



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL – AIRE**

**“CAPTURA DE CO₂ CON ESCORIAS METALÚRGICAS DE
ACERO Y SUS DERIVADOS”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA
ING. AMB. CECILIA AGAPITO ABRAHAM

TUTOR PRINCIPAL
DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA, INSTITUTO DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR
DR. RODOLFO SOSA ECHEVERRÍA, CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA
DR. ENRIQUE CÉSAR VALDEZ, FACULTAD DE INGENIERÍA

Ciudad de México, 2018

Jurado asignado:

Presidente:	Dr. Pfeiffer Perea Heriberto
Secretario:	Dr. César Valdez Enrique
Vocal:	Dra. Alcántar Vázquez Brenda Cecilia
Primer suplente:	Dr. Sosa Echeverría Rodolfo
Segundo suplente:	Dra. Ramírez Zamora Rosa María

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS: Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM que cuenta con la certificación ISO 9001-2008, otorgada por el Instituto Mexicano de Normalización y Certificación A.C. (IMNC) con registro RSGC 960 de fecha 11 de enero de 2016, vigente al 11 de enero de 2019

Tutora de tesis:

Dra. Ramírez Zamora Rosa María

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)) por permitirme ser parte de tu comunidad y seguir creciendo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante mis estudios de maestría.

Al Instituto de Ingeniería por permitirme un lugar en sus instalaciones.

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora por todo su apoyo en la dirección de la tesis.

A mi comité tutorial integrado por la Dra. Rosa María Ramírez Zamora (Instituto de Ingeniería), Dr. Enrique César Valdez (Facultad de Ingeniería) y el Dr. Rodolfo Sosa Echeverría (Centro de Ciencias de la Atmósfera).

A la Dra. Brenda C. Alcántar Vázquez por todo el apoyo recibido en la elaboración de este proyecto.

A la Dra. Tania A. García por el apoyo recibido en la revisión de la tesis, comentarios y sugerencias.

A la M. en I. Cynthia Grissel Tabla Vázquez por cada comentario y cada una de las preguntas realizadas con el fin de seguir mejorando.

A la M. en C. Leticia García Montes de Oca por su apoyo en la facilitación del equipo y material de laboratorio.

Al Laboratorio de Ingeniería Ambiental (LIA) por permitirme realizar todas las pruebas en sus instalaciones.

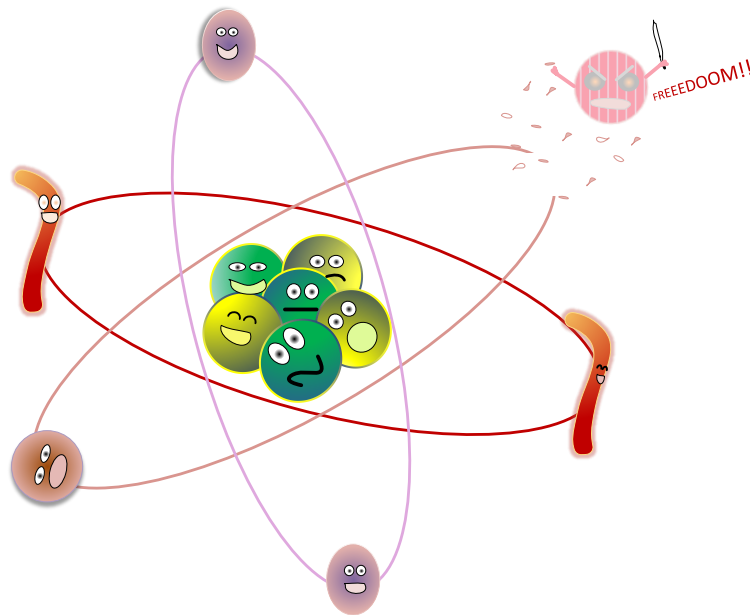
Dedicatoria

A mi familia, quienes me han apoyado en cada una de mis decisiones, quienes han estado todo el tiempo a mi lado, en cada peldaño, en cada alegría o fracaso, pero siempre con el objetivo de seguir mejorando profesional y personalmente.

A mis amigos Dany, Gladys, Gris, Luis, Jess, Tania, por hacer muy amena mi estancia en el posgrado, provocando que me ría continuamente de cada pato aventura sucedida. Esas comidas en las mesitas y los cafés inspiradores a seguir luchando, por creer y confiar en mí.

También a Ron, por apoyarme, creer todo el tiempo en mí, ser parte de tu vida, aunque sea para ser molestado, cada aliento para seguir luchando y seguir mejorando continuamente.

Como lo prometido es deuda, recuerden que “las pelusas unidas, jamás serán vencidas”, luchemos por nuestra libertad, debemos ser como electrones.



A todos y cada uno de mis compañeros de cubículo. Por asistir a mis seminarios y hacer sugerencias para continuar mejorando este proyecto y también por apoyarme cuando requería algún material para “ayer”, gracias.

Resumen

Los niveles de emisiones de dióxido de carbono (CO_2) continúan en ascenso por lo que el desarrollo de materiales adsorbentes para la captura de CO_2 a altas temperaturas es el objetivo de diversas investigaciones. Los materiales hasta ahora utilizados para la captura de CO_2 presentan desafíos importantes. Por lo que, se deben buscar otras opciones, que cumplan con diferentes aspectos, y además, sean amigables con el ambiente. Así, las escorias metalúrgicas de acero se perfilan como una alternativa para el desarrollo de adsorbentes de CO_2 debido a su composición, amplia disponibilidad y bajo costo.

Asimismo, el objetivo general del presente trabajo, es evaluar el proceso de captura del CO_2 utilizando escorias metalúrgicas de acero y sus derivados como materiales adsorbentes, comparados con el CaO .

Con el fin de incrementar la capacidad de captura y estabilidad de las escorias metalúrgicas de acero, estos materiales fueron sometidos a tratamiento con ácido acético. Posteriormente, las escorias metalúrgicas de acero, sus derivados y el CaO fueron evaluados en procesos de captura de CO_2 mediante experimentos a temperatura programada.

Los resultados de temperatura programada de desorción de CO_2 mostraron que las escorias metalúrgicas de acero y el derivado calcinado son capaces de adsorber CO_2 , a altas temperaturas, entre 550 y 650 °C. La capacidad máxima de captura, para la escoria, el derivado y el CaO , fue de 105.0, 317.9, 161.2 $\text{gCO}_2\text{kg}^{-1}$ de muestra, respectivamente. Lo que resulta prometedor al ser comparado con otros materiales adsorbentes, para altas temperaturas.

El derivado de la escoria calcinado, presentó una mayor capacidad de captura y estabilidad, después de 10 ciclos de adsorción-desorción, con respecto al CaO y la escoria. Por lo que se presentan como una opción viable para continuar su estudio como posibles captores de CO_2 , debido a su estabilidad térmica y química, y su bajo costo de elaboración, en comparación con otros materiales propuestos para este fin.

Contenido

Agradecimientos.....	iii
Dedicatoria	iv
Resumen	v
Índice de tablas.....	ix
Índice de figuras	x
I. Introducción.....	1
II. Hipótesis	4
III. Objetivos	4
III.1 General.....	4
III.2 Específicos.....	4
1. Marco teórico	5
1.1. Generalidades del dióxido de carbono (CO ₂)	5
1.1.1 Importancia del CO ₂ a nivel global	7
1.1.2 Emisiones de CO ₂	8
1.1.3 Compromisos y aspectos legales para México en relación al CO ₂	9
1.2. Métodos de captura de CO ₂	10
1.3. Materiales de adsorbentes para captura de CO ₂	14
1.3.1. Definición y clasificación general de los adsorbentes utilizados para la captura de CO ₂	14
1.3.2. CaO.....	19
1.4. Escorias metalúrgicas.....	28
1.4.1. Definición	28
1.4.2. Cifras de generación de las escorias.....	34

1.4.3. Normatividad ambiental.....	35
1.4.4. Aplicaciones	36
2. Metodología.....	38
2.1 Materiales y reactivos.....	38
2.2 Caracterización microestructural	39
2.2.1 Fases cristalinas: difracción de rayos X de polvos	39
2.2.2 Adsorción-desorción física de nitrógeno	40
2.3 Acondicionamiento de la escoria metalúrgica de acero	44
2.3.1 Preparación de los derivados de las escorias metalúrgicas de acero	44
2.4 Pruebas de captura de CO ₂	45
2.4.1 Desorción a temperatura programada (TPD)	45
2.4.2 Evaluación de la ciclabilidad mediante temperatura programada de carbonatación – temperatura programada de descarbonatación de CO ₂ (TPC-TPDC)	47
2.4.3 Caracterización de los materiales adsorbentes después de los ciclos de carbonatación - descarbonatación.....	49
2.5 Factibilidad del proceso de captura de CO ₂ empleando un balance de CO ₂ y costo utilizando escorias, derivado precalcinado y derivado calcinado	50
3. Resultados y discusión.....	54
3.1 Caracterización estructural y microestructural de los materiales	54
3.2 Identificación de sitios básicos en la escoria de acero mediante CO ₂ -TPD.....	60
3.3 Pruebas de captura de CO ₂	61
3.4 Evaluación de la captura de CO ₂ de las escorias metalúrgicas de acero, CaO y el derivado de la escoria calcinada mediante CO ₂ -TPD	63
3.4.1 Evaluación de la ciclabilidad utilizando temperatura programada de carbonatación – temperatura programada de descarbonatación (TPC-TPDC).....	69

3.5	Factibilidad del proceso de captura de CO ₂ empleando un balance de CO ₂ y costos utilizando escorias, derivado precalcinado y el derivado calcinado	83
4.	Conclusiones	86
5.	Recomendaciones.....	88
	Referencias	90
	Anexos A Procedimientos de calibración, TPD, TPC-TPDC.....	99
	Anexo B. Isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno de la muestra después del TPC-TPDC	104

Índice de tablas

Tabla 1. 1 Inventario Nacional de Emisiones de CO ₂ por sector	8
Tabla 1. 2 Ventajas y desventajas principales de los procesos de separación.....	11
Tabla 1. 3 Influencia de diferentes factores en el proceso de captura de CO ₂ , utilizando como adsorbente el CaO	25
Tabla 1. 4 Composición química promedio de las escorias de acero.....	31
Tabla 2. 1 Composición química de las escorias metalúrgicas de acero por fluorescencia de rayos X (% peso).....	38
Tabla 2. 2 Voltaje y amperaje de los equipos utilizados	50
Tabla 2. 3 Tiempo de utilización del equipo en la etapa del tratamiento ácido para las diferentes muestras.....	51
Tabla 2. 4 Tiempo en realizar el TPD para la muestra de escoria y derivado calcinado	52
Tabla 3. 1 Análisis semicuantitativo por la técnica de DRX de polvos de la escoria y su derivado calcinado a 900°C	57
Tabla 3. 2 CO ₂ que puede ser capturado por gramo de escoria	66
Tabla 3. 3 Capacidad de captura de CO ₂ (gCO ₂ kg _{muestra} ⁻¹) de los materiales evaluados a temperaturas entre 450 °C y 650 °C.....	68
Tabla 3. 4 Fases mineralógicas de la escoria, derivado precalcinado, derivado calcinado y CaO después de los ciclos de carbonatación-descarbonatación	78
Tabla 3. 5 Área superficial específica de los sorbentes evaluados antes y después de 10 ciclos de TPC-TPDC	82
Tabla 3. 6 Emisiones totales de CO ₂ y cantidad de CO ₂ capturado.....	84

Índice de figuras

Figura 1. 1 Reacción sólido-gas entre el CaO y el CO ₂	20
Figura 1. 2 Esquema de la conversión del adsorbente (CaO) durante la carbonatación	21
Figura 2. 1 Isotermas de adsorción	42
Figura 2. 2 Clasificación de los tipos de histéresis.....	43
Figura 2. 3 Esquema representativo de un espectro de desorción a temperatura programada de CO ₂ (CO ₂ -TPD) para el CaO	46
Figura 2. 4 Equilibrio de presión parcial de CO ₂ y descomposición de CaCO ₃	49
Figura 3. 1 Difractograma de la escoria metalúrgica de acero con tamaño de partícula 148 – 105 µm.....	55
Figura 3. 2 Difractograma del derivado a) sin calcinar y b) calcinado a 900 °C	56
Figura 3. 3 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para el CaO, escorias metalúrgicas de acero y su derivado calcinado a 900 °C.	59
Figura 3. 4 CO ₂ -TPD a 40 °C de CaO, de la escoria (148 - 105 µm) y de su derivado	61
Figura 3. 5 TPC-TPDC para escorias, CaO, derivados precalcinado y calcinado	63
Figura 3. 6 CO ₂ -TPD a 550 °C para los diferentes materiales evaluados.....	64
Figura 3. 7 CO ₂ -TPD de las escorias después de la adsorción de CO ₂ de 450 °C a 650 °C....	65
Figura 3. 8 TPC-TPDC de las escorias metalúrgicas	70
Figura 3. 9 Perfil de TPC-TPDC del óxido de calcio en flujo de CO ₂ /He (5% mol)	72
Figura 3. 10 Perfil de TPC-TPDC del derivado precalcinado	73
Figura 3. 11 Perfil de TPC-TPDC del derivado calcinado	74
Figura 3. 12 Comparación de la capacidad de captura con respecto al número de ciclos para cada muestra evaluada.....	75
Figura 3. 13 Comparación del quinto y décimo ciclo para el CaO, la escoria y el derivado calcinado bajo las mismas condiciones	76
Figura 3. 14 Patrón de DRX en polvos de las escorias de acero después de seis ciclos de carbonatación-descarbonatación.....	79
Figura 3. 15 Patrón de DRX en polvos del CaO después de diez ciclos de carbonatación-descarbonatación	79

Figura 3. 16 Patrón de DRX en polvos del derivado precalcinado después de diez ciclos de carbonatación - calcinación.....	80
Figura 3. 17 Patrón de DRX en polvos del derivado calcinado después de diez ciclos de carbonatación-calcinación.....	81
Figura A. 1 Equipo BelCat B, Bel Japan para análisis de quimisorción y calibración de CO ₂ /He	99
Figura A. 2 Isotherma de adsorción/desorción de nitrógeno del derivado de la escoria metalúrgica de acero sin calcinar y el derivado de la escoria metalúrgica de acero calcinada	104

I. Introducción

La vida en la Tierra, es posible gracias a diversos gases que se encuentran en la atmósfera, como son dióxido de carbono (CO₂), oxígeno (O₂), metano (CH₄), dióxido de nitrógeno (NO₂), argón (Ar), neón (Ne), helio (He), kriptón (Kr), hidrógeno (H₂) y xenón (Xe). Entre ellos, se encuentran los gases denominados como Gases de Efecto Invernadero (GEI). La temperatura de la Tierra, es el resultado de un equilibrio entre la energía que recibe del Sol y la energía que libera al espacio exterior. Los GEI son capaces de absorber la radiación del sol, y emiten parte de la energía nuevamente al espacio exterior, asimismo pueden contribuir al calentamiento global del planeta (Tan, 2014).

