UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ORTOSILICATO DE LITIO A PARTIR DE SÍLICE RESIDUAL GEOTÉRMICA: UN ENFOQUE SOSTENIBLE PARA LA CAPTURA DE CO_2"

TESIS

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta:

SEBASTIÁN VICENTE GÓMEZ SÁNCHEZ

Directora de tesis:

DRA. BRENDA CECILIA ALCÁNTAR VÁZQUEZ

Ciudad de México, 2024

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

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: **AIDA GUTIERREZ ALEJANDRE**

VOCAL: **ALINE VILLAREAL MEDINA**

SECRETARIO: **BRENDA CECILIA ALCÁNTAR VÁZQUEZ**

1er. SUPLENTE: **ERIKA ARMENTA JAIME**

2do. SUPLENTE: **MARIA RAFAELA GUTIERREZ LARA**

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 285 2023, válido en el período del 12 de octubre de 2023 al 11 de octubre de 2026.

ASESOR DEL TEMA:

DRA. BRENDA CECILIA ALCÁNTAR VÁZQUEZ

SUSTENTANTE

SEBASTIÁN VICENTE GÓMEZ SÁNCHEZ

PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL
(Titulación o Graduación con trabajo escrito)

De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la Institución y a cumplir con los principios establecidos en el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ORTOSILICATO DE LITIO A PARTIR DE SÍLICE RESIDUAL GEOTÉRMICA: UN ENFOQUE SOSTENIBLE PARA LA CAPTURA DE CO_2, que presenté para obtener el título/grado de INGENIERO QUÍMICO, es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por la Facultad de Química, citando las fuentes de ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a la nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de titulación/graduación.

Atentamente

Sebastián Vicente Gómez Sánchez
Número de cuenta: 316195773

Agradecimientos

Para la realización de este trabajo se contó con el apoyo del proyecto de investigación: PAPIIT IN106123 y CF-2023-I-109 del CONAHCYT.

Aunado a esto, agradezco el apoyo brindado por la Dra. Teresa Pi Puig y el Quim. Rufino Lozano Santa Cruz del Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía en la caracterización por difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X, respectivamente. También, a la Dra. Lourdes Soledad Bazán Díaz del Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica por su apoyo técnico en la caracterización por microscopia electrónica de barrido. Al Dr. José Eduardo Barrios Vargas por su orientación para la búsqueda de bases de datos cristalográficas.

Por último, agradecer a la Dra. Brenda Alcántar Vázquez por su apoyo durante el desarrollo de esta tesis, por su paciencia y consejos brindados siempre para mejorar y lograr la culminación de este gran proyecto.

Contenido

Capítulo 1. Marco teórico. 1
1.1 Cambio climático en México y el mundo 1
1.1.1 Efecto invernadero 3
1.1.2 Mitigación del cambio climático 5
1.2. Sistemas de captura de CO_2 7
1.2.1. Separación mediante absorción 9
1.2.2. Separación mediante membranas 10
1.2.3. Separación mediante adsorción 11
1.3. Uso del Li_4SiO_4 como adsorbente de CO_2 14
1.3.1. Métodos de síntesis 15
1.3.2. Mecanismos de captura de CO_2 17
1.4. Economía circular para la descarbonización del planeta. 23
1.4.1. Valorización de residuos. 25
1.4.2 Síntesis del Li_4SiO_4 a partir de residuos. 26
1.4.3. Plantas geotérmicas y su problema con la sílice residual. 28
1.5. Hipótesis 31
1.6. Objetivos 31
1.6.1. Objetivo general 31
1.6.2. Objetivos particulares 31
Capítulo 2. Metodología experimental 32
2.1. Acondicionamiento y caracterización de la sílice residual geotérmica. 32
2.1.1 Caracterización mediante fluorescencia de rayos X (FRX). 33
2.1.2. Caracterización mediante difracción de rayos X (DRX). 34
2.1.3. Caracterización mediante adsorción de N_2. 36
2.1.4. Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). 45
2.2. Síntesis y caracterización de los materiales adsorbentes 46
2.3. Evaluación de la capacidad de captura de CO_2 y estabilidad. 47
2.3.1. Análisis termogravimétrico. 47
2.3.1.1. Análisis dinámico de captura de CO_2. 48
2.3.1.2. Análisis isotérmico de captura de CO_2. 48
2.3.1.3. Análisis cíclico de captura de CO_2. 48
2.4. Cálculo de parámetros cinéticos. 49

Capítulo 3. Resultados y discusión 50
3.1 Caracterización de la sílice residual geotérmica. 50
3.1.1 Composición química obtenida por FRX 50
3.1.2 Fases cristalinas mediante DRX. 51
3.1.3. Isotermas de adsorción/desorción de N_2 52
3.1.4. Morfología mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). 53
3.2. Caracterización de los ortosilicatos de litio sintetizados. 53
3.2.1. Fases cristalinas mediante DRX. 53
3.2.2. Área de BET: Isotermas de adsorción/desorción de N_2. 55
3.3. Evaluación de captura de CO_2 para los materiales sintetizados. 55
3.3.1. Evaluación dinámica de captura de CO_2. 56
3.3.2. Evaluación isotérmica de captura de CO_2. 57
3.3.2.1 Análisis cinético de las isotermas de captura de CO_2. 62
3.3.3. Evaluación de la estabilidad cíclica de los ortosilicatos. 70
3.3.3.1. Un ciclo de adsorción-desorción 70
3.3.3.2. 20 ciclos de adsorción-desorción. 72
3.2.3. Cambios en la morfología de los cerámicos sintetizados. 75
3.4. Propuesta de modelo circular aplicado al uso de sílice residual para la síntesis de Li_4SiO_4. . 77
Capítulo 4. Conclusiones. 79
Bibliografía 81

INDICE DE FIGURAS.

Figura 1.1 Emisiones globales anuales tomado de (Ritchie et al., 2020) 2

Figura 1.2 Incremento anual de la concentración de CO_2 en el aire tomado de (Tans & Keeling, 2023) ……2

Figura 1.3 Emisiones anuales por país (a) y región (b) tomado de (Ritchie et al., 2020) 3

Figura 1.4 Representación del efecto invernadero 4

Figura 1.5 Corrosión severa en columna de regeneración de amina tomado de (IGS, 2021) 10

Figura 1.6 Representación gráfica de la adsorción física y química 11

Figura 1.7 Representación del mecanismo de adsorción de una y dos capas tomado de (Tong, Chen, et al., 2022) 18

Figura 1.8 Difusión del CO_2 sobre la superficie del material 19

Figura 1.9 Se empieza a generar la primera capa de Li_2CO_3 y Li_2SiO_3..... 19

Figura 1.10 Formación de la primera capa y empieza de la formación de la segunda capa 20

Figura 1.11 Formación de ambas capas 20

Figura 1.12 Interacción entre las capas..... 21

Figura 1.13 Difusión del CO_2 21

Figura 1.14 Difusión iónica y crecimiento del núcleo de Li_4SiO_4..... 22

Figura 1.15 Desorción y regeneración del material 22

Figura 1.16 Ciclo de la economía circular tomado de (Parlamento Europeo, 2023) 24

Figura 1.17 Diagrama de flujo para la valorización de fuentes de sílice proveniente de residuos modificado de (Oliveira et al., 2023)..... 26

Figura 1.18 Distribución geográfica de centrales geotérmicas en México tomado de (Ing. Raúl Maya González & Ing. Luis C.A. Gutiérrez Negrín, 2007) 29

Figura 1.19 Central geotérmica de Cerro Prieto tomado de (Milthon Minor, 2019)..... 29

Figura 1.20 Incrustaciones generadas en turbinas de central geotérmica tomado de (Diaz & Rincón, 1990) ……30

Figura 2.1 Representación del proceso fluorescencia de rayos X modificado de (Malvern Panalytical, 2024……..33

Figura 2.2 Representación de la ley de Bragg modificad de (West, 2004) 35

Figura 2.3 Clasificación de isotermas de adsorción (a) y ciclos de histéresis (b) según la IUPAC modificado de (Sing, 1985)..... 37

Figura 2.4 Representación de una fase fluida y sólido con sitios porosos 38

Figura 2.5 Representación de la adsorción de una molécula de gas A al sólido..... 38

Figura 2.6 Representación de la formación de la monocapa 39

Figura 2.7 Representación de la desorción de una molécula de gas A del sólido 40
Figura 2.8 Representación de la formación de la multicapa 42
Figura 2.9 Equipo BELSORP MINI II 43
Figura 2.10 Mecanismo interno del BELSORP MINI II tomado de (MicrotracBEL Corp., n.d.) .. 44
Figura 2.11 Representación de la microscopía electrónica de barrido 45
Figura 2.12 Equipo LABSYS EVO (SETARAM Instrumentation, 2015.)..... 47

Figura 3.1 Difractograma de DRX de la sílice geotérmica lavada..... 51
Figura 3.2 Isoterma de adsorción-desorción de N_2 de: sílice lavada (a) y sílice tratada(b). 52
Figura 3.3 Micrografía de MEB de la sílice lavada (a) y sílice tratada (b) 53
Figura 3.4 Difractogramas de DRX obtenidos para cada uno de los cerámicos sintetizados 54
Figura 3.5 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los silicatos sintetizados..... 55
Figura 3.6 Termograma dinámico de captura de los silicatos preparados utilizando 20%vol. de CO_2. 57
Figura 3.7 Isotermas de adsorción de CO_2 para todos los cerámicos a diferentes temperaturas y 20%vol. de CO_2. 58
Figura 3.8 Isotermas de adsorción de cada silicato a 600°C y 20%vol. de CO_2..... 60
Figura 3.9 Isotermas de adsorción de CO_2 con 15(a), 10(b) y 5(c) %vol. de CO_2 a 600°C..... 61
Figura 3.10 Ajuste de los datos experimentales mediante el modelo de Avrami-Erofeev para: a) Li_4SiO_4 (Puro), b) Li_4SiO_4 (Lavada), c) Li_4SiO_4 (T. Ácido), d) Li_4SiO_4 (Lav. T. Ácido). 64
Figura 3.11 Ajuste lineal de la ecuación de Eyring para la etapa 2 en cada uno de los silicatos evaluados. 68
Figura 3.12 Un ciclo de adsorción-desorción de todos los silicatos a 600°C: adsorción- 20%vol. de CO_2, desorción-N_2..... 72
Figura 3.13 20 ciclos de adsorción-desorción de todos los materiales evaluados a 600°C: adsorción- 20%vol. de CO_2, desorción-N_2. 73
Figura 3.14 Tasas de desorción de diferentes ciclos para cada silicato sintetizado 75
Figura 3.15 Diagrama de flujo de economía circular 77

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1.1 Descripción de gases de efecto invernadero.(EPA, 2024) 4

Tabla 1.2 Diferentes materiales usados en el proceso de adsorción de CO_2 a altas temperaturas. 13

Tabla 1.3 Valores de adsorción de CO_2 del último ciclo para ortosilicato de litio 15

Tabla 1.4 Captura de CO_2 utilizando Li_4SiO_4 preparado por diferentes métodos de síntesis..... 17

Tabla 1.5 Capacidad de captura de CO_2 de Li_4SiO_4 sintetizado a partir de residuos..... 28

Tabla 3.1. Composición química obtenida mediante FRX de la sílice geotérmica..... 50

Tabla 3.2. Fases cristalinas identificadas en los ortosilicatos sintetizados..... 54

Tabla 3.3. Parámetros cinéticos de los ortosilicatos de litio sintetizados calculados con el modelo de Avrami-Erofeev 66

Tabla 3.4. Entalpías de reacción de transición para la etapa 2 del proceso de captura de CO_2.. 69

Tabla 3.5. Valores de entalpías de reacción de transición reportados en la literatura para la etapa 2 del proceso de captura en el Li_4SiO_4..... 70

Tabla 3.6. Temperaturas de regeneración reportadas para silicatos de litio a base de residuos 71

Tabla 3.7. Máxima captura de CO_2 para cada cerámico durante la evaluación de estabilidad... 74

Tabla 3.8. Cambios en la morfología después de veinte ciclos de adsorción-desorción 76

Resumen

El cambio climático es un problema emergente que afecta a todos en el planeta, teniendo parte de su origen en las emisiones de gases de efecto invernadero generadas por actividades antropogénicas, y crecimiento demográfico. Un ejemplo de esto son las emisiones generadas por los países de primer mundo que rebasan los 4 mil millones de toneladas de CO_2 anualmente. (Ritchie et al., 2020). Por lo que las naciones se han visto en la necesidad de implementar nuevas alternativas para su control, entre las que se encuentra la captura, almacenamiento y utilización de CO_2. Entre los materiales adsorbentes de CO_2 destaca el ortosilicato de litio por tener una captura teórica de 367.0 $mgCO_2/g_{mat,}$ cinética rápida y una excelente estabilidad ante ciclos de adsorción-desorción.

En este trabajo de tesis se sintetizó y evaluó la capacidad de captura de CO_2 del ortosilicato de litio sintetizado a partir de sílice residual de la planta geotérmica de Cerro Prieto. Fueron sintetizados cuatro materiales mediante el método de reacción en estado sólido empleando carbonato de litio y sílice residual geotérmica. Se obtuvieron cuatro ortosilicatos de litio: 1) a partir de sílice lavada, 2) a partir de sílice lavada y tratada con ácido cítrico, 3) empleando sílice de grado reactivo, 4) tratando con ácido cítrico al ortosilicato sintetizado con sílice lavada. Una vez obtenidos los materiales se caracterizaron y se evaluó su capacidad de captura de CO_2.

De acuerdo con los resultados la mayor capacidad de captura en todos los materiales se obtuvo a 600°C y 20% vol. de CO_2, siendo el silicato sintetizado a partir de sílice lavada el que presentó la captura máxima, 142$mgCO_2/g_{mat}$ (3.23mmol CO_2/g_{mat}). La disminución en la concentración de CO_2 (5 y 10% vol. de CO_2) reduce la capacidad de captura y ocasiona que el proceso de adsorción sea más lento. Finalmente, todos los materiales presentaron un comportamiento estable durante 20 ciclos consecutivos de adsorción-desorción de CO_2 a 600°C.

Capítulo 1. Marco teórico.

1.1 Cambio climático en México y el mundo

El cambio climático es un tema que ha tomado mucha importancia en los últimos años pues su impacto se ha visto de manera drástica en las condiciones ambientales actuales del planeta; fenómenos antropogénicos como la industrialización y el crecimiento demográfico, a lo largo del mundo han provocado que este problema sea de mucho más cuidado. Este cambio en las condiciones ambientales se puede ver reflejado en el aumento y disminución drástica de la temperatura, lo que conlleva a fenómenos naturales como: sequías, inundaciones, acidificación del océano, lluvias extremas y variaciones en las corrientes atmosféricas, dichos fenómenos a su vez causan pérdidas materiales y humanas.

En el caso de la Ciudad de México las actividades humanas y las diferentes condiciones topográficas provocan una gran aglomeración de contaminantes en la ciudad. Según el cuarto informe de gobierno de la Ciudad de México en materia de medio ambiente, se estima que la ciudad emite 27 millones de toneladas de dióxido de carbono equivalente (Robles M., 2022), las cuales son intensificadas debido al cambio climático derivado de las actividades humanas, como la quema de derivados de petróleo y la tala de árboles excesiva.

En cuanto al resto del mundo, el portal: "*Our World in Data",* y el "*Global Monitoring Laboratory*" reportan una gran base de datos con respecto a las emisiones de CO_2 anuales globales y por regiones del mundo que más efecto generan en cuanto al cambio climático (Tans & Keeling, 2023) (Ritchie et al., 2020). En una primera instancia se puede observar en la Figura 1.1, que con el paso del tiempo y gracias a la industrialización de la sociedad, que conllevó a la quema excesiva de combustibles fósiles a mediados del siglo 20, existe un aumento exponencial de las emisiones de CO_2 llegando a un máximo actual reportado de 37.12 mil millones de toneladas en el mundo, lo que también se ve reflejado en el

aumento en la concentración de CO_2 en la atmósfera, como se puede ver en la Figura 1.2, aumentando 100 ppm en 60 años.

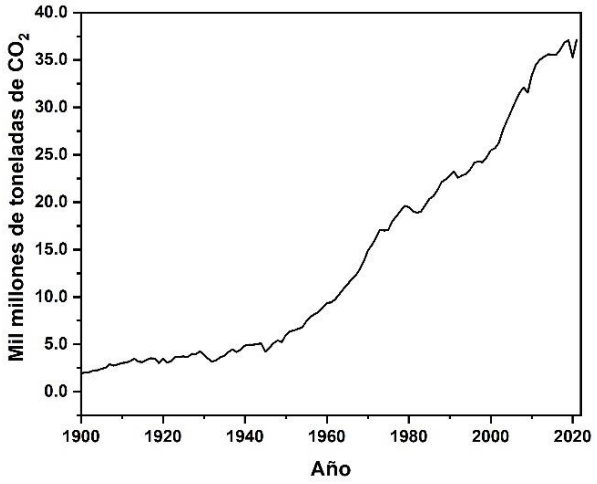


Figura 1.1 *Emisiones globales anuales tomado de (Ritchie et al., 2020)*

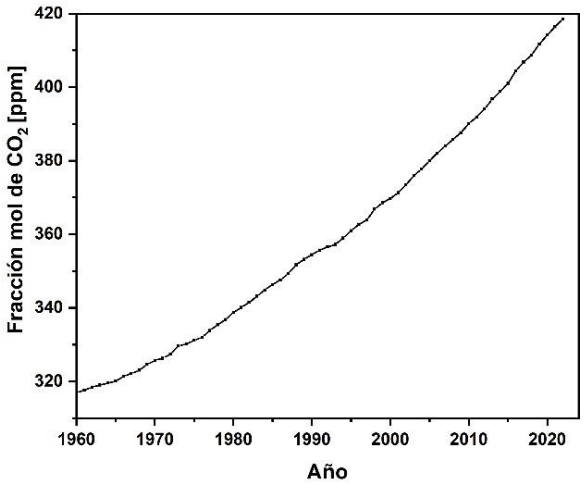


Figura 1.2 *Incremento anual de la concentración de CO_2 en el aire, tomado de (Tans & Keeling, 2023)*

Por otro lado, como se puede ver en la Figura 1.3, las regiones que más emiten dióxido de carbono son Asia, América del norte y Europa, con 19, 6.5 y 6.1 mil millones de toneladas, respectivamente. De entre los países con más emisiones se puede ver que China lleva la delantera con 11 mil millones de toneladas, seguida por Estados Unidos con 5 mil millones

de toneladas, después la India con 2.71 mil millones de toneladas, siendo estos tres los mayores exponentes en cuanto a emisiones de CO_2 ya que los demás contribuyentes se encuentran por debajo de los mil millones de toneladas anuales.

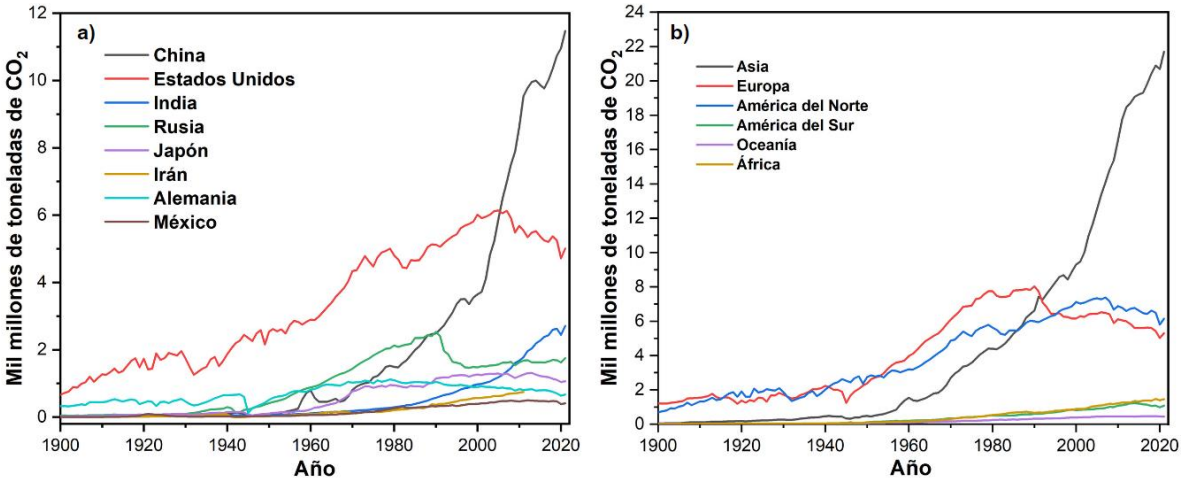


Figura 1.3 *Emisiones anuales por país (a) y región (b), tomado de (Ritchie et al., 2020).*

1.1.1 Efecto invernadero

El efecto invernadero es el fenómeno natural en donde la radiación infrarroja irradiada por el Sol entra en la atmósfera de la Tierra, siendo absorbida en su mayoría por esta, por lo que al momento sufre de una subida de temperatura, mientras que otra gran parte es "*rebotada*" hacia el espacio exterior, sin embargo, debido a la actividad antropogénica y natural en la superficie terrestre diversos gases son generados, a estos gases se les conoce como gases de efecto invernadero (GEI). Los GEI provocan la formación de una capa aislante sobre la atmósfera de la Tierra por lo que al regresar la radiación solar hacia el espacio exterior esta queda atrapada por esta capa de gases lo que tiene como resultado que la Tierra sufra de un incremento en su temperatura (Figura 1.4.), provocando así las diversas problemáticas ambientales que se tienen hoy en día. (UCAR Center of Science Education, 2023)

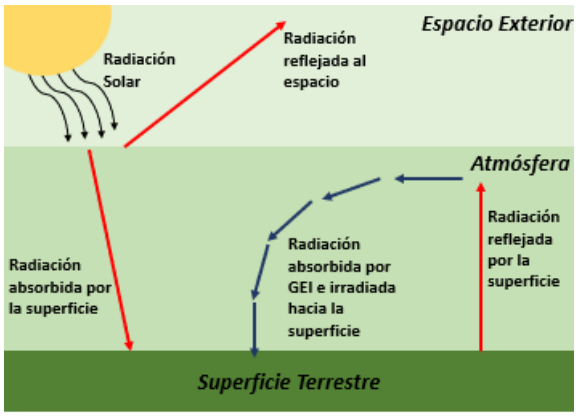


Figura 1.4 *Representación del efecto invernadero*

Los gases de efecto invernadero representativos se muestran en la Tabla 1.1. Como se puede observar, el dióxido de carbono es el más abundante en el aire, seguido por el metano, óxido nitroso y por último los gases fluorados los cuales a pesar de estar en menor proporción son los más peligrosos a largo plazo.

Tabla 1.1 *Descripción de gases de efecto invernadero.(EPA, 2024)*

Gas de efecto invernadero	Descripción	Distribución (%)
Metano (CH_4)	Emitido durante la producción y transporte de hidrocarburos, además de ser generado en la industria agrícola.	11
Óxido nitroso (N_2O)	Emitido en actividades agroindustriales, tratamiento de aguas y combustión de residuos sólidos.	7
Gases Fluorados (HFC, PFC, SF_6, NF_3)	Emitidos en procesos industriales, son los que más impactan al medio ambiente, sin embargo, son emitidos en poca cantidad.	3
Dióxido de Carbono (CO_2)	Emitido durante la quema de combustibles fósiles, residuos sólidos y otros procesos.	79

Cada uno de estos GEI pueden llegar a absorber grandes cantidades de energía a eso se le conoce como “Potencial de Calentamiento Global” *(GWP, por sus siglas en inglés)”*, esta

medida nace como una comparación de los efectos que pudiesen tener los diferentes GEI con el CO_2 , el metano tiene asociado el número 28 mientras que el óxido nitroso 265 y los gases fluorados van desde 12,400 a 14,800, siendo así que 1 tonelada métrica de uno de estos gases corresponde a su GWP en emisiones de CO_2, es decir, 1 tonelada métrica de metano es equivalente a 28 toneladas métricas de dióxido de carbono. Por lo que estos potenciales de calentamiento (actualizados cada cierto tiempo) nos dan una noción del peligro que pueden provocar a futuro los GEI. (Gobierno de Asturias, 2019)(EPA, 2024)

1.1.2 Mitigación del cambio climático

A nivel global se tienen diferentes acuerdos como margen de lo llevado a cabo en la Conferencia de las Partes de la Convención Marco de las Naciones Unidas para el Cambio Climático, teniendo como punto central el acuerdo de París firmado el 12 de diciembre del 2015, orientado a la implementación de acciones que ayudarán a la mitigación y la adaptación ante la reducción de la emisión de gases de efecto invernadero y el cual ha entrado en vigor en el año 2020 pasando a sustituir al protocolo de Kioto de quien se diferencia por tener un mayor énfasis en la participación extendida de varios países.

Enfocando los puntos del acuerdo de París en las regiones de América Latina y el Caribe (Carlino, 2016), pues estas regiones resultan ser unas de las más afectadas por este fenómeno, sus puntos más importantes son:

a) Visión a largo plazo por mitigación, adaptación y una mejor dinámica para poder obtener mejores resultados. Esto mediante la implementación de financiamiento, desarrollo y fortalecimiento de nuevas tecnologías, con ayuda de los países con un mayor desarrollo.
b) Reducción de la temperatura del planeta con respecto a los niveles preindustriales, es decir, se espera tener una reducción de 2°C, y poder mantener un límite de 1.5°C

al aumento de la temperatura, esto con el fin de poder salvaguardar a los países más vulnerables de estas regiones. Además de poder tener una reducción de las emisiones de CO_2 para pasar de 55 giga toneladas a 40 giga toneladas para el año 2030.

c) Poder alcanzar un punto máximo de emisiones de gases de efecto invernadero, además de establecer un punto de equilibrio entre estas.

d) Procedimientos de gestión y cumplimiento, esto con el fin de facilitar la aplicación de las normas, así como promover el cumplimiento de estas, como lo puede ser un informe anual de emisiones y absorciones.

Es por esto que se necesitan soluciones de mitigación costo-efectivas, es decir, que reduzcan la cantidad de contaminantes producidos teniendo siempre una economía competitiva en el mundo, por lo que en México se han desarrollado una serie de legislaciones que apoyan a esta nueva transición. Según el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) se han propuesto las siguientes medidas (INECC, 2018):

1) Nuevas fuentes de energía renovable:

Uno de los sectores más importantes en el país es el energético por lo que uno de los objetivos y medida de mitigación es el impulsar el uso de energías limpias y de alta eficiencia energética como la solar, eólica, hidráulica y geotérmica, teniendo que para el año 2050 el 50% de los sistemas energéticos de México sean amigables con el medio ambiente.

2) Nuevo enfoque en la industria del petróleo:

Por otra parte, en el ámbito de la industria petroquímica estos se comprometen a reducir sus emisiones, optimizando los sistemas de producción y logística, además de implementar

innovadoras investigaciones acerca de sistemas de captura, almacenamiento y utilización de dióxido de carbono, mejor conocidas como CCUS, por sus siglas en inglés.

3) Mejoras en el sistema de transporte:

Uno de los sectores con más alto índice de contaminación es el de transporte por lo que se considera la implementación de nuevos transportes de pasajeros que tengan una baja emisión de carbono, además de hacer uso de la tecnología existente y optar por vehículos con sistemas híbridos o eléctricos, y concientizar a la población acerca de hacer uso de los sistemas ferroviarios del país de modo que la cantidad de vuelos dentro de la república se vea disminuida.

1.2. Sistemas de captura de CO_2

Conforme el tiempo avanza el problema ocasionado por el calentamiento global resulta ser más grande por lo que diversas compañías e industrias han optado por la búsqueda de nuevas alternativas para alcanzar el llamado "*net zero*" en emisiones de carbono a la atmósfera. Por lo que las tecnologías CCUS, resultan ser de gran utilidad para la descarbonización del planeta, pues se estima que para el 2050 estas tecnologías contribuyan a la mitigación de casi 6 mil millones de toneladas por año, al ser utilizadas como un medio selectivo para la captura de gases en la industria, específicamente en aquellas que generan grandes cantidades de CO_2 como lo pueden ser las refinerías, petroquímicas, productoras de cemento y la industria del hierro y acero (SENER, 2018).

Existen diferentes etapas que conforman a este tipo de tecnología:

1) Captura: El CO_2 es secuestrado a partir de una fuente de emisión estacionaria
2) Transportación: Esta se hace a través de ductos, trenes, barcos y autotanques.
3) Almacenamiento y uso: Se hace una inyección en estado supercrítico a un cuerpo geológico para su confinamiento permanente o hacer uso de este CO_2 en técnicas

para la recuperación de crudo, lo cual puede presentar a futuro una oportunidad económica de gran utilidad.

4) Monitoreo: Se hace uso de técnicas especializadas para asegurar que se haya almacenado de manera correcta, tiene el fin de ver su comportamiento en el subsuelo.

Es importante recalcar que este trabajo se centra en el punto número 1, buscando nuevos materiales para la captura sostenible de CO_2.

Algunos ejemplos de los resultados de las tecnologías CCUS se pueden ver en el proyecto para la reducción de emisiones de CO_2 en Canadá en la región de Saskatchewan donde el CO_2 se utilizan en la recuperación mejorada de petróleo, este proyecto ha capturado en los últimos 25 años al menos 40 mil millones de toneladas de CO_2 y se espera que esta tendencia se mantenga aumentando 2 mil millones en los siguientes años (Stroeder, 2021). También, en Australia el llamado “Gorgon Project” en donde se estima que más de 3 mil millones de toneladas de CO_2 son almacenadas por año (Chevron, 2024). Además, en el País Vasco se tiene el proyecto “LOWCO2” el cual dispone de procesos de captura de CO_2 (principalmente mediante sistemas de membranas) que es reutilizado en la producción de metano y metanol mediante reactores con sistemas catalíticos; entre los objetivos de este proyecto se tiene el poder reducir las emisiones de GEI de la región en un 80% para el 2050 (Reyes, 2019).

La captura del dióxido de carbono se puede hacer de diferentes maneras, una de ellas es la llamada *precombustión* que, como su nombre lo dice, elimina los gases antes de que el combustible sea quemado, en este caso al también existir la producción de hidrógeno se puede utilizar como combustible, otra de ellas es la *postcombustión* en esta el CO_2 es eliminado directamente de la corriente exhausta que lo contiene generalmente la concentración de esta corriente es de 10 a 30 %vol. de CO_2 y por último tenemos a la

oxicombustión en la que se utiliza el oxígeno en vez de aire durante la combustión por lo que se obtiene CO_2 con alta concentración que puede ser almacenado más fácilmente (Linga et al., 2007) (Pera-Titus, 2014).

Existen diferentes estrategias de captura en corrientes gaseosas multicomponente, estos procesos son la absorción, adsorción y separación mediante membranas. A continuación, se describirán algunos de estos procesos y sus características:

1.2.1. Separación mediante absorción

Los procesos de absorción de CO_2 han sido estudiados durante mucho tiempo, aplicados en la industria química, refinerías y plantas para el tratamiento de hierro y acero, especialmente en procesos de post- y precombustión, usando una gran variedad de absorbentes como hidróxidos de calcio y sodio, y otros en su mayoría a base de compuestos aminados como las alcanol-aminas, por ejemplo, la mono- etanolamina (MEA) y dietanolamina (DEA). Este tipo de procesos tiene una alta capacidad de captura de CO_2, aproximadamente del 98% de eficiencia (Rochelle, 2009), debido a los procesos ácido-base entre el gas y el absorbente, sin embargo, una vez que el sistema se satura y es necesaria la regeneración se necesita incrementar la temperatura, para poder vencer a los enlaces que se forman en el proceso. En adición a esto se requiere de la generación de vapor de baja presión lo que implica una penalización energética muy grande. Además, los compuestos aminados tienden a no tener una buena estabilidad térmica lo cual provoca que se descompongan en un periodo de tiempo muy corto, otro aspecto negativo es la corrosión que se puede generar en los equipos (de gran tamaño y que significan un costo alto de capital) (Figura 1.5) que utilicen estas soluciones aminadas provocando que la vida útil de los equipos sea más baja lo que a su vez genera más coste a futuro para su limpieza o reemplazo (Strojny et al., 2023)(Silvestre-Albero et al., 2014).(Zhang et al., 2022).

Figura 1.5 *Corrosión severa en columna de regeneración de amina, tomado de (IGS, 2021).*

1.2.2. Separación mediante membranas

La separación de CO_2 por medio de membranas resulta ser otra alternativa útil, la cual, por su naturaleza basada en la diferencia de presiones a través de esta, permite tener un mayor ahorro de energía en comparación de los otros métodos de captura pues no es necesario un adicionamiento químico, sin embargo, para tener una alta recuperación de CO_2 son necesarias una serie de etapas adicionales además de que existe un gran brecha entre lo investigado y requerido, por lo que no es una opción que se considere en la industria actualmente. Existen tres tipos de membranas: inorgánica, polimérica e híbrida. La membrana de tipo inorgánica tiene la ventaja de tener una buena estabilidad mecánica además de poder soportar altas temperaturas, estas principalmente están hechas de metales sinterizados, óxidos de aluminio, titanio y zirconio. Las membranas poliméricas están hechas a partir de poliamida, polímeros aromáticos y microporosos, se basan en un mecanismo de difusión, son capaces de eliminar selectivamente al dióxido de carbono a bajas temperaturas, teniendo mejores propiedades mecánicas a diferencia de la inorgánica y una alta área superficial. Por último, tenemos a las membranas híbridas que, como su nombre lo dice, se componen de membranas orgánicas e inorgánicas, por lo que ofrece una alternativa más económica a las membranas inorgánicas (Arbelaez-Perez et al., 2021)(Dai & Deng, 2024).

1.2.3. Separación mediante adsorción

La adsorción es un fenómeno que existe cuando las moléculas, átomos o iones de una fase gaseosa o líquida entran en contacto con una superficie sólida principalmente porosa, a este sólido se le conoce como adsorbente y es el encargado de mantener fijos, esto mediante fuerzas débiles, enlaces covalentes y iónicos, a la fase fluida a la cual se le conoce como adsorbato. Dependiendo del estado de la fase fluida se pueden encontrar sistemas: líquido-sólido y gas-líquido (Gregg & Sing, 1982).

La adsorción se da en una serie de etapas:

i) Migración de la fase fluida mediante difusión hacia la superficie del adsorbente.

ii) Interacción entre el adsorbato y un sitio activo del adsorbente.

iii) Adsorción de la fase fluida al adsorbente.

Existen dos tipos de adsorción, la química y la física, Figura 1.6. La adsorción química (quimisorción) es específica pues depende de la naturaleza y características de las moléculas, iones o átomos que se adsorben en el sólido. En este tipo de adsorción se forman y rompen enlaces covalentes por lo que las energías de activación de estos procesos son en su mayoría altas, es irreversible, es representada por la isoterma de Langmuir. En este caso solo puede existir una molécula de adsorbato por sitio activo en el adsorbente, es decir solo existe la formación de la monocapa en la superficie del sólido.

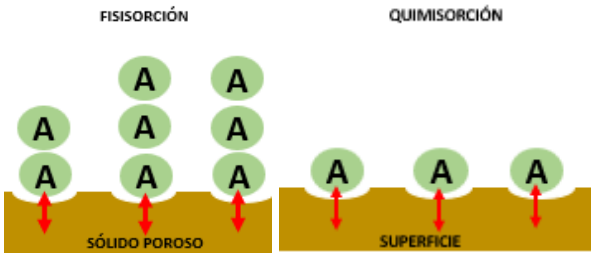


Figura 1.6 *Representación gráfica de la adsorción física y química*

Por otro lado, la adsorción física (fisisorción) no es específica, presenta interacciones débiles de tipo Van de Waals y por ende bajas energías de activación, es un proceso reversible y es útil para determinar las características texturales de los sólidos, como lo pueden ser: el área superficial, diámetro y volumen de poro. A diferencia de la quimisorción, es posible que las moléculas se aglomeren en un mismo sitio activo, es decir, además de formar la monocapa se forma una multicapa en el adsorbente (Tong, Chen, et al., 2022) (Rouquerol et al., 2014).

El uso de esta técnica de captura-separación dependerá de las condiciones a las que se encuentre el dióxido de carbono, puesto que la temperatura y concentración de CO_2 son factores importantes a considerar, existe una clasificación según su temperatura de captura. Están aquellos materiales que capturan CO_2 a bajas temperaturas (30-100°C) y que han sido estudiados durante las últimas décadas debido a su buena capacidad de captura y fácil manipulación de sus propiedades. Por ejemplo, las estructuras organometálicas (MOF´s, por sus siglas en inglés) que consisten de un centro metálico interconectado por ligandos orgánicos, dependiendo del tipo de centro metálico que se utilice se pueden modificar sus propiedades y por ende su capacidad de captura de CO_2, sin embargo, uno de los inconvenientes con estas redes es que no soportan altas temperaturas, no presentan una buena estabilidad y se degradan en condiciones con agua en el ambiente. Por otro lado, están las estructuras organocovalentes (COF´s, por sus siglas en inglés) las cuales, como su nombre lo dice, consisten en redes cristalinas robustas unidas a través de enlaces covalentes lo que les permite tener una buena estabilidad térmica, sin embargo, aún no se logran establecer de manera efectiva debido a su alto costo de producción. Otro material utilizado en la captura de CO_2 a bajas temperaturas son las zeolitas, este tipo de red cristalina, principalmente unida mediante grupos SiO_4 y AlO_4 facilitan la captura debido a su

morfología estructural porosa, el problema con el uso de estos materiales es su regeneración pues necesitan temperaturas elevadas (250 a 300°C) (Zhang et al., 2022).

Algunos materiales que capturan a altas temperaturas (550 a 750°C) son zirconatos, silicatos y óxido de calcio, sin embargo, existen algunas limitantes pues la mayoría requieren altas temperaturas de regeneración y se presenta alta desactivación debido a subproductos que afectan el proceso de captura. Por ejemplo, como puede observarse en la Tabla 1.2, los óxidos de calcio presentan una buena capacidad de captura, sin embargo, para su regeneración son necesarias temperaturas mayores a los 900°C.

Tabla 1.2 *Diferentes materiales usados en el proceso de adsorción de CO_2 a altas temperaturas.*

Material	**Condiciones de la captura (%vol. CO_2 / T [°C])**	**CO_2 Capturado [mg/g_{mat}]**	**Referencia**
$ZrSiO_4$	80 / 750 y 700	129.0	(Z. Wang et al., 2021)
Li_4SiO_4	100 / 560	163.0	(Rodríguez-Mosqueda & Pfeiffer, 2010a)
Na_4SiO_4	66.7 / 750	175.0	(Ling et al., 2022)
CuO/CaO depositado en óxido de aluminio	100 / 750	189.1	(Xing et al., 2022)
CaO depositado en óxido de aluminio	100 / 500 a 550	760.0 (tras 10 ciclos)	(Armutlulu et al., 2017)
CaO (síntesis húmeda)	15 / 650	660.0	(Luo et al., 2015)
CaO (esferas huecas)	15 / 650	700.0	(Liu et al., 2013)
Li_2ZrO_3 (dopado con potasio)	20 / 575	230.0	(Peltzer et al., 2018)
Li_2ZrO_3 (dopado con potasio)	25 / 550	230.0	(Xiao et al., 2011)

1.3. Uso del Li_4SiO_4 como adsorbente de CO_2

El uso del ortosilicato de litio ha sido objeto de estudio desde principios del siglo XXI, llamando la atención por su buena capacidad teórica de captura la cual es de 367.0 $mgCO_2/g_{mat,}$ dentro de un intervalo de temperaturas de 400 a 715°C, surgiendo en su momento como una alternativa a otro cerámico de litio, el zirconato de litio (Li_2ZrO_3). El Li_2ZrO_3 tiene una captura teórica de 287.0 mg CO_2 / $g_{mat,}$ y su síntesis requiere de óxido de zirconio mientras que para la síntesis del ortosilicato de litio se requiere óxido de silicio, haciendo al silicato de litio un material más económico de obtener recurriendo a fuentes de sílice que puedan cumplir con un ciclo de reciclabilidad, así como otras fuentes de litio diferentes a las que comúnmente se usan en su síntesis como lo son: Li_2CO_3, LiOH, $LiNO_3$(Nakagawa & Ohashi, 1998).

En un análisis comparativo, a las mismas condiciones de captura (500°C y 20% vol. CO_2), el ortosilicato de litio presenta una cinética 30 veces más rápida que el zirconato de litio con una captura máxima de 260.0 y 155.0 $mgCO_2/g_{mat}$, respectivamente. Además, el ortosilicato de litio también presenta una captura mayor (265.0 $mgCO_2/g_{mat,}$) si la concentración de CO_2 es reducida a 2% vol. CO_2 (Kato et al., 2002).

Además, como se puede ver en la Tabla 1.3, el ortosilicato de litio presenta una buena estabilidad cíclica, se ha reportado que después de varios ciclos de adsorción/desorción mantiene la capacidad de adsorción (Hu et al., 2019). Resaltando así la importancia de continuar estudiando este material como captor de CO_2, como una opción viable para ayudar a la mitigación del cambio climático.

Tabla 1.3 *Valores de adsorción de CO_2 del último ciclo para ortosilicato de litio.*

Condiciones de la captura (%vol. CO_2, T [°C])	**Último ciclo**	**CO_2 Capturado en el último ciclo [mg/g_{mat}]**	**Referencia**
100, 550	10	150	(Romero-Ibarra et al., 2013)
100, 680	15	266	(Yin et al., 2016)
100, 680	20	328	(K. Wang, Yin, et al., 2016)
100, 665	10	335	(K. Wang, Zhou, et al., 2016a)
10, 580	10	84	(Chowdhury et al., 2013)

1.3.1. Métodos de síntesis

Existen diferentes métodos de síntesis para este cerámico, a continuación, se enlistan algunos de los más utilizados:

1) Estado sólido:

   Este método de síntesis también es conocido como “shake and bake” a pesar de ser un método de reacción lento debido a que los reactantes no se encuentran bien homogeneizados a nivel atómico, es uno de los más utilizados debido a su bajo costo de operación y facilidad, los reactivos (SiO_2 y Li_2CO_3) son unificados mecánicamente, para posteriormente ser calcinados a temperaturas altas las cuales van desde los 700 a 1000°C por un periodo de tiempo de 2 a 8 h, dependiendo del autor. Obteniendo así cristales de aproximadamente 400 Å de tamaño y con áreas superficiales de alrededor de 1 m^2/g (Zhang et al., 2022) (Tong, Chen, et al., 2022) (Hu et al., 2019).

2) Precipitación:

Para este método la fuente de sílice (suspensiones o polvos) a usar es mezclada homogéneamente con la fuente precursora de litio (en estado acuoso), la mezcla resultante se deja secar y finalmente se calcina. Como resultado de este método se obtienen cristales más pequeños, 300 Å, que en aquel donde se usó el estado sólido pues al realizarse en un medio líquido existe una mejor interacción entre los precursores (Zhang et al., 2022) (Tong, Chen, et al., 2022).

3) Sol-gel:

Este tipo de síntesis sigue una serie de pasos, primero se unifican de manera uniforme los reactivos (fuente de litio y sílice) sobre una fase líquida activa (esta es la principal diferencia entre este método y el de precipitación), que puede ser etanol, alcohol isopropílico o hidróxido de amonio, que mediante una hidrólisis bajo agitación constante permite que las partículas se gelatinicen formando un gel, una vez obtenido este gel se seca a 70-150°C y se calcina el producto restante, a comparación del método en estado sólido este utiliza temperaturas de síntesis menores (Zhang et al., 2022) (Tong, Chen, et al., 2022).

4) Solvo-plasma:

En este método los precursores son fundidos mediante un microondas de plasma, una vez fundida la mezcla esta es oxidada, esta oxidación favorece la nucleación y crecimiento del material (Tong, Chen, et al., 2022)(Hu et al., 2019).

5) Combustión:

Este método tiene como característica principal el uso de un combustible durante la síntesis, este es mezclado con los precursores de litio y sílice formando un gel el cual, debido a las características del combustible se quema a sí mismo, dentro del producto resultando en cenizas que posteriormente son molidas y calcinadas. (Hu et al., 2019)

En la siguiente tabla se enlistan algunos de los resultados de captura de ortosilicato de litio obtenido por diferentes métodos de síntesis. Se observa que todos los métodos presentan una buena captura, arriba de 250 $mgCO_2/g_{mat}$, sin embargo, lo que marca su diferencia es el uso de distintos precursores, temperaturas y tiempo de síntesis.

Tabla 1.4 *Captura de CO_2 utilizando Li_4SiO_4 preparado por diferentes métodos de síntesis.*

Método de síntesis	**Precursor de litio**	**Precursor de Sílice**	**Condiciones de la síntesis**	**Condiciones de captura (%vol. CO_2, T[°C])**	**CO_2 capturado [mg CO_2 / g_{mat}]**	**Referencia**
Estado sólido	Li_2CO_3	SiO_2	600°C, 7 h	20, 550	270.0	(Kim et al., 2015)
Estado sólido	Li_2CO_3	SiO_2	900°C, 2 h	92.5, 600	305.0	(Izquierdo et al., 2018)
Sol-gel	$LiNO_3$ + hidróxido de amonio	Sílice coloidal	800°, 3 h	100, 700	350.0 (5 ciclos)	(Subha et al., 2014a)
Sol-gel	LiOH * H_2O + agente quelante	SiO_2	900°C, 4 h	100, 680	290.0 (15 ciclos)	(K. Wang et al., 2014)
Precipitación	Solución de $LiNO_3$	SiO_2 (polvo)	900°C, 4 h	80, 700	360.0	(Bretado et al., 2005)
Precipitación	Solución de $LiNO_3$	SiO_2 (en suspensión)	900°C, 4 h	80, 650	340.0	(López Ortiz et al., 2014)
Precipitación	Acetato de litio hidratado	SiO_2	900°C, 4 h	15, 550	257.0(40 ciclos)	(X. Yang et al., 2016)
Solvo-plasma	LiOH * H_2O	Sílice molida	750-1200 kW por minuto	60, 600	250.0 (5 ciclos)	(Nambo et al., 2017)
Combustión	$LiNO_3$	Ácido silícico	700°C, 6 h	100, 700	307.0	(Rao et al., 2017)

1.3.2. Mecanismos de captura de CO_2

Si bien es cierto que todos los procesos de quimisorción del material no han sido comprendidos en su totalidad, existen diferentes modelos que logran explicar de manera adecuada el proceso de captura. Uno de ellos es el modelo de la doble capa, el cual

inicialmente fue descrito para el Li_2ZrO_3 pero que también es aplicable a este material, este modelo describe la formación de dos capas independientes de Li_2CO_3 y Li_2SiO_3 ambas capas cubren de manera externa e interna al material. Otro de ellos es el modelo de una sola capa, este enuncia que se forma una sola capa de la mezcla de Li_2CO_3 y Li_2SiO_3 que cubre por completo la capa de Li_4SiO_4, como se puede ver en la Figura 1.7, por lo que ambos procesos de difusión, de CO_2 y de los iones liberados, pueden suceder a la par sin que uno en específico tome el control de la reacción. Por lo que el modelo de la doble capa permite explicar ambos procesos difusivos independientes o considerarlos uno solo, por este motivo este modelo será el estudiado a profundidad en este trabajo (Mendoza-Nieto et al., 2022) (Zhang et al., 2022) (B.-C. Alcántar-Vázquez & Ramírez-Zamora, 2020) (Ortiz-Landeros et al., 2012).

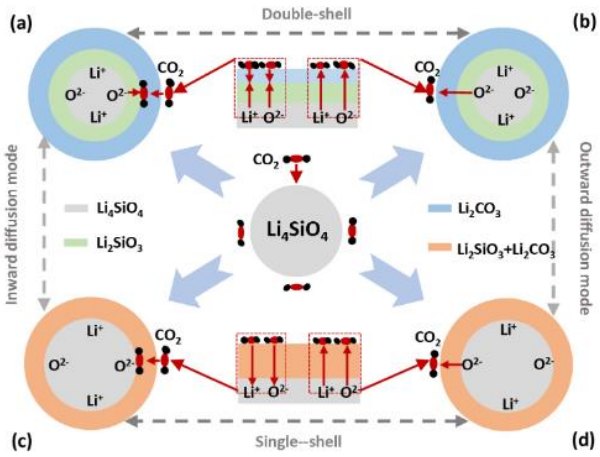


Figura 1.7 *Representación del mecanismo de adsorción de una y dos capas tomado de (Tong, Chen, et al., 2022)*

Siguiendo el modelo de la doble capa, el proceso de adsorción se da mediante la serie de etapas siguiente(Qi et al., 2013a):

1) Reacción química acelerada: Las moléculas de CO_2 que se difunden por el medio entran en contacto con la superficie del Li_4SiO_4 (Figura 1.8) y comienzan a

reaccionar con esta (Ec. (1)), de modo que se comienza a generar Li_2CO_3 y Li_2SiO_3 en la superficie en forma de cristales (Figura 1.9.)

$$CO_2 + Li_4SiO_4 \rightarrow Li_2SiO_3 + Li_2CO_3 \qquad \textit{Ec. (1)}$$

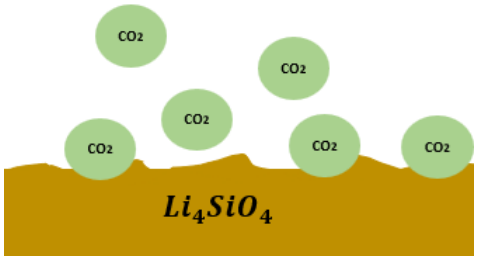


Figura 1.8 *Difusión del CO_2 sobre la superficie del material*

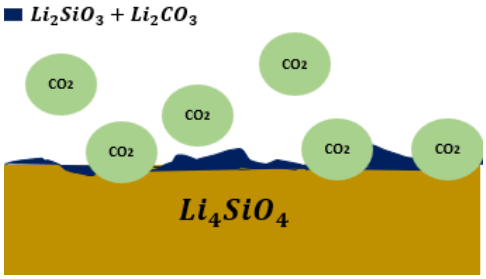


Figura 1.9 *Se empieza a generar la primera capa de Li_2CO_3 y Li_2SiO_3*

2) Crecimiento de los cristales generados: Conforme avanza la reacción el Li_2SiO_3 comienza a cubrir mediante una capa al Li_4SiO_4 que no ha reaccionado durante el proceso, mientras que a la par los iones Li^+ y O^{2-} reaccionan con el CO_2 siguiendo el esquema de reacciones presentado en la Figura 1.10 generando el Li_2CO_3 que formará otra capa externa a esta. Formando así ambas capas.

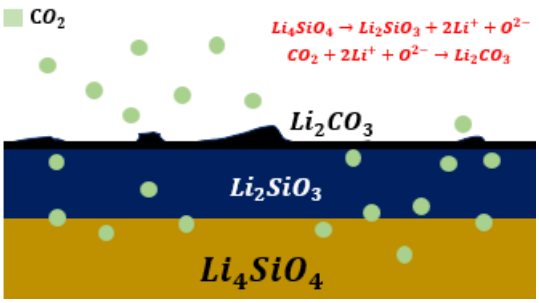


Figura 1.10 *Formación de la primera capa y empieza de la formación de la segunda capa*

3) Proceso de difusión: A partir de este punto la reacción sigue avanzando y ambas capas se vuelven más gruesas lo que impide que exista una difusión rápida de los iones Li^+ y O^{2-} y del CO_2 por lo que se dice que este proceso de difusión es lento.

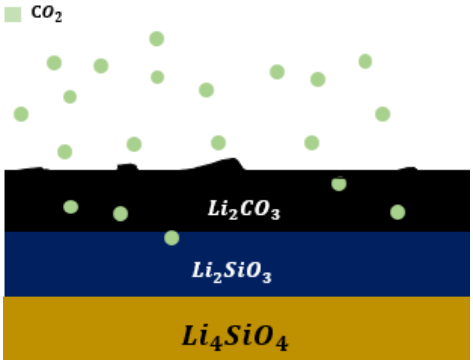


Figura 1.11 *Formación de ambas capas*

El proceso de desorción se lleva a cabo de manera inversa a la adsorción (Ec. (2)), además de que este está controlado por el crecimiento de cristales y se divide en las siguientes etapas (Nair & Raghavan, 2021)(Qi et al., 2013a):

$$Li_2SiO_3 + Li_2CO_3 \rightarrow CO_2 + Li_4SiO_4 \qquad \textit{Ec. (2)}$$

1) Interacción en la primera capa: Se lleva a cabo la interacción del Li_2CO_3 y el Li_2SiO_3 (Figura 1.12) localizados en la primera capa para generar ortosilicato de litio y CO_2.

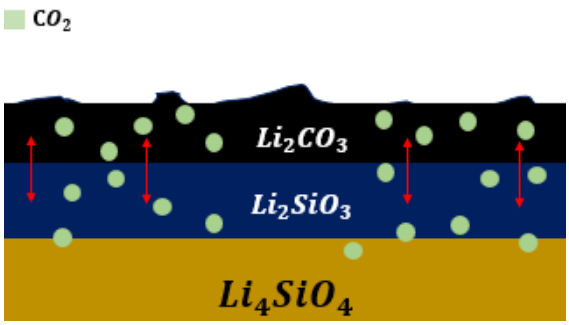


Figura 1.12 *Interacción entre las capas*

2) Difusión del CO_2 y crecimiento del núcleo: El CO_2 capturado se libera y se difunde fuera de la capa de Li_2CO_3 (Figura 1.13), seguido por el crecimiento del núcleo de Li_4SiO_4 el cual cubre la capa de Li_2SiO_3 que no reaccionó.

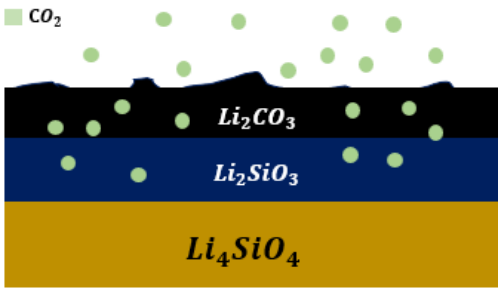


Figura 1.13 *Difusión del CO_2*

3) Difusión iónica y regeneración del material: Los iones Li^+ y O^{2-} resultantes de la interacción anterior se difunden reaccionando con el Li_2SiO_3 siguiendo el esquema de reacciones mostrado en la Figura 1.14, de modo que el núcleo de ortosilicato crece regenerándose (Figura 1.15).

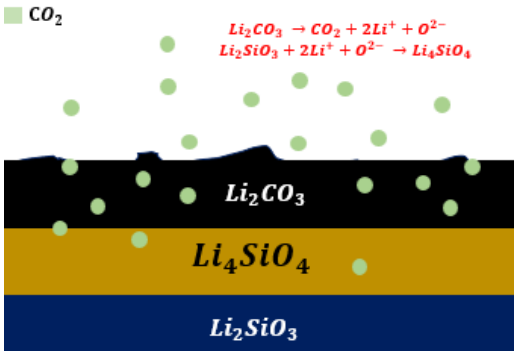


Figura 1.14 *Difusión iónica y crecimiento del núcleo de Li_4SiO_4*

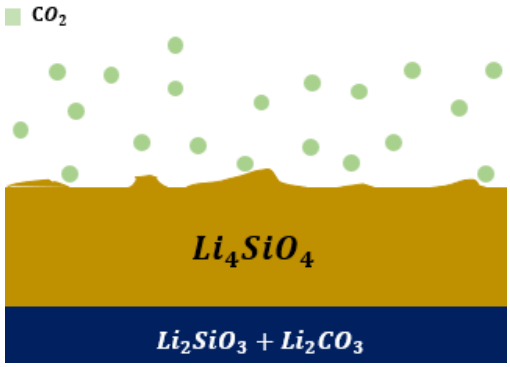


Figura 1.15 *Desorción y regeneración del material*

Una buena desorción del CO_2 capturado en el material es fundamental para poder describir sus capacidades de regeneración puesto que esto define la reutilización del material. La capacidad de regeneración se estudia mediante la programación de ciclos de adsorción/desorción, empleando en esta última etapa una corriente de gas inerte, en la mayoría de los casos es utilizada una corriente de nitrógeno y en ocasiones un cambio en la temperatura. Existen diferentes escenarios para probar la estabilidad del material, pueden darse 3 casos. (Pfeiffer, 2010)

1) Se mantiene la estabilidad del material después de *n* ciclos, por lo que el material presenta una buena regeneración.

2) Se incrementa la captura de CO_2 conforme avanzan los ciclos, esto puede deberse a una fractura en el material lo que provoca que exista una mayor área superficial.
3) La captura del gas disminuye, debido a que el material poco a poco se va degradando térmicamente.

1.4. Economía circular para la descarbonización del planeta.

Actualmente el modelo económico mundial es de tipo capitalista y se basa en el establecimiento de líneas de producción para la extracción de materia prima, producción y consumo de los productos terminados, durante este proceso se desechan todos los componentes de la producción que no son útiles o aquellos que no han sido consumidos en un corto plazo, estos residuos generan un impacto en el medio ambiente que lleva al planeta a una situación crítica.

A raíz de esto nacen nuevos puntos de vista con el fin de poder mitigar este cambio, es así como se plantea a la economía circular, como un ciclo de desarrollo positivo en donde se aprovechan los recursos, disminuyendo al mínimo el nivel de producción y usar el producto una vez que sea necesario, reutilizando aquellos elementos utilizados que debido a su naturaleza y propiedades no puedan ser retornados al medio, además de que minimiza los riesgos en el sistema y puede ser implementada en cualquier escala. (PROFECO, 2021)

Los principios de este modelo son los siguientes:

- Búsqueda de la minimización de la explotación de recursos naturales usando estos de manera eficiente.
- Reemplazar los recursos no renovables por aquellos que cuenten con niveles sostenibles de manera que se cierran los ciclos de materiales (Figura 1.16).
- Reducción de las emisiones generadas en la trasformación de las materias primas.
- Minimizar la acumulación de desechos, limitando su incineración.

- Mantener la vida útil de los productos generados esto a través del reciclaje y reutilización de materiales.

Figura 1.16 *Ciclo de la economía circular tomado de (Parlamento Europeo, 2023)*

En México en el año 2019 se estableció la Ley General de Economía Circular, la cual pretende mejorar la eficiencia en el uso de productos a través de la reutilización y reciclaje con el fin de cumplir las políticas nacionales de cero residuos. Actuando como un enlace para la implicación de diferentes sectores con el medio ambiente, otorgando incentivos a aquellos que logren implementar estrategias de economía circular (Samario & Morales, 2022).

De acuerdo con la fundación Ellen MacArthur, se podría lograr una descarbonización completa del planeta si los principios de un modelo de economía circular son adoptados, pues se considera que del 100% al menos el 45% de las emisiones asociadas a la industria, agricultura y otras fuentes de emisiones no son atacadas inclusive con la actual transición energética en el mundo. Un ejemplo de una estrategia es aquella usada en la industria de la construcción y edificación pues se cree que al implementar un esquema circular se podría reducir las emisiones de esta industria en un 38% para el 2050, por otra parte, en el caso del sector agricultor se busca eliminar desperdicios de alimentos, utilizando ingredientes

reciclados, con esto se prevé una disminución del 50% en el sistema de alimentos para el año 2050 (Fundación Ellen MacArthur, 2023).

Otro ejemplo de la implementación de estas estrategias se puede ver en la industria del arroz, en específico en el proceso de su molienda en la India, en este proyecto se explica el uso de los efluentes de agua de tratamiento durante el proceso de molienda, en donde dichos efluentes pueden ser utilizadas, dentro de un modelo de economía circular, para la producción de hidrógeno, bioplásticos y generación de calor y electricidad mediante digestión anaerobia. Por otra parte, aquellos residuos sólidos como lo son las cenizas de arroz y salvado son utilizados para la preparación de aceites, como sustratos en procesos de digestión anaerobia y como fuente de sílice para su uso como adsorbente. Por lo que de esta manera se cierra el ciclo de producción pues a todas estas vertientes de productos se les puede dar un valor agregado ya sea monetario o energético para el mejor funcionamiento de la planta (Kandagatla et al., 2023).

1.4.1. Valorización de residuos.

La valorización de residuos se define como aquellas acciones que permiten que un residuo pueda fungir como materia prima dándoles un segundo uso. Por ejemplo, el aceite después de haberse usado puede ser tratado, separando sus impurezas, para ser utilizado en la generación de biocombustible, evitando así su contaminación y obteniendo un valor agregado de este (Ortíz-Rodríguez & Márquez-Linares, 2014).

De este modo se incrementa la eficiencia de un sistema de producción teniendo como meta el poder conseguir un modelo de producción con cero o baja generación de residuos. Un residuo valorizable es aquel que no representa un peligro y que puede ser recuperado, en su totalidad o parcialmente, para ser reciclado, incorporándolo a un ciclo de producción sustentable. La valorización de residuos puede ser dividida en dos grupos, el primero

corresponde a la valorización energética la cual permite la transformación de desechos en energías renovables, un ejemplo de esto es la generación de biocombustibles. Por otro lado, está la valorización de residuos sólidos en donde los desechos no peligrosos pueden ser usados en la transformación de materias primas, lo que incorporado al modelo de producción permite el cierre del ciclo de vida de la economía circular del producto (Repsol, 2022).

Un ejemplo de la valorización de residuos la podemos ver en el uso de residuos de fuentes productoras de sílice, las cuales se utilizan para la elaboración de materiales mesoporosos que se pueden utilizar en diferentes áreas (Figura 1.17).

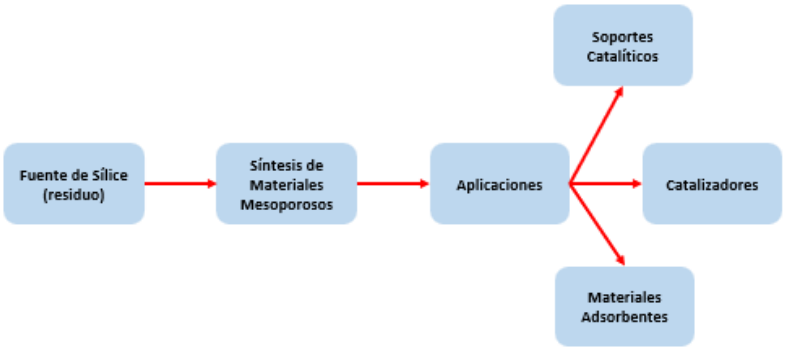


Figura 1.17 *Diagrama de flujo para la valorización de fuentes de sílice proveniente de residuos modificado de (Oliveira et al., 2023)*

Esta fuente de sílice no debe de ser tóxica además de que se puede extraer de residuos agroindustriales e industriales, para posteriormente ser tratadas mediante un lavado, tratamiento ácido o básico e inclusive mediante tratamientos térmicos dependiendo del tipo de material que se desee obtener (Oliveira et al., 2023).

1.4.2 Síntesis del Li_4SiO_4 a partir de residuos.

Diferentes adsorbentes a preparados a base de residuos han sido estudiados en los últimos años, puesto que presentan ventajas como disponibilidad y reúso, buscando siempre

aquellos que presenten buena estabilidad para ser sujeto de estudio posteriormente para su posible implementación en la industria. Entre los residuos que se han estudiado están la biomasa, residuos de construcción, lodos, cenizas volantes, escorias de hierro y acero, cáscara de huevo, cáscara de arroz, etc. (Ochedi et al., 2020).

El ortosilicato de litio, a pesar de presentar una buena captura de CO_2 a altas temperaturas y ser estable cuando es sometido a ciclos de adsorción y desorción, tiende a ser costoso de sintetizar, principalmente debido a los precursores de litio y por el uso de fuentes de sílice pura o modificada estructuralmente como la SBA-15. Es así que en recientes años se han buscado alternativas para disminuir su costo de producción utilizando residuos y evaluando también las modificaciones en la capacidad de captura a una temperatura o concentración específica, su regeneración y estabilidad como resultado del cambio de precursores. En la Tabla 1.5. se presentan algunas de las propuestas hechas por la comunidad científica, las cuales principalmente modifican la fuente de sílice proveniente de minerales, escorias metalúrgicas, ceniza, residuos de construcción y cáscara de arroz. Todos los materiales evaluados presentan buena capacidad de captura en un intervalo de temperaturas altas (550 a 710°C) y en su mayoría buena estabilidad. Entre estos destaca el preparado con residuos de cáscara de arroz por su alta capacidad de captura, 324 $mgCO_2/g_{mat}$ (Tong, Chen, et al., 2022)(Hernández-Palomares et al., 2023).

El conocer las propiedades de los materiales, así como su capacidad de captura en condiciones específicas, permitirá en un futuro poder adaptarlas a la industria sustituyendo a las actuales tecnologías lo que representará una reducción de costos y un impacto positivo sobre el medio ambiente.

Tabla 1.5 *Capacidad de captura de CO_2 de Li_4SiO_4 sintetizado a partir de residuos*

Fuente de sílice	**Fuente de litio**	**Condiciones de captura (%vol. CO_2, T [°C])**	**Máximo CO_2 capturado [mg CO_2/g_{mat}]**	**¿Es estable?**	**Referencia**
Wollastonita	$LiOH * H_2O$	15, 550	130.0	No	(Y. Yang et al., 2019)
Escorias metalúrgicas de horno de arco eléctrico	Li_2CO_3+K_2CO_3	20, 600	104.0	Sí	(Bejarano-Peña et al., 2021)
Escorias de hierro y acero	Li_2CO_3	5, 650	134.0	Sí	(B.-C. Alcántar-Vázquez & Ramírez-Zamora, 2020)
Ceniza volante	Li_2CO_3	14, 700	110.0	Sí	(Sanna et al., 2015)
Sílice pirogénica	Litio de baterías	15, 625	190.0	Sí	(Tong, Qin, et al., 2022)
Residuos de construcción	LiOH	20, 580	183.0	Sí	(Hernández-Palomares et al., 2023)
Residuos de cáscara de arroz	Li_2O	15, 710	324.0	Sí	(K. Wang et al., 2011)

1.4.3. Plantas geotérmicas y su problema con la sílice residual.

Las plantas o centrales geotérmicas son aquellas que aprovechan el calor generado en el cuerpo interno de la Tierra, esto con el fin de obtener energía eléctrica de esta a través de fracturas en la corteza terrestre que permiten la salida de fuentes de calor como por ejemplo vapores a alta temperatura los cuales salen por medio de un sistema de ductos que finalmente ponen en funcionamiento a una turbina la cual transforma la energía de rotación a energía eléctrica.

A lo largo de la República Mexicana se tienen instaladas diferentes plantas geotérmicas, su distribución se puede ver en la Figura.1.18.

Figura 1.18 *Distribución geográfica de centrales geotérmicas en México, tomado de (Ing. Raúl Maya González & Ing. Luis C.A. Gutiérrez Negrín, 2007)*

Una de las centrales geotérmicas más importantes en México es la de Cerro Prieto, ubicada en la planicie del Valle de Mexicali en Baja California, esta central abastece de energía a gran parte de dicho estado, teniendo una capacidad total instalada de 720 MW y que en recientes años ha sido aumentada a 100MW más para cumplir con la actual demanda de energía de la zona (Ing. Raúl Maya González & Ing. Luis C.A. Gutiérrez Negrín, 2007).

Figura 1.19 *Central geotérmica de Cerro Prieto, tomado de (Milthon Minor, 2019)*

Cabe destacar que esta gran producción genera diferentes tipos de residuos: como emisiones gaseosas de vapor de agua, y una gran cantidad de desechos líquidos conocidos como salmueras geotérmicas las cuales están principalmente compuestas de sílice, pues este compuesto es uno de los más abundantes en el subsuelo terrestre, principalmente en arena, rocas ígneas y cuarzo. El problema con esta sílice es que en su mayoría puede ser insoluble. En específico sobre el campo geotérmico de Cerro Prieto existe una elevada concentración de este compuesto, por lo que esta sílice se incrusta en las tuberías de salmuera lo que provoca que la generación energía sea menor, esto debido a que actúa como una capa aislante la cual no permite el flujo adecuado de calor en los equipos que intercambian calor. Además, en el caso de tuberías, estas incrustaciones pueden provocar fallas en el sistema hidráulico debido al flujo interrumpido de los diferentes fluidos utilizados. (Iturbe-García et al., 2019) (Diaz & Rincón, 1990).

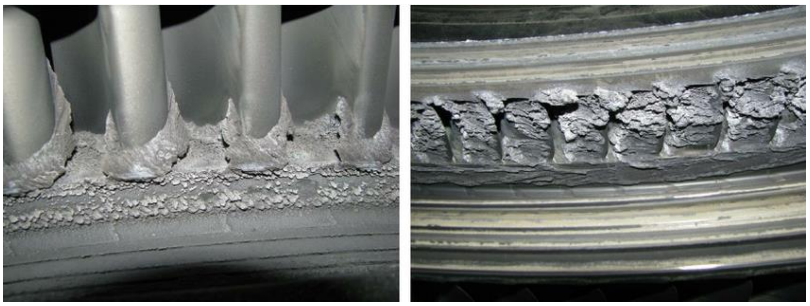


Figura 1.20 *Incrustaciones generadas en turbinas de central geotérmica, tomado de (Diaz & Rincón, 1990)*

La sílice residual geotérmica puede ser utilizada en la formulación de detergentes, pinturas, como aditivos en el concreto incrementando su durabilidad, en sistemas de filtrado de agua aumentando la eficiencia de estos en cuanto a retención de sólidos, también es utilizada como soporte catalítico y en la industria de los cosméticos como agente espesante en pasta dental y bloqueadores solares (Carbotecnia, 2024), (Feng et al., 2024)(Richter Alexander, 2020).

1.5. Hipótesis

El ortosilicato de litio sintetizado a partir de sílice residual geotérmica será capaz de capturar CO_2 en condiciones de postcombustión de temperatura y concentración de CO_2, mostrando estabilidad y valores de captura similares a otros materiales a base de litio.

1.6. Objetivos

1.6.1. Objetivo general

Sintetizar ortosilicato de litio utilizando como precursor sílice residual de la central geotérmica de Cerro Prieto, como alternativa de valorización de este residuo.

1.6.2. Objetivos particulares

1) Caracterizar la sílice residual de la central geotérmica de Cerro Prieto.
2) Sintetizar ortosilicato de litio empleando sílice residual geotérmica mediante un método de reacción en estado sólido, modificando la estructura del material por medio de un tratamiento ácido.
3) Evaluar la capacidad de captura de los cerámicos sintetizados por medio de pruebas termogravimétricas modificando las variables de temperatura y concentración de CO_2, estableciendo las mejores condiciones de captura que permitan estudiar la regeneración de los materiales.
4) Calcular los parámetros cinéticos que describen a la adsorción de CO_2 en el material.

Capítulo 2. Metodología experimental

2.1. Acondicionamiento y caracterización de la sílice residual geotérmica.

La sílice proveniente de la planta geotérmica de Cerro Prieto fue molida utilizando un mortero de Ágata, posteriormente fue lavada por 2 h con agua destilada y agitación constante, esto para poder eliminar las sales solubles que pudiesen estar presentes en la muestra, después fue secada durante 1 día a una temperatura constante de 90°C.

Posteriormente, se empleó un tratamiento ácido, usando una solución de ácido cítrico al 5%, de modo que la relación seguida para el tratamiento fue: por cada 100mL de solución se añadieron 10 g de la sílice lavada, esto acompañado de agitación vigorosa durante dos horas y calentamiento a más de 80°C esto con el fin de hacer a la solución menos viscosa. El tratamiento con un ácido orgánico es empleado comúnmente para la modificación estructural del material haciéndolo más poroso, lo cual mejora la captura y le permite tener un comportamiento más estable. (K. Wang, Zhou, et al., 2016b) (Y. Yang et al., 2018)

Una vez pasada la parte de la homogenización se procedió a secar la mezcla por un día en una estufa a 90°C con el fin de eliminar el agua presente en ella, pasado el día de secado, la sílice resultante se calcinó por 4 horas a una temperatura de 800°C empleando una rampa de 10°C/min, por lo que al final de esto tenemos dos materias primas: sílice lavada y sílice tratada con ácido cítrico al 5%.

Para determinar las características estructurales y microestructurales del residuo se emplearon las técnicas de fluorescencia de rayos X (FRX) y difracción de rayos X (DRX), para conocer la composición química y las fases cristalinas presentes, respectivamente. Además, se determinó el área superficial específica mediante adsorción-desorción de N_2 y su morfología utilizando microscopía electrónica de barrido (MEB).

2.1.1 Caracterización mediante fluorescencia de rayos X (FRX).

Esta es una técnica analítica no destructiva que utiliza la interacción generada entre los rayos X y el material a estudiar para conocer su composición, puede ser empleada para el estudio de sólidos, líquidos y polvos.(ThermoFisher, 2020).

Esta técnica tiene como fundamento las siguientes tres etapas fundamentales:

1) El rayo incidente expulsa a un electrón de uno de los orbitales del núcleo.
2) Como consecuencia de este choque el átomo se vuelve inestable.
3) Esta descompensación energética es restaurada cuando otro electrón de un orbital con mayor energía ocupa el lugar del electrón expulsado, el exceso de energía resultante es emitida en forma de rayos X fluorescentes (Figura 2.1).

Esta diferencia energética que es expulsada es única para cada átomo siendo esta la razón por la cual puede ser caracterizado (HORIBA Scientific, 2021).

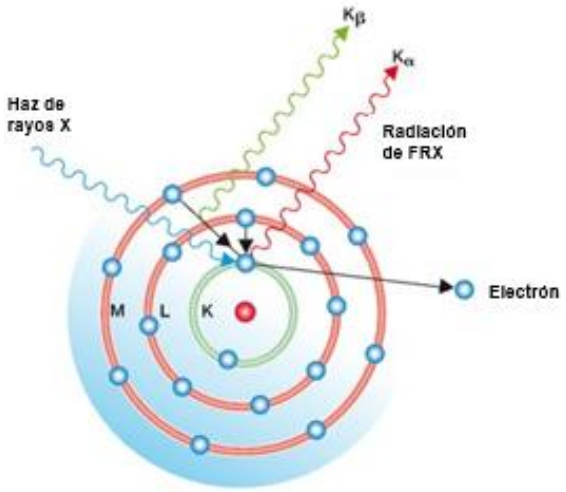


Figura 2.1 *Representación del proceso fluorescencia de rayos X, modificado de (Malvern Panalytical, 2024)*

La caracterización de la sílice lavada y sin lavar se realizó en el Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía, UNAM, utilizando un espectrómetro Rigaku Prime II. El análisis de elementos mayoritarios se realizó en la muestra fundida con 90% de tetraborato de litio. La pérdida por calcinación (PXC), se determinó calentando 1g de muestra seca a 950°C por dos horas, y midiendo la diferencia de peso porcentual. Los elementos traza se midieron en polvo comprimido. Obteniendo así la composición química de la sílice lavada y sin lavar.

2.1.2. Caracterización mediante difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X es un método de caracterización usado mundialmente por su versatilidad al analizar propiedades físicas de un sólido, la composición de sus fases y estructura cristalina. El fenómeno de la difracción de rayos X se basa en la interferencia generada por la interacción entre un haz de rayos X y una superficie cristalina (Portland State University, 2020).

Esta técnica se fundamenta a partir del trabajo de los físicos W.H. Bragg y W.L. Bragg quienes en 1913 desarrollaron una relación para así poder explicar cómo es que los materiales tienen una estructura cristalina la cual está arreglada en diferentes planos, cada uno de estos planos actúa como un espejo. Al entrar en contacto con los rayos X estos son reflejados con un ángulo de reflexión el cual es igual al ángulo de incidencia del haz, el resto de los rayos es reflejado por los planos ordenados subsecuentes del material.

En una estructura cristalina los átomos están ordenados en planos cristalinos, cada uno de estos planos tienen una distancia entre ellos definida (d), al pasar un haz de rayos X con una única longitud de onda (lambda) a través de este plano los electrones de los átomos de los planos ordenados difractan este haz y lo hacen en una dirección definida por un ángulo (theta) que depende la distancia entre los planos (Figura 2.2), Bragg lo expresa de la siguiente manera, Ec. (3):

$$d_{hkl} = \frac{n\,\lambda}{2\sin(\theta)} \qquad \textit{Ec. (3)}$$

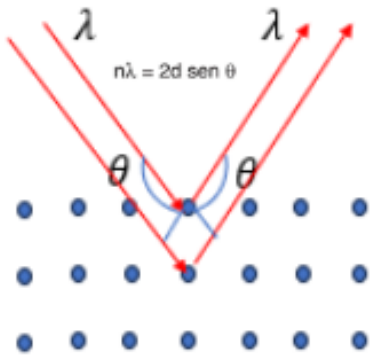


Figura 2.2 *Representación de la ley de Bragg, modificado de (West, 2004)*

d= distancia entre planos

λ= longitud de onda

θ= ángulo de incidencia del haz

n = número entero

Cuando el ángulo de incidencia del haz es otro al de Bragg este se desfasa y por ende causa una interferencia destructiva por lo que la onda se cancela y no existe la difracción, el ángulo de la difracción es muy importante pues si este varía más de 10° es muy probable que la onda se cancele.

Un equipo de difracción de rayos X consta de tres partes principales: la fuente del haz de rayos X puede ser monocromática o de diferentes longitudes de onda, la muestra a analizar la cual puede ser una pieza sólida, polvo o un cristal y el detector de rayos difractados como un contador de radiación o film fotográfico (West, 2004)(Portland State University, 2020)

En el presente trabajo, el análisis de DRX se realizó en el Laboratorio de Difracción de Rayos X, Instituto de Geología, UNAM. Se hizo uso del difractómetro EMPYREAN el cual está equipado con un filtro de Ni, tubo de foco fino (λ = 1.54056 A) y un detector tipo PIXcel3D. Las muestras fueron molidas con un mortero de ágata y tamizadas con una malla

200 (<45 micras), se utilizó un porta muestras de aluminio con un intervalo de medición angular de 2(theta) de 4° a 80° en escaneo por pasos de 0.003° y un tiempo de integración de 40s por paso. Finalmente, la cuantificación se realizó utilizando el método de RIR (reference intensity ratios) implementado en el software HIGHScore v4.5 y las bases de datos del International Center for Diffraction DATA y el Inorganic Crystal Structure Database.

2.1.3. Caracterización mediante adsorción-desorción de N_2.

La adsorción-desorción de N_2 es una técnica utilizada para la determinación del área superficial mediante la correlación de BET utilizando nitrógeno a 77K obteniendo los puntos de la isoterma de adsorción y desorción según la relación de presiones (p/p_0) a la que el sistema sea sometido.

En el año de 1881 fue acuñado el término de adsorción para la descripción de la condensación de gases sobre una superficie, haciendo una comparación con el término de la absorción en donde el gas penetra la superficie de un sólido absorbente por lo que la adsorción se define como la ganancia o la pérdida de uno o más componentes sobre una interfase, durante este fenómeno se presentan fuerzas intrínsecas al sólido y al gas que conllevan a la fisisorción (van der Waals) y a la quimisorción (enlaces covalentes) (Gregg & Sing, 1982).

Brunauer, Emmet y Teller propusieron una clasificación de las isotermas de adsorción, basándose en los resultados experimentales de pruebas de adsorción de distintos materiales, esta clasificación se agrupa en 6 tipos (MicrotracBEL Corp., n.d.). (López, 2004).

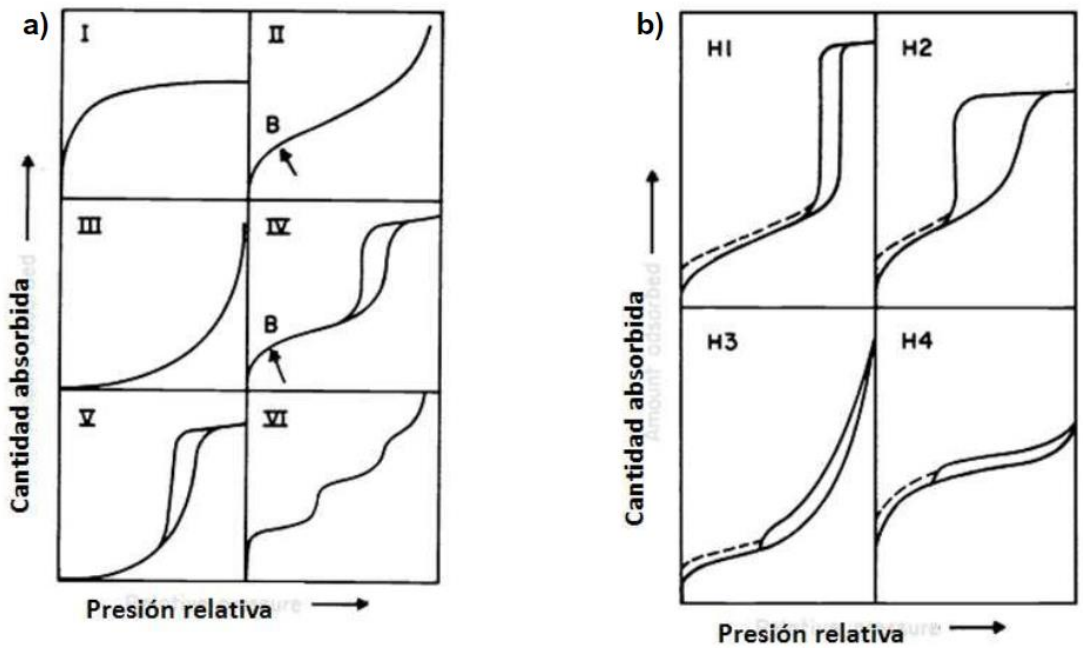


Figura 2.3 *Clasificación de isotermas de adsorción (a) y ciclos de histéresis (b) según la IUPAC, modificado de (Sing, 1985)*

De acuerdo con esta clasificación se pueden describir las características de los materiales (Figura 2.3), La isoterma tipo I corresponde a sólidos macroporosos, la tipo II corresponde a sólidos no porosos en donde se da la formación de la monocapa y multicapa, la formación de la monocapa es denotada con la letra B, la isoterma tipo III corresponde a sólidos no porosos con poca interacción entre el adsorbente y adsorbato, la isoterma tipo IV corresponde a sólidos mesoporosos presentando un ciclo de histéresis asociado a la condensación de poros, la isoterma tipo V es presentada en sólidos mesoporosos y por último la tipo VI hace referencia sólidos no porosos. (López, 2004)

Para poder explicar la isoterma de BET es importante mencionar a su predecesora, la isoterma de Langmuir. En este modelo se describe a una fase gaseosa (A) y a un sólido homogéneo que cuenta con un arreglo de sitios vacíos (x) aptos para la adsorción de las

moléculas del gas A, este sistema está confinado y la fase fluida ejerce una presión inicial (P_A)(Gregg S.J. & Sing K. S. W, 1982) (Iruretagoyena Ferrer, 2016) (Rouquerol et al., 2014):

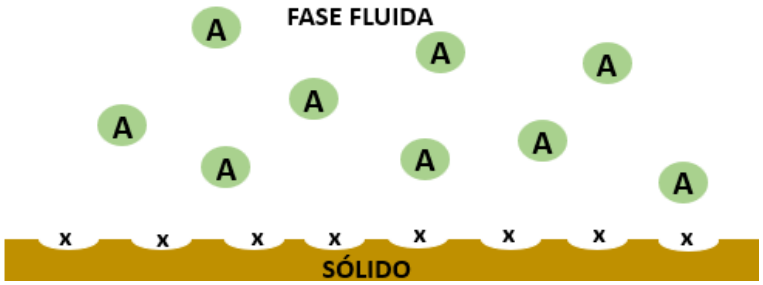


Figura 2.4 *Representación de una fase fluida y sólido con sitios porosos*

Tenemos dos tipos de interacciones entre el sólido y moléculas del gas A, la adsorción y la desorción.

La adsorción puede ser representada de la siguiente manera:

$$A + X \rightarrow AX$$

Ec. (4)

Figura 2.5 *Representación de la adsorción de una molécula de gas A al sólido*

Dentro de este proceso cabe resaltar los siguientes puntos:

a) Cuando se lleva a cabo la adsorción de la molécula solo se puede llevar a cabo la interacción entre el sitio disponible (x) y la molécula del gas (A) para así tener a la molécula adsorbida en el sitio (AX). No se podrán llevar a cabo interacciones entre moléculas vecinas, por lo que la formación de la multicapa no es posible.

b) Una vez que todos los sitios activos del material se han ocupado se dice que llegamos al máximo punto de adsorción (θ), por lo que la monocapa ha sido formada en su totalidad:

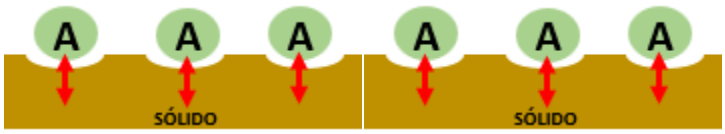


Figura 2.6 *Representación de la formación de la monocapa*

Teniendo en cuenta los puntos anteriores se puede escribir a la rapidez de adsorción de la siguiente manera:

$$r_{Ads\ (A)} = k_{Ads(A)}\ P_A \theta_V \qquad \textit{Ec. (5)}$$

Donde:

$k_{Ads(A)}$= constante de rapidez de reacción para la adsorción de la molécula de gas A.

P_A= Presión en la fase gas

θ_V= Fracción de sitios vacíos (x)

Pero también sabemos que:

$$\theta_V\ = 1 - \theta \qquad \textit{Ec. (6)}$$

Donde θ representa la fracción de sitios ocupados en el sólido (AX). Por lo que la expresión final de la rapidez de la adsorción resulta en:

$$r_{Ads\ (A)} = k_{Ads(A)}\ P_A (1 - \theta) \qquad \textit{Ec. (7)}$$

Para el caso de la desorción ocurre el mismo fenómeno y es representada como la liberación del sitio vacío:

$$AX \rightarrow A + X \qquad \textit{Ec. (8)}$$

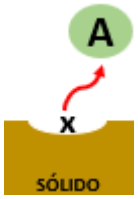


Figura 2.7 *Representación de la desorción de una molécula de gas A del sólido*

A partir de esto su ecuación de rapidez es descrita como:

$$r_{Des\ (A)} = k_{Des(A)}\ \theta \qquad \textit{Ec. (9)}$$

Donde:

$k_{Des(A)}$= constante de rapidez de reacción para la desorción de la molécula de gas A.

En el caso de estar al equilibrio, la rapidez con la que sucede la condensación de las moléculas gaseosas en los sitos vacíos (θ_V) del material es igual a la rapidez con la que las moléculas se evaporan de dichos sitios ocupados (θ), de modo que:

$$r_{Ads\ (A)} = r_{Des(A)} \qquad \textit{Ec. (10)}$$

Sustituyendo los valores:

$$k_{Ads(A)}\ P_A(1-\theta) = k_{Des(A)}\ \theta \qquad \textit{Ec. (11)}$$

Despejando la fracción de sitios ocupados θ:

$$\theta = \frac{k_{Ads(A)}\ P_A(1-\theta)}{k_{Des(A)}} \qquad \textit{Ec. (12)}$$

Agrupando el cociente de las rapideces de reacción de la desorción y desorción en una constante de equilibrio, obtenemos la ecuación de la isoterma de Langmuir:

$$\theta = K_A P_A (1 - \theta) \qquad \textit{Ec. (13)}$$

$$\theta = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \qquad \textit{Ec. (14)}$$

Cuando el valor de la presión de A se aproxima al valor de la presión de saturación del gas, entonces la fracción de espacios ocupados es igual a uno, lo que significa que la monocapa se ha formado. Langmuir desarrolló posteriormente una ecuación que se puede aplicar para la formación de la multicapa, sin embargo, dicha ecuación debido a su complejidad no es usada comúnmente.

Adoptando el modelo de Langmuir; Brunauer, Emmett y Teller formularon una ecuación que toma en cuenta a la multicapa en el proceso de adsorción mediante una serie de simplificaciones al modelo de Langmuir (Gregg S.J. & Sing K. S. W, 1982)(Rouquerol et al., 2014)(Pavan & Barron, 2019):

a) La adsorción de una molécula de la fase fluida sobre otra previamente adsorbida es posible.
b) En las capas subsecuentes a la primera, las constantes de adsorción y desorción son las mismas, además de que todas las suposiciones de Langmuir se mantienen.
c) A mayor presión existe una mayor cantidad de gas A adsorbido en la superficie del sólido.
d) Cuando la presión del gas es igual a la presión de saturación, el adsorbente se condensa en un bulto líquido en la superficie del sólido por lo que se considera que las capas son infinitas y se ha llegado a la máxima cantidad adsorbida.

De modo que la formación de la multicapa dada la adsorción de la molécula del gas A se puede representar de la siguiente manera:

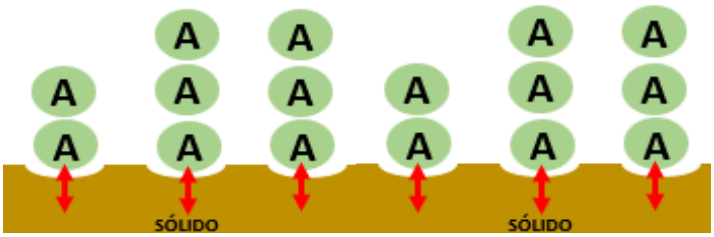


Figura 2.8 *Representación de la formación de la multicapa*

Por lo que la ecuación propuesta es la siguiente:

$$V = \frac{V_m\ C\ P}{(P^{\circ} - P)\ \left[1 + (C - 1)\ \frac{P}{P^{\circ}}\right]} \qquad \textit{Ec. (15)}$$

Donde:

$V\left[\frac{mL}{g}\right]$: Volumen adsorbido

$Vm\left[\frac{mL}{g}\right]$: Volumen de la monocapa

$P[mmHg]$: Presión del gas al equilibrio

$P^{\circ}[mmHg]$: Presión de saturación del gas

C: Constante de BET la cual es igual a:

$$C = \frac{k}{K} \qquad \textit{Ec. (16)}$$

k: Constante de equilibrio de la primera capa

K: Constante de licuefacción del gas al equilibrio

La ecuación de BET puede ser linealizada para la obtención del volumen de la monocapa y de esta manera estimar el área superficial del material:

$$\frac{P}{V\,(P° - P)} = \frac{1}{V_m\,C} + \frac{C-1}{V_m\,C}\left(\frac{P}{P°}\right) \qquad \textit{Ec. (17)}$$

Para obtener el área superficial específica del sólido:

$$S_g = \frac{V_m}{V}\,N_{Avogadro}\,\sigma \qquad \textit{Ec. (18)}$$

Donde:

$Sg\left[\frac{m^2}{g}\right]$: Área superficial del sólido.

σ : Área que ocupa una molécula adsorbida de gas.

En este trabajo de tesis para la medición del área superficial se utilizó nitrógeno a 77 K por lo que la constante σ para este gas es de $16.2\ x\ 10^{-20}\ \frac{m^2}{molécula\ de\ N_2}$ de modo que el cálculo se simplifica a:

$$S_g = 4.3537 * V_m \qquad \textit{Ec. (19)}$$

Una medición correcta de la isoterma de adsorción nos permite conocer el área específica, la distribución del tamaño de poro, entre otras propiedades del material. Esta medición se llevó a cabo utilizando el equipo de fisisorción BELSORP MINI II de Bel Japan.

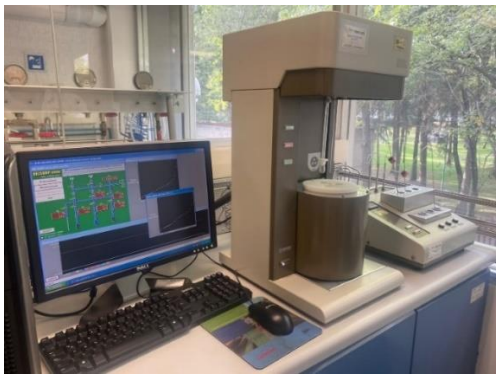


Figura 2.9 *Equipo BELSORP MINI II*

Los pasos a seguir fueron los siguientes:

1) Se llena la celda de medición con poco más de 0.5 g del material, posterior a esto se somete a una desgasificación en un flujo de nitrógeno de 40mL/min por 12 horas a 120°C.
2) Antes de la medición debe llenarse el vaso Dewar con nitrógeno líquido (77K) esto con el fin de mantener una temperatura criogénica.
3) Se inserta la celda en el puerto de medición.

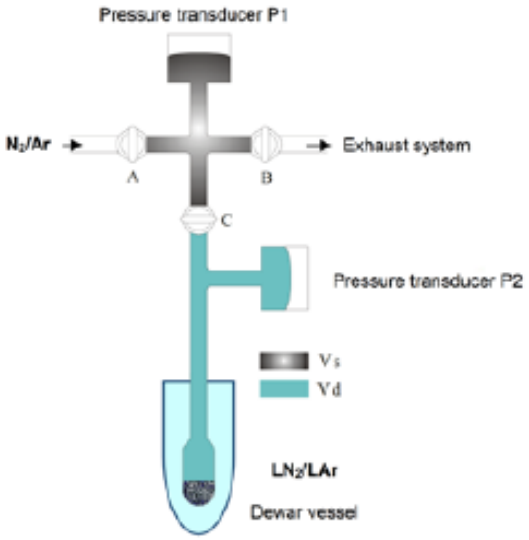


Figura 2.10 *Mecanismo interno del BELSORP MINI II, tomado de (MicrotracBEL Corp., n.d.)*

El gas (N_2, Praxair grado 4.8) se dosifica a una presión arbitraria (Pi) hacia la cámara principal (gris en el diagrama) que tiene un volumen conocido estándar, la válvula C se abre para que el gas entre en contacto con la muestra y la presión es medida cuando se alcanza el equilibrio (p_0), haciendo esta diferencia de presiones y restando el volumen vacío en la cámara de la muestra (azul en el diagrama) se obtiene el volumen adsorbido, este proceso se repite a varias presiones, construyendo la isoterma (MicrotracBEL Corp., n.d.).

2.1.4. Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

En la microscopía electrónica de barrido se hace uso de un haz de electrones para poder obtener imágenes de la muestra a estudiar a una escala nanométrica, ya sea su morfología o un análisis elemental.

Esta técnica se fundamenta en la generación de un haz de electrones producido mediante un filamento el cual es posicionado sobre la superficie de la muestra con ayuda de lentes colocados en la columna del equipo. Una vez que el haz entra en contacto con el material dependiendo de sus propiedades resultará en diferentes interacciones entre los electrones y el material las cuales se ven reflejadas como señales en el monitor del equipo (Thermo Fisher, 2023)(Zhou et al., 2006).

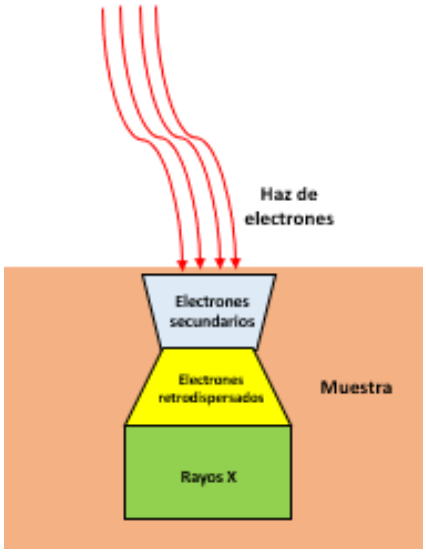


Figura 2.11 *Representación de la microscopía electrónica de barrido*

Algunas de las señales más importantes son:

- Electrones retrodispersados: Consisten en electrones de alta energía dispersos sobre el material y que son generados dentro del material e interaccionan de una

fuerte manera con el mismo y proveen de información acerca de la composición del material e imágenes con baja resolución.

- Electrones secundarios: A diferencia de los retrodispersados, estos provienen de la superficie del material y su energía es menor, además de que proveen de información estructural y morfológica del material.

Este análisis se realizó en el Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica, Instituto de Investigación en Materiales, UNAM. Fue realizado a través del análisis de polvos de los materiales utilizando el equipo JEOL JMS-7600 F, mediante la técnica de electrones secundarios con aumentos de 2.50 KX a 10.00KX.

2.2. Síntesis y caracterización de los materiales adsorbentes.

Para la síntesis del ortosilicato de litio se empleó el método de reacción en estado sólido, este procedimiento es llevado a cabo a altas temperaturas (700-800°C). Una vez acondicionada la sílice se procedió a realizar la síntesis de las cerámicas de litio utilizando como fuente de litio carbonato de litio (Li_2CO_3, Meyer, pureza > 99.0%), siguiendo el esquema de reacción Ec. (20), con un exceso del 10% de litio, esto para prevenir la pérdida por sublimación ($T_{fusión}$=720°C) durante la síntesis. (Química Suastes S.A. de C.V., 2018)

$$SiO_2 + 2\,Li_2CO_3 \rightarrow Li_4SiO_4 + 2\,CO_2 \qquad \textit{Ec. (20)}$$

Una vez pesadas las materias primas, se molieron en un mortero de Ágata durante 20 minutos de modo que el material quedara homogeneizado, después de esto la mezcla resultante fue calcinada a 800°C por 4 horas empleando una rampa de calentamiento de 10°C/min en un horno mufla, obteniendo así el ortosilicato de litio.

Siguiendo esta metodología de síntesis, se prepararon cuatro cerámicas, en tres de las cuales varió el tipo de sílice utilizada: sílice lavada, sílice tratada con ácido cítrico, sílice de grado analítico (SiO_2, Sigma Aldrich, 0.2-0.3 μm, pureza >99.8%), mientras que la cuarta

cerámica es aquella en la cual se le dio un tratamiento con ácido cítrico al silicato que fue sintetizado a partir de la sílice lavada. Para todos los silicatos las condiciones de calcinación fueron las mismas. Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante diferentes métodos para conocer sus propiedades estructurales y microestructurales. Los análisis por DRX, MEB y adsorción de N_2 se realizaron como se describió previamente.

2.3. Evaluación de la capacidad de captura de CO_2 y estabilidad.

Una vez sintetizados los materiales estos fueron sometidos a pruebas termogravimétricas para conocer su capacidad de captura de CO_2 y estabilidad mediante ciclos de adsorción / desorción de CO_2.

2.3.1. Análisis termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en la termobalanza LABSYS evo, Setaram Instrumentation (Figura 2.12), la cual permite conocer los cambios en la masa del material, durante experimentos isotérmicos y dinámicos, bajo diferentes condiciones de temperatura y concentración de CO_2.

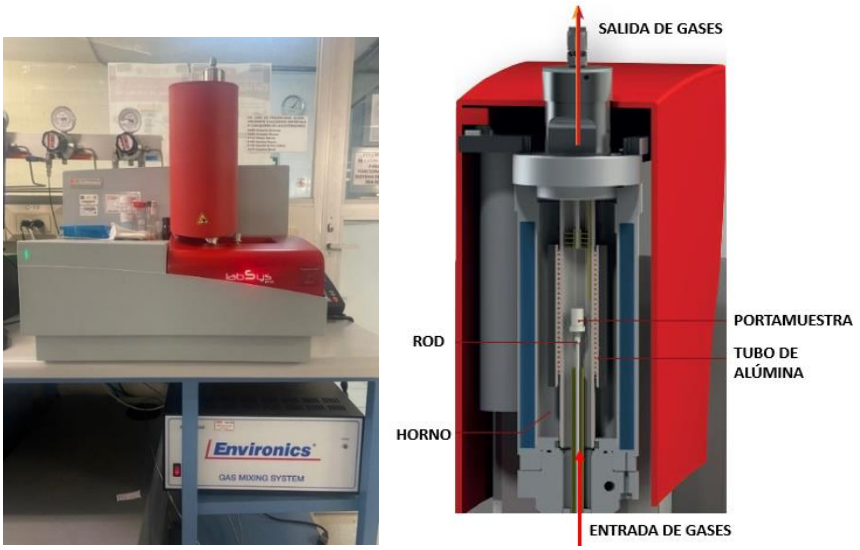


Figura 2.12 *Equipo LABSYS EVO (SETARAM Instrumentation, 2015.)*

Aproximadamente de 20 a 30 mg de la muestra es colocada en la porta muestra, posteriormente se programa el experimento y la muestra es calentada de manera uniforme mientras los cambios de masa son registrados.

2.3.1.1. Análisis dinámico de captura de CO_2.

En una primera instancia se realizaron experimentos dinámicos para cada uno de los materiales sintetizados, esto con el fin de conocer el intervalo de temperatura de captura de CO_2 para cada material. La temperatura se incrementó desde 30 hasta 850°C empleando una rampa de calentamiento de 5°C/min y una concentración de CO_2 del 20%vol. a un flujo de 60 mL/min.

2.3.1.2. Análisis isotérmico de captura de CO_2.

Una vez conocido el intervalo de temperatura de captura de CO_2 de los materiales, se realizaron isotermas de adsorción a las siguientes temperaturas: 550, 580, 600, 625 y 650°C. Primero se incrementó la temperatura hasta alcanzar la temperatura de interés con una rampa de calentamiento de 10°C/min y empleando una corriente de N_2 (Praxair, grado 4.8) con flujo de 60mL/min, una vez alcanzada la temperatura, la corriente gaseosa se cambia a CO_2 al 20%vol. con flujo de 60mL/min durante 180 minutos.

Al conocer la mejor temperatura de captura para los ortosilicatos se realizaron de nueva cuenta isotermas de adsorción variando la concentración de CO_2 (5, 10 y 15%vol.) empleando el mismo proceso descrito.

2.3.1.3. Análisis cíclico de captura de CO_2.

Finalmente se programaron ciclos de adsorción-desorción de CO_2 a la mejor temperatura de captura, para así observar su estabilidad y grado de regeneración.

Primero se incrementó la temperatura hasta llegar a aquella en la que se observó la mejor capacidad de captura de CO_2 empleando un flujo de 60mL/min de N_2. Una vez alcanzada la temperatura se hace el cambio a la corriente de CO_2 al 20%vol. (60mL/min) durante 1 hora. Posteriormente, para la etapa de desorción se empleó una corriente de N_2 (100mL/min) durante 40 min, cabe destacar que para este proceso no fue necesario el aumento de la temperatura del sistema, en total se realizaron 20 ciclos por material.

2.4. Cálculo de parámetros cinéticos.

Con los datos experimentales obtenidos en las pruebas de captura a diferentes temperaturas y concentración de CO_2, se calcularon los parámetros cinéticos para describir el comportamiento cinético de los materiales sintetizados, primero se realizó el cálculo de las constantes de rapidez de reacción mediante el modelo de Avrami-Erofeev, para finalmente calcular la entalpía de reacción por medio de la ecuación de Eyring.

Capítulo 3. Resultados y discusión

En este apartado se discutirán los resultados obtenidos durante la caracterización de los ortosilicatos de litio obtenidos, así como aquellos resultantes de las pruebas de captura de CO_2.

3.1 Caracterización de la sílice residual geotérmica.

3.1.1 Composición química obtenida por FRX

Antes de comenzar la síntesis se procedió a analizar el residuo a utilizar por medio de FRX, siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 2. Este análisis se realizó con el residuo en su forma natural y con otro que fue sometido previamente a un lavado, obteniendo así las siguientes composiciones (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. *Composición química obtenida mediante FRX de la sílice geotérmica*

Componente	***Sílice sin lavar (%m/m)***	***Sílice lavada (%m/m)***
SiO_2	83.711	92.088
TiO_2	0.019	0.047
Al_2O_3	0	<0.003
Fe_2O_3	0.065	0.069
MnO	0.023	0.024
MgO	0.055	0.055
CaO	0.654	0.529
Na_2O	4.283	0.980
K_2O	0.880	0.208
P_2O_5	0	<0.003
PXC	10.310	5.990

PXC: perdida por calcinación

En una primera instancia se puede observar en la Tabla. 3.1. que el contenido de sílice en la sílice sin lavar es del 83.71%, seguido por la presencia de Na_2O con el 4.28%, también se encuentran presentes otros componentes con un porcentaje menor al 1% que son en su

mayoría óxidos de calcio, potasio, magnesio, manganeso, etc. Por otro lado, el residuo que fue sometido a un lavado previo presenta una mayor cantidad de SiO_2 con un 92.08%, se puede observar que el lavado es fundamental para la remoción (por solubilización) de los otros componentes que se encontraban inicialmente, pues cada uno de estos componentes secundarios están presentes en un porcentaje menor al 1%.

3.1.2 Fases cristalinas mediante DRX.

Siguiendo el procedimiento experimental descrito en el capítulo anterior, se obtuvo el siguiente difractograma de la sílice lavada (Figura 3.1).

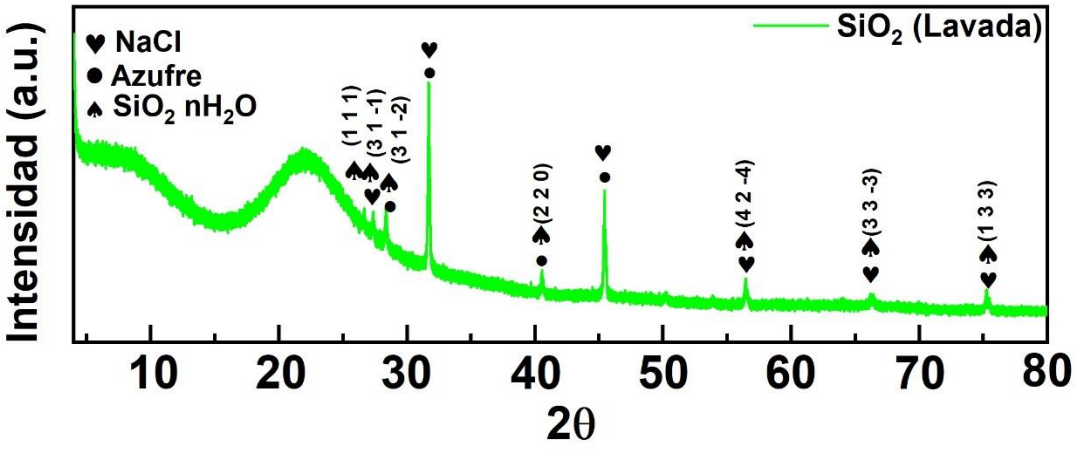


Figura 3.1 *Difractograma de DRX de la sílice geotérmica lavada*

A partir de este análisis se observó que la fase que se encuentra en una mayor proporción es la sílice hidratada, en términos geológicos mejor conocida como ópalo, con más del 70% de abundancia, esta fase es la de mayor interés ya que se utilizará como sustituto de la sílice grado reactivo durante la síntesis. El pico en 22° nos indica la presencia de sílice amorfa (K. Wang et al., 2011). Además, también se identifica la presencia de cloruro de sodio y azufre en una menor cantidad.

3.1.3. Isotermas de adsorción/desorción de N_2.

Siguiendo la metodología descrita en el apartado 2.1.3.2. se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los residuos de sílice geotérmica lavada y tratada con ácido cítrico, Figura 3.2.

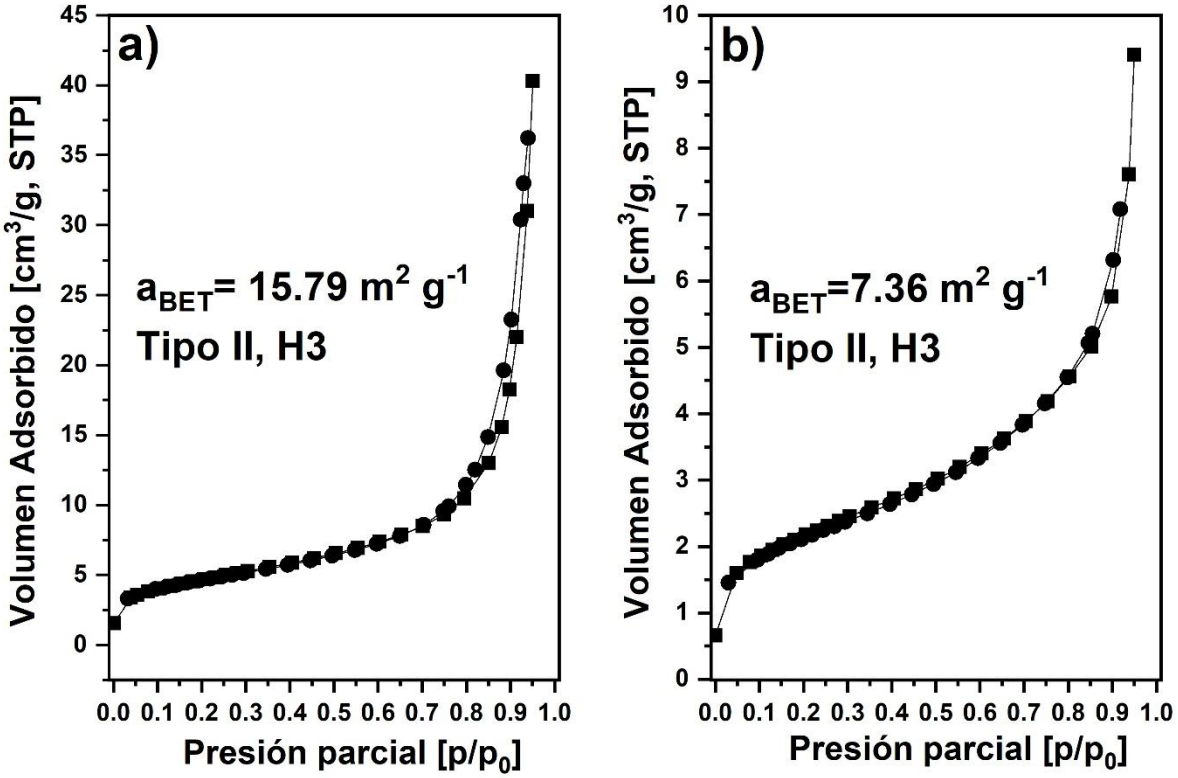


Figura 3.2 *Isoterma de adsorción-desorción de N_2 de: sílice lavada (a) y sílice tratada(b).*

Siguiendo la clasificación de la IUPAC, ambas isotermas se pueden clasificar como isotermas tipo II H3 las cuales describen el comportamiento de sólidos no porosos, en donde existe un llenado completo de la monocapa y se ha formado una multicapa (López, 2004). Utilizando el modelo de BET fueron calculadas las áreas superficiales específicas, siendo 15.79 y 7.36 m^2/g para la sílice lavada y tratada con ácido cítrico, respectivamente. Es evidente que el tratamiento de la sílice con ácido cítrico provoca que el área de la sílice disminuya debido al tratamiento térmico que se realiza.

3.1.4. Morfología mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

Para confirmar los cambios texturales generados por el tratamiento de la sílice con ácido cítrico, se realizó un análisis morfológico de los materiales con MEB. En la Figura 3.3 se presentan los resultados obtenidos.

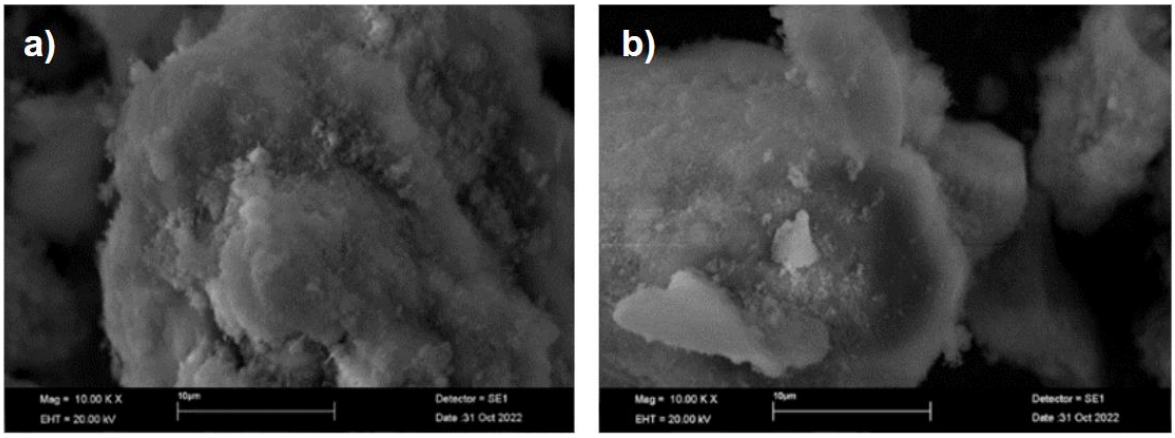


Figura 3.3 *Micrografía de MEB de la sílice lavada (a) y sílice tratada (b)*

En una primera instancia, se observan en ambas muestras sólidos amorfos de forma poliédrica irregular, con partículas más pequeñas en la superficie. No fue posible observar diferencias significativas entre ambos materiales mediante esta técnica.

3.2. Caracterización de los ortosilicatos de litio sintetizados.

En este apartado se presentarán los resultados obtenidos en la caracterización de los cerámicos sintetizados utilizando sílice residual geotérmica como fuente de sílice.

3.2.1. Fases cristalinas mediante DRX.

Las fases cristalinas presentes en los ortosilicatos sintetizados se obtuvieron mediante la técnica de DRX de polvos descrita previamente. Los resultados se muestran en la Figura 3.4 y la Tabla 3.2.

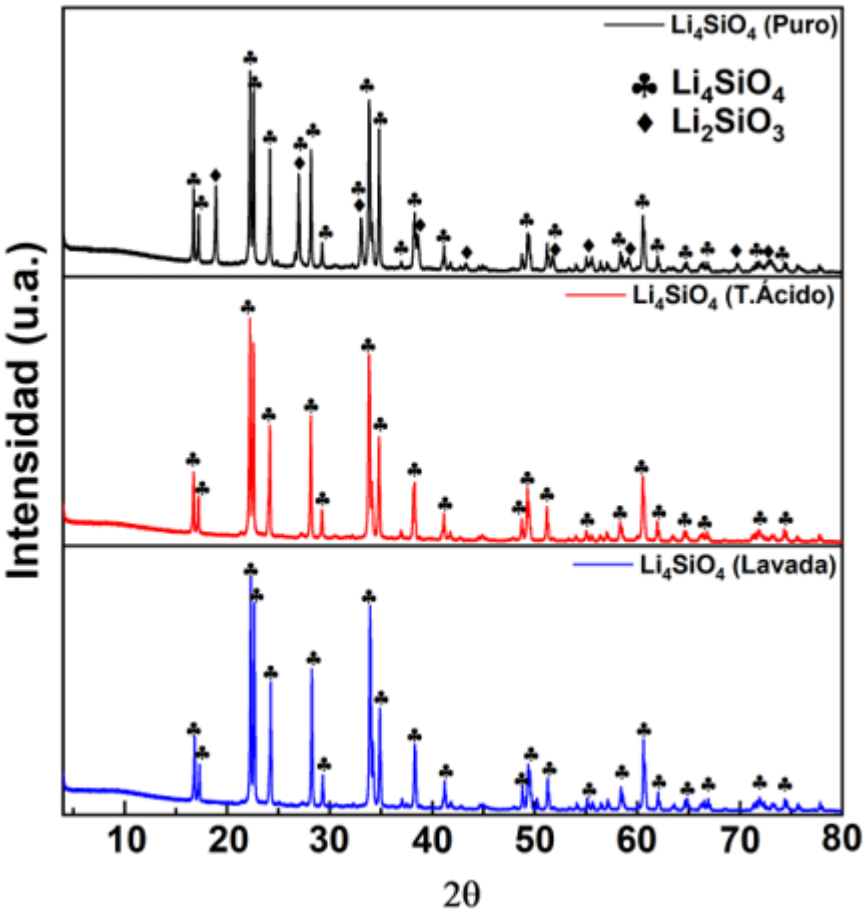


Figura 3.4 *Difractogramas de DRX obtenidos para cada uno de los cerámicos sintetizados*

Como se puede observar, el ortosilicato de litio es la fase cristalina principal en todas las muestras, lo que comprueba que la síntesis fue exitosa y pueden ahora ser evaluados como materiales para captura de CO_2.

Tabla 3.2. *Fases cristalinas identificadas en los ortosilicatos sintetizados.*

Muestra	Fases identificadas	Semicuantitativo (%)
Li_4SiO_4 (Puro)	Li_2SiO_3 / Li_4SiO_4	11/89
Li_4SiO_4 (T. Ácido)	Li_4SiO_4	100
Li_4SiO_4 (Lavada)	Li_4SiO_4	100

3.2.2. Área de BET: Isotermas de adsorción/desorción de N_2.

A continuación, se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 (Figura 3.5) de los silicatos sintetizados. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, todas las isotermas corresponden a isotermas tipo II H3, características de sólidos no porosos en donde se ha llenado la monocapa y existe la formación de la multicapa (López, 2004). A partir del modelo de BET se calcularon las áreas superficiales específicas para cada material y se puede observar que estas son en su mayoría menores a 1 m^2g^{-1}, estos resultados coinciden con lo reportado para este tipo de materiales sintetizados por el método de reacción en estado sólido (Bejarano-Peña et al., 2021)(Izquierdo et al., 2018)(Kim et al., 2015).

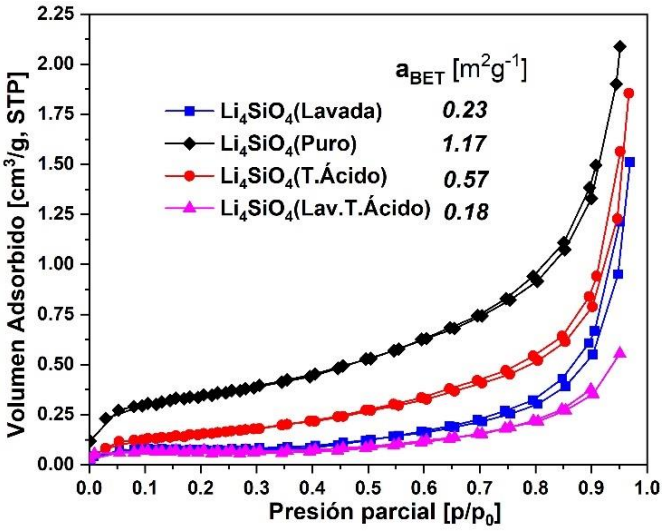


Figura 3.5 *Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los silicatos sintetizados*

3.3. Evaluación de captura de CO_2 para los materiales sintetizados.

En este apartado se discutirán los resultados obtenidos correspondientes a la evaluación de los procesos de captura de CO_2 en los materiales estudiados. Se inicia con experimentos dinámicos que permitirán identificar el intervalo de temperatura en el cual se presenta la captura de CO_2, posterior a esto se realizaron experimentos isotérmicos en el intervalo de

temperatura donde se observó la captura y para finalizar se realizaron ciclos de adsorción-desorción de CO_2 para conocer la estabilidad térmica de los silicatos sintetizados.

3.3.1. Evaluación dinámica de captura de CO_2.

De acuerdo al termograma dinámico que se presenta en la Figura. 3.6 (utilizando una concentración de CO_2 del 20%vol.), existe una pérdida de masa entre 360 y 500°C en el silicato sintetizado a partir de sílice pura, este comportamiento ha sido reportado para diferentes cerámicos y hace referencia a un equilibrio dinámico de adsorción-desorción, en donde el proceso de desorción se ve favorecido, sin embargo, conforme aumenta la temperatura los procesos difusivos se activan y la captura de CO_2 continua a los 510°C (Pfeiffer et al., 2007)(B. Alcántar-Vázquez et al., 2013). En los silicatos preparados con sílice residual se observa un corrimiento hacia más bajas temperaturas de la adsorción pues esta comienza a partir de lo 200°C siguiendo el mecanismo rápido de crecimiento y formación de cristales y la segunda etapa, asociada al mecanismo controlado por procesos difusivos, comienza a partir de los 480°C. Cabe mencionar que estos valores de temperatura concuerdan con lo reportado para este tipo de cerámicos de litio sintetizados ando el método de reacción en estado sólido y sol-gel (Hernández-Palomares et al., 2023) (Subha et al., 2014b). El máximo de captura alcanzado para el silicato a base de sílice tratada (Li_4SiO_4 T.Ácido) es de 61.19 $mgCO_2/g_{mat}$, en el sintetizado usando sílice lavada (Li_4SiO_4 Lavada) fue de 57 $mgCO_2/g_{mat}$, el ortosilicato tratado con ácido cítrico (Li_4SiO_4 Lav. T. Ácido) presentó una captura máxima de 59.52 $mgCO_2/g_{mat.}$, mientras que el Li_4SiO_4 preparado con sílice grado reactivo presentó una captura de 32 $mgCO_2/g_{mat}$. Una vez alcanzada la máxima captura, los silicatos sufren una pérdida de peso repentina asociada al proceso de desorción de CO_2, aproximadamente a los 645°C y finaliza a los 700°C, pasada esta temperatura el silicato sintetizado con sílice pura y el ortosilicato tratado siguen

perdiendo masa debido a la descomposición de los carbonatos presentes en cada uno de los cerámicos.

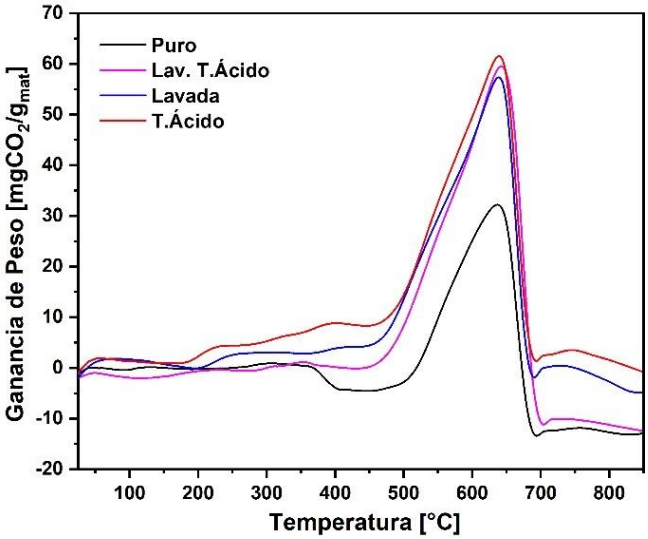


Figura 3.6 *Termograma dinámico de captura de los silicatos preparados utilizando 20%vol. de CO_2.*

3.3.2. Evaluación isotérmica de captura de CO_2.

De acuerdo con los resultados de la evaluación de captura de CO_2 dinámica se observó que el intervalo de temperaturas de interés en los cerámicos es entre 500-645°C, por lo que se realizaron experimentos isotérmicos a 550, 580, 600, 625 y 650 °C para cada uno de los silicatos utilizando 20%vol de CO_2.

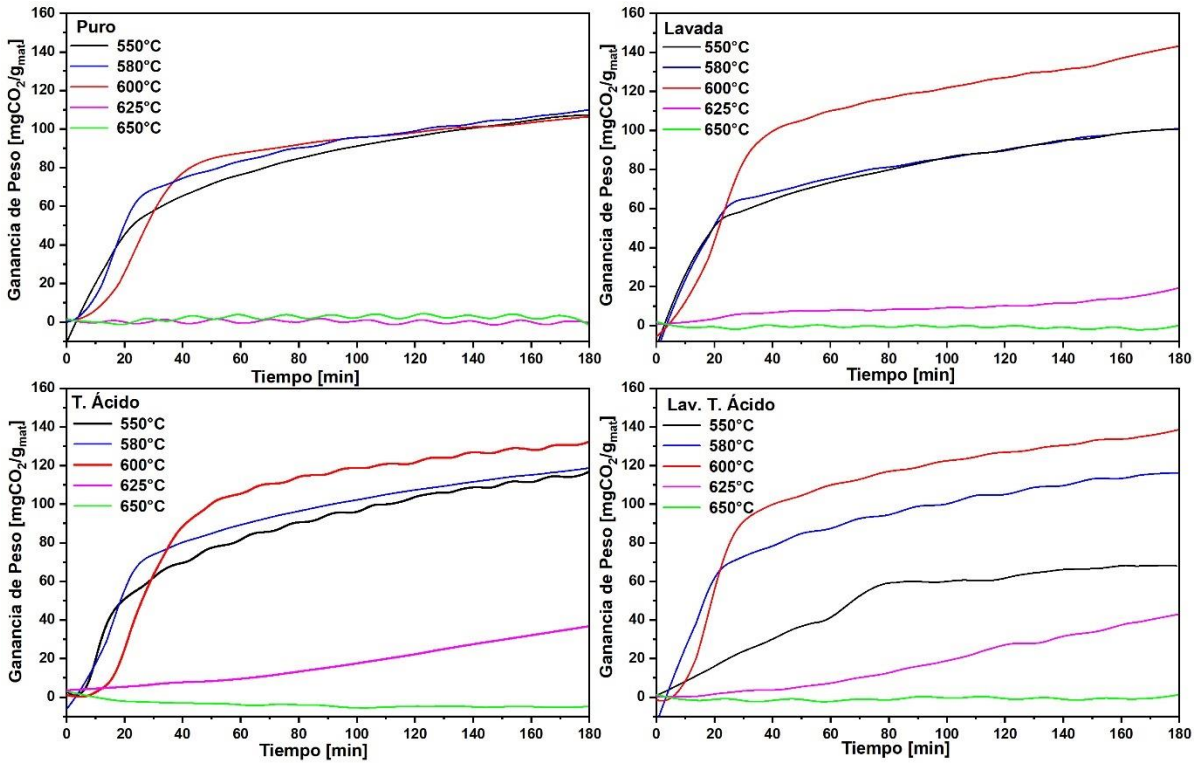


Figura 3.7 *Isotermas de adsorción de CO_2 para todos los cerámicos a diferentes temperaturas y 20%vol. de CO_2.*

Se puede observar que todos los cerámicos presentan captura de CO_2 en el intervalo que va de 550 a 600°C, es importante destacar que esta captura va incrementando conforme aumenta la temperatura, alcanzando la mejor captura de CO_2 a 600°C. Es importante mencionar que el silicato preparado con sílice grado reactivo mostró la misma captura a 580 y a 600ºC, solo que ligeramente más lenta a la última temperatura. A temperaturas mayores a 600ºC la captura ya no es efectiva predominado la desorción. Se puede observar que los silicatos preparados con sílice residual presentan una mínima captura a 625ºC y a 650ºC la captura es nula. Además, ninguna de las curvas de adsorción presenta una forma sigmoidal bien marcada, es decir, no se alcanza un equilibrio (durante los 180 minutos de experimentación), por lo que si al sistema se le permite seguir adsorbiendo CO_2 podría ganar un poco más de peso hasta llegar al equilibrio.

Cada una de las isotermas puede dividirse en dos secciones de acuerdo con el modelo de la doble capa, la primera parte de la isoterma está asociada con el crecimiento y formación de cristales por lo que esta es rápida. Esta etapa rápida se da en los primeros 20-30 minutos de adsorción, en donde destaca la temperatura de 580°C como aquella con mayor rapidez en la mayoría de los materiales. Este comportamiento difiere con lo reportado para silicatos preparados con otros residuos en los que esta etapa se ve completada durante los primeros 10 a 15 minutos: a 600°C y 20%vol CO_2 utilizando escorias de acero (Bejarano-Peña et al., 2021), escorias de hierro y acero (B.-C. Alcántar-Vázquez & Ramírez-Zamora, 2020a) a 650°C y 20%vol CO_2 y residuos de construcción (Hernández-Palomares et al., 2023) a 20%vol CO_2 y 580°C. Estos resultados muestran que la primera etapa de captura en los silicatos preparados con sílice residual geotérmica es más lenta en comparación con otros silicatos sintetizados a partir de otros residuos, estas diferencias radican en la formación de otras fases cristalinas debido a la presencia de otros elementos, como Ca, Al, Fe, etc.

Después de esta etapa, la captura continúa mediante procesos de difusión, tanto del CO_2 sobre la superficie del material (que incluye la capa de carbonato de litio formada en los primeros minutos) como de los iones Li^+ y O^{2-}, por lo que la cinética de esta etapa es lenta. Es importante resaltar que el desempeño de la adsorción depende de dos procesos: el cinético y el relacionado al equilibrio químico, mientras que, a mayor temperatura, según la cinética, se tiene una mayor captura de CO_2, el equilibrio químico se ve desfavorecido ya que se establece un equilibrio adsorción-desorción de CO_2, haciendo el proceso de crecimiento y formación de cristales más lento (Li et al., 2022).

A continuación, en la Figura 3.8 se presentan las isotermas de captura a 600°C para todos los cerámicos. Con una captura de CO_2 máxima de 143 $mgCO_2/g_{mat}$ para el ortosilicato a base de sílice lavada, seguido por el Li_4SiO_4(Lav. T. Ácido) con 138 $mgCO_2/g_{mat}$, después el Li_4SiO_4(T. Ácido) con una captura de 136 $mgCO_2/g_{mat}$ y por último el Li_4SiO_4(Puro) con

106 $mgCO_2/g_{mat}$. Además, se presenta un blanco con nitrógeno en donde se puede observar que no existe ganancia alguna de peso de modo que este gas no influye en el proceso de captura. Estos resultados muestran que el Li_4SiO_4 preparado con sílice residual geotérmica presenta mejor capacidad de captura de CO_2 que el preparado a partir de reactivos puros.

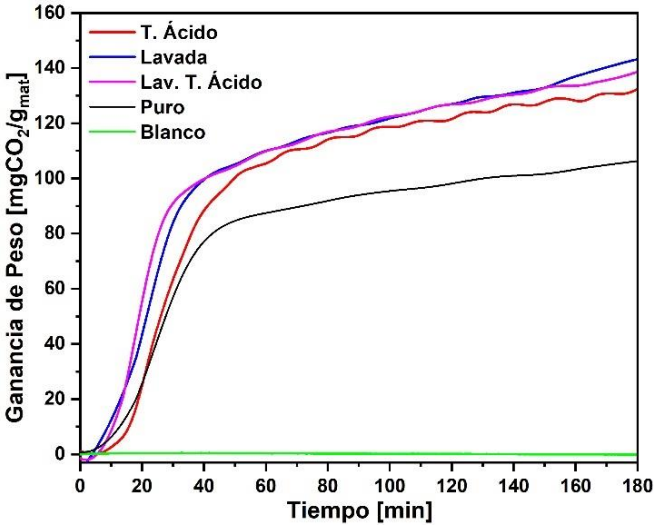


Figura 3.8 *Isotermas de adsorción de CO_2 de cada silicato a 600°C y 20%vol. de CO_2*

Si los resultados obtenidos en este trabajo son comparados con los obtenidos por la comunidad científica (Tabla 1.4.), se puede observar que en la mayor parte de los casos las condiciones de captura son similares a las usadas en este trabajo, obteniendo así mejores resultados que lo reportado por (Bejarano-Peña et al., 2021) quien utilizó escorias de hierro (104 $mgCO_2/g_{mat}$ a 600°C 20%vol. CO_2) por una diferencia de 39 $mgCO_2/g_{mat}$. También de acuerdo con lo reportado por (B.-C. Alcántar-Vázquez & Ramírez-Zamora, 2020b) en condiciones de 600°C 20%vol. CO_2 obtienen una captura máxima de 60 $mgCO_2/g_{mat}$ siendo este valor la mitad a lo obtenido en los resultados de este trabajo. Sin embargo, si hacemos una comparativa con lo reportado por (Hernández-Palomares et al., 2023) quienes utilizaron residuos de construcción (183 $mgCO_2/g_{mat}$) y con los resultados publicados por (K. Wang et al., 2011) donde se empleó cáscara de arroz (324 $mgCO_2/g_{mat}$), se observa que la captura reportada es mayor en ambos casos. Este aumento en la captura

reportada por Hernández y Wang se debe a la presencia de otros compuestos en el precursor de sílice utilizado para la síntesis del silicato como lo pueden ser los óxidos de calcio, óxidos de potasio y aluminatos.

Posterior a esto se realizaron isotermas de adsorción a la mejor temperatura de captura (600°C) modificando la concentración de CO_2 en el sistema, evaluando 5, 10 y 15%vol., como se muestra a continuación en la Figura.3.19.

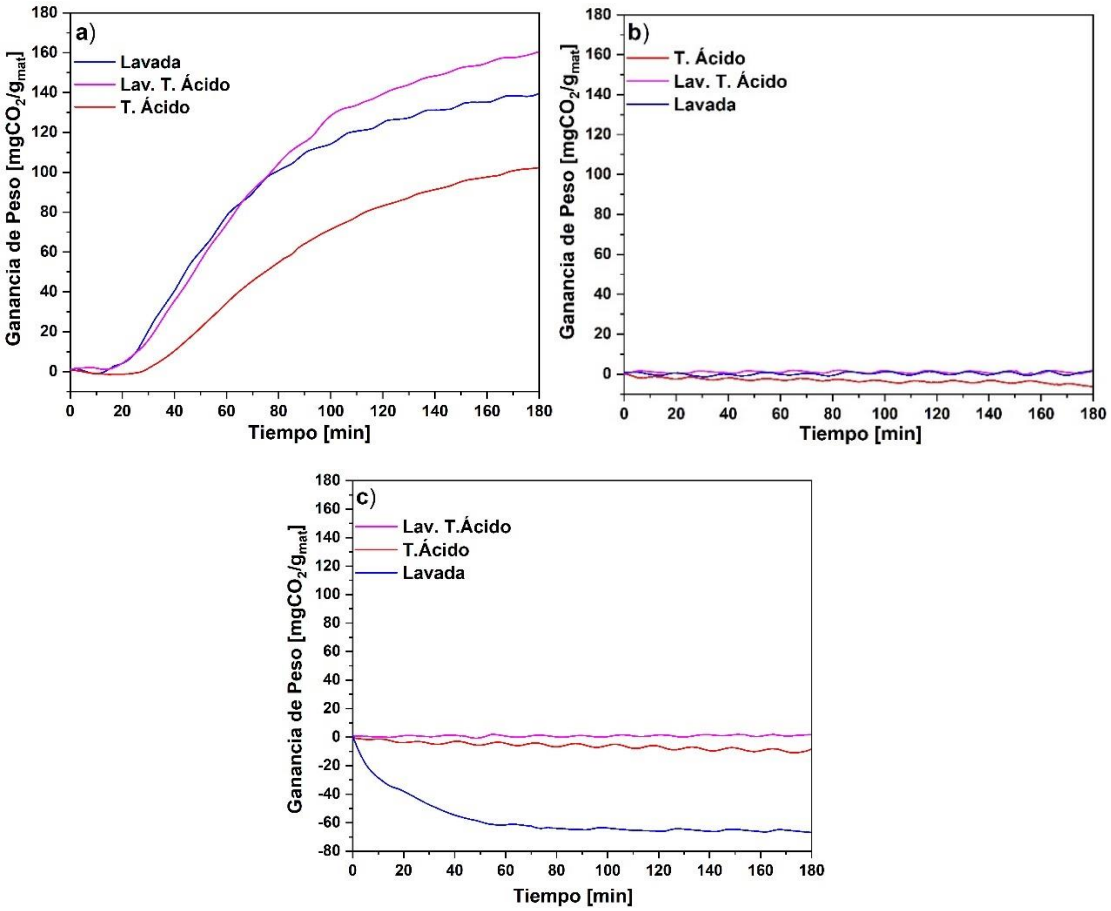


Figura 3.9 *Isotermas de adsorción de CO_2 con 15%(a), 10%(b) y 5%(c)vol. de CO_2 a 600°C.*

Se observa claramente que a medida que la concentración de CO_2 disminuye en el sistema la captura de este decrece, mostrando que en concentraciones menores al 15%vol. de CO_2 la captura es nula. A pesar de que al 15%vol. CO_2 sí se presenta captura, esta resulta ser

muy lenta en comparación de lo observado con el 20%vol. de CO_2 en donde la etapa rápida termina a los 20-30 minutos de haber empezado la experimentación mientras que con el 15%vol. de CO_2 no están bien definidas cada una de las etapas de captura y no se alcanza el equilibrio. La disminución en la concentración de CO_2 del 20 al 15 %vol. de CO_2 produce un incremento de 17 $mgCO_2/g_{mat}$ (0.38 $mmolCO_2/g_{mat}$) en la captura del material Li_4SiO_4 (Lav.T. Ácido), el silicato sintetizado a base de sílice lavada no presenta cambios, mientras que la captura decrece en el material preparado con sílice tratada.

3.3.2.1 Análisis cinético de las isotermas de captura de CO_2.

Los resultados obtenidos durante la experimentación con el 20%vol de CO_2 fueron tratados utilizando el modelo de Avrami-Erofeev.

El modelo de Avrami-Erofeev tiene como fin explicar el mecanismo de reacción, entre un sólido y un gas, involucrando la generación y crecimiento de los productos cristalinos por esta razón es utilizado en materiales con alta cristalinidad en sus estructuras (Qi et al., 2013b)(Nair & Raghavan, 2021):

$$\frac{d\alpha}{dt} = K\left[n(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]\right]^{\frac{(n-1)}{n}} \qquad \textit{Ec. (21)}$$

Donde:

K= Constante cinética de la ecuación de Avrami-Erofeev

$t[min]$= tiempo

n= Parámetro cinético

α= Grado de conversión

Considerando que:

$$\alpha = 1 - \exp\left(-kt^n\right) \qquad \textit{Ec. (22)}$$

Donde:

$$k = K^n \qquad \textit{Ec. (23)}$$

Linealizando la ecuación tenemos que:

$$\ln(\alpha) = \ln(1) + \mathrm{k}\, t^n$$

$$\ln(\alpha) - \ln(1) = \mathrm{k}\, t^n$$

$$\ln(1 - \alpha) = \mathrm{k}\, t^n$$

$$\ln\left[-\ln(1 - \alpha)\right] = n \ln(kt)$$

Sustituyendo, usando la Ec. (23):

$$\ln\left[-\ln(1 - \alpha)\right] = \ln\left(K^n\right) + n \ln(t) \qquad \textit{Ec. (24)}$$

Obteniendo una ecuación de la recta, por lo que si graficamos $\ln(t)\ vs \ln\left[-\ln(1 - \alpha)\right]$ considerando al grado de conversión como:

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_f - m_0} \qquad \textit{Ec. (25)}$$

Podemos obtener el valor del parámetro cinético *n* con el valor de la pendiente, si este valor es mayor a 1 la reacción es controlada por el proceso de formación y crecimiento del producto, mientras que si este valor es menor a 1 o 0.5 el proceso de difusión domina la reacción.

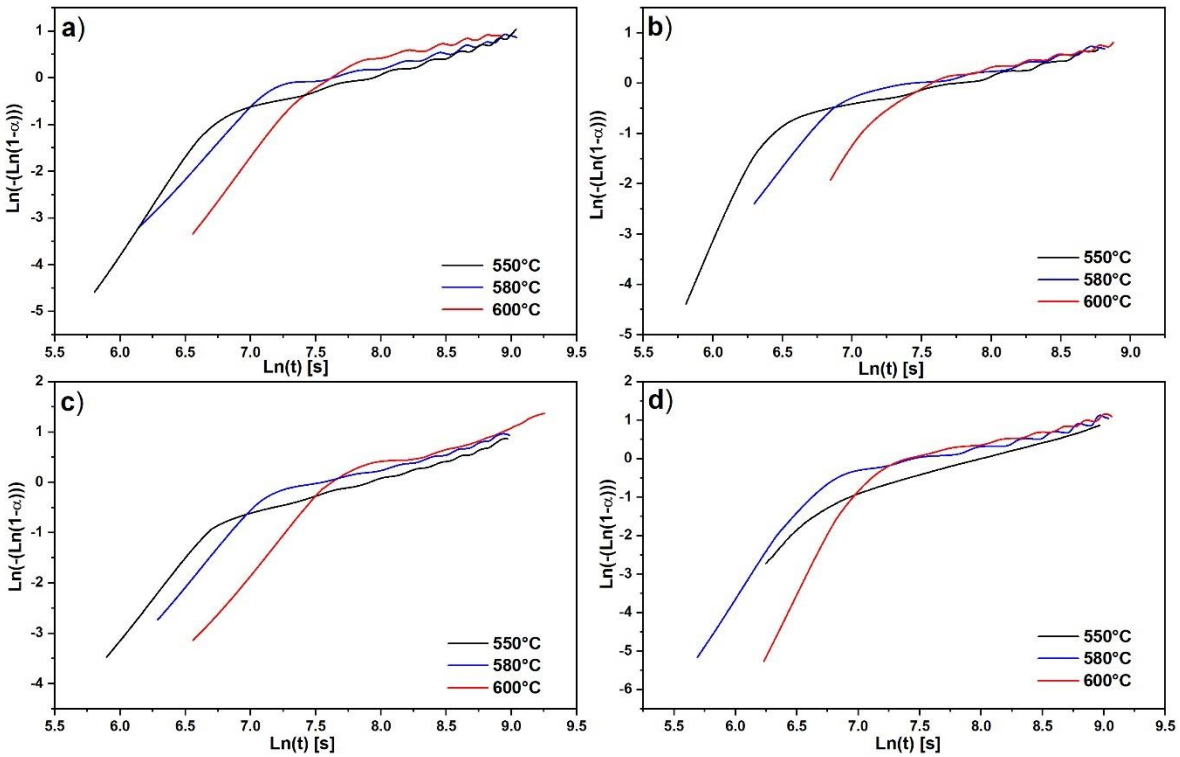


Figura 3.10 *Ajuste de los datos experimentales mediante el modelo de Avrami-Erofeev para: a) Li_4SiO_4 (Puro), b) Li_4SiO_4 (Lavada), c) Li_4SiO_4 (T. Ácido), d) Li_4SiO_4 (Lav. T. Ácido).*

De acuerdo con este análisis se observa en la Figura. 3.10 el ajuste correspondiente de los datos experimentales mediante el modelo de Avrami-Erofeev para las temperaturas de 550, 580 y 600°C, se puede notar un punto de inflexión en cada una de las curvas, el cual denota la separación de las etapas descritas por el modelo de doble capa haciendo referencia al parámetro de conversión α de la ecuación de Avrami-Erofeev, siendo la primera etapa aquella asociada al crecimiento rápido de cristales sobre la superficie del material y que ocurre en la mayoría de los casos en el intervalo de 5 a 20 minutos de iniciado el proceso, mientras que la segunda parte corresponde a la etapa de difusión del gas sobre la superficie del material.

En la Tabla 3.3 se muestran los parámetros cinéticos (*n*, *K*) obtenidos mediante una regresión lineal de ambas partes de la curva. Se puede observar que en la etapa 1 el

parámetro *n* para todas las temperaturas es mayor a 1 confirmando que esta etapa se rige por la formación rápida de cristales esto se cumple para todos los materiales, mientras que en la etapa 2 este parámetro en todos los casos es menor a 1 indicando que esta etapa está controlada por los procesos de difusión en el cerámico.

Además, en la mayor parte de los casos las constantes de rapidez (*K*) en la etapa 1 son mayores a las calculadas en la etapa 2 demostrando que la etapa limitante durante este proceso completo de captura de CO_2 es la difusión (Bejarano-Peña et al., 2021). Se ha reportado que los valores de cada etapa difieren por al menos dos órdenes de magnitud; sin embargo, se observó que las isotermas de adsorción no alcanzan la zona de equilibrio, lo cual pudo influir en la diferenciación de ambas etapas afectando los resultados obtenidos. Dichos resultados son similares a lo reportado por (K. Wang et al., 2011) quien utilizó cáscara de arroz como sustituto a la sílice y obtuvo el mismo comportamiento en las isotermas y valores de *K* en el mismo orden de magnitud.

Tabla 3.3. *Parámetros cinéticos de los ortosilicatos de litio sintetizados calculados con el modelo de Avrami-Erofeev*

Ortosilicato de litio	***Etapa 1***				***Etapa 2***			
	T [°C]	**K**	***n***	**R^2**	**T [°C]**	**K**	***n***	**R^2**
Lavada	550	1.35E-03	5.110	0.958	550	4.34E-04	0.611	0.995
	580	9.29E-04	3.483	0.988	580	5.42E-04	0.546	0.981
	600	5.39E-04	2.332	0.971	600	5.67E-04	0.541	0.990
T. Ácido	550	1.02E-03	3.621	0.983	550	3.71E-04	0.745	0.992
	580	7.52E-04	2.990	0.986	580	5.04E-04	0.661	0.979
	600	4.72E-04	2.762	0.963	600	4.69E-04	0.818	0.938
Lav. T. Ácido	550	6.82E-04	2.434	0.975	550	3.33E-04	0.861	0.999
	580	1.08E-03	4.344	0.986	580	5.17E-04	0.680	0.971
	600	8.28E-04	5.939	0.953	600	5.90E-04	0.668	0.978
Puro	550	9.82E-04	4.080	0.991	550	3.74E-04	0.776	0.994
	580	7.05E-04	2.829	0.991	580	4.75E-04	0.644	0.995
	600	5.08E-04	2.981	0.961	600	7.50E-04	0.543	0.997

A partir de las constantes de rapidez calculadas mediante el modelo de Avrami-Erofeev, se calculó la entalpía de reacción de transición ($\Delta H^{\mp}$) para cada silicato mediante la ecuación de Eyring.

La ecuación de Eyring se basa en la teoría del complejo activado o del estado de transición, la cual es aplicable a sistemas gaseosos y líquidos, esta teoría enuncia que para la obtención de un producto en una reacción química es necesario alcanzar un máximo energético, en esta etapa se tiene la formación del complejo activado el cual es una especie intermediaria poco estable. En la siguiente reacción podemos ver el planteamiento del complejo activado $AB^{\mp}$ (Smith, 1993):

$$A + B \leftrightarrow AB^{\mp} \rightarrow C \qquad \textit{Ec. (26)}$$

Eyring propone la siguiente expresión para la rapidez de reacción del complejo activado el cual está en equilibrio con los reactantes A y B:

$$-\frac{d[AB^{\mp}]}{dt} = \nu[AB^{\mp}] \qquad \textit{Ec. (27)}$$

En donde ν es un factor que se asocia a la frecuencia de vibración y se calcula como:

$$\nu = \frac{k_B T}{h} \qquad \textit{Ec. (28)}$$

Donde:

k_B= constante de Boltzmann = $1.381\ x\ 10^{-23}\ \frac{J}{K}$

h= constante de Planck = $6.626\ x\ 10^{-34} J * s$

Si expresamos a la concentración del complejo activado utilizando su constante al equilibrio y sustituimos el factor relacionado a las vibraciones tenemos:

$$-\frac{d\left[AB^{\mp}\right]}{dt} = \left(\frac{k_B T}{h}\right) K^{\mp}[A][B] \qquad \textit{Ec. (29)}$$

Utilizando las expresiones de la teoría de Gibbs podemos describir a esta constante de equilibrio como:

$$\Delta G^{\mp} = \Delta H^{\mp} - \mathrm{T}\ \Delta S^{\mp} \qquad \textit{Ec. (30)}$$

$$\Delta G^{\mp} = -R\mathrm{T}\ \mathrm{Ln}\left(\ K^{\mp}\right) \qquad \textit{Ec. (31)}$$

$$Ln\left(K^{\mp}\right) = -\frac{\Delta H^{\mp}}{RT} + \frac{\Delta S^{\mp}}{R} \qquad \textit{Ec. (32)}$$

$$K^{\mp} = exp^{-\frac{\Delta H^{\mp}}{RT}} * exp^{\frac{\Delta S^{\mp}}{R}} \qquad \textit{Ec. (33)}$$

Sustituyendo en la Ec. (29):

$$-\frac{d\left[AB^{\mp}\right]}{dt} = \left(\frac{k_B T}{h}\right)\left(exp^{-\frac{\Delta H^{\mp}}{RT}}\right)\left(exp^{\frac{\Delta S^{\mp}}{R}}\right)[A][B] \qquad \textit{Ec. (34)}$$

Donde los primeros tres términos corresponden a la constante de rapidez de reacción (k):

$$k = \left(\frac{k_B T}{h}\right)\left(exp^{-\frac{\Delta H^{\mp}}{RT}}\right)\left(exp^{\frac{\Delta S^{\mp}}{R}}\right) \qquad \textit{Ec. (35)}$$

Dividiendo entre *T* y linealizando la ecuación de la constante de rapidez obtenemos la ecuación linealizada de Eyring, Ec. (37), la cual muestra la dependencia de la constante de rapidez (*k*) con la temperatura, además de ser similar a la propuesta por Arrhenius (Smith, 1993) :

$$\frac{k}{T} = \left(\frac{k_B}{h}\right)\left(exp^{-\frac{\Delta H^{\mp}}{RT}}\right)\left(exp^{\frac{\Delta S^{\mp}}{R}}\right) \qquad \textit{Ec. (36)}$$

$$Ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\left(\frac{\Delta H^{\mp}}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + Ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^{\mp}}{R} \qquad \textit{Ec. (37)}$$

Este cálculo se realizó solo para la segunda etapa del proceso de captura de CO_2, mediante regresión lineal (Figura 3.11). La primera etapa fue descartada debido a que no se observó una tendencia lineal.

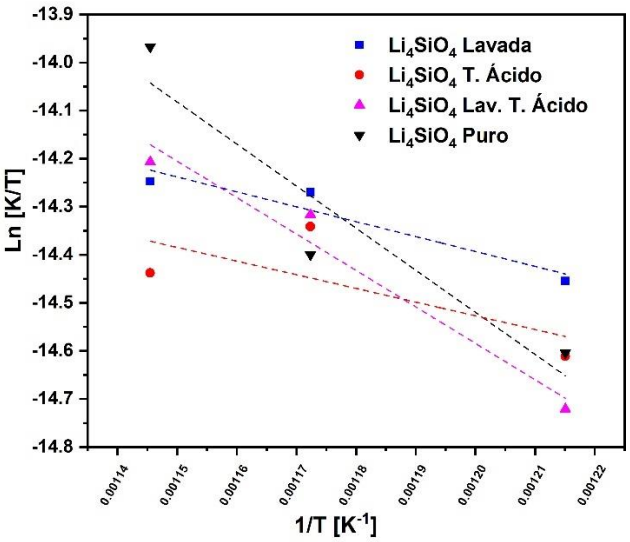


Figura 3.11 *Ajuste lineal de la ecuación de Eyring para la etapa 2 en cada uno de los silicatos evaluados.*

A continuación, se presentan los resultados del análisis lineal descrito (Tabla 3.4):

Tabla 3.4. *Entalpías de reacción de transición para la etapa 2 del proceso de captura de CO_2.*

Etapa 2		
Ortosilicato de litio	**$\Delta H^{\mp}$(KJ/mol)**	**R^2**
T. Ácido	-	-
Lavada	25.791	0.915
Lav. T. Ácido	63.007	0.965
Puro	79.790	0.910

En lo que respecta al caso del ortosilicato con tratamiento ácido, no existe una buena correlación entre los datos (puntos rojos en la gráfica), de modo que fue descartado, esto puede deberse a que el método de Avrami-Erofeev es subjetivo a la hora de separar las etapas del proceso de adsorción, además, puede existir una inestabilidad en las curvas de este material lo que conlleva a un desfase en el modelo. La entalpía en los materiales preparados con sílice residual geotérmica disminuye en comparación con el silicato preparado con sílice grado reactivo, lo que puede interpretarse como una disminución en la energía necesaria para la activación de este proceso.

Además de esto, los valores calculados coinciden con los reportados en la literatura para el ortosilicato de litio, considerando solo la etapa dos (Tabla 3.5), los cuales se encuentran en un intervalo de 32 a 79.5 KJ/mol (Subha et al., 2014).

Tabla 3.5. *Valores de entalpías de reacción de transición reportados en la literatura para la etapa 2 del proceso de captura en el Li_4SiO_4*

Etapa 2	***Referencia***
$\Delta H^{\mp}$(KJ/mol)	
32.0	(Rodríguez-Mosqueda & Pfeiffer, 2010b)
79.5	(Mejía-Trejo et al., 2008)
66.6	(Cui et al., 2020)
72.4	(K. Wang et al., 2019)

3.3.3. Evaluación de la estabilidad cíclica de los ortosilicatos.

En este apartado se mostrarán los resultados de los ciclos de adsorción-desorción para cada ortosilicato sintetizado con sílice residual geotérmica esto de acuerdo con las condiciones descritas en el capítulo 2.

3.3.3.1. Un ciclo de adsorción-desorción

Primero se realizaron experimentos de un solo ciclo de adsorción-desorción para identificar la posibilidad de regeneración de los materiales a la misma temperatura de adsorción. Cabe destacar que la temperatura de adsorción y desorción fue la misma para todos los materiales (600°C) como se observa en la Figura 3.12

Cada uno de los materiales presenta una desorción completa a la misma temperatura de adsorción solo con el cambio en la corriente gaseosa a N_2. Esto resulta ser una ventaja energética para estos cerámicos puesto que en la mayoría de los silicatos de litio sintetizados a base residuos es necesario un aumento en la temperatura para conseguir la desorción, algunos de estos valores se pueden observar en la Tabla. 3.6. Por ejemplo, se

ha reportado un incremento de la temperatura hasta 800°C, lo cual significa un costo energético representativo en la etapa de regeneración.

Tabla 3.6. *Temperatura de regeneración reportadas para silicatos de litio a base de residuos*

Precursor de sílice	**Temperatura de adsorción [°C]**	**Temperatura de desorción [°C]**	**Referencia**
Escorias metalúrgicas	600-650	750	(Alcántar-Vázquez & Ramírez-Zamora, 2020)
Residuos de construcción	580	580	(Hernández-Palomares et al., 2023)
Escorias metalúrgicas de horno de arco eléctrico	600	800	(Bejarano-Peña et al., 2021)

Es importante mencionar que en la mayoría de los ciclos puede notarse un incremento repentino en la captura de CO_2 al pasar de la etapa de adsorción a la de desorción, esto puede deberse a una perturbación en el sistema por el cambio de gas, pasando de CO_2 a N_2.

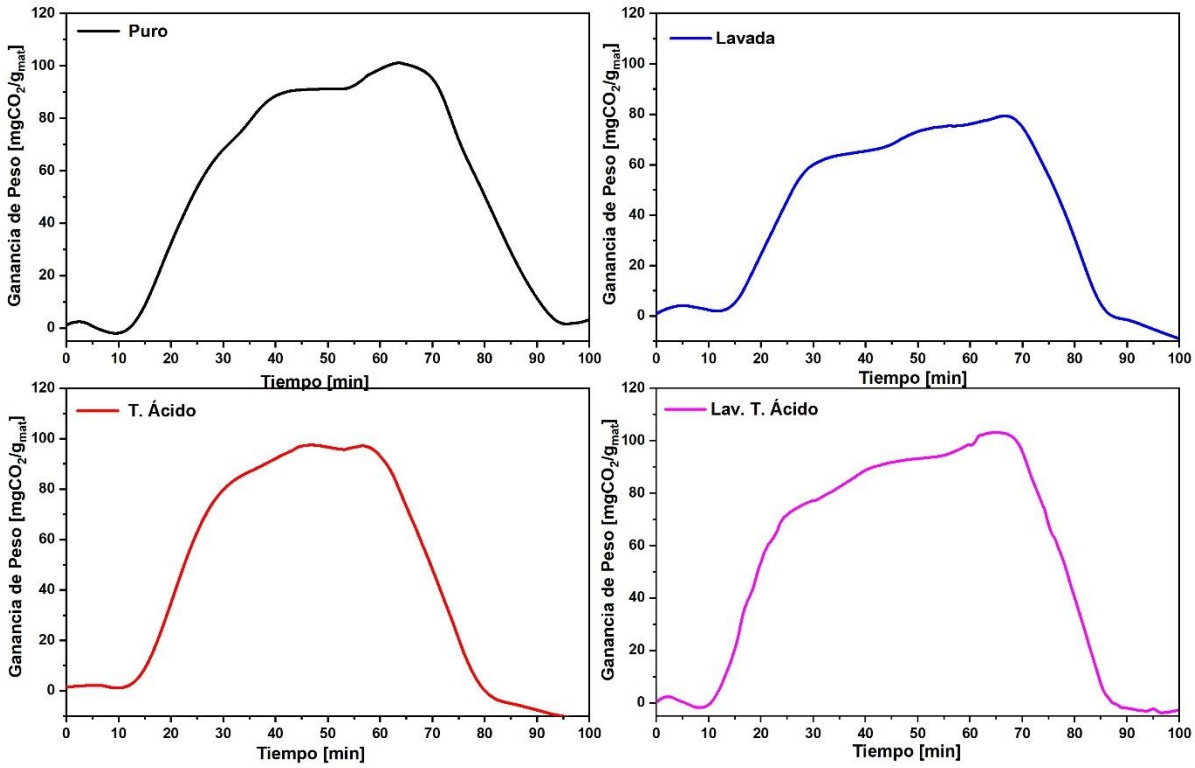


Figura 3.12 *Un ciclo de adsorción-desorción de CO_2 de todos los silicatos a 600°C: adsorción- 20%vol. CO_2, desorción-N_2.*

3.3.3.2. 20 ciclos de adsorción-desorción.

Finalmente, en este apartado se presentan los resultados obtenidos de 20 ciclos de adsorción-desorción a 600°C, la adsorción se realizó con 20%vol. de CO_2 y la desorción en flujo de N_2 (Figura 3.13).

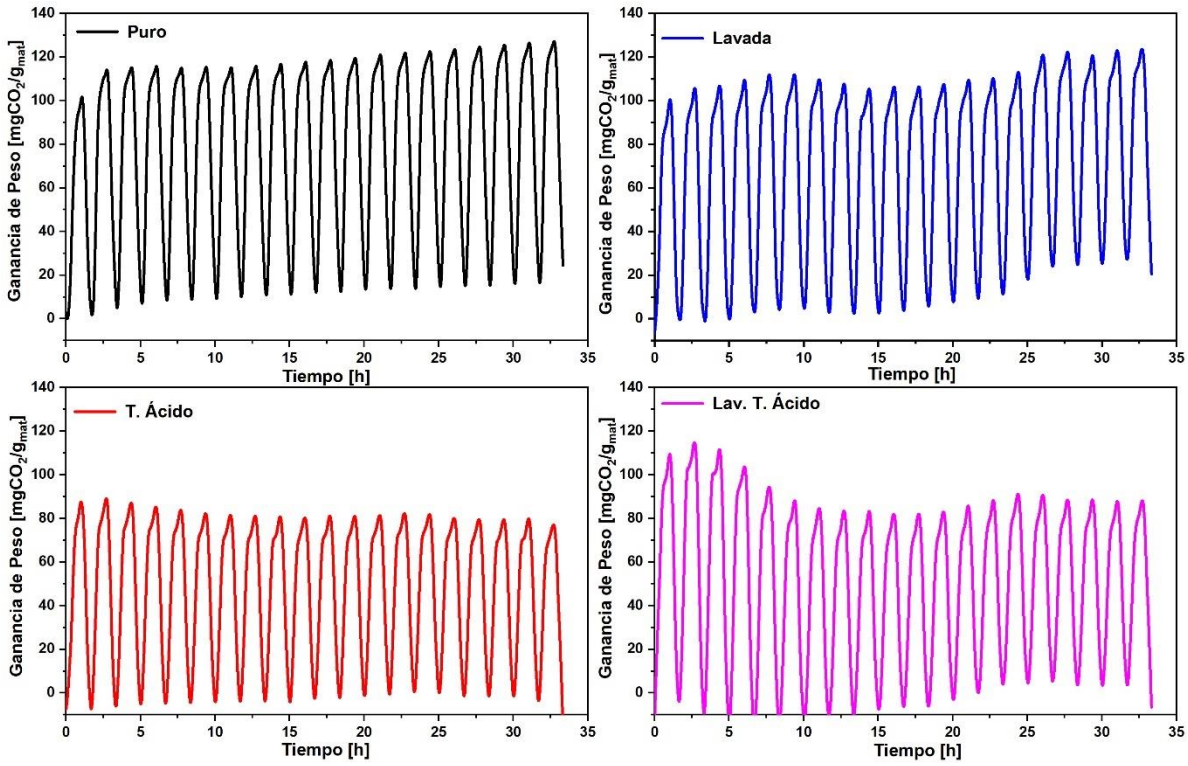


Figura 3.13 *20 ciclos de adsorción-desorción de CO_2 de todos los materiales evaluados a 600°C: adsorción- 20%vol. CO_2, desorción-N_2.*

En una primera instancia se observa que el material que presenta una mejor estabilidad es el tratado con ácido durante todo el intervalo de 20 ciclos. Por otro lado, está el sintetizado con reactivo de grado analítico, el cual tiene un comportamiento estable, sin embargo, conforme avanzan los ciclos su proceso de desorción pierde eficiencia, la captura de CO_2 aumenta a comparación de aquellos tratados con ácido. Este comportamiento coincide con lo que se ha reportado sobre la formación de fracturas en la superficie del material que provocan un incremento en el área superficial y por ende un incremento en la captura de CO_2 (Pfeiffer, 2010). Este comportamiento no es concordante con lo reportado en la literatura donde la captura de CO_2 disminuye ya que el litio presente en el silicato comienza a sublimarse, sin embargo, al no requerir un aumento en la temperatura para llevar a cabo la desorción esta descomposición del material no se presenta (Pfeiffer, 2010).

Por último, el silicato sintetizado a base de sílice lavada no presenta un comportamiento estable, además, conforme pasan los ciclos la desorción se vuelve más pobre. A continuación, en la Tabla. 3.7, se presenta la máxima captura de CO_2 para algunos de los ciclos programados.

Tabla 3.7. *Máxima captura de CO_2 para cada cerámico durante la evaluación de estabilidad.*

Ortosilicato de litio	**Ciclo 1 [mg CO_2/g_{mat}]**	**Ciclo 2 [mg CO_2/g_{mat}]**	**Ciclo 5 [mg CO_2/g_{mat}]**	**Ciclo 10 [mg CO_2/g_{mat}]**	**Ciclo 20 [mg CO_2/g_{mat}]**
T. Ácido	87.74	89.06	84.01	79.75	76.79
Lavada	103.80	105.44	106.89	101.5	100.90
Lav. T. Ácido	109.34	114.79	94.31	81.75	88.45
Puro	101.28	108.07	105.53	104.6	100.80

Para el caso del ortosilicato sintetizado con sílice tratada con ácido cítrico, se observa que conforme pasan los ciclos el sistema logra estabilizarse entre los 76-80 mg CO_2/g_{mat}. Este comportamiento de estabilidad concuerda con lo que es reportado por la literatura ya que el tratamiento ácido logra darle esta característica al material, lo cual se busca en este tipo de cerámicos para la captura de CO_2. (K. Wang, Zhou, et al., 2016b) (Y. Yang et al., 2018). De igual manera, se observa que el silicato sintetizado con reactivo analítico se va estabilizando, sin embargo, la desorción no se completa a partir del ciclo tres.

Aunado a esto, se presenta a continuación en la Figura 3.14 las tasas de desorción para cada uno de estos ciclos, en la mayoría de estos gráficos se observa que la tasa de desorción alcanza el 100% (o poco más) de manera rápida durante el primer ciclo esto puede deberse a la descomposición de carbonatos formados debido a la manipulación y tiempo de almacenamiento antes de las pruebas. Posteriormente, a partir del segundo ciclo la tasa de desorción se estabiliza notoriamente en los silicatos preparados con reactivos

grado analítico y sílice tratada. En los otros dos materiales la tasa de desorción continúa en aumento.

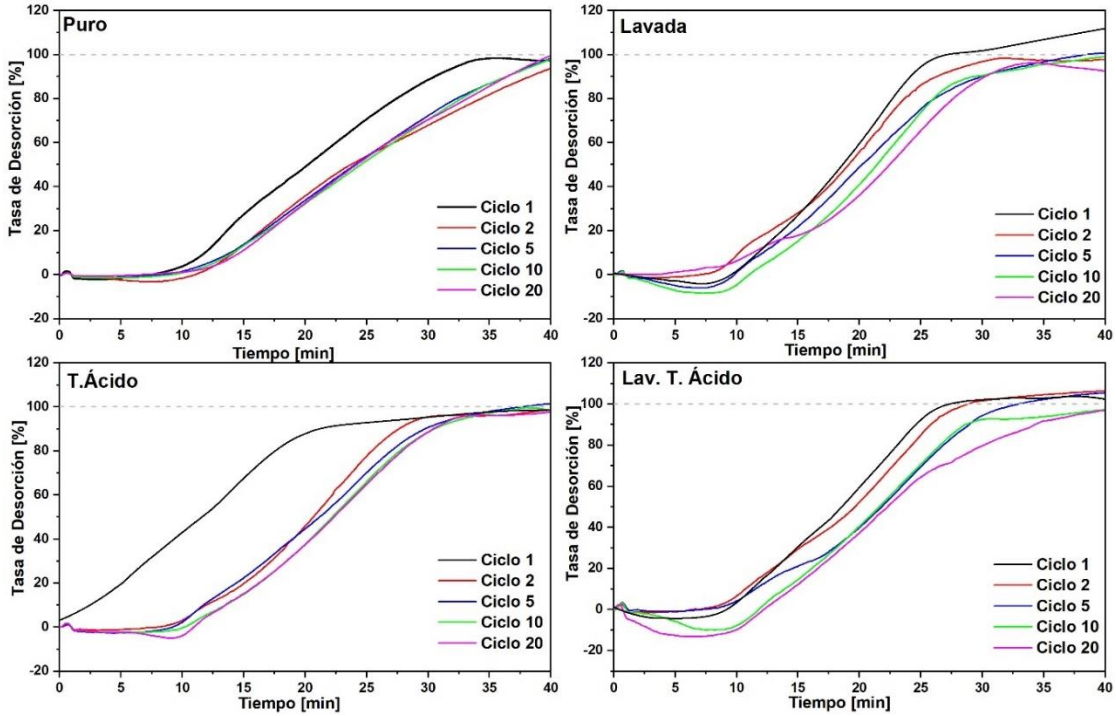
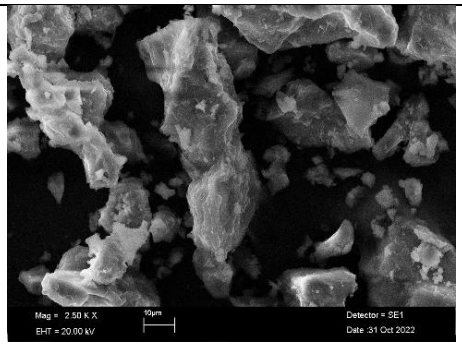
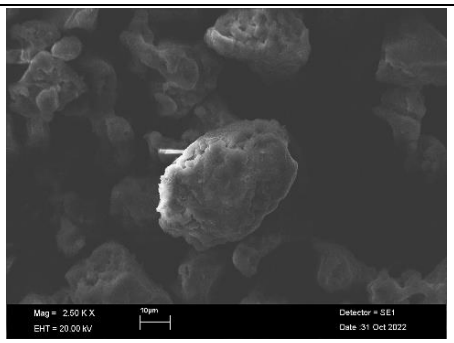
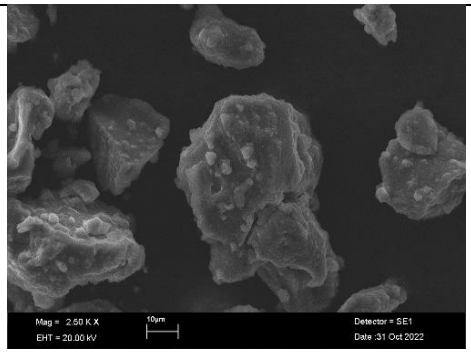
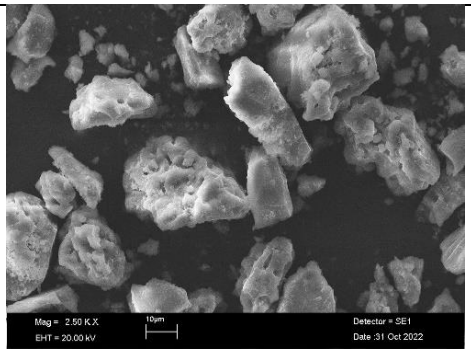
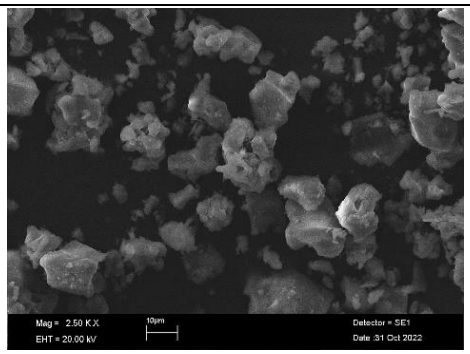
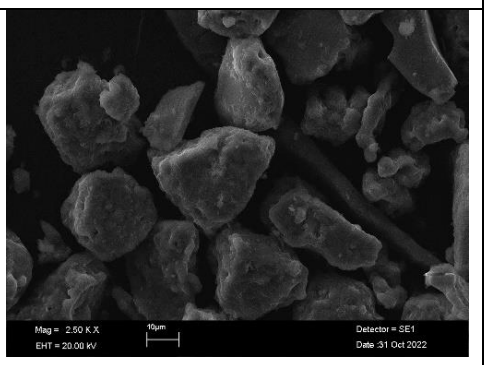
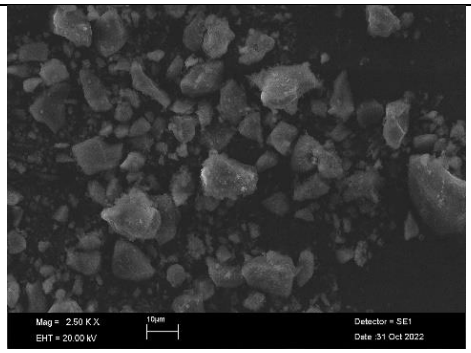
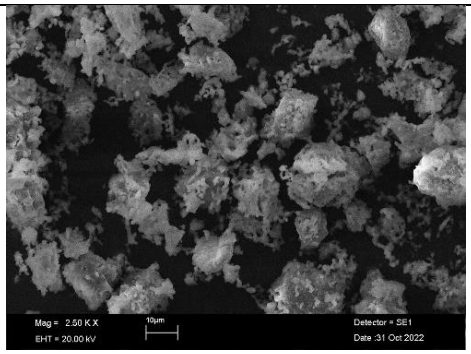


Figura 3.14 *Tasas de desorción de CO_2 de diferentes ciclos para cada silicato sintetizado*

3.2.3. Cambios en la morfología de los cerámicos sintetizados.

A continuación, se presentan algunos de los resultados obtenidos a través de microscopía electrónica de barrido, utilizando la técnica de electrones secundarios (Tabla 3.8). Este estudio se realizó antes de la captura de CO_2 y posterior a veinte ciclos de adsorción-desorción de CO_2 con el fin de observar cambios en la morfología de los silicatos.

Tabla 3.8. *Cambios en la morfología después de veinte ciclos de adsorción-desorción*

Ortosilicato de litio	**Antes de la captura de CO_2**	**Después de 20 ciclos de adsorción-desorción**
T. Ácido		
Lavada		
Lav. T. Ácido		
Puro		

Se puede observar que la mayor parte de las partículas poliédricas irregulares presentan un tamaño de entre 10 a 40 μm, además de esto no existen cambios significativos en la morfología pasados los 20 ciclos de adsorción-desorción para los primeros tres cerámicos, esto puede hablar de una buena estabilidad térmica. Sin embargo, en el caso del material sintetizado con reactivo puro después de 20 ciclos se observa que las partículas tienen un mayor tamaño y por ende un aumento en la densidad esto puede deberse al proceso de sinterización.

3.4. Propuesta de modelo circular aplicado al uso de sílice residual para la síntesis de Li_4SiO_4.

En este trabajo de tesis se plantea el uso de sílice residual geotérmica como fuente de sílice para la elaboración de un material adsorbente de CO_2 a altas temperaturas, reduciendo la cantidad de residuos generados durante el día a día de la operación de la central geotérmica y a los cuales debe dárseles disposición. Es por esto por lo que se propone el siguiente ciclo de vida circular de la sílice residual de geotérmica:

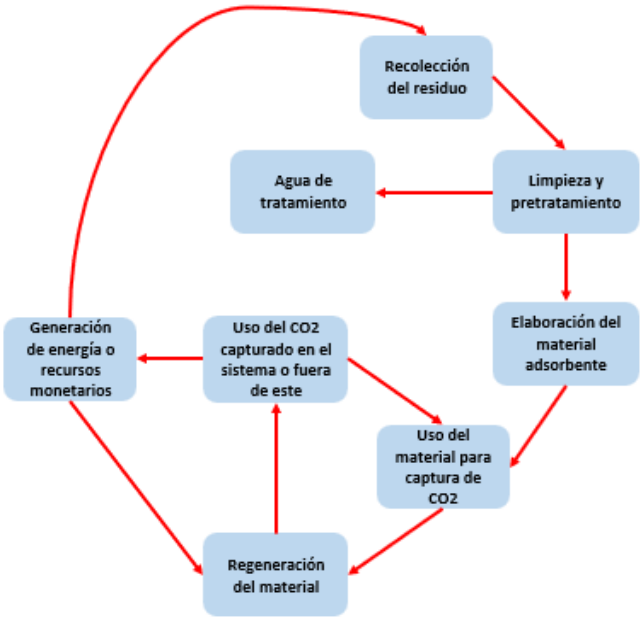


Figura 3.15 *Diagrama de flujo de economía circular*

En el diagrama se puede observar que el círculo parte de la obtención del residuo recordando que este está presente en las aguas de salmuera de la planta como una roca blanca, frágil no porosa. A partir de esto se lleva a cabo un pretratamiento de lavado para lo cual genera un residuo de agua de tratamiento que puede ser utilizada en otro proceso o tratada para eliminar los minerales que contiene, después de esto se lleva a cabo la elaboración del ortosilicato de litio para posteriormente ser utilizado en la captura de CO_2. Una vez que el material ha capturado el gas, este es regenerado, para así aprovechar el CO_2 capturado en otros procesos de reformado para la generación de hidrógeno o de energía que puede ser utilizada, así como los recursos monetarios provenientes de la venta de los productos reformados obtenidos.

Capítulo 4. Conclusiones.

La caracterización de la sílice residual geotérmica proveniente de la planta geotérmica de Cerro Prieto permitió determinar que la fase cristalina más abundante es SiO_2 amorfa. El ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) fue sintetizado exitosamente utilizando este residuo y se estudió el efecto del tratamiento con ácido cítrico de la sílice residual y del silicato obtenido. La caracterización de los materiales obtenidos no demostró un efecto significativo del tratamiento con ácido cítrico.

Durante la evaluación de los procesos de captura de CO_2 mediante experimentos dinámicos de ATG se determinó que la captura de CO_2 se activa a partir de 500 °C hasta 645°C, temperatura a la que comienza la etapa de desorción. Los resultados del análisis isotérmico mostraron que la captura de CO_2 aumenta si la temperatura del sistema se incrementa. Además, conforme disminuye la concentración de CO_2 la reacción se hace más lenta y la capacidad de captura también disminuye. Se encontró que las mejores condiciones de captura fueron a 600°C y 20%vol de CO_2 con una captura máxima de 143 $mgCO_2/g_{mat}$ (3.25 $mmolCO_2/g_{mat}$) para el ortosilicato a base de sílice lavada, seguido por el Li_4SiO_4(Lav. T. Ácido) con 138 $mgCO_2/g_{mat}$ (3.13 $mmolCO_2/g_{mat}$), después el Li_4SiO_4(T. Ácido) con una captura de 136 $mgCO_2/g_{mat}$ (3.09 $mmolCO_2/g_{mat}$) y por último el Li_4SiO_4(Puro) con 106 $mgCO_2/g_{mat}$ (2.41 $mmolCO_2/g_{mat}$).

Se realizó el ajuste de las isotermas de adsorción de CO_2 por medio del modelo de Avrami-Erofeev para describir el proceso de adsorción de los materiales con base al modelo de doble capa. Para la etapa 1 el parámetro "*n*" fue mayor a 1 confirmando que corresponde al crecimiento y formación de cristales, mientras que en la etapa 2 este parámetro fue menor a 1 para todos los casos confirmando que esta etapa corresponde a la difusión del CO_2 y de los iones Li^+ y O^{2-}. Además, los valores de las constantes cinéticas señalan que el

proceso limitante de la reacción es la difusión debido a que las constantes cinéticas en la etapa 1 son mayores a las de la etapa 2.

El análisis cíclico de adsorción-desorción demuestra que la regeneración se alcanza a la misma temperatura de adsorción (600°C). El silicato que se sometió a tratamiento con ácido cítrico presentó un comportamiento estable tras 20 ciclos de adsorción-desorción, lo cual es comparable con el material preparado a partir de reactivos puros. También, los resultados de MEB demuestran que no existe una diferencia notoria en la morfología de los silicatos sintetizados con sílice residual después de 20 ciclos de adsorción-desorción, confirmando una alta estabilidad térmica.

Finalmente, de forma global se puede decir que el ortosilicato de litio sintetizado de un residuo geotérmico presenta una buena captura de CO_2 en intervalos de temperatura elevados (550 a 600°C) y en concentraciones de 15 y 20%vol de CO_2, siendo una opción viable para procesos en condiciones de postcombustión en fuentes fijas de emisiones de CO_2. Pudiendo adaptar este material en un esquema de economía circular para poder ser utilizado como tecnología de captura, ayudando así a la mitigación del cambio climático.

Bibliografía

Alcántar-Vázquez, B., Diaz, C., Romero-Ibarra, I. C., Lima, E., & Pfeiffer, H. (2013). Structural and CO_2 Chemisorption Analyses on $Na_2(Zr_{1-x}Al_x)O_3$ Solid Solutions. *The Journal of Physical Chemistry C*, *117*(32), 16483–16491. https://doi.org/10.1021/jp4053924

Alcántar-Vázquez, B.-C., & Ramírez-Zamora, R.-M. (2020a). Lithium silicates synthetized from iron and steel slags as high temperature CO2 adsorbent materials. *Adsorption*, *26*(5), 687–699. https://doi.org/10.1007/s10450-019-00198-z

Malvern Panalytical (2024) *Fluorescencia de rayos X: tecnología de XRF* . Disponible en: https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/xray-analysis/x-ray-fluorescence (Consultado: Mayo 2024).

Arbelaez-Perez, O. F., Cardona-Gonzalez, C., Molina-Cardona, D. A., & González-Chevejoni, R. J. (2021). Introducción a la tecnología de membranas para la purificación de biogas y algunos desarrollos recientes. *Revista Politécnica*, *17*(33), 76–89. https://doi.org/10.33571/rpolitec.v17n33a6

Armutlulu, A., Naeem, M. A., Liu, H., Kim, S. M., Kierzkowska, A., Fedorov, A., & Müller, C. R. (2017). Multishelled CaO Microspheres Stabilized by Atomic Layer Deposition of Al_2O_3 for Enhanced CO_2 Capture Performance. *Advanced Materials*, *29*(41). https://doi.org/10.1002/adma.201702896

Bejarano-Peña, W.-D., Alcántar-Vázquez, B., & Ramírez-Zamora, R.-M. (2021). Synthesis and evaluation in the CO2 capture process of potassium-modified lithium silicates produced from steel metallurgical slags. *Materials Research Bulletin*, *141*, 111353. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111353

Bretado, M. E., Guzmán Velderrain, V., Lardizábal Gutiérrez, D., Collins-Martínez, V., & Ortiz, A. L. (2005). A new synthesis route to Li4SiO4 as CO2 catalytic/sorbent. *Catalysis Today*, *107–108*, 863–867. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.098

Carbotecnia (2024) *Arena Sílica Para Filtros de Agua para sedimentos*, *Carbotecnia*. Disponible en: https://www.carbotecnia.info/producto/medio-arena-silica-para-filtros-de-agua/#:~:text=Es%20una%20materia%20prima%20muy,su%20alto%20punto%20de%20fusi%C3%B3n. (Consultado: Dic 2023).

Chevron Policy (2024) *Gorgon Project Business Overview*, *chevron.com*. Disponible en: https://www.chevron.com/what-we-do/energy/oil-and-natural-gas/assets/gorgon (Consultado: Dic 2023).

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

Cui, H., Li, X., Chen, H., Gu, X., Cheng, Z., & Zhou, Z. (2020). Sol-gel derived, Na/K-doped Li4SiO4-based CO2 sorbents with fast kinetics at high temperature. *Chemical Engineering Journal*, *382*, 122807. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122807

Dai, Z., & Deng, L. (2024). Membranes for CO2 capture and separation: Progress in research and development for industrial applications. *Separation and Purification Technology*, *335*, 126022. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.126022

Diaz, C., & Rincón, J. M. (1990). Caracterización fisicoquímica de la escoria de sílice de pozos geométricos de la planta geotérmica de Cerro Prieto. XXIX Congreso Nacional de Cerámica y Vidrio de la SECV, Tenerife, mayo 1989. En: Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos y Vitreos en España'89. Edit. Faenza Editrice Ibérica, S. L. (1990). Castellón.

EPA (2024) *Overview of greenhouse gases* , *EPA*. Disponible en: https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases (Consultado: Ene 2024).

Feng, Q., Wei, F., Chen, Z., Huang, Z., Hu, H., Liang, F., & Liu, D. (2024). Mesoporous silica-based catalysts for photocatalytic CO2 reduction. *Microporous and Mesoporous Materials*, *366*, 112947. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112947

Ellen MacArthur Foundation (2023) *Introducción a la Economía Circular*, *What is a circular economy? | Ellen MacArthur Foundation*. Disponible en: https://www.ellenmacarthurfoundation.org/es/temas/presentacion-economia-circular/vision-general#:~:text=La%20econom%C3%ADa%20circular%20se%20basa,Regenerar%20la%20naturaleza (Consultado: Mar 2024).

Gobierno de Asturias (2019) *Potencial de Calentamiento Global.*, *Red Ambiental de Asturias*. Disponible en: https://medioambiente.asturias.es/detalle/-/categories/765458?_com_liferay_asset_categories_navigation_web_portlet_AssetCategoriesNavigationPortlet_articleId=788118&articleId=788118&title=Potencial+de+calentamiento+global. (Consultado: Feb 2024).

S. J. Gregg, & K. S. W. Sing. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity. Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie, 86(10), https://doi.org/10.1002/bbpc.19820861019

Carlino H. (2016) *El Acuerdo de París y sus implicaciones para América Latina y El Caribe: Sumario*, *Euroclima Unión Europea*. Disponible en: https://www.euroclima.org/idiomas/el-acuerdo-de-paris-y-sus-implicaciones-para-america-latina-y-el-caribe-sumario (Consulado: Feb 2024).

Hernández-Palomares, A., Alcántar-Vázquez, B., Ramírez-Zamora, R. M., Coutino-Gonzalez, E., & Espejel-Ayala, F. (2023). CO2 capture using lithium-based sorbents prepared with construction and demolition wastes as raw materials. *Materials Today Sustainability*, *24*, 100491. https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100491

HORIBA Scientific (2021) *What is X-ray fluorescence (XRF)*, HS. Disponible en: https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/energy-dispersive-x-ray-fluorescence-ed-xrf/what-is-x-ray-fluorescence-xrf/#:~:text=X%2Dray%20Fluorescence%20(XRF)%20is%20an%20analytical%20technique%20that,most%20circumstances%20is%20non%2Ddestructive. (Consultado: Feb 2024).

Hu, Y., Liu, W., Yang, Y., Qu, M., & Li, H. (2019). CO2 capture by Li4SiO4 sorbents and their applications: Current developments and new trends. *Chemical Engineering Journal*, *359*, 604–625. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.128

IGS (2021) *Severe amine column corrosion permanently frozen*, *Integrated Global Services Inc.* Disponible en: https://integratedglobal.com/case_studies/severe-amine-column-corrosion-permanently-frozen/ (Consultado: Mar 2024).

INECC. (2018). Acciones de mitigación propuestas hacia 2030. 01 Resumen Informativo. Ciudad de México.

Ing. Raúl Maya González, & Ing. Luis C.A. Gutiérrez Negrín. (2007). Recursos geotérmicos para generar electricidad en méxico. *Revista Digistal Universitaria*, *8*(12).

Iruretagoyena Ferrer, D. (2016). Supported Layered Double Hydroxides as CO2 Adsorbents for Sorption-enhanced H2 Production. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-41276-4

Iturbe-García, J. L., Bonifacio Martínezs, J., Granados Correa, F., & López-Muñoz, B. E. (2019). Behavior of a hydrotalcite type material obtained from MgAl alloy for CO2 adsorption. *Applied Clay Science*, *183*, 105296. https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105296

Izquierdo, M. T., Turan, A., García, S., & Maroto-Valer, M. M. (2018). Optimization of Li_4SiO_4 synthesis conditions by a solid state method for maximum CO_2 capture at high temperature. *Journal of Materials Chemistry A*, *6*(7), 3249–3257. https://doi.org/10.1039/C7TA08738A

Kandagatla, N., Kunnoth, B., Sridhar, P., Tyagi, V., Rao, P. V., & Tyagi, R. D. (2023). Rice mill wastewater management in the era of circular economy. *Journal of Environmental Management*, *348*, 119248. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119248

Kato, M., Yoshikawa, S., & Nakagawa, K. (2002). Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations. *Journal of Materials Science Letters*, *21*(6), 485–487. https://doi.org/10.1023/A:1015338808533

Kim, H., Jang, H. D., & Choi, M. (2015). Facile synthesis of macroporous Li4SiO4 with remarkably enhanced CO2 adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, *280*, 132–137. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.127

Li, F., Wang, Y., Liu, K., Wu, Y., Ai, J., & Zhang, J. (2022). Preparation of Li4SiO4-based adsorbents with coal slag for high temperature cyclic CO2 capture. *Fuel*, *310*, 121687. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121687

Ling, C., Wang, Z., Gui, C., & Tang, Z. (2022). High temperature CO2 capture performance and kinetic analysis of Na4SiO4 ceramics. *Ceramics International*, *48*(22), 33048–33057. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.237

Linga, P., Kumar, R., & Englezos, P. (2007). The clathrate hydrate process for post and pre-combustion capture of carbon dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, *149*(3), 625–629. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.086

Liu, F.-Q., Li, W.-H., Liu, B.-C., & Li, R.-X. (2013). Synthesis, characterization, and high temperature CO2 capture of new CaO based hollow sphere sorbents. *Journal of Materials Chemistry A*, *1*(27), 8037. https://doi.org/10.1039/c3ta11369h

López, H. (2004). *Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte.* (Doctor). Universidad Nacional de San Luis, Argentina.

López Ortiz, A., Escobedo Bretado, M. A., Guzmán Velderrain, V., Meléndez Zaragoza, M., Salinas Gutiérrez, J., Lardizábal Gutiérrez, D., & Collins-Martínez, V. (2014). Experimental and modeling kinetic study of the CO 2 absorption by Li 4 SiO 4. *International Journal of Hydrogen Energy*, *39*(29), 16656–16666. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.015

Luo, C., Zheng, Y., Xu, Y., Ding, N., Shen, Q., & Zheng, C. (2015). Wet mixing combustion synthesis of CaO-based sorbents for high temperature cyclic CO2 capture. *Chemical Engineering Journal*, *267*, 111–116. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.005

Mejía-Trejo, V. L., Fregoso-Israel, E., & Pfeiffer, H. (2008). Textural, Structural, and CO_2 Chemisorption Effects Produced on the Lithium Orthosilicate by Its Doping with Sodium ($Li_{4-x}Na_xSiO_4$). *Chemistry of Materials*, *20*(22), 7171–7176. https://doi.org/10.1021/cm802132t

Mendoza-Nieto, J. A., Martínez-Hernández, H., Pfeiffer, H., & Gómez-García, J. F. (2022). A new kinetic model for CO2 capture on sodium zirconate (Na2ZrO3): An analysis under different flow rates. *Journal of CO2 Utilization*, *56*, 101862. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101862

MicrotracBEL Corp. (2023). Characterization of Porous Materials (BELSORP Series 2ed).

Minor, M. (2019) *Opera La Geotérmica al 50% De Capacidad |La Voz de la Frontera | Noticias Locales, Policiacas, sobre México, Mexicali, Baja California y el Mundo*. Disponible en: https://www.lavozdelafrontera.com.mx/local/opera-la-geotermica-al-50-de-capacidad-3775189.html (Consultado: Mar 2024).

Nair, S., & Raghavan, R. (2021). A kinetic study of CO2 sorption/desorption of lithium silicate synthesized through a ball milling method. *Thermochimica Acta*, *699*, 178918. https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178918

Nakagawa, K., & Ohashi, T. (1998). A Novel Method of CO_2 Capture from High Temperature Gases. *Journal of The Electrochemical Society*, *145*(4), 1344–1346. https://doi.org/10.1149/1.1838462

Nambo, A., He, J., Nguyen, T. Q., Atla, V., Druffel, T., & Sunkara, M. (2017). Ultrafast Carbon Dioxide Sorption Kinetics Using Lithium Silicate Nanowires. *Nano Letters*, *17*(6), 3327–3333. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04013

Ochedi, F. O., Liu, Y., & Adewuyi, Y. G. (2020). State-of-the-art review on capture of CO2 using adsorbents prepared from waste materials. *Process Safety and Environmental Protection*, *139*, 1–25. https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.03.036

Oliveira, A. de N. de, Cardoso, R. da S., Ferreira, I. M., Silva, L. S. da, Costa, A. A. F. da, Pires, L. H. de O., Rocha Filho, G. N. da, Luque, R., Noronha, R. C. R., & Nascimento, L. A. S. do. (2023). Valorization of silica-based residues for the synthesis of ordered mesoporous silicas and their applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, *354*, 112520. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112520

Ortiz-Landeros, J., . Á.-R. T., & Gómez-Yáñez, C. (2012). Analysis and perspectives concerning CO2chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 647–655.

Ortíz-Rodríguez, D., & Márquez-Linares, F. (2014). *Producción de biodiesel a partir de aceites vegetales*. Universidad del Turabo, Puerto Rico, Disponible en: https://www.osti.gov/servlets/purl/1335897[Consultado: Mar 2024]

Parlamento Europeo (2023) *Economía Circular: Definición, importancia y beneficios: Temas | Parlamento Europeo*. Disponible en: https://www.europarl.europa.eu/topics/es/article/20151201STO05603/economia-circular-definicion-importancia-y-beneficios (Consultado: Feb 2024).

Pavan, M., & Barron, A. (2019) "Physical Methods in Chemistry and Nano Science." (2019) Rice University: https://hdl.handle.net/1911/112293.

Peltzer, D., Mùnera, J., Cornaglia, L., & Strumendo, M. (2018). Characterization of potassium doped Li2ZrO3 based CO2 sorbents: Stability properties and CO2 desorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, *336*, 1–11. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.177

Pera-Titus, M. (2014). Porous Inorganic Membranes for CO_2 Capture: Present and Prospects. *Chemical Reviews*, *114*(2), 1413–1492. https://doi.org/10.1021/cr400237k

Pfeiffer, H. (2010). *Advances on Alkaline Ceramics as Possible CO_2 Captors* (pp. 233–253). https://doi.org/10.1021/bk-2010-1056.ch015

Pfeiffer, H., Vázquez, C., Lara, V. H., & Bosch, P. (2007). Thermal Behavior and CO_2 Absorption of $Li_{2-x}Na_xZrO_3$ Solid Solutions. *Chemistry of Materials*, *19*(4), 922–926. https://doi.org/10.1021/cm0623965

Portland State University (2020) *X-ray diffraction (XRD)*. Disponible en: https://web.pdx.edu/~pmoeck/phy381/Topic5a-XRD.pdf (Consultado: Mar 2024).

PROFECO (2021) *Economía Circular*, *gob.mx*. Disponible en: https://www.gob.mx/profeco/es/articulos/economia-circular?idiom=es (Consultado: Feb 2024).

Qi, Z., Daying, H., Yang, L., Qian, Y., & Zibin, Z. (2013a). Analysis of CO_2 sorption/desorption kinetic behaviors and reaction mechanisms on Li_4SiO_4. *AIChE Journal*, *59*(3), 901–911. https://doi.org/10.1002/aic.13861

Qi, Z., Daying, H., Yang, L., Qian, Y., & Zibin, Z. (2013b). Analysis of CO_2 sorption/desorption kinetic behaviors and reaction mechanisms on Li_4SiO_4. *AIChE Journal*, *59*(3), 901–911. https://doi.org/10.1002/aic.13861

Química Suastes (2018) *Carbonato de Litio - Reactivos Meyer*. Disponible en : https://www.reactivosmeyer.com.mx/pdf/reactivos/hds_1535.pdf (Consultado: Feb 2024).

Rao, G. J., Mazumder, R., Bhattacharyya, S., & Chaudhuri, P. (2017). Synthesis, CO2 absorption property and densification of Li4SiO4 powder by glycine-nitrate solution combustion method and its comparison with solid state method. *Journal of Alloys and Compounds*, *725*, 461–471. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.163

REPSOL (2022) *¿Qué es la valorización de residuos? tipos y ejemplos*. Disponible en: https://www.repsol.com/es/energia-futuro/futuro-planeta/valorizacion-de-residuos/index.cshtml#:~:text=La%20valorizaci%C3%B3n%20de%20residuos%20es,obtenci%C3%B3n%20de%20nuevas%20materias%20primas. (Consultado:Mar 2024).

Reyes, R. (2019). *Proyecto LOWCO2 alternativa para mitigar el cambio climático y mejorar la competitividad de la Industria Vasca*.

Richter Alexander. (2020). *Developing silica-rich cosmetic products at geothermal operations in the North of Iceland*.

Ritchie, H., Roser, M., & Rosado, P. (2020). *CO_2 and Greenhouse Gas Emissions*.

Robles M. (2022). *Cuarto informe de gobierno*. Secretaría del Medio Ambiente.

Rochelle, G. T. (2009). Amine Scrubbing for CO_2 Capture. *Science*, *325*(5948), 1652–1654. https://doi.org/10.1126/science.1176731

Rodríguez-Mosqueda, R., & Pfeiffer, H. (2010a). Thermokinetic Analysis of the CO_2 Chemisorption on Li_4SiO_4 by Using Different Gas Flow Rates and Particle Sizes. *The Journal of Physical Chemistry A*, *114*(13), 4535–4541. https://doi.org/10.1021/jp911491t

Rodríguez-Mosqueda, R., & Pfeiffer, H. (2010b). Thermokinetic Analysis of the CO_2 Chemisorption on Li_4SiO_4 by Using Different Gas Flow Rates and Particle Sizes. *The Journal of Physical Chemistry A*, *114*(13), 4535–4541. https://doi.org/10.1021/jp911491t

Romero-Ibarra, I. C., Ortiz-Landeros, J., & Pfeiffer, H. (2013). Microstructural and CO2 chemisorption analyses of Li4SiO4: Effect of surface modification by the ball milling process. *Thermochimica Acta*, *567*, 118–124. https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.018

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Llewellyn, P., & Maurin, G. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solidos: Principles, Methodology and Applications* (2nd ed.).

Samario, M., & Morales, D. (2022). *Economía Circular y Sustentabilidad: Una Simbiosis*. Congreso REDIPAL en línea 2022, Disponible en: https://www.diputados.gob.mx/sedia/sia/redipal/CRV-XIII-22/Ponencia/18)%20CRV_2022_T3_PONENCIA_SamarioDiveli_Economia_Circular.pdf (Consultado: Mar 2024).

Sanna, A., Ramli, I., & Mercedes Maroto-Valer, M. (2015). Development of sodium/lithium/fly ash sorbents for high temperature post-combustion CO 2 capture. *Applied Energy*, *156*, 197–206. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.008

SENER (2018) *Advances in the implementation of carbon capture, use and storage in Mexico*, *gob.mx*. Disponible en: https://www.gob.mx/sener/documentos/advances-in-the-implementation-of-carbon-capture-use-and-storage-in-mexico (Consultado: Mar 2024).

SETARAM Instrumentation. (2015). *LABSYS evo. TGA, STA DTA/DSC. Caluire, Francia.*

Silvestre-Albero, J., Silvestre-Albero, A., Caso, M., & Rodríguez-Reinoso, F. (2014). *Retos actuales para la captura de y almacenamiento de CO2. Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, 110(1)30-34*

Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, *57*(4), 603–619. https://doi.org/10.1351/pac198557040603

Smith, J. M. (1993). *Ingeniería de la Cinética Química*.,4 ed, Compañía Editorial Continental, S.A, México

Stroeder, J. (2021) *Saskatchewan announces carbon capture utilization and storage priorities*, *Government of Saskatchewan*. Disponible en: https://www.saskatchewan.ca/government/news-and-media/2021/september/07/saskatchewan-announces-carbon-capture-utilization-and-storage-priorities (Consultado:Abr 2024).

Strojny, M., Gładysz, P., Hanak, D. P., & Nowak, W. (2023). Comparative analysis of CO2 capture technologies using amine absorption and calcium looping integrated with natural gas combined cycle power plant. *Energy*, *284*, 128599. https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.128599

Subha, P. V., Nair, B. N., Hareesh, P., Mohamed, A. P., Yamaguchi, T., Warrier, K. G. K., & Hareesh, U. S. (2014a). Enhanced CO_2 absorption kinetics in lithium silicate platelets synthesized by a sol–gel approach. *Journal of Materials Chemistry A*, *2*(32), 12792. https://doi.org/10.1039/C4TA01976H

Subha, P. V., Nair, B. N., Hareesh, P., Mohamed, A. P., Yamaguchi, T., Warrier, K. G. K., & Hareesh, U. S. (2014b). Enhanced CO_2 absorption kinetics in lithium silicate platelets synthesized by a sol–gel approach. *Journal of Materials Chemistry A*, *2*(32), 12792. https://doi.org/10.1039/C4TA01976H

Tans, P., & Keeling, R. (2023). *Global Monitoring Laboratory - Carbon Cycle Greenhouse Gases* (2023) *GML NOAA US Department of Commerce*. Disponible en : https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/ (Consultado: Feb 2024).

ThermoFisher (2023) *Scanning electron microscopy: Principles of scanning electron microscopy*, *Thermo Fisher Scientific - US*. Disponible en: https://www.thermofisher.com/mx/en/home/materials-science/learning-center/applications/scanning-electron-microscope-sem-electron-column.html (Consultado: Mar 2024).

ThermoFisher (2020) *What is XRF (X-ray fluorescence) and how does it work?*, *Thermo Fisher Scientific - US*. Disponible en: https://www.thermofisher.com/blog/ask-a-scientist/what-is-xrf-x-ray-fluorescence-and-how-does-it-work/ (Consultado: Feb 2024).

Tong, Y., Chen, S., Huang, X., He, Y., Chen, J., & Qin, C. (2022). CO2 capture by Li4SiO4 Sorbents: From fundamentals to applications. *Separation and Purification Technology*, *301*, 121977. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121977

Tong, Y., Qin, C., Zhu, L., Chen, S., Lv, Z., & Ran, J. (2022). From Spent Lithium-Ion Batteries to Low-Cost Li_4SiO_4 Sorbent for CO_2 Capture. *Environmental Science & Technology*, *56*(9), 5734–5742. https://doi.org/10.1021/acs.est.1c08625

UCAR Center for Science Education (2023) *Introduction to the Greenhouse Effect*, *Center for Science Education*. Disponible en: https://scied.ucar.edu/teaching-box/greenhouse-effect/introduction (Consultado: Dic 2023).

Wang, K., Guo, X., Zhao, P., Wang, F., & Zheng, C. (2011). High temperature capture of CO2 on lithium-based sorbents from rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials*, *189*(1–2), 301–307. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.040

Wang, K., Wang, X., Zhao, P., & Guo, X. (2014). High-Temperature Capture of CO_2 on Lithium-Based Sorbents Prepared by a Water-Based Sol-Gel Technique. *Chemical Engineering & Technology*, *37*(9), 1552–1558. https://doi.org/10.1002/ceat.201300584

Wang, K., Yin, Z., & Zhao, P. (2016). Synthesis of macroporous Li 4 SiO 4 via a citric acid-based sol–gel route coupled with carbon coating and its CO 2 chemisorption properties. *Ceramics International*, *42*(2), 2990–2999. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.083

Wang, K., Zhao, Y., Clough, P. T., Zhao, P., & Anthony, E. J. (2019). Sorption of CO2 on NaBr co-doped Li4SiO4 ceramics: Structural and kinetic analysis. *Fuel Processing Technology*, *195*, 106143. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106143

Wang, K., Zhou, Z., Zhao, P., Yin, Z., Su, Z., & Sun, J. (2016a). Synthesis of a highly efficient Li4SiO4 ceramic modified with a gluconic acid-based carbon coating for high-temperature CO2 capture. *Applied Energy*, *183*, 1418–1427. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.105

Wang, K., Zhou, Z., Zhao, P., Yin, Z., Su, Z., & Sun, J. (2016b). Synthesis of a highly efficient Li4SiO4 ceramic modified with a gluconic acid-based carbon coating for high-temperature CO2 capture. *Applied Energy*, *183*, 1418–1427. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.105

Wang, Z., Liu, W., Ling, C., Xu, Q., & Tang, Z. (2021). CO2 capture behavior and chemical structure of the alkali zirconate-silicate hybrid sorbent from ZrSiO4 by alkali activation method. *Journal of CO2 Utilization*, *51*, 101639. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101639

West, A. R. (2004). *Solid State Chemistry and Its Applications*.2°ed. John Wiley & Sons.

Xiao, Q., Tang, X., Liu, Y., Zhong, Y., & Zhu, W. (2011). Citrate route to prepare K-doped Li2ZrO3 sorbents with excellent CO2 capture properties. *Chemical Engineering Journal*, *174*(1), 231–235. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.005

Xing, S., Han, R., Wang, Y., Pang, C., Hao, Y., Wu, X., Song, C., & Liu, Q. (2022). Facile fabrication of aluminum-oxide deposited CuO/CaO composites with enhanced stability and CO2 capture capacity for combined Ca/Cu looping process. *Microporous and Mesoporous Materials*, *337*, 111923. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111923

Yang, X., Liu, W., Sun, J., Hu, Y., Wang, W., Chen, H., Zhang, Y., Li, X., & Xu, M. (2016). Preparation of Novel Li_4SiO_4 Sorbents with Superior Performance at Low CO_2 Concentration. *ChemSusChem*, *9*(13), 1607–1613. https://doi.org/10.1002/cssc.201501699

Yang, Y., Liu, W., Hu, Y., Sun, J., Chen, Q., Tong, X., & Li, Q. (2018). Enhancement of CO_2 Absorption in Li_4SiO_4 by Acidification and Eutectic Doping. *Energy & Fuels*, *32*(12), 12758–12765. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03152

Yang, Y., Liu, W., Hu, Y., Sun, J., Tong, X., Li, Q., & Zhou, Z. (2019). Novel low cost Li4SiO4-based sorbent with naturally occurring wollastonite as Si-source for cyclic CO2 capture. *Chemical Engineering Journal*, *374*, 328–337. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.116

Yin, Z., Wang, K., Zhao, P., & Tang, X. (2016). Enhanced CO_2 Chemisorption Properties of Li_4SO_4, Using a Water Hydration–Calcination Technique. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *55*(4), 1142–1146. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03746

Zhang, Z., Zheng, Y., Qian, L., Luo, D., Dou, H., Wen, G., Yu, A., & Chen, Z. (2022). Emerging Trends in Sustainable CO_2-Management Materials. *Advanced Materials*, *34*(29), 2201547. https://doi.org/10.1002/adma.202201547

Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2006). Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). In Scanning Microscopy for Nanotechnology (pp. 1–40). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1