciales de CO₂, lo que llevará a nuevas rutas en el área de frontera del estudio de captura y almacenamiento de carbono.

Capítulo 4. Conclusiones

Se sintetizó la ferrita de pentavalente (Li₅FeO₄) a partir de escorias metalúrgicas de cobre como fuente de Fe₂O₃ por medio del método cerámico de reacción en estado sólido a altas temperaturas. El material obtenido de la síntesis fue caracterizado por difracción de rayos X para confirmar la formación de la fase de interés (Li₅FeO₄). El área superficial de la ferrita de pentavalente (Li₅FeO₄) sintetizada fue de 6.58 m² g⁻¹, la isoterma de adsorción de N₂ que se obtuvo pertenece al tipo II, típica para adsorbentes no porosos.

Se evaluó la Li₅FeO₄ como material para captura de CO₂, mediante análisis termogravimétricos dinámicos e isotérmicos y análisis TPC-TPDC. Con base en el análisis termogravimétrico dinámico se observó que el proceso de captura de CO₂ se lleva a cabo en tres etapas y con el siguiente orden:

1. Captura en la superficie del material.
2. Captura volumétrica por difusión intercrystalina.
3. Desorción o descarbonatación, ligado con las propiedades de regeneración del material.

En los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico dinámico se observó que las temperaturas de mayor adsorción de CO₂, se encuentran dentro del intervalo de temperatura 400-700 °C, mientras que los experimentos correspondientes al análisis termogravimétrico isotérmico mostraron que conforme aumenta la temperatura, aumenta el porcentaje de masa ganado hasta 675°C. A 700°C la adsorción de CO₂ disminuye debido al proceso de desorción de CO₂ y posible sinterización del material. Además, se encontró que las condiciones donde se obtuvo el mayor porcentaje de captura de CO₂ corresponde a la isoterma de P_{CO₂}=0.20 a 675°C con un incremento máximo en su porcentaje masa de 20.06%. Con estos resultados se confirmó que la capacidad máxima de captura disminuye cuando la P_{CO₂} también lo hace.

El ajuste al modelo de la doble exponencial se utilizó satisfactoriamente para describir el proceso de carbonatación de la Li_5FeO_4 . Los resultados mostraron que la captura volumétrica por difusión intercrystalina, es el paso limitante en todo el proceso de captura de CO_2 y se confirmó que al disminuir la P_{CO_2} también disminuye la cinética de adsorción.

En los experimentos de análisis TPC-TPDC, se observó la carbonatación y descarbonatación para la Li_5FeO_4 , se identificó la temperatura de inversión del proceso a los 719°C relacionada con su capacidad de regeneración. Con estos resultados se realizó un análisis de deconvulsión donde se observaron dos picos en el área de la desorción de CO_2 y se corroboró que la desorción que ocurre no es completa puesto que el área bajo la curva en la etapa de adsorción es mayor a la que se obtiene en la desorción de CO_2 , es decir no hay una regeneración del material al 100% después de la carbonatación.

En general, la Li_5FeO_4 sintetizada mostró buena reactividad de captura ante el CO_2 para rangos altos de temperatura ($400\text{-}675^\circ\text{C}$), resaltando que la síntesis no se realizó a partir de reactivos puros y en su lugar se aprovechó un residuo de la industria metalúrgica (escorias de cobre), siendo así, los rendimientos de la quimisorción obtenidos a valores bajos de P_{CO_2} (0.05 a 0.2) confirman la capacidad del absorbente Li_5FeO_4 para uso en condiciones de postcombustión. Así, los resultados permiten plantear la propuesta de utilizar la Li_5FeO_4 como un material adsorbente de CO_2 que puede ser aprovechado en las tecnologías de captura y almacenamiento de CO_2 , para la mitigación de los efectos del exceso de CO_2 , principal gas de efecto invernadero.

De acuerdo a sus propiedades de captura de CO_2 , la utilización de la Li_5FeO_4 está dirigida a fuentes fijas de emisión, como industrias que emiten CO_2 a altas temperaturas, por ejemplo, cementeras y el sector de producción de energía. Además, una ventaja adicional es que en el ámbito industrial es más fácil trabajar con sólidos con líquidos como las soluciones a base de compuestos orgánicos tipo aminas. A diferencia de los polímeros o las aminas, con los que primero hay que

enfriar el gas para atraparlo, los cerámicos como la Li_5FeO_4 permiten aprovechar la temperatura y presión parcial que trae el gas de postcombustión.

Referencias

- Ahmed, R., Liu, G., Yousaf, B., Abbas, Q., Ullah, H., & Ali, M. U. (2020). Recent advances in carbon-based renewable adsorbent for selective carbon dioxide capture and separation-A review. *Journal of Cleaner Production*, 242, 118409. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.118409>
- Alcántar-Vázquez, B., Ramírez-Zamora, R. Lithium silicates synthesized from iron and steel slags as high temperature CO₂ adsorbent materials. *Adsorption* 26, 687–699 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00198-z>
- Arias, B., Lyngfelt, A., Mattisson, T., Wiley, D. E., Li, H., Ho, M. T., Mangano, E., & Brandani, S. (2015). Emerging CO₂ capture systems. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40, 126–166. <https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2015.04.018>
- Auroux, A. (Ed.). (2013). *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*. Villeurbanne, France. Springer.
- Ávalos-Rendón, T., Flores-Martínez, M.T., Martínez-dlCruz, L., Ortiz-Landeros, J., Rodríguez-Mosqueda, R. & Pfeiffer, Heriberto. (2013). Lithium ceramics as an alternative for the CO₂ capture. *Analysis of different physicochemical factors controlling this process. Lithium: Technology, Performance and Safety*. 171-192.
- Berger, A. H., & Bhowan, A. S. (2011). Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO₂ from flue gas using temperature swing adsorption. *Energy Procedia*, 4, 562–567. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2011.01.089>
- Blanco, M. V., Kohopää, K., Snigireva, I., & Cova, F. (2018). Low temperature solid state synthesis of Li₅FeO₄ and CO₂ capture mechanism via real time in situ synchrotron X-ray diffraction. *Chemical Engineering Journal*, 354, 370–377. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.08.017>
- Caballero, M., Lozano, S., Ortega, B., (2007). Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la Tierra. *Revista Digital Universitaria*, 8(10). http://www.revista.unam.mx/vol.8/num10/art78/oct_art78.pdf

- Cambio climático: Naciones Unidas (Fecha de Consulta: 29-02-2020)
<https://www.un.org/es/sections/issues-depth/climate-change/index.html>
- CAMIMEX (2015). *Cobre*. (Fecha de consulta 18-06-2020)
<https://camimex.org.mx/index.php/secciones1/sala-de-prensa/uso-de-los-metales/cobre/>
- Carballo, L., (2002) *Introducción a la catálisis heterogénea*. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería, Bogotá. pp. 65-67
- Cardoso, C., Camões, A., Eires, R., Mota, A., Araújo, J., Castro, F., & Carvalho, J. (2018). Using foundry slag of ferrous metals as fine aggregate for concrete. *Resources, Conservation and Recycling*, 138, 130–141.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.05.020>
- Chang, R., Goldsby, K., (2013) *Química*, McGraw Hill, México, D.F., pp. 960-967
- Chowdhury, M. B. I., Quddus, M. R., & DeLasa, H. I. (2013). CO₂ capture with a novel solid fluidizable sorbent: Thermodynamics and Temperature Programmed Carbonation-Decarbonation. *Chemical Engineering Journal*, 232, 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.044>
- Dhir, R. K., Brito, J. de, Mangabhai, R., Lye, C. Q., Dhir, R. K., Brito, J. de, Mangabhai, R., & Lye, C. Q. (2017). Production and Properties of Copper Slag. *Sustainable Construction Materials: Copper Slag*, 27–86.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100986-4.00003-1>
- Ed Dlugokencky and Pieter Tans, NOAA/ESRL (Fecha de consulta: 13-03-20)
www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/
- Gabbot, P., (Ed.). (2008). Principles and Applications of Thermal Analysis, *Blackwell Publishing*.
- Global Climate Change: *Vital Signs of the Planet* (Fecha de Consulta: 07-01-2020)
<https://climate.nasa.gov/causas/>
- Ham-Liu, I., Mendoza-Nieto, J. A., & Pfeiffer, H. (2018). CO₂ chemisorption enhancement produced by K₂CO₃- and Na₂CO₃-addition on Li₂CuO₂. *Journal of CO₂ Utilization*, 23, 143–151. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2017.11.009>
- Huang, Liang & Xu, chunming & Ren, Rongzheng & Zheng, Qianwen & Wang, Zhenhua & Louis, Benoit & Wang, Qiang. (2017). Revealing how molten salts promote CO₂ capture on CaO via impedance study and sorption kinetics simulation. *Sustainable Energy & Fuels*. 2. 10.1039/C7SE00502D.

- INEGI (2020). *Minería*. (Fecha de consulta 18-06-2020) <https://www.inegi.org.mx/temas/mineria/>
- IPCC. (2018) Último informe del IPCC. *Global Warming of 1.5°C*. (Fecha de consulta: 07-01-2020) <http://www.ipcc.ch/report/sr15/>
- Izquierdo, M. T., Gasquet, V., Sansom, E., Ojeda, M., Garcia, S., & Maroto-Valer, M. M. (2018). Lithium-based sorbents for high temperature CO₂ capture: Effect of precursor materials and synthesis method. *Fuel*, 230, 45–51. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2018.05.041>
- Lara-García, H. A., Sánchez-Camacho, P., Duan, Y., Ortiz-Landeros, J., & Pfeiffer, H. (2017). Analysis of the CO₂ Chemisorption in Li₅FeO₄, a New High Temperature CO₂ Captor Material. Effect of the CO₂ and O₂ Partial Pressures. *The Journal of Physical Chemistry*, 121, 3455-3462 <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.jpcc.6b12431>
- Lara-García, H. A., Vera, E., Mendoza-Nieto, J. A., Gómez-García, J. F., Duan, Y., & Pfeiffer, H. (2017). Bifunctional application of lithium ferrites (Li₅FeO₄ and LiFeO₂) during carbon monoxide (CO) oxidation and chemisorption processes. A catalytic, thermogravimetric and theoretical analysis. *Chemical Engineering Journal*, 327, 783–791. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.06.135>
- Leng, Y., (2008), MATERIALS CHARACTERIZATION: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods, WILEY-VCH.
- Liu, J., Baeyens, J., Deng, Y., Tan, T., & Zhang, H. (2020). The chemical CO₂ capture by carbonation-decarbonation cycles. *Journal of Environmental Management*, 260, 110054. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.110054>
- Lowell, S., Shields, J., Thomas, M., & Thommes, M. (2004). Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. USA: SPRINGER SCIENCE+BUSINESS MEDIA, LLC.
- Nair, B. N., Burwood, R. P., Goh, V. J., Nakagawa, K., & Yamaguchi, T. (2009). Lithium based ceramic materials and membranes for high temperature CO₂ separation. *Progress in Materials Science*, 54(5), 511–541. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2009.01.002>
- Ochedi, F. O., Liu, Y., & Adewuyi, Y. G. (2020). State-of-the-art review on capture of CO₂ using adsorbents prepared from waste materials. *In Process Safety and Environmental Protection* (Vol. 139, pp. 1–25). Institution of Chemical Engineers. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.03.036>

- Olavarría, P., Vera, E., Lima, E. J., & Pfeiffer, H. (2017). Synthesis and evaluation as CO₂ chemisorbent of the Li₅(Al_{1-x}Fe_x)O₄ solid solution materials: Effect of oxygen addition. *Journal of Energy Chemistry*, 26(5), 948–955. <https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2017.08.002>
- Olivares-Marín, M., Sanz-Pérez, E. S., Wong, M. S., & Maroto-Valer, M. M. (2011). Development of regenerable sorbents from abundant wastes for capture of CO₂. *Energy Procedia*, 4, 1118–1124. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.163>
- Ortiz Landeros, J., Ávalos Rendón, T. L., Gómez Yáñez, C., Pfeiffer, H. (2012). Analysis and perspectives concerning CO₂ chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 108(2), 647-655.
- Pfeiffer, H. (2010). Advances on alkaline ceramics as possible CO₂ captors, *ACS Symposium Series*. 1056, 233–253. <https://doi.org/10.1021/bk-2010-1056.ch015>
- Piatak, N. M., Parsons, M. B., & Seal, R. R. (2015). Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Applied Geochemistry*, 57, 236–266. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2014.04.009>
- Quéré, C., Andrew, R., Friedlingstein, P., Sitch, S., Hauck, J., Pongratz, J., et al., (2018). Global carbon budget 2018. *Earth Syst. Sci. Data* 10, 2141–2194. <https://doi.org/10.5194/essd-10-2141-2018>
- Roca Villanueva, B., Beltrán Salvador, M., & Gómez Huelgas, R. (2019). Change climate and health. *Revista Clínica Española (English Edition)*. <https://doi.org/10.1016/j.rceng.2019.02.009>
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Llewellyn, P., Maurin, G., Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Maurin, G., & Llewellyn, P. (2014). Introduction. *Adsorption by Powders and Porous Solids*, 1–24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00001-2>
- Sangwichien, C., Aranovich, G. L., & Donohue, M. D. (2002). Density functional theory predictions of adsorption isotherms with hysteresis loops. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 206(1–3), 313–320. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00048-1](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00048-1)
- Secretaría de Economía (2020). *Minería*. (Fecha de consulta 18-06-2020) <https://www.gob.mx/se/acciones-y-programas/mineria>

- Seggiani, M., Puccini, M., & Vitolo, S. (2011). High-temperature and low concentration CO₂ sorption on Li₄SiO₄ based sorbents: Study of the used silica and doping method effects. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(4), 741–748. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.03.003>
- SEMARNAT (2009). NORMA Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009, Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros. <http://www.dof.gob.mx/normasOficiales/4485/semarnat1/semarnat1.htm>
- SEMARNAT (2018). Informe del medio ambiente. *Capítulo 7: Residuos*. (Fecha de consulta 18-06-2020) <https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe18/tema/cap7.html#tema1>
- Sing, K. (2001). The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187–188, 3–9. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00612-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00612-4)
- Skoog, D., Holler, F., James, C., (2008), *Principios de análisis instrumental*, D.F., México, CENGAGE Learning.
- Smart, L. E., Moore, E. A., (2005), *SOLID STATE CHEMISTRY: An introduction*, Taylor & Francis Group.
- Smithers Apex. (2019) Supply and demand picture for ferrous and non-ferrous slags: forecast to 2029. *Presentation prepared for Mineral Recycling Forum 2019*. (Fecha de consulta 15-06-2020) <http://imformed.com/wp-content/uploads/2019/03/ROGERS-Mineral-Recycling-Forum-2019-IMFORMED.pdf>
- VijayaVenkataRaman, S., Iniyan, S., & Goic, R. (2012). A review of climate change, mitigation and adaptation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 878–897. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2011.09.009>
- Wang, G. C. (2016). Nonferrous metal extraction and nonferrous slags. In *The Utilization of Slag in Civil Infrastructure Construction* (pp. 35–61). *Elsevier*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100381-7.00003-3>
- Wang, Q., Sun, L., Courson, C., Pfeiffer, H., Shi, Y., Bruce., & Walton, R. (2018). Pre-combustion Carbon Dioxide Capture Materials. *Royal Society of Chemistry*, pp. 238-259

Wang, Qiang & Luo, Jizhong & Zhong, Ziyi & Borgna, Armando. (2010). CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: Current status and new trends. *Energy Environ. Sci.* 4. 42-55. 10.1039/C0EE00064G.

West, A. R., (2014), *Solid state Chemistry and its Applications*, Wiley.