A partir de la revolución industrial, las emisiones de CO₂ se han incrementado de forma considerable, para el año 2013, alcanzaron las 400 ppm de CO₂ (Spigarelli y Kawatra, 2013). Lo que se asocia, en gran medida, a la combustión de combustibles fósiles, para la generación de energía eléctrica, motores, calefacción de edificios y plantas industriales, por mencionar algunas (Tan, 2014).

Las actividades humanas están alterando el ciclo del carbono, mediante la adición de más CO₂ a la atmósfera y a la vez, influyendo en la capacidad de los sumideros naturales, como los bosques, para eliminar el CO₂ de la atmósfera. Aunque, las emisiones de CO₂ provienen de una variedad de fuentes naturales, las emisiones relacionadas con el hombre, son responsables del aumento que se ha producido en la atmósfera (U.S. EPA, 2016).

El cambio climático, tiene efectos adversos en la agricultura, costas, ecosistemas, bosques y la salud humana. El aumento de la temperatura, se reflejará en el cambio de los patrones de precipitación, frecuencia e intensidad de los mismos, acrecentamiento en el nivel del mar e incremento de la temperatura marina, eventos extremos de calor y tormentas. Mientras que, en la salud humana se observará una progresión de ataques asmáticos, cambios en la dispersión de algunas enfermedades cardiovasculares e infecciones (Crimmins *et al.*, 2016).

Existe la necesidad de disminuir las emisiones de gases contaminantes, a partir del desarrollo de nuevas tecnologías de captura y almacenamiento de carbono, para fuentes fijas, en cada uno de los procesos que existen, los cuales utilizan diversos materiales para capturar CO₂ (Leung *et al.*, 2014).

Los materiales empleados para captura de CO₂ deben presentar características como: i) alta capacidad de adsorción, ii) buena estabilidad térmica, química y mecánica, iii) adecuada cinética de adsorción/desorción, iv) adsorción estable aún después de varios ciclos, v) alta selectividad, entre otros (Yong, *et al.*, 2002).

Algunos de los adsorbentes prometedores, comprenden óxidos basados en metales alcalinos, alcalinotérreos, óxidos binarios o compuestos tipo hidrotalcita, gracias a su capacidad de adsorción y amplia disponibilidad. Los óxidos de metales alcalinos tienen una alta basicidad pero, por ejemplo el óxido de litio (Li₂O) es relativamente costoso, inestable y difícil de almacenar, lo que limita su aplicación. Por otra parte, los óxidos alcalino térreos como, el óxido de magnesio (MgO) y el óxido de calcio (CaO), son muy utilizados para la captura de CO₂ por su extensa disponibilidad y bajo costo (Wang *et al.*, 2011).

Otra característica de los materiales adsorbentes, es la temperatura, en la cual el material adsorbente es capaz de capturar el CO₂. A temperaturas bajas (30-150 °C) y moderadas (150-400 °C) destacan las zeolitas, carbón activado, hidrotalcitas y materiales organicometales. Mientras que las cerámicas alcalinas y el óxido de calcio, presentan las mejores propiedades de captura a temperaturas elevadas (400-900 °C). El CaO presenta la mayor capacidad de adsorción teórica, 17.8 mmolg⁻¹.

Sin embargo, el principal problema del CaO, es la pérdida de reversibilidad para el fenómeno de carbonatación, debido a la sinterización de las partículas adsorbentes. Se ha estudiado el efecto de los adsorbentes a base de CaO, preparados a partir de diferentes precursores, entre los que se encuentra el acetato de calcio, el cual presentó un mejor desempeño en términos de captura de CO₂, aún después de varios ciclos de carbonatación/descarbonatación.

De tal manera que, se deben buscar materiales alternos, que sean sencillos de producir, bajo costo y de fácil adquisición. Aunque, el CaO se puede extraer a un costo relativamente bajo, su producción implica la generación de residuos y emisión de gases contaminantes.

Recientemente, se han incrementado las investigaciones orientadas a la utilización de materiales de desecho o subproductos de diversos procesos industriales, como alternativa para disminuir el impacto ambiental, y el costo incorporado a la implementación de las tecnologías de captura. Algunos de los materiales estudiados son cáscaras de huevo, conchas de mejillones y crustáceos (Wang *et al.*, 2014). En este rubro las escorias metalúrgicas de acero son una alternativa prometedora, ya que su principal componente es el CaO, en un porcentaje que va del 40 al 52% en peso, además de su bajo costo.

II. Hipótesis

Las escorias metalúrgicas de acero y sus derivados presentan capacidades de captura de CO_2 similares a las del óxido de calcio, aún después de varios ciclos de adsorción-desorción, debido a que presentan en su composición un alto contenido de este compuesto.

III. Objetivos

III.1 General

Evaluar el proceso de captura de CO_2 utilizando escorias metalúrgicas de acero y sus derivados como materiales adsorbentes.

III.2 Específicos

- Modificar las escorias de acero mediante tratamiento con ácido acético para la formación de acetatos de calcio.
- Evaluar la captura de CO_2 utilizando como adsorbentes escorias metalúrgicas de acero, sus derivados y CaO (material de referencia) mediante experimentos de temperatura programada de carbonatación-descarbonatación.
- Evaluar la ciclabilidad de las escorias de acero y sus derivados, respecto a la obtenida con CaO .
- Comparar la eficiencia de captura de CO_2 utilizando escorias metalúrgicas y sus derivados, respecto a la obtenida con CaO .
- Determinar la factibilidad del proceso de captura de CO_2 empleando escorias metalúrgicas, los derivados precalcinados y calcinados, con su base en un balance de emisiones de CO_2 y un análisis de costos.

1. Marco teórico

En este apartado se describen las generalidades del dióxido de carbono, su importancia y los efectos al ambiente y al ser humano, asociados al incremento en las emisiones antropogénicas. Además, se presenta un panorama de las tecnologías de captura de CO₂ y de los materiales adsorbentes disponibles o en investigación, destacando las ventajas del CaO y los retos asociados a su implementación. Finalmente, se presenta a las escorias metalúrgicas de acero como alternativa de material adsorbente de CO₂ con alto contenido de CaO.

1.1. Generalidades del dióxido de carbono (CO₂)

El CO₂ se encuentra en pequeñas proporciones en la atmósfera, y es asimilado por las plantas en el proceso de fotosíntesis, lo que produce oxígeno. Se encuentra presente debajo de la superficie de la Tierra, emergiendo a partir de erupciones volcánicas y la combustión de combustibles de carbón e hidrocarburos (Institute Global CCS, 2016).

El CO₂ es una molécula triatómica, no polar, con un peso molecular de 44 g·mol⁻¹, incoloro, tiene un olor ligeramente irritante y es más denso que el aire. Se encuentra en estado gaseoso a temperatura y presión atmosférica (Styring *et al.*, 2015).

La reactividad química del dióxido de carbono se encuentra determinada por la polarización de los enlaces de oxígeno. La química de la molécula es llevada a cabo por los nucleófilos que reaccionan con el átomo central de carbono (Styring *et al.*, 2015). En su estado electrónico básico es una molécula lineal y simétrica, tiene un diámetro cinético de 3.3 - 3.4 Å y un momento cuadrupolar de 4.30×10^{-26} esu cm² (Freund y Roberts, 1996; Taifan *et al.*, 2016; Lu y Hao, 2013).

Un punto clave para la molécula de CO₂, es su coordinación con los metales, ya que puede cambiar la distribución de los electrones y por tanto la geometría, reflejándose en su reactividad química (Styring *et al.*, 2015).

El carbono, tiene un número atómico igual a seis, con lo que se puede determinar su configuración electrónica. Cuenta con dos niveles de energía, con orbitales s y p. Cabe mencionar que, los electrones del nivel 1 (1s) no participan en el fenómeno de hibridación, porque constituyen el núcleo del átomo. En el segundo nivel (2s y 2p) se encuentran los electrones de valencia, involucrados en la formación de los cuatro enlaces que caracterizan al átomo. Existen tres tipos de hibridación para el carbono, de tipo sp^3 , sp^2 y sp . La hibridación sp^3 , consiste en la combinación del orbital s y los tres orbitales p, tiene como resultado, cuatro orbitales idénticos entre sí, es decir cuatro enlaces iguales y sencillos, denominados sigma. La hibridación sp^2 , se caracteriza por la combinación del orbital s y dos orbitales p, dejando un orbital p no híbrido, formando un enlace por traslape lateral. El orbital no hibridado, permite la formación de un enlace doble, denominado de tipo pi. La hibridación sp , forma un triple enlace o enlaces dobles en un mismo átomo de carbono (Soto y Fuentes, 2017; Chang, 2010; Fessenden y Fessenden, 1983).

La estructura electrónica del CO_2 en fase gas es lineal, es decir tiene enlaces de longitudes equivalentes a ángulos de 180° , unida por enlaces covalentes sigma (σ -) y pi (π). La configuración electrónica de carbono y oxígeno indican la necesidad de cuatro y dos electrones, respectivamente, para completar la regla del octeto (Styring *et al.*, 2015; Taifan *et al.*, 2016).

La naturaleza de la molécula de CO_2 tiene carácter ácido, lo que se explica por la teoría de Lux-Flood, la cual, emplea el término de ion óxido. Los ácidos son aceptores de iones óxido O^{2-} , mientras que las bases son donadoras de iones óxido (Holguín y Estrada., 2007).

El CO_2 , puede interactuar con mayor facilidad en sitios superficiales básicos de algunos óxidos. Su afinidad por las superficies de óxidos varía de la siguiente manera: óxidos metálicos básicos (MgO, CaO) es mayor que óxidos metálicos anfóteros (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , MnO) y óxidos de hierro mayor que oxiácidos (SiO_2) (Bonenfant *et al.*, 2009; Vlcek *et al.*, 2013).

Especialmente reacciona con aquellos óxidos que tienen una baja relación carga/radio, que son más de naturaleza iónica y presentan mayor cantidad de sitios básicos. Los compuestos más reactivos, para la mineralización del CO₂ son los óxidos de metales divalentes, como el calcio y el magnesio (Sanna *et al.*, 2014; Barceló *et al.*, 2000). De tal manera que, se espera que el CO₂ reaccione activamente con algunos compuestos como CaO y MgO para la formación de carbonatos. Además, poseen cualidades como buena resistencia mecánica, amplia disponibilidad, bajo costo, alta capacidad de adsorción, estables a presión y temperatura ambiente (Taifan *et al.*, 2016; Choi *et al.*, 2009; Kumar y Saxena, 2014).

1.1.1 Importancia del CO₂ a nivel global

Los procesos naturales y antropogénicos, que perturban el balance energético de la Tierra, se asocian como impulsores del cambio climático, como es el caso del CO₂ (Stocker *et al.*, 2013).

El dióxido de carbono, es un gas importante porque, atrapa parte del calor dentro del Planeta, el cual es liberado a través de las actividades humanas. El CO₂, es emitido a la atmósfera, por acciones como la quema de combustibles fósiles, deforestación, además de procesos naturales, entre los que, se encuentran erupciones volcánicas y la respiración (NASA, 2018).

De acuerdo con el Quinto Informe del Panel Intergubernamental de Cambio Climático, “el calentamiento en el sistema climático es inequívoco. La atmósfera y el océano se han calentado, los volúmenes de nieve y hielo han disminuido, el nivel del mar se ha elevado y las concentraciones de gases de efecto invernadero han aumentado”. En caso de seguir emitiendo GEI, de manera continua, causará que, siga elevándose la temperatura en el planeta (Stocker *et al.*, 2013).

Bajo este escenario, se están realizando cambios tecnológicos en diversos países y México no es la excepción. Con el objetivo de disminuir las emisiones de GEI, se están implementando políticas públicas para reducir los impactos del cambio climático, que consideran los enfoques de mitigación y adaptación (IPCC, 2014).

1.1.2 Emisiones de CO₂

Los países que más contribuyeron en el año 2015 a las emisiones de CO₂ mundiales son China y Estados Unidos con 10,357 y 5,414 millones de toneladas, respectivamente. Mientras que, México contribuyó con 472 millones de toneladas. Los dos sectores principales que generan la mayor cantidad de emisiones de CO₂ son fuentes móviles, seguido de la producción de electricidad (Boden *et al.*, 2016; OECD/IEA, 2016; SEMARNAT e INECC, 2015).

De acuerdo al Inventario Nacional de Emisiones de CO₂ por sector para el año 2013 publicado en el año 2015 por el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (Tabla 1.1), las fuentes móviles son los mayores generadores de CO₂, seguido de la generación de energía eléctrica e industrial, la suma de los tres representan cerca del 80% de las emisiones de CO₂, con un total de 500, 664.95 Giga toneladas (Gt) (SEMARNAT e INECC, 2015).

Tabla 1. 1 Inventario Nacional de Emisiones de CO₂ por sector para el año 2013 (INECC, 2015)

Sector	Emisiones de CO ₂ (Gt de CO ₂)	Participación (%)
Fuentes móviles	169,863.14	33.93
Generación eléctrica	125,966.81	25.16
Residencial y comercial	23,028	4.60
Petróleo y gas	49,510.6	9.89
Industrial	97,864.44	19.55
Agropecuario	376.99	0.08
Residuos	1,630.11	0.33
Incendios forestales	32,424.86	6.48
Total	50,0664.95	-

Entre las industrias que más aportan emisiones de CO₂ a la atmósfera se pueden mencionar a la siderúrgica y cementera. La etapa de la industria siderúrgica y cementera que más contribuye, es su proceso de combustión con el 2.21% y 2.73%, respectivamente, del total

nacional de las emisiones de CO₂. Por tal motivo, es importante desarrollar estrategias para disminuir su contribución de CO₂ (INECC, 2015).

Para minimizar las emisiones y, por lo tanto, los efectos antes mencionados, se están desarrollando tecnologías para la captura de CO₂, empleando diversos materiales adsorbentes, ya sean en las etapas de precombustión, oxcombustión y postcombustión.

1.1.3 Compromisos y aspectos legales para México en relación al CO₂

Los compromisos de México ante el cambio climático, presentan acciones de mitigación y adaptación, en conjunto con políticas ambientales. En el año de 1998, México firma el Protocolo de Kioto, el cual tiene por objetivo, reducir las emisiones de GEI, causantes del calentamiento global (SEMARNAT, 2016).

En el año 2012, se publicó la Ley General para el Cambio Climático, sin embargo, solo describe la distribución de competencias, de cada entidad federativa (Cámara de Diputados del H. Congreso de la Unión, 2012). En la presente Ley, no se establece ningún límite de emisión, para fuentes fijas o móviles. Sin embargo, contempla diversas acciones como reducir en 50% las emisiones de GEI al año 2050, con respecto a las del año 2000 (SEMARNAT, 2017a).

Otro instrumento, para el reporte de las emisiones de compuestos de GEI, es el Registro Nacional de Emisiones (RENE). Los sectores de energía, industrial, transporte, aeroportuario, residuos, comercio y servicios, deben reportar los GEI de todas sus instalaciones, cuando excedan las 25,000 toneladas de CO₂ equivalente (SEMARNAT, 2017c).

Mientras que, la huella de carbono, es la cantidad de GEI medida en CO₂ equivalente emitida por fuentes directas o indirectas, de individuos u organizaciones. En el Acuerdo de París sobre cambio climático, México se comprometió a reducir el 22% de sus GEI para el año 2030. Además, se cuenta con una Plataforma Mexicana de Carbono, en donde se

promueven 14 proyectos de carbono ubicados alrededor de la República Mexicana (SEMARNAT, 2017b; MÉXICO2, 2016).

México, también participa en la Coalición del Clima y Aire Limpio para Reducir los Contaminantes Climáticos de Vida Corta, como el metano, carbono negro y los hidrofluorocarbonos. Su disminución puede ralentizar de forma considerable el calentamiento global a corto plazo (INECC, 2017).

1.2. Métodos de captura de CO₂

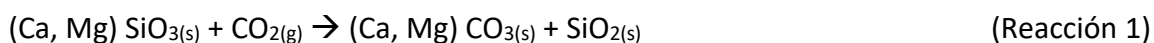
Abordar el aumento continuo de los niveles de dióxido de carbono atmosférico se ha convertido en un foco de esfuerzos globales. La investigación sobre captura y almacenamiento de dióxido de carbono (CCS, por sus siglas en inglés), ha aumentado sustancialmente en la última década.

Algunas de las opciones para el secuestro de CO₂, son los acuíferos salinos, campos agotados de petróleo y gas, entre otros. Estas estrategias de secuestro geológico, tienen la ventaja de tener un costo relativamente bajo, para la etapa de captura, separación y transporte de CO₂ (Romanov *et al.*, 2015). Sin embargo, los problemas potenciales asociados al secuestro en formaciones geológicas incluyen: permanencia, monitoreo a largo plazo y verificación, con muchos efectos desconocidos y riesgos altos aún por determinar (Romanov *et al.*, 2015).

Una alternativa al secuestro geológico convencional, es la mineralización de carbono, proceso en la que se hace reaccionar CO₂ con cationes metálicos como magnesio, calcio y hierro, para formar minerales de carbonato. Los métodos de mineralización pueden dividirse en dos categorías: *in situ* y *ex situ* (Romanov *et al.*, 2015).

La mineralización *in situ* o atrapamiento de minerales, es un componente del secuestro geológico. Una parte del CO₂ inyectado, reacciona con los minerales alcalinos presentes en la formación pétrea, para formar especies de carbonato sólido (Romanov *et al.*, 2015). En la mineralización *ex situ*, la reacción de carbonatación se produce dentro de un reactor o

proceso industrial separado. El secuestro de CO₂ mineral, busca mimetizar el proceso de erosión natural, en el que los silicatos de calcio o magnesio se transforman en carbonatos, mediante la reacción con CO₂ gas y/o CO₂ acuoso (Romanov *et al.*, 2015), como se muestra en la reacción 1.



Las nuevas tecnologías están encaminadas a la implementación de procesos para separar el CO₂, generado en una etapa productiva, con el fin minimizar las emisiones de este contaminante.

Como se mencionó anteriormente los principales procesos de captura de CO₂ descritos por Kanniche *et al.*, 2010; Leung *et al.*, 2014; Markewitz *et al.*, 2012; Yuan *et al.*, 2017 son tres: precombustión, postcombustión y oxidación. En la Tabla 1.2 se resumen las principales ventajas y desventajas para la separación del CO₂, lo que ayuda para un análisis técnico económico para la óptima selección de la tecnología a utilizar. Una de las consideraciones más importantes es el costo y la facilidad de la implementación de la tecnología.

Tabla 1. 2 Ventajas y desventajas principales de los procesos de separación (Yuan *et al.*, 2017; Kanniche *et al.*, 2010; Leung *et al.*, 2014; Markewitz *et al.*, 2012)

Ventaja	Desventaja
Precombustión	
✓ Altos niveles de CO₂ ✓ Alta eficiencia de absorción ✓ Fácil separación	× Proceso complicado × Aplicable principalmente a instalaciones nuevas × Poca disponibilidad de equipos × Proceso costoso × Decaimiento eficiencia de transferencia de calor × Alta demanda de potencia para la regeneración del sorbente

Tabla 1. 2 Continuación

Ventaja	Desventaja
Postcombustión	
✓ Proceso simple ✓ Tecnología desarrollada ✓ Mayor cantidad de plantas con esta tecnología	× Bajos niveles de CO₂ × Presencia de grandes cantidades de polvo e impurezas
Oxicombustión	
✓ Altos niveles de CO₂ ✓ Bajo costo de separación ✓ Alto potencial para reducir las pérdidas de energía	× Costoso por suministro de oxígeno × Requiere de una recirculación de CO₂ × Difícil de adaptar

La captura o separación de CO₂, se logra utilizando diversos materiales de absorción o adsorción, por ejemplo, la adsorción con sólidos, la absorción en un disolvente líquido, membranas u otros materiales de separación física, química o biológica (Padurean *et al.*, 2012; Sreenivasulu *et al.*, 2015).

Además de las dificultades técnicas, la implementación de nuevas tecnologías, se ve bloqueada por barreras económicas, de cada uno de los sistemas hasta ahora desarrollados. Entre los costos más significativos, se encuentra el incremento del costo de producción de energía eléctrica, ya que la captura de carbono y almacenamiento eleva el precio entre 60-80%, respecto a una nueva planta de combustión de carbón (Folger, 2010).

La selección de los métodos para la captura de CO₂, está función de la etapa del proceso en la que el CO₂ será separado del flujo total emitido. En la precombustión, se realiza una descarbonización del combustible fósil, en presencia de oxígeno casi puro o aire. Utiliza técnicas de gasificación del carbón o reformado de gas natural, lo que da como resultado una mezcla rica en hidrógeno y monóxido de carbono, que se conoce como gas de síntesis

(Morales *et al.*, 2008). El monóxido de carbono (CO) formado se hace reaccionar adicionalmente con vapor de agua para producir CO₂ e H₂ (Lu y Dai, 2014; Choi *et al.*, 2009; U.S. Department of Energy, 2017b).

En la postcombustión, como su nombre lo indica, la separación del CO₂, se realiza después de la combustión del combustible fósil en presencia de aire. Tiene una fácil adaptación en las plantas generadoras de energía existentes (Yang *et al.*, 2011; Kanniche *et al.*, 2010). En este proceso, la fuerza termodinámica impulsora para la captura de CO₂ de los gases de combustión, es baja (la presión parcial de CO₂ suele ser inferior a 1atm). Lo que genera un desafío técnico, para el desarrollo de los procesos de captura avanzados y rentables (D'Alessandro *et al.*, 2010; Figueroa *et al.*, 2008). La concentración típica del flujo de gases en las plantas con uso de combustibles fósiles, con este método de separación, se encuentra entre el 70 – 75 % N₂, 10 – 15 % CO₂, 8- 10% H₂O, 3 – 4% O₂, con niveles traza de NO_x, SO_x, entre otros (Bhown y Freeman, 2011).

A pesar de esta dificultad, la postcombustión tiene el mayor potencial a corto plazo para reducir las emisiones de GEI, ya que se puede adaptar a las unidades existentes que generan dos tercios de las emisiones de CO₂, en el sector eléctrico (D'Alessandro *et al.*, 2010; Figueroa *et al.*, 2008; Lu y Dai, 2014).

Finalmente, en la oxicomcombustión, se utiliza un comburente rico en oxígeno y muy bajo contenido de nitrógeno, que produce concentraciones elevadas de CO₂, sin embargo, el alto contenido de O₂ puede dañar fácilmente los equipos (Morales *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2011; Kanniche *et al.*, 2010; D'Alessandro *et al.*, 2010; Figueroa *et al.*, 2008).

La mezcla de gases en la oxicomcombustión contiene CO₂ y vapor de agua, principalmente. El agua es el componente fácilmente extraíble, dejando esencialmente una corriente pura de CO₂, para almacenamiento o para su disposición. Por supuesto, tales diseños requieren una planta de separación de aire, que es costosa (Choi *et al.*, 2009). Sin embargo, el proceso tiene como inconveniente principal, el costo, lo que provoca que no sea competitivo con la precombustión o postcombustión (U.S Department of Energy, 2017).

Sin tomar en cuenta las dificultades técnicas del proceso de captura que cada una pueda presentar, otra barrera considerable es su alto costo. Aún no se tienen cifras exactas del costo de captura por tonelada de CO₂ capturado, lo que implica el estudio de diversos materiales adsorbentes para que el método de captura sea sencillo y rentable.

1.3. Materiales de adsorbentes para captura de CO₂

Los adsorbentes sólidos, son los principales materiales utilizados en el proceso de captura de CO₂, que se basa en la capacidad que presentan los gases para ser adsorbidos, sobre una superficie sólida (adsorbente). Diferentes materiales se utilizan en aplicaciones industriales a gran escala, para la separación de gases a concentraciones bajas (Abanades *et al.*, 2015).

1.3.1. Definición y clasificación general de los adsorbentes utilizados para la captura de CO₂

El término adsorción es referido al proceso en el cual las moléculas se acumulan en la capa de la interface entre el sólido y el gas (Dąbrowski, 2001). Estos adsorbentes se evalúan en términos de sus capacidades de equilibrio de CO₂, cinética de adsorción-desorción, ventajas operativas, estabilidad (física, térmica y química), regenerabilidad, selectividad por el CO₂, costo del material adsorbente, etc (Choi *et al.*, 2009; Mohamedali *et al.*, 2016).

El adsorbente, debe ser capaz de capturar el CO₂, en un amplio intervalo de temperatura y presión, acorde a la aplicación o configuración deseada, con el fin de lograr ser adaptados en diferentes entornos y tener un buen rendimiento. El adsorbente no debe reaccionar con las impurezas presentes en la corriente gaseosa, ya que pueden reducir de manera significativa la capacidad de adsorción de CO₂ e incluso degradar la estructura del adsorbente. Esta característica del adsorbente en el proceso, determinará la frecuencia para su reemplazo, lo que se refleja en los costos de operación del proceso a escala comercial o industrial, concluyendo que entre mayor sea el número de ciclos y barato, se considerará como rentable (Bonenfant *et al.*, 2009).

La alta selectividad por el CO₂, en relación con los demás gases del proceso, es esencial para la adsorción/desorción eficiente. La selectividad, determinará la pureza del CO₂ producido, también si se implementan equipos para la eliminación de impurezas, impactará en un aumento del costo operativo del proceso (Bhatta *et al.*, 2015).

De acuerdo con las temperaturas de adsorción de los materiales sólidos adsorbentes, también se pueden clasificar en tres tipos: adsorbentes de baja, intermedia y alta temperatura (Ramírez-Moreno *et al.*, 2014; Sayyah *et al.*, 2013; Lee y Park, 2015; Choi *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2014), como se describen a continuación.

Los adsorbentes que operan a baja temperatura (temperaturas de adsorción inferiores a 200 °C), incluyen habitualmente materiales basados en carbono, aluminosilicatos como las zeolitas, compuestos organometálicos, carbonatos de metales alcalinos y aminas (Choi *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2014).

Carbón activado

Es muy conocido por ser un material adsorbente que, tiene una estructura de carbono mesoporosa o microporosa. Su principal ventaja sobre otros adsorbentes, es el bajo costo de las materias primas, que se utilizan para su elaboración. Este material, tiene un papel importante en la adsorción y captura de CO₂, debido a su porosidad y amplia disponibilidad. La estructura microscópica y macroscópica, así como sus características químicas, influyen en su capacidad de captura y rendimiento (Lu y Dai, 2014; Choi *et al.*, 2009). Las grandes variaciones en las propiedades texturales de los carbones activados, tales como la distribución de tamaño de poro, estructura de poro y el área superficial activa (400 – 1,000 m²g⁻¹), hace que sus características de adsorción sean altamente variables. Las capacidades de adsorción de carbones activados, disminuyen rápidamente al aumentar la temperatura (Choi *et al.*, 2009; Sreenivasulu-B *et al.*, 2015).

Zeolita

Es una clase de aluminosilicatos cristalinos porosos, presentan arreglos tetraédricos de Si o Al. Las zeolitas son capaces de adsorber una amplia variedad de moléculas, se ha reportado que tienen una capacidad de adsorción de 1.2mmolg⁻¹ a 4.5 mmolg⁻¹ (Choi *et al.*, 2009). Un

punto importante a considerar es que, el vapor de agua puede disminuir significativamente la capacidad de adsorción de CO₂, porque se adsorbe en la superficie de la zeolita bloqueando la adsorción del CO₂. Pese a que, las zeolitas presentan una gran área superficial y volumen de poro, su capacidad de adsorción también se ve afectada al incrementarse la temperatura (Chen *et al.*, 2017).

Estructuras metal-orgánicas (MOF)

Son materiales sólidos porosos cristalinos, de compuestos híbridos inorgánicos-orgánicos y ligandos orgánicos, tienen estructuras cristalográficamente bien definidas; en la mayoría de los casos son estructuras robustas, lo que les permite ser materiales porosos (Lu y Dai, 2014).

Algunos MOF tienen la cualidad de ser geoméricamente flexibles y presentan diversos tamaños. Son populares por su alta selectividad, capacidades de adsorción, particularmente, para el H₂, CH₄ y algunos gases tóxicos, también es usado para la síntesis de catalizadores químicos (Lee y Park, 2015).

Recientemente, han surgido como adsorbentes de CO₂ con gran potencial, porque tienen la ventaja de presentar propiedades adecuadas, como funcionalidad química ajustable, porosidad y características de poro fácilmente modificables. Sin embargo, su capacidad de captura de CO₂ disminuye drásticamente, con el aumento de la temperatura y cuando se expone a las mezclas de gases bajo condiciones dinámicas. Se ven fuertemente impactados negativamente por la presencia de agua, ya que destruye su estructura cristalina por el desplazamiento de los ligandos. También se dificulta la síntesis a gran escala, ya que es costosa, además son poco selectivas en mezclas CO₂-N₂ (Bhatta *et al.*, 2015). El costo de las zeolitas y de los MOF es alto, aunque también tienen una alta capacidad de adsorción de CO₂.

Hidrotalcita (HTs)

Otros adsorbentes utilizados para la captura de CO₂, son las hidrotalcitas, que son adsorbentes de temperatura intermedia, es decir, temperaturas de adsorción comprendidas entre 200 y 400 °C (Wang *et al.*, 2011).

Son hidróxidos dobles laminares de tipo hidrotalcita, también conocidos como arcillas aniónicas o hidróxidos en capas de metales mixtos, son materiales naturales o sintéticos, que consisten en hojas de tipo brucita cargadas positivamente. La estructura de la hidrotalcita es similar a la de brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, en la que algunos de los cationes Mg^{2+} , coordinados octaédricamente por los grupos hidroxilo, son sustituidos por iones trivalentes, tales como Al^{3+} (Alsawalha, 2004).

En general, las capacidades de captura de CO_2 de las hidrotalcitas, son más bajas que las de otros quimisorbentes (normalmente $<1.0 \text{ mmol g}^{-1}$). Los datos de las isothermas de adsorción de hidrotalcitas, pueden describirse adecuadamente por el modelo de Langmuir, con el que se han calculado las capacidades máximas de adsorción de CO_2 de 0.59 y 0.48 mmol g^{-1} a 400 °C y 500 °C, respectivamente. Al igual que, los carbones activados, la capacidad de adsorción de las hidrotalcitas, se ve afectada por la presencia de moléculas de agua (Choi *et al.*, 2009).

Entre los adsorbentes de alta temperatura (superiores a 400 °C), se encuentran las cerámicas alcalinas (por ejemplo Li_2ZrO_3 y Li_4SiO_4) (Wang *et al.*, 2011). Este grupo de materiales incluye a los óxidos de metales alcalinos (Na_2O , K_2O) y los óxidos de metales alcalinotérreos (CaO , MgO), en la que las moléculas de CO_2 se adsorben a través de la formación de especies monodentadas o multidentadas (Choi *et al.*, 2009).

Cerámicas alcalinas

Se definen como un óxido de metal binario, en el que al menos uno de los metales, es un elemento alcalino, como el ortosilicato de litio y cuprato de litio, entre otros. La importancia de su estudio es que, aparentemente presentan una reactividad similar o mejor que los óxidos alcalinotérreos. Aunque tienen varios puntos a favor para la captura de CO_2 , no son los adsorbentes ideales, porque su ciclabilidad no siempre es posible, pueden ser muy reactivos, y por ende, inestables. Por último, pueden sufrir grandes expansiones de volumen durante el proceso de captura de CO_2 (Pfeiffer, 2010).

Por ejemplo, el Li_2ZrO_3 tiene la capacidad de capturar CO_2 a temperaturas de 450-550 °C y su capacidad máxima teórica de quimisorción de CO_2 de $6.5 \text{ mmol}_{\text{CO}_2} \text{ g}_{\text{sorbente}}^{-1}$ (28.7% en peso). Se regeneran a una temperatura relativamente baja de 700 °C (Memon *et al.*, 2017). Después de adsorber 1 mol de CO_2 , el volumen del material aumenta un 34%, lo que implica un inconveniente. Generalmente, el Li_2ZrO_3 se encuentra en dos fases: tetragonal y monoclinica. El Li_2ZrO_3 tetragonal, muestra una mejor estabilidad, cinética más rápida (Memon *et al.*, 2017). El costo de los adsorbentes sintéticos como el Li_4SiO_4 y el Li_2ZrO_3 es relativamente alto, comparado con el valor de los adsorbentes naturales (Wang *et al.*, 2011).

Óxidos alcalinotérreos

En particular, los óxidos de metales alcalinotérreos, se han reportado como buenos adsorbentes para CO_2 , donde 1 mol de óxido de metal, puede adsorber químicamente un equivalente estequiométrico de CO_2 , para formar un carbonato de metal alcalinotérreo, a través de la siguiente reacción 2 que es exotérmica (Choi *et al.*, 2009):



Donde M puede ser Mg, Ca, Sr, Ba.

El óxido de berilio, es termodinámicamente favorable, pero, no es un candidato viable para la captura de CO_2 , debido a problemas relacionados con el polvo de berilio. En el caso del estroncio, es altamente reactivo y arde en presencia de aire. El bario, es altamente reactivo con el aire. Con base en lo anterior, el CaO es ampliamente utilizado para la captura de CO_2 debido a la disponibilidad de materias primas naturales, bajo costo, facilidad de elaboración, alta capacidad de adsorción y altas temperaturas de funcionamiento (>600 °C) (Choi *et al.*, 2009; Blamey, 2010; Wang *et al.*, 2011; Sayyah *et al.*, 2012; Lee y Park, 2015; Wang, *et al.*, 2011; Dou, *et al.*, 2016; Parsons y Dixon, 2014 ; Kumar y Saxena, 2014).

1.3.2. CaO

El CaO es atractivo debido a las siguientes características: (1) alta capacidad teórica de captura de CO₂ de 0.786 g_{CO2} g⁻¹ (17.8 mmol_{CO2} g⁻¹), (2) bajo costo, si se produce a través de la descomposición de la piedra caliza natural, (3) alta basicidad, (4) rango de temperatura (funcionamiento mayor a 400 °C) (5) fácil de producir a granel y (6) cinética rápida de la reacción de captura y desorción de CO₂ (Ramírez-Moreno *et al.*, 2014; Choi *et al.*, 2009; Blamey *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2011; Sayyah *et al.*, 2013; Kumar y Saxena, 2014; Lee y Park, 2015; Zhang *et al.*, 2015; Blamey *et al.*, 2010).

La adsorción de CO₂ en óxido de calcio, se basa en la reacción de carbonatación estequiométrica, la cantidad teórica máxima de CO₂ adsorbido es 17.8 mmol g⁻¹. Si bien las capacidades típicas reportadas en la literatura, son inferiores a este valor ideal, siguen siendo superiores a los de otros quimisorbentes inorgánicos. Las capacidades de adsorción de CO₂ en CaO en polvo, varían de acuerdo al tamaño de partícula, área superficial, la composición del precursor y su uso práctico se puede ver influenciado por factores cinéticos (Choi *et al.*, 2009). Otra investigación realizada por Blamey y colaboradores, está enfocada en la reducción de la velocidad de decaimiento de la reactividad del CaO, lo que implica una mayor duración del adsorbente o bien para su reactivación (Blamey *et al.*, 2010).

La principal ventaja de la carbonatación mineral, es que, permite la formación de productos termodinámicamente estables (Bonenfant *et al.*, 2009). La cinética de adsorción de CO₂ en adsorbentes de óxido de calcio, se rige por la velocidad del proceso de carbonatación. Puede ser limitada por la velocidad de la reacción química, que por lo general es muy rápida a temperaturas elevadas. La otra limitante, es la velocidad del transporte de CO₂ a los sitios de adsorción sin reaccionar del óxido metálico (Choi *et al.*, 2009; Erans, *et al.*, 2016). Las condiciones de exposición del proceso de carbonatación, se ven influidas por la temperatura, presión y presión parcial del CO₂ (Fernández *et al.*, 2004).

En la reacción sólido-gas, como la carbonatación de CaO y el CO₂, la formación y el crecimiento del producto CaCO₃ sólido es el paso más importante (Kierzkowska *et al.*, 2013; Li, *et al.*, 2012). El producto sólido, se formará en la interfase, entre reactivo sólido y el gas,

haciendo que el paso del gas (CO_2) sea más difícil y con ello, el contacto con la superficie del reactivo que aún no ha reaccionado. En esta etapa, el proceso se ve afectado por la presión del CO_2 , disminuyendo gradualmente por el llenado de los poros, lo que se traduce en la obstrucción de los mismos. Por lo tanto, la siguiente etapa es lenta y controlada por la difusión del CO_2 en el producto sólido (CaCO_3) (Kierzkowska *et al.*, 2013; Li, *et al.*, 2012; Erans *et al.*, 2016; Choi *et al.*, 2009), lo que se observa en la Figura 1.1.

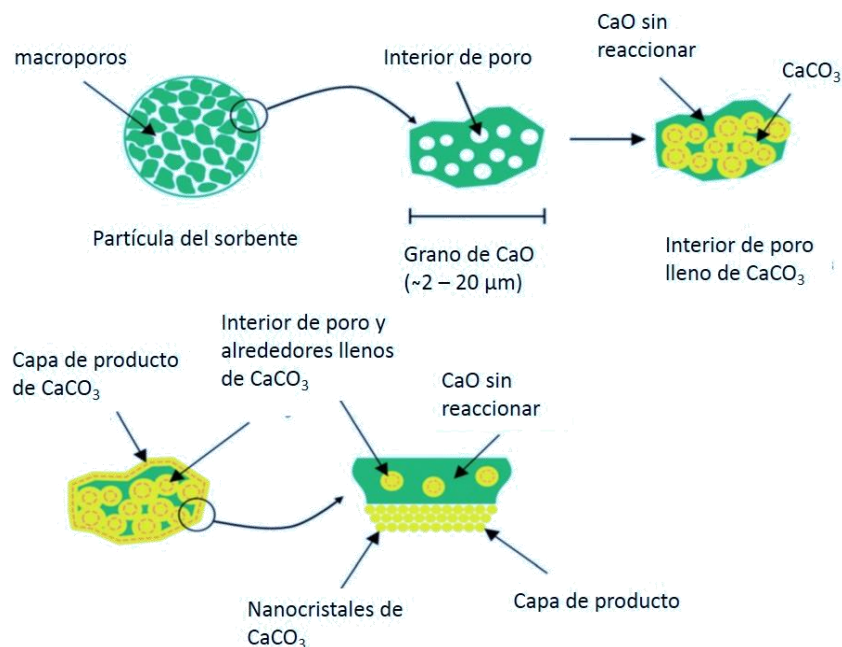


Figura 1. 1 Reacción sólido-gas entre el CaO y el CO_2 (Kierzkowska *et al.*, 2013)

Hay dos tipos de carbonatos producidos dependiendo del tipo de espacio llenado durante la carbonatación. Uno se forma llenando todos los pequeños huecos en la red microgranular de la calcinación, mientras que, el otro se forma como una capa de producto en los bordes del grano y en las paredes de los poros grandes dentro de los granos (Kumar y Saxena, 2014).

Como se mencionó anteriormente, en el proceso de carbonatación, la reacción ocurre en dos etapas. La primera, es una reacción relativamente rápida, la segunda es una fase mucho más lenta (Erans *et al.*, 2016) como se indica en la Figura 1.2. Donde X_N es la conversión molar de CaO en cada ciclo, X_K es la conversión molar bajo régimen de reacción rápida y X_D la conversión molar bajo régimen controlado por difusión (Arias *et al.*, 2011).

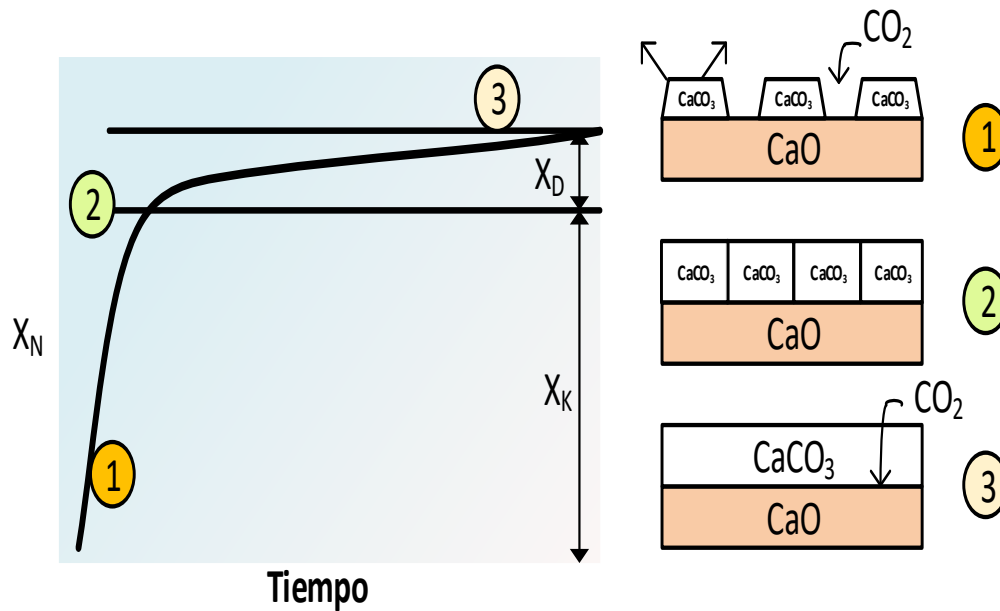


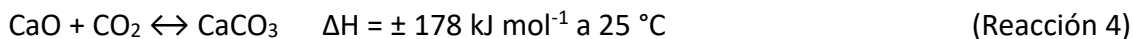
Figura 1. 2 Esquema de la conversión del adsorbente (CaO) durante la carbonatación (adaptado de Arias *et al.*, 2011)

El proceso opuesto a la carbonatación, es conocido como la reacción de calcinación, la cual se muestra a continuación:

Calcinación (descomposición)



Cuando el proceso se realiza en continuo, se denomina proceso de bucle. Los sistemas de bucle continuo (*calcium looping process*, CLP, por sus siglas en inglés) de alta temperatura, se basan en rápidas reacciones sólido-gas, lo que implica una reacción muy variable de la masa de una partícula sólida con O_2 (quema química de combustión o reformado) o CO_2 (bucle de calcio). El concepto utiliza un óxido metálico, en la transferencia de oxígeno del aire de la combustión al combustible y, por lo tanto, se evita un contacto directo entre el aire y el combustible. El mecanismo del proceso utilizado en el CLP, es una reacción reversible entre el CaO y el CO_2 para formar CaCO_3 , como se muestra en la reacción 4 (Zhang *et al.*, 2015; Lu y Dai, 2014; Abanades *et al.*, 2015; Donat *et al.*, 2012):



En el proceso, se utilizan comúnmente dos lechos fluidizados interconectados, un reactor de combustible y un reactor de aire. La salida del gas del reactor de combustible consta idealmente de CO_2 y H_2O (Abanades *et al.*, 2015).

En los sistemas CLP, el oxígeno se introduce en el sistema, a través del ciclo de oxidación-reducción de un portador de oxígeno. El portador de oxígeno, es usualmente un compuesto sólido, basado en metales. Puede estar en forma de un único óxido metálico, tal como un óxido de cobre, níquel, hierro, o un óxido metálico, soportado sobre un sustrato de alta superficie (por ejemplo, alúmina o sílice), que no participan en las reacciones. Para un proceso típico de CLP, la combustión se divide en reacciones separadas de reducción y oxidación, en reactores múltiples. El óxido metálico suministra oxígeno para la combustión y es reducido por el combustible en el reactor del combustible, que funciona a temperatura elevada (U.S. Department of Energy, 2017a).

La ventaja fundamental de la combustión en bucle, es que, el CO_2 está inherentemente separado de los otros componentes del gas de combustión, es decir, N_2 y O_2 , por lo tanto, no se gasta ninguna energía para la separación del gas, ni se necesita ningún equipo de separación de los mismos. El costo de proceso de captura, utilizando la técnica de CLP, es de 38% comparado con el proceso utilizado en aminas (Abanades *et al.*, 2015).

Por otra parte, la descomposición del carbonato se realiza mediante tratamiento térmico ($>700^\circ\text{C}$). El desafío principal, es que, para aplicaciones prácticas, la capacidad de adsorción de CO_2 disminuye significativamente, después de múltiples ciclos de carbonatación -descarbonatación. Principalmente porque, el CaCO_3 se sinteriza durante la etapa de regeneración a altas temperaturas (Ramírez-Moreno *et al.*, 2014; Choi *et al.*, 2009; Blamey *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2011; Sayyah *et al.*, 2013; Kumar y Saxena, 2014; Lee y Park, 2015; Zhang *et al.*, 2015).

La desactivación del adsorbente, se produce principalmente, a partir de la formación de CaCO_3 estructurado en capas que rodea al CaO que, una vez que se alcanza cierto espesor, obstaculiza severamente la difusión de CO_2 para reaccionar con el núcleo interno (Wang *et al.*, 2011; Kumar y Saxena, 2014).

La tasa de desactivación, aumenta con el incremento de la temperatura en la etapa de calcinación. Durante la calcinación, se forman pequeños poros debido a la liberación de CO_2 ; sin embargo, los poros más grandes no sólo están presentes en el material inicial, sino que también se forman causados por el sinterizado, que es impulsado por la minimización de la energía superficial, cambia los poros más pequeños a poros más grandes (Erans *et al.*, 2016; Blamey *et al.*, 2010).

Está bien establecido que, los adsorbentes a base de óxido de calcio sufren de una degradación rápida de su capacidad de captura de CO_2 , durante la repetición de ciclos de carbonatación/calcinación. Esta reducción de la capacidad de captura, se ha atribuido principalmente al bloqueo de los poros y a la sinterización del adsorbente. En un esfuerzo para describir la disminución por sinterización de partículas de la capacidad de adsorción por el uso cíclico de los adsorbentes de óxido de calcio, se han propuesto varias relaciones empíricas (Choi *et al.*, 2009).

La sinterización, producida principalmente durante la calcinación, hace referencia a cambios en la forma de los poros, la contracción y el crecimiento de grano de las partículas de CaO , lo que contribuye a la disminución de la reactividad. Este fenómeno aumenta a mayores presiones parciales de vapor, CO_2 y también con impurezas. (Erans *et al.*, 2016; Blamey *et al.*, 2010).

Se han realizado diversos estudios, para evaluar la influencia de diferentes factores en el proceso de captura de CO_2 , utilizando como adsorbente el CaO , como se observa en la Tabla 1.3. Entre los parámetros evaluados mediante un análisis termogravimétrico se encuentran: el tamaño de partícula, temperatura de captura, concentración de CO_2 , temperatura de calcinación, entre otros. Se encontró que el tamaño de partícula (intervalo de 0.075 mm a 1 mm), no presenta influencia alguna. Mientras que el porcentaje del volumen de CO_2

durante la carbonatación mostró poca contribución en el proceso (Bathia y Permuttler, 1983; Abanades y Álvarez, 2003; Grasa y Abanades, 2006; Grasa *et al.*, 2008; Manovich y Anthony, 2008; Silaban y Harrison, 1995; Sun *et al.*, 2007; Alonso, *et al.*, 2014).

Tabla 1. 3 Influencia de diferentes factores en el proceso de captura de CO₂, utilizando como adsorbente el CaO

Parámetro evaluado	Intervalo evaluado	Influye	Condiciones experimentales						
			Tcarb (°C)	tcar (min)	[%vol CO ₂]	Tcal (°C)	tcal (min)	[%vol CO ₂]	Autores
Temperatura de carbonatación (°C)	400-725	Si a > 615 °C	400-725	15-30	10-42	910	10	10-20	Bathia y Permuttler (1983)
	550-700	Si a > 650 °C	550-700	20	10	900	15	10	Grasa <i>et al.</i> (2008)
	550-750	Moderado	550-750	60	15	750	60	0	Silaban y Harrison (1995)
%volumen de CO ₂ de carbonatación	10-42	Nulo	585-690	10-30	10	910	10	10	Bathia y Permuttler (1983)
	1-15	Nulo	750	60	1-15	750	60	0	Silaban y Harrison (1995)
	10-100	Bajo	650	5	10-100	950	5	10-100	Grasa y Abanades (2006)
	8-80	Poco	850	4	8-80	850	4	0	Sun <i>et al.</i> (2007)
Tiempo de carbonatación (min)	15-1440	Moderado	866	15-1440	100	866	15	0	Barker (1973)
	5-30	Poco	650	10	100	960	10	100	Alvarez y Abanades (2005)
	7.5-30	Moderado	800	7.5-30	33	800	15	0	Lysikov <i>et al.</i> (2007)
	3.5-9	Moderado	850	3.5-9	100	850	4.5-15	0	Sun <i>et al.</i> (2008)
	10-240	Poco	750-850	10-240	50	750-850	90	0	Manovich y Anthony (2008)
Temperatura de calcinación (°C)	750-825	Poco	750	60	15	750-825	60	0	Silaban y Harrison (1995)
	850-1000	Poco	650	5	10	850-1000	5	10	Grasa y Abanades (2006)

Tabla 1. 3 Continuación

Parámetro evaluado	Intervalo evaluado	Influye	Condiciones experimentales						
			Tcarb (°C)	tcar (min)	[%vol CO ₂]	Tcal (°C)	tcal (min)	[%vol CO ₂]	Autores
%volumen de CO ₂ de calcinación	0-15%v	Poco	750	60	0-15	825	60	0-15	Silaban y Harrison (1995)
	0-100%v	Moderado	800	100	50	800	15	-	Manovich et al. (2009)
Tiempo de calcinación (min)	3-60	Moderado	650	5	10	950	3-60	10	Grasa y Abanades (2006)
	15-240	Poco	750-850	30	50	750-850	15-240	0	Manovich y Anthony (2008)
	3-300	Poco	650	10	10	1050	3-300	10	González et al. (2008)

Tcarb= temperatura de carbonatación (°C); tcar= tiempo de carbonatación (min); [%vol CO₂]= porcentaje de volumen de CO₂ utilizado;
Tcal= temperatura de calcinación (°C); tcal= tiempo de calcinación (min); %vol CO₂ de carb. = porcentaje de volumen de CO₂ utilizado durante la carbonatación y %vol CO₂ de cal. = porcentaje de volumen de CO₂ utilizado durante la calcinación.

En condiciones reales de combustión, los gases de salida, contienen vapor de agua, azufre y otros componentes, lo que dificulta su captura y separación. La presencia de azufre en los gases de combustión, contribuye a la pérdida de reactividad en el material adsorbente, puesto que, propicia la formación de capas de CaSO_3 sobre la superficie de CaO . Se ha reportado que, durante la captura de CO_2 en diferentes ciclos, el CaO cuenta con una capacidad de captura del 62% sin azufre, disminuyendo al 37% en presencia de una concentración del 0.5% de azufre (Erans *et al.*, 2016).

Además, una de las principales dificultades que se tienen hasta el momento, es el alto costo por el consumo de energía, tan solo, el costo de la descarbonización se encuentra alrededor del 50% al 80% del total de la planta (Zhang *et al.*, 2015).

Uno de los desafíos importantes, es la disminución de la reactividad del material adsorbente, durante los ciclos de captura y regeneración. Por lo que, se requiere de un material mecánicamente fuerte, resistente al desgaste y rendidor (Erans *et al.*, 2016).

Se han hecho grandes esfuerzos para mejorar la estabilidad de las partículas de óxido de calcio, mediante la modificación de sus propiedades, específicamente con un enfoque en el aumento de área de superficial y la preparación de una estructura de poros más estable. La dirección de estos esfuerzos de investigación se clasifica en cuatro estrategias diferentes: (1) las técnicas que utilizan soportes rígidos, (2) el uso de aditivos (3) preparación de las nanopartículas y (4) el uso de diferentes precursores sintéticos. (Choi *et al.*, 2009).

Con base en lo anterior, una atractiva propuesta de adsorbente para la captura de CO_2 , son las escorias metalúrgicas de acero, debido a que su principal componente es el CaO con un 40- 52% en peso (Bonenfant *et al.*, 2009).

El aprovechamiento de este residuo, representa un doble beneficio ambiental, ya que permitiría reducir las emisiones de CO_2 y además, disminuir la cantidad de este residuo que va a disposición final.

1.4. Escorias metalúrgicas

1.4.1. Definición

La escoria, es el nombre que se le otorga al material fundido con la ganga y demás impurezas, formado por la reacción química entre la materia prima, los materiales añadidos al horno y las impurezas oxidadas durante el refinado del metal, a través de la combinación de fundentes (carbonatos y silicatos). Son procedentes de la metalurgia del hierro, acero, níquel, manganeso, cromo y cobre, entre otras (SEMARNAT, 2011; Piatak *et al.*, 2015; Berridi, 2008).

Las escorias metalúrgicas están divididas en dos grandes grupos: el de la producción primaria de minerales ferrosos, como es el caso de la fabricación del hierro y del acero, y el segundo de los minerales no ferrosos, de la recuperación de metales básicos y algunos metales preciosos (Piatak *et al.*, 2015; Euroslag, 2017a).

La escoria ferrosa, se genera durante la recuperación de hierro a partir de minerales naturales o materiales reciclados de la producción de hierro o acero. Se producen diferentes tipos de escoria en los diferentes hornos utilizados. Los óxidos de hierro, se reducen a hierro fundido en el horno, mediante la adición de material calizo o dolomita, un combustible y un agente reductor, como el coque (Piatak *et al.*, 2015).

La escoria de hierro fundida, puede solidificarse por enfriamiento lento en condiciones atmosféricas (enfriado por aire), enfriamiento moderado con el uso de cantidades controladas de agua (expandida), enfriamiento rápido en aire (peletizado), enfriamiento con gran volumen de alta presión o pulverizaciones de agua (granuladas) (Piatak *et al.*, 2015).

La velocidad y el método de enfriamiento, afectan las propiedades de la escoria, lo que influye en sus usos comerciales. Escorias enfriadas por aire, son cristalinas, mientras que la escoria expandida es cristalina porosa y vítrea, en tanto que, las escorias granuladas son gránulos vítreos y cristalinos (Piatak *et al.*, 2015).

La naturaleza dura y densa de la escoria enfriada por aire, la hace adecuada como agregado de construcción. Las propiedades cementosas de la escoria granulada, ayudan a aumentar su resistencia a largo plazo, cuando se añaden al hormigón. La escoria granulada y expandida, se utiliza comúnmente como un agregado ligero, debido a su baja densidad (Piatak *et al.*, 2015).

Las escorias de acero, se generan cuando el hierro fundido procedente del alto horno y la chatarra de acero se combinan con aleaciones, para producir un tipo o grado particular de acero. Las escorias, provenientes de la fabricación de acero, generalmente contienen materiales alcalinos, consisten principalmente en silicatos de calcio, magnesio, aluminio, también óxidos, fluoruros, fosfatos, boratos, hierro, manganeso, titanio, entre otros. Estas escorias, a la temperatura de los procesos metalúrgicos, son soluciones complejas de una sola fase, en algunos casos contienen en suspensión partículas y glóbulos de otra fase. Las escorias, al solidificar suelen cristalizar en un número de fases sólidas diferentes (Baciacchi *et al.*, 2010; Piatak *et al.*, 2015).

Los diversos tipos de escorias, tienen funciones metalúrgicas semejantes, sin embargo, varían extensamente en sus propiedades físicas y químicas. Las propiedades de las escorias de acero, juegan un papel clave para su utilización. Las características de las escorias de acero, son determinadas por el proceso en el cual son generadas. Los principales tipos de escorias que se generan a partir de la industria siderúrgica se clasifican como i) escoria de alto horno (escoria de fabricación de hierro), ii) escoria de horno de acero. En el segundo grupo se divide en tres diferentes tipos, a) escoria de horno básico al oxígeno (BOF), b) escoria de horno de arco eléctrico (EAF) y c) escoria de horno de cuchara (Yildirim y Prezzi, 2011).

En la fabricación de acero, con el proceso de horno básico al oxígeno que se encuentran integradas con un alto horno, se cargan con hierro fundido en el alto horno y desechos de acero. Típicamente, la carga apropiada del horno básico al oxígeno consiste aproximadamente entre el 10 y 20% de chatarra de acero, el restante 80 ó 90% es de hierro fundido (Yildirim y Prezzi, 2011).

La presencia de restos de acero en la carga del horno básico al oxígeno, es importante en el enfriamiento del horno y el mantenimiento de la temperatura a aproximadamente 1600 °C y 1650 °C, para que se produzcan las reacciones químicas requeridas. Para la eliminación de elementos químicos no deseados de la masa fundida, se vierte al horno agentes fundentes, tales como la cal (CaO) o dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) durante los ciclos de soplado de oxígeno, reduciendo la cantidad de impurezas (Yildirim y Prezzi, 2011).

El proceso de la fabricación de acero mediante el horno de arco eléctrico, se basa en mini molinos que utilizan arcos eléctricos de alta potencia, en lugar de combustibles gaseosos, para producir el calor necesario para fundir la chatarra de acero reciclada y convertirla en acero de alta calidad. El proceso de fabricación de acero para hornos de arco eléctrico no depende de la producción de un horno de soplado, ya que la alimentación principal para él es chatarra de acero con algo de arrabio (Yildirim y Prezzi, 2011).

Los hornos de arco eléctrico están equipados con electrodos de grafito y se parecen a las calderas gigantes con un pico o una muesca excéntrica en un lado. El techo de los hornos de arco eléctrico puede pivotar y girar, para facilitar la carga de materias primas. Los desperdicios de acero, ya sea como una masa fundida pesada (grandes losas y vigas) o en forma triturada, se separan y clasifican en diferentes tipos de acero (Yildirim y Prezzi, 2011).

Las cestas de chatarra, se cargan cuidadosamente con diferentes tipos de desecho de acuerdo con su tamaño y densidad para asegurar que, tanto las condiciones de fusión en el horno, como la química del acero acabado, están dentro del rango deseado (Yildirim y Prezzi, 2011).

En el proceso de refinación en el horno de cuchara, se lleva a cabo después de la fabricación de acero primario, proveniente de BOF o EAF. Este proceso de refinación, se denomina de operación secundaria del proceso de fabricación del acero. Los procesos de refinado, son comunes en la producción de aceros de alta calidad. Las funciones más importantes de los procesos de refinado secundario son la desulfuración final, la desgasificación del oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, la eliminación de las impurezas y la descarburación final (hecha para los aceros al carbono ultra-bajos) (Yildirim y Prezzi, 2011).

Tanto las escorias de BOF como de las EAF, se forman durante las operaciones básicas de fabricación de acero, por lo tanto, las composiciones químicas y mineralógicas, son similares. El CaO, FeO y SiO₂, son los principales constituyentes químicos. Durante la conversión del hierro fundido en acero, un porcentaje del hierro (Fe), no puede ser recuperado del acero producido. Este hierro oxidado se observa en la composición química de la escoria (Bonenfant *et al.*, 2009; Vlcek *et al.*, 2013; Yildirim y Prezzi, 2011).

Dependiendo de la eficiencia del horno, el contenido de óxido de hierro (FeO / Fe₂O₃) de la escoria BOF puede ser de hasta un 38%. Durante el proceso de conversión de hierro a acero, se utilizan grandes cantidades de cal o de dolomita y, por lo tanto, el contenido de CaO de la escoria BOF suele ser muy elevado (CaO > 35%). En la Tabla 1.4 se muestran los principales componentes químicos de la escoria de acero, como el óxido de calcio (40 al 52%), seguido de los óxidos de hierro (10 al 40%) y silicatos (10 al 19%), en menor proporción se encuentra el P₂O₅ (≤1%), lo que muestra que las escorias son básicas y con capacidad de donar electrones (Bonenfant *et al.*, 2009; Vlcek *et al.*, 2013; Yildirim y Prezzi, 2011).

Tabla 1. 4 Composición química promedio de las escorias de acero

Fuente de generación	Composición (% en peso)							Ref.
	CaO	SiO ₂	FeO + Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	
Escoria de acero	40–52	10–19	10-40	5–8	5–10	1–3	0.5–1	(Bonenfant <i>et al.</i> , 2009)
*EAF - horno de arco eléctrico	30-40	10-20	15-35	10	~ 10	<10	<2	
*BF - alto horno	32-42	33-39	~0	0.1-0.5	6-9	9.13	~0	
*BOF - horno básico al oxígeno	42-52	9.13	15-35	3.1	1-8	0.5-3	1.5-4.0	
*LF - horno de refinación	48-52	8-10	2.4	<4	8-10	15-25	-	

Tabla 1. 4 Continuación

Fuente de generación	Composición (% en peso)							Ref.
	CaO	SiO ₂	FeO + Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	
BF - alto horno	35–38	34–38	0.5–1	0.5–2	10–14	6–9	-	(VLČEK <i>et al.</i> , 2012)
BOF (acero de carbón)	35–60	9–20	15–30	3–8	5–15	2–9	-	
BOF (aleación de acero)	39–45	24–32	1–6	0.4–2	8–15	3–8	-	
BOF - horno básico al oxígeno	30–55	8–20	10–35	2–8	5–15	1–6	-	
Barrera	30–60	2–35	0.1–15	0–5	1–10	5–35	-	

*Composición de hierro y acero

El alto contenido de óxidos metálicos en la escorias de acero, les proporciona un gran potencial para adsorber CO₂, alcanzando un valor de saturación de alrededor de 250 gCO₂kg_{escoria}⁻¹ (Bonenfant *et al.*, 2009).

Estructuralmente, las escorias forman silicatos tetraédricos, es decir, el silicio (Si⁴⁺) es rodeado por cuatro iones de oxígeno formando una red tridimensional polimérica, cuando se añaden cationes (Ca²⁺) en forma de CaO, se rompen los enlaces de SiO₂ a Si⁴⁺-O⁻ y son reemplazados por iones de Ca²⁺. La adición de iones de Ca²⁺ da como resultado a interruptores de red. Las escorias cuentan con enlaces iónicos y covalentes. Los enlaces de las escorias se clasifican en términos de los enlaces de oxígeno formados, i) puente de oxígeno (ej. Si-O), ii) sin puente de oxígeno (ej. Si-O-Na) y iii) libre de oxígeno (unido a cationes y no a Si) (Mills *et al.*, 2013).

En el estudio de Mills y colaboradores (2013) dedujeron que la estructura de las escorias depende de la velocidad de enfriamiento. De tal manera que, cada vez que se requiera hacer un estudio utilizando escorias, se deben caracterizar las muestras. También se podría anticipar que el Fe₂O₃ actuaría como el Al₂O₃, donando cationes, a la que vez es un interruptor y formador de red. Varios constituyentes de las escorias son clasificados como:

a) formadores de red (SiO_2 , Al_2O_3 y P_2O_5), b) interruptores de red (CaO , MgO , BaO , FeO , MnO , CrO , Na_2O , Li_2O y K_2O) y c) fundentes (CaF_2 y B_2O_3).

La estructura de las escorias, afecta significativamente las propiedades termoquímicas, así como las propiedades físicas tales como, la viscosidad y la conductividad térmica (Morita, 2013). Existen diversos parámetros que son usados para representar la estructura de las escorias, como la basicidad, en la cual se toma en cuenta la relación porcentual de CaO/SiO_2 , por lo que, si la concentración de SiO_2 es alta son denominadas como ácidas, por lo contrario si el CaO es mayor, se clasifican como básicas (Mills *et al.*, 2013). Para determinar su basicidad se muestra la ecuación 1.

$$\text{Basicidad} = \frac{X_{\text{CaO}}}{X_{\text{SiO}_2}} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde X es fracción mol

Su comportamiento en función de su acidez (aceptan electrones) o basicidad (donan electrones). Se denominan como óxidos anfóteros los de Fe_2O_3 y Al_2O_3 . Se determina la acidez o basicidad con la ecuación 2 (Mills *et al.*, 2013):

$$\text{Basicidad} = \frac{X_{\text{CaO}}}{X_{\text{SiO}_2} + X_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde X es fracción mol

Las escorias de acero son alcalinas (pH 12), la basicidad de las escorias de acero influye en su capacidad de secuestro, y es conferida por los óxidos metálicos tales como el calcio, magnesio, aluminio, hierro y óxidos de manganeso (Bonenfant *et al.*, 2009).

1.4.2. Cifras de generación de las escorias

Las escorias metalúrgicas de acero son generadas en el proceso de producción de hierro y acero. La Asociación del mundo del acero, publicó una producción mundial de acero crudo de 1 620 408 mil toneladas en el año 2015. El país con la mayor producción de acero es China, con una contribución de 804 mil toneladas, seguido de Japón (105.2 mil toneladas), el tercer peldaño es ocupado por la India (90 mil toneladas) (Worldsteel, 2016).

México, se posicionó en el décimo tercer lugar con 18 225 mil toneladas. Considerando que, por cada tonelada de acero producida, se genera en promedio 200 kg de escoria, se tiene el estimado de una generación de 324 millones de toneladas de escoria metalúrgica de acero. Donde, su disposición final requiere espacio o en su defecto buscar alternativas de reutilización (Worldsteel, 2016).

La Cámara Nacional de la Industria del hierro y el acero (CANACERO), emitió un informe de la producción de acero, la cual es desarrollada en los estados de Coahuila (29.1%), Michoacán (18.4%), Nuevo León (15.8%), Guanajuato (11.1%), Veracruz (7.1%), San Luis Potosí (5.7%), Puebla (4.0%), Estado de México (3.2%), Tlaxcala (2.3%), Jalisco (2.0%) y finalmente Baja California Norte (1.4%). La participación de este sector contribuye al 1.9% del producto interno bruto (PIB) nacional, con una aportación de 345 mil 494 millones de pesos en el año 2015 (CANACERO, 2016).

Las plantas siderúrgicas, utilizan principalmente cinco materiales como materia prima, la composición varía dependiendo de la fuente de generación, y pueden contener materiales útiles como hierro, carbono, calcio, zinc, plomo, entre otros. Como estos subproductos aún tienen un valor agregado, pueden ser aprovechados. No se debe pasar por alto que, si son liberados al ambiente pueden causar problemas ambientales, por lo que la simple disposición de estos residuos son cada vez menos atractivos, ya que no sólo ocupan grandes extensiones de terreno, sino que también aumentan los costos de eliminación, puesto que, para lograr tener un área donde se dispondrán los residuos, se deben cumplir con ciertos requisitos sujetos ante la Autoridad competente (Das *et al.*, 2007).

En el 2016, México ocupó el decimotercer lugar en la producción de acero, con un aporte de 19 millones de toneladas (CANACERO, 2016). Considerando que por cada tonelada de acero producido se generó 200 kg escorias metalúrgicas de acero. Equivale a una generación de alrededor de 4 millones de toneladas de escorias metalúrgicas de acero, producidas en el año 2016. Bonenfant y colaboradores (2009) indicaron que las acererías son grandes emisoras de CO₂, generan de 0.28 a 1 tonelada de CO₂/tonelada de acero.

1.4.3. Normatividad ambiental

A pesar del uso general de productos de escoria metalúrgica, ha habido un argumento en curso sobre considerar a la escoria un residuo o un subproducto. Todavía hoy, la situación relativa a la clasificación de la escoria no es uniforme. La Asociación Europea de representantes de productores de escorias metalúrgicas y sus procesos (EUROSLAG), también clasifica las escorias metalúrgicas de acero como subproductos (Euroslag, 2017b).

En el año 2006, se publicó en el Diario Oficial de la Federación, la segunda sección de la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat), titulado “AVISO por el que se señalan las opciones de reciclabilidad de las escorias generadas en los procesos de producción del hierro y del acero, así como de ferroaleaciones con manganeso y silicio”, las escorias metalúrgicas de acero provenientes del convertidor básico al oxígeno, no son clasificadas residuos peligrosos, catalogándose como subproducto para su posible reutilización en otros procesos productivos (SEMARNAT, 2006).

Por ejemplo, la legislación ambiental de Malasia, tampoco clasifica a las escorias de acero como residuos peligrosos, por lo que, puede ser recuperada en lugar de ser enviada a rellenos sanitarios o vertederos, para ser aprovechados en otro proceso productivo. La eliminación de las escorias de acero en rellenos sanitarios o vertederos, requiere grandes superficies, lo que lo vuelve desfavorable en términos económicos, lo cual ha conllevado a desarrollar diversas investigaciones para que sean aplicadas como subproductos (Lim *et al.*, 2016).

1.4.4. Aplicaciones

La Secretaría de Medioambiente y Recursos Naturales y la EUROSILAG, proponen que las escorias metalúrgicas sean aprovechadas en la fabricación de cemento, agregados de concreto, la construcción de vialidades, acondicionamiento de suelos y balastros (SEMARNAT, 2006; Euroslag, 2017b).

También, se propone que sean utilizados para la formulación y fabricación de acondicionadores, para procesos metalúrgicos y lecho filtrante, tratamiento de aguas residuales, por mencionar algunas (SEMARNAT, 2006).

La escoria de alto horno, se puede utilizar en la preparación de materiales, tales como vidrio cerámico, gel de sílice, azulejos de cerámica, ladrillos, adsorbente de fosfato a partir de soluciones de agua, adsorción para eliminación del plomo, entre otros (Das *et al.*, 2007).

Si-cong Tian *et al.*, (2014), investigó el desempeño de la escoria metalúrgica de acero para la captura de CO₂ proveniente de la combustión industrial mediante la carbonatación-calcinación hasta en 20 ciclos. Indicando que el potencial adsorbente de CO₂ de la escoria metalúrgica de acero se debe a la existencia de portlandita, proporcionando una capacidad teórica de 112.7 mgCO₂g_{escoria}⁻¹ y una conversión máxima de 39.8%, la desactivación de la escoria metalúrgica de acero se debe principalmente a la sinterización de las partículas de escoria metalúrgica de acero, durante el proceso de carbonatación y calcinación, particularmente por la destrucción de los poros de 3 nm.

Posteriormente, Si-Cong Tian y colaboradora (2016), estudió la eficiencia de la captura de CO₂ con reciclaje simultáneo de residuos de la industria del hierro y el acero. Utilizó un proceso de bucle de calcio (calcium looping cycle), la ventaja es que la captura de CO₂ va acompañada del reciclaje de residuos de hierro y acero. Para concentrar el CaO, aproximadamente en un 90% en peso, se llevó a cabo la extracción con ácido acético. Los adsorbentes de CO₂ derivados de la escoria de acero mostraron una mejor reactividad al CO₂ y una desactivación (lineal) más lenta que el CaO comercial durante los ciclos de bucle de calcio. Es importante destacar que, la eficiencia de reciclado del hierro de la escoria de acero con una extracción de ácido, se mejora significativamente, debido a un aumento

simultáneo en la recuperación de materiales ricos en hierro y el contenido de hierro de los materiales recuperados (Tian *et al.*, 2016).

Se ha estudiado el uso de la escoria metalúrgica de acero, como agregado de construcción vial e hidráulica, aditivo del cemento y adición de concreto, material para tratamiento de aguas residuales, materiales de construcción y fertilizantes en la producción agrícola (Lim *et al.*, 2016).

Las características de las escorias metalúrgicas de acero, dan como resultado la dureza, resistencia al desgaste y adhesividad, para el funcionamiento de agregados en la construcción de carreteras. Además, su porosidad y alcalinidad, es apta para el tratamiento de aguas residuales. Los componentes de FeO_x , son favorables para la recuperación de hierro, mientras que, las fases de C_3S , C_2S y C_4AF , son útiles en la producción de concreto y cemento. Los compuestos de CaO , MgO son idóneos para la captura de CO_2 y la desulfuración. En tanto que, el FeO , CaO , SiO_2 es la materia prima para el cemento Clinker, de tal manera que el CaO , SiO_2 , MgO , FeO son componentes de fertilizantes y mejoradores de suelo (Yi *et al.*, 2012).

2. Metodología

El desarrollo experimental, fue realizado en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental, del Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México. Las actividades experimentales se dividieron en cinco etapas: 1) acondicionamiento de las escorias de metalúrgicas de acero, 2) preparación de los derivados de las escorias metalúrgicas de acero, 3) pruebas de captura de CO₂ de las escorias metalúrgicas de acero y sus derivados, 4) evaluación de la ciclabilidad de las escorias metalúrgicas de acero y sus derivados y 5) estimación de la factibilidad del proceso de captura de CO₂ mediante un balance de CO₂ y costos utilizando escorias metalúrgicas de acero y sus derivados.

2.1 Materiales y reactivos

A continuación, se describen los materiales y reactivos utilizados para las pruebas experimentales.

En el presente trabajo, se evaluó la capacidad de captura de CO₂ de una escoria metalúrgica de acero, proveniente del proceso de Horno Básico al Oxígeno de una planta metalúrgica ubicada en el estado de Coahuila, México. La preparación de los derivados de las escorias metalúrgicas de acero, se realizó con ácido acético, con una pureza del 99.7% (Kara). Con fines de comparación, se utilizó CaO grado reactivo (Meyer). El gas utilizado durante las pruebas de captura, fue CO₂ al 5% mol en He (Praxair, certificado estándar).

La Tabla 2.1, se muestra la composición química de las escorias metalúrgicas de acero utilizadas en este estudio, determinada por la técnica de fluorescencia de rayos X y reportada por Mercado *et al.* (2013). Los principales compuestos presentes son 40.6 % CaO, 26.3 % Fe₂O₃, 11.6 % SiO₂ y 10.8 % MgO.

Tabla 2. 1 Composición química de las escorias metalúrgicas de acero por fluorescencia de rayos X (% peso)

CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅ ³⁻	TiO ₂	K ₂ O
40.6	26.3	11.6	10.8	4.5	2.7	1.8	0.5	0.1

2.2 Caracterización microestructural

La importancia de la caracterización de las escorias metalúrgicas de acero, de sus derivados y del óxido de calcio, se debe a que es posible relacionar su composición química, y sus características estructurales y microestructurales, con su capacidad de captura de CO₂ y sus propiedades de regeneración o ciclabilidad. Se determinaron las fases cristalinas presentes por difracción de rayos X de polvos (DRX) y el área superficial específica, mediante la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno.

2.2.1 Fases cristalinas: difracción de rayos X de polvos

La difracción de rayos X es una técnica de análisis ampliamente utilizada, no destructiva, con la que se obtiene información estructural, para la identificación y cuantificación de las fases presentes en un material sólido (Vargas *et al.*, 2014). Consiste en la dispersión elástica de los fotones de rayos X, por átomos en una red periódica, producidos cuando una partícula cargada eléctricamente de energía cinética, es decelerada rápidamente (Cullity y Stock, 2014). Cuando se inciden rayos X sobre la muestra, el momento electromagnético de los fotones, interactúa con los electrones del compuesto, de tal manera que, los rayos incidentes pueden ser atenuados, adsorbidos, dispersados, reflejados, refractados y difractados (Vargas *et al.*, 2014).

Debido a los diferentes planos cristalinos que posee un sólido cristalino, formará un patrón de difracción característico, que constará de picos en posiciones determinadas (ángulos 2 theta) e intensidades particulares. Un haz se dispersa en una matriz unidimensional de núcleos de iones metálicos y los haces dispersos pueden interferir de manera constructiva o destructiva, donde la diferencia de trayectoria entre los electrones dispersados de los átomos adyacentes es $n\lambda$ o $n\lambda/2$, respectivamente. Mejor conocidos como la Ley de Bragg, que se ilustra en la siguiente ecuación 3 (Vargas *et al.*, 2014).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde:

n = entero para interferencia constructiva

d = distancia interatómica

θ = ángulo entre los haces incidentes y que se encuentran en hileras de la misma separación

λ = longitud de onda de la partícula

En el presente trabajo, las muestras en polvo fueron analizadas en un Difractómetro EMPYREAN equipado con filtro de níquel, tubo de cobre de foco fino y detector PIXcel3D. Las muestras se homogeneizaron, mediante un mortero de ágata y se evaluaron utilizando un portamuestras de aluminio. La medición se realizó en el intervalo angular 2θ de 5 a 70° en escaneo por pasos con un “step scan” de 0.003° (2θ) y un tiempo de integración de 40 segundos por paso. Las fases fueron identificadas utilizando las bases de datos *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) e *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

2.2.2 Adsorción-desorción física de nitrógeno

La adsorción, es el enriquecimiento de uno o más componentes en una capa interfacial del sólido, término utilizado para denotar el proceso en el que las moléculas adsorbentes se transfieren y se acumulan a la capa superficial del material sólido. Al proceso opuesto se denomina desorción, es decir, la disminución en la cantidad del gas adsorbido. Mientras que la histéresis de adsorción surge cuando las curvas de adsorción y desorción se desvían entre sí (Sing, 1982).

La adsorción de nitrógeno, es una técnica sustancial para determinar el área superficial específica y tipos de poro para diferentes materiales. El área superficial específica, incluye la superficie externa de las partículas disponibles dentro de los poros del material (Vargas *et al.*, 2014).

La técnica, consiste en un método volumétrico, se basa en la cuantificación de la diferencia de volumen de gas adsorbido para formar una monocapa en la superficie del sólido. El equipo de adsorción de nitrógeno, cuenta con sensores de presión, válvulas y sistemas de vacío. El volumen interior se calibra antes de la medición. La cantidad de adsorción se

calcula restando el número de moléculas restantes en el equilibrio de adsorción del número de moléculas introducidas, usando la ecuación de los gases ideales. El proceso consiste en cuatro etapas, en la primera, requiere la mayor cantidad de energía, las moléculas de gas se adsorben en la superficie de la partícula. En la segunda etapa, se forma una monocapa de gas. En la tercera etapa, se forman multicapas. Mientras que la cuarta etapa, se llega a la saturación, en la cual, se realiza la condensación capilar (MicrotracBel, 2016; Vargas *et al.*, 2014).

Cada una de las muestras son previamente desgasificadas, el gas utilizado fue nitrógeno. Posteriormente se traza un gráfico del volumen adsorbido en función de la presión relativa de nitrógeno, a la curva obtenida se le llama *isoterma de adsorción*. A presiones relativamente bajas, se inicia la adsorción de N₂, hasta adsorber un monocapa. Después, se realiza la adsorción en multicapas y enseguida, ocurre la condensación capilar (exclusiva de materiales mesoporosos). Finalmente, se realiza la *desorción*, cuando la adsorción no coincide con la desorción, debido a la condensación capilar, la isoterma de adsorción-desorción forma una curva o histéresis (Vargas *et al.*, 2014).

El método más utilizado, para determinar el área superficial específica, es el de Brunauer-Emmett-Teller (BET), basado en la consideración de que las fuerzas de atracción de Van der Waals, son las únicas responsables del proceso de adsorción. Dichas fuerzas, son de naturaleza física, hacen que la ecuación BET, sea únicamente aplicable a fenómenos de adsorción física. En dicho proceso, se tiene una de las seis isothermas de adsorción típicas. De acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), la forma de la isoterma depende de la textura del sólido (Condon, 2013).

En la Figura 2.1 se presentan las isothermas de adsorción publicadas por la IUPAC, en el año de 1982. La isoterma de adsorción tipo I, es característica de los sólidos microporosos, que tienen superficies externas relativamente pequeñas. La tipo II, se presenta en materiales macroporosos o no porosos, la cual representa la adsorción en monocapa y multicapa sin restricciones. El punto B, es el comienzo de la sección media casi lineal de la isoterma, normalmente se utiliza para indicar la etapa en que la cobertura de la monocapa está completa y empieza la adsorción multicapa.

La isoterma tipo III, es convexa al eje p/p_0 en cualquier punto y tiene una baja energía de adsorción, es decir, se presenta una débil interacción entre el adsorbato y el adsorbente, como es el caso del grafito. La isoterma tipo IV, corresponde a materiales mesoporosos, la primera parte de la adsorción se debe a la adsorción monocapa y multicapa, se observa en diversos materiales adsorbentes industriales. La isoterma tipo V, muestra la condensación de poros e histéresis, es poco frecuente, se asocia con la isoterma tipo III, en que la interacción es débil, pero se obtiene con ciertos adsorbentes porosos. La isoterma tipo VI, representa una adsorción de multicapa escalonada sobre una superficie uniforme no porosa (Sing, 1982; Condon, 2013; Rouquerol *et al.*, 1999).

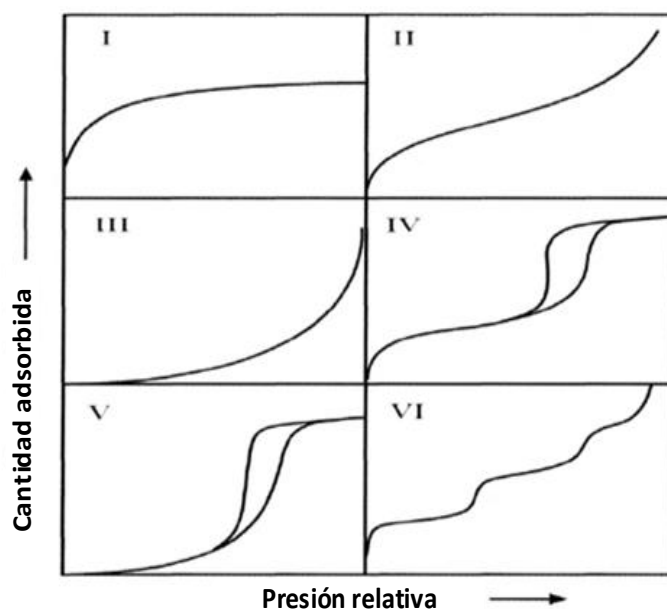


Figura 2. 1 Isotermas de adsorción (Sing, 1982)

La condensación capilar, se acompaña frecuentemente de una histéresis. Para la formación de la histéresis, debe tenerse en cuenta la combinación de efectos cinéticos y termodinámicos que abarcan todo el sistema de poros desordenados. La IUPAC clasifica empíricamente cuatro tipos de histéresis.

La histéresis tipo H1, se asocia a materiales porosos que presentan una distribución relativamente uniforme de poros cilíndricos. La tipo H2, se presenta en materiales con una estructura compleja en la que son importantes los efectos de red. La tipo H3 para materiales que no exhiben ninguna adsorción limitante a presión/presión relativa alta. Finalmente, en

la tipo H4, se observa generalmente en materiales que contienen microporos y mesoporos, como se muestra en la Figura 2.2 (Vargas *et al.*, 2014; Thommes, 2010).

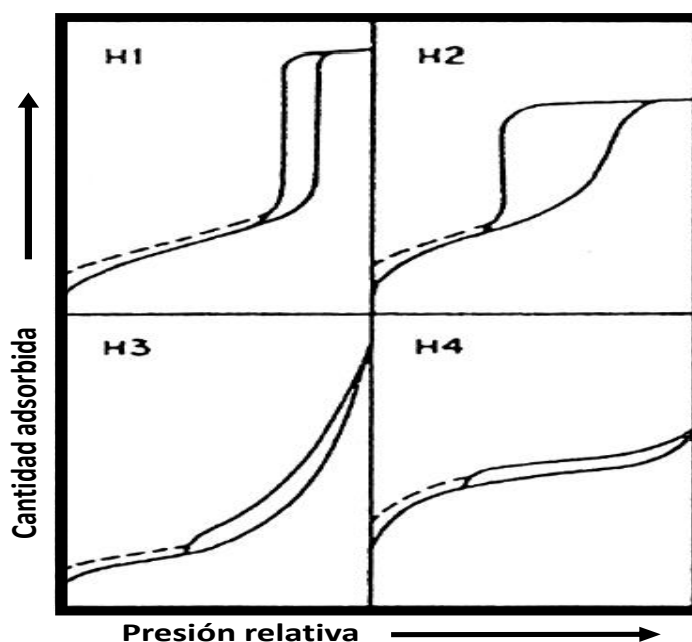


Figura 2. 2 Clasificación de los tipos de histéresis (Thommes, 2010)

El área superficial específica se determinó por adsorción física de nitrógeno con el equipo BelSorb Mini II, de Bel Japan, utilizando el método BET. Se colocó alrededor de 0.05g a 1g de muestra (CaO, escorias metalúrgicas de acero, sus derivados sin calcinar y calcinados, antes y después de los análisis de captura de CO₂) en una celda de cuarzo y se les dio un pretratamiento de desgasificación a una temperatura de 300 °C durante cuatro horas en flujo de N₂, con el fin de eliminar humedad y cualquier impureza que se pueda encontrar en la superficie.

Después de la desgasificación, se colocan las celdas en el Belsorb mini y se lleva a cabo el proceso de adsorción-desorción de N₂ a 77 K (en nitrógeno líquido), finalmente se tiene una serie de puntos de volumen de N₂ adsorbido, en centímetros cúbicos por gramo de material a condiciones estándar, con respecto de la presión/presión relativa. El límite de detección del equipo para la determinación del área superficial es de 0.01 m²g⁻¹ con una precisión de ±0.5%.

2.3 Acondicionamiento de la escoria metalúrgica de acero

El acondicionamiento de las escorias metalúrgicas de acero, consistió en la molienda y tamizado, por la malla No. 100-150 (148 - 105 μm).

2.3.1 Preparación de los derivados de las escorias metalúrgicas de acero

Acorde con la revisión bibliográfica realizada, para tener una mayor concentración de calcio a partir de minerales, residuos o subproductos, es posible realizar un tratamiento ácido con lo que se asegura que el calcio presente sea disuelto, sin embargo, este proceso también puede incluir la disolución del hierro presente.

El procedimiento llevado a cabo, se describe a continuación: se preparó una solución al 25% de ácido acético, en un volumen total de 50 mL por cada gramo de escoria metalúrgica de acero. Posteriormente, se agregó la escoria metalúrgica de acero, se agitó durante dos horas y se filtró. La mezcla filtrada se calentó a 90 °C hasta evaporar el agua, el remanente fue secado a 120 °C durante dos horas. Finalmente, se molió para tener una mezcla homogénea (Miranda-Pizarro *et al.*, 2016; Tian *et al.*, 2013).

En la literatura Adánez *et al.* (1999) y Bilton *et al.* (2012) reportan que, a temperaturas menores de 400 °C, los derivados se encuentran en forma de hidróxidos y silicatos de calcio, para que el óxido de calcio se forme, es necesaria la calcinación a una temperatura de aproximadamente 700 °C.

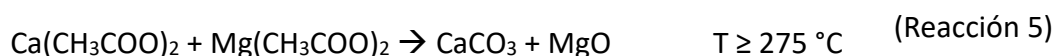
Para evaluar qué es más conveniente en el proceso de captura de CO₂, se elaboraron dos lotes obtenidos bajo las condiciones antes mencionadas. Tomando como referencia a Miranda-Pizarro y col. (2016), para el proceso de precalcinación y calcinación.

En el primer lote, se realizó una precalcinación a 675 °C durante 1 hora, la temperatura fue obtenida del equilibrio de la presión parcial de CO₂ y descomposición de CaCO₃. Tal tratamiento fue llevado a cabo antes de realizar las pruebas de TPD y TPC-TPDC.

En el segundo lote, se calcinó la muestra en una mufla a 900 °C durante 2 horas y se dejó enfriar hasta llegar a temperatura ambiente. Después la muestra fue evaluada mediante la técnica de TPD y TPC-TPDC, también se valoró la ciclabilidad de los materiales hasta el décimo ciclo.

La descomposición térmica de los derivados, reportados en literatura por Han y Sohn (2002) muestran que el proceso se llevó a cabo en tres etapas. Como se presenta a continuación:

1. Evaporación de agua a partir de 65 °C
2. Conversión de:



Descomposición de:



La estructura química del acetato de calcio y magnesio, $\text{Ca}_m\text{Mg}_n(\text{CH}_3\text{COO})_{2(m+n)}$ son similares a la dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, la cual también se descompone en CaO y MgO con el aumento de la temperatura (Han y Sohn, 2002).

Para disminuir el consumo de energía requerida durante el acondicionamiento de la escoria y la preparación de sus derivados, se realizó el tratamiento ácido de la escoria sin molienda. Es decir, se tomó una muestra de escoria de aproximadamente 2 cm de diámetro y se le aplicó el tratamiento con ácido acético descrito en párrafos anteriores.

2.4 Pruebas de captura de CO₂

2.4.1 Desorción a temperatura programada (TPD)

La desorción a temperatura programada, es un método apropiado para obtener información detallada sobre el comportamiento de adsorción / desorción de los materiales adsorbentes a concentraciones bajas de adsorbato. Esta técnica es comúnmente utilizada

para cuantificar el tipo, número y fuerza de los sitios activos disponibles, sobre la superficie de la muestra. Además, se determina la acidez o basicidad de la superficie del sólido. El gas desorbido, puede ser cuantificado por un detector de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés) o un espectrómetro de masas. En la Figura 2.3 se presenta un esquema representativo de un espectro de CO_2 -TPD para el CaO. Se observan dos picos de adsorción, el primero a baja temperatura, en donde se adsorben las moléculas del gas mediante enlaces o interacciones débiles (fisisorción) y un segundo pico, a temperatura más alta que corresponde a moléculas de CO_2 fuertemente adsorbidas al CaO, lo que implica la formación de nuevos enlaces (quimisorción).

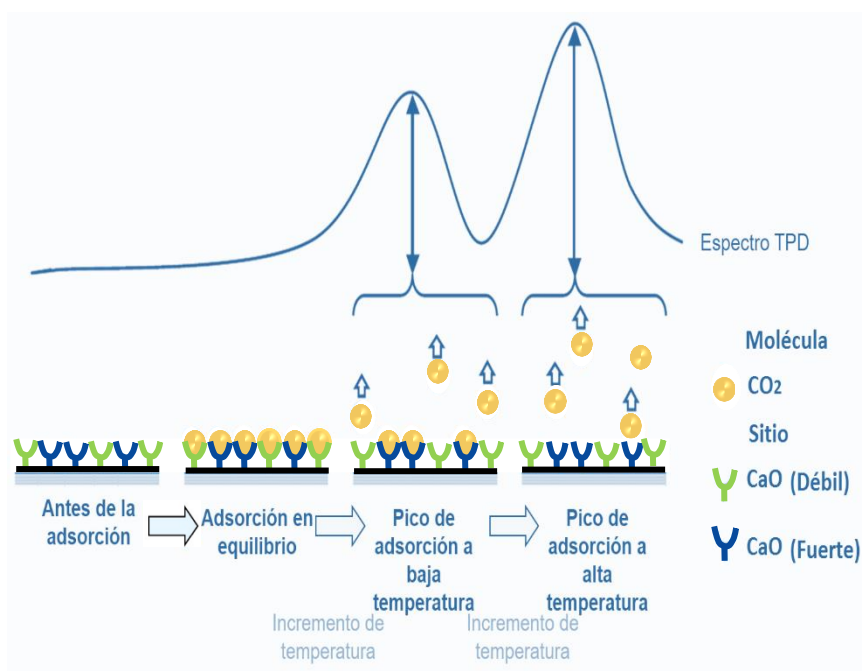


Figura 2. 3 Esquema representativo de un espectro de desorción a temperatura programada de CO_2 (CO_2 -TPD) para el CaO

En el presente trabajo, se evaluaron tres diferentes mallas de la escoria de acero con el fin de determinar la fuerza de los sitios básicos activos en cada caso. A 50 mg de cada muestra, se le realizó un pretratamiento *in situ* a 200 °C durante 30 minutos, en flujo de helio (30mL/min), para eliminar cualquier sustancia que estuviera débilmente adsorbida en la superficie (principalmente agua y gases débilmente adsorbidos). Posteriormente, se disminuyó la temperatura hasta 40 °C, y se hizo pasar un flujo de 50 mL/min de CO_2 al 5%

mol, balance en He durante 60 minutos. Una vez adsorbido el CO₂, se realizó la desorción utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 900° C en flujo de He de 50 mL/min.

Los experimentos de CO₂-TPD a temperaturas entre 450 y 650 °C, se realizaron utilizando 50 mg de muestra previamente pretratada, en 30 mL/min de He a 200 °C durante 30 minutos, posteriormente se realizó la adsorción de CO₂ (CO₂ al 5% mol en He) a la temperatura deseada (450-650 °C) con un flujo de 50 mL/min. Después de purgar el CO₂, se realizó la desorción en flujo de He (30 mL/min), en calentamiento dinámico (10 °C/min) hasta 900 °C.

2.4.2 Evaluación de la ciclabilidad mediante temperatura programada de carbonatación – temperatura programada de descarbonatación de CO₂ (TPC-TPDC)

El tiempo de vida de los adsorbentes, determina la frecuencia de su reemplazo, el cual tiene un impacto significativo en la economía de cualquier operación a escala comercial. Por lo tanto, el adsorbente ideal, debería exhibir una buena estabilidad cíclica y baja sinterización.

La técnica de TPC-TPDC, es una herramienta imprescindible para establecer la capacidad de adsorción y desorción de CO₂ del material adsorbente, además de su evolución durante ciclos secuenciales de carbonatación- descarbonatación, la temperatura de inversión (temperatura en la que la interacción del adsorbente con el CO₂ no está en el modo de adsorción ni en el modo de desorción) y la cinética de adsorción-desorción de CO₂ en flujo dinámico (Chowdhury *et al.*, 2013).

El adsorbente, se calienta con una rampa de calentamiento determinada, en un flujo constante de CO₂, con el fin de evaluar su capacidad de adsorción, desorción, el punto de inversión, además de determinar la temperatura en que ocurre cada uno de los procesos, después se hacen ciclos sucesivos de los mismos, para analizar sus cambios.

La técnica de TPC-TPDC, desarrollada en los materiales en estudio, consistió en un pretratamiento térmico (675 °C) para eliminar la humedad y carbonatación ambiental presente en el material.

Después del proceso anterior, es llevado a cabo la carbonatación, el cual involucra diferentes etapas, la primera es la transferencia de masa de la fase gaseosa al adsorbente sólido, la segunda es la difusión del gas dentro de los poros del material adsorbente y finalmente la reacción química que se lleva a cabo (Yan *et al.*, 2010).

Mientras que, el proceso de calcinación de la roca caliza, implica cinco pasos: 1) transferencia de calor del entorno al exterior de una partícula, 2) transferencia de calor desde la superficie externa hasta la interfase de reacción interior, 3) la absorción de calor y descomposición térmica en la interfase de reacción, 4) la difusión de CO₂ formado por la reacción a través de una capa porosa de CaO, 5) la difusión de CO₂ de la superficie exterior de la partícula al entorno (Yan *et al.*, 2010).

Los análisis de TPC-TPDC se realizaron en el equipo BelCat B, Bel Japan. El equipo se calibró, utilizando una mezcla de CO₂ al 5% en He (%mol), utilizando He como gas de arrastre, en un flujo de 30 centímetros cúbicos estándar por minuto (equivalente a 30 mL/min). Ver anexo A para detalles.

Previo al análisis de TPC-TPDC, las muestras fueron sometidas a una precalcinación, a una temperatura de 675 °C en flujo de helio (30 mL/min) durante 60 minutos, para llegar a la temperatura de equilibrio (ver Figura 2.4). Posteriormente, la temperatura se disminuyó hasta 40 °C y se cambió el flujo a CO₂/He (50mL/min), para comenzar la medición utilizando una rampa de 5 °C min⁻¹.

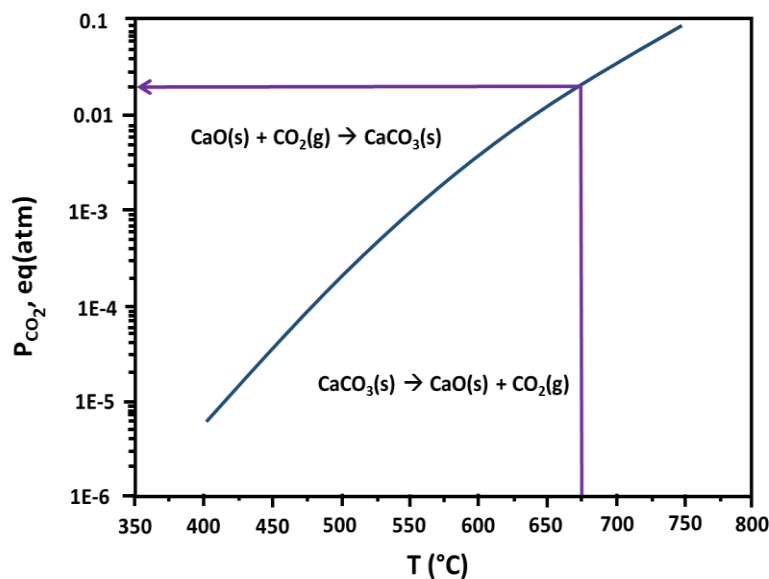


Figura 2. 4 Equilibrio de presión parcial de CO_2 y descomposición de CaCO_3 (Dou *et al.*, 2010)

2.4.3 Caracterización de los materiales adsorbentes después de los ciclos de carbonatación - descarbonatación

La relevancia de la caracterización estructural y microestructural de los materiales después de su utilización en varios ciclos de carbonatación-descarbonatación, radica en determinar los cambios de fases mineralógicas, la formación de productos indeseables y la disminución en el área superficial, debido a procesos de sinterización, entre otros. Por lo tanto, las muestras recuperadas después realizar las pruebas de TPC-TPDC, escorias y derivados precalcinados y los derivados calcinados, fueron analizadas mediante las técnicas de adsorción-desorción física de nitrógeno y difracción de rayos X de polvos.

2.5 Factibilidad del proceso de captura de CO₂ empleando un balance de CO₂ y costo utilizando escorias, derivado precalcinado y derivado calcinado

Todos los procesos que involucren uso de energía, calcinación, etc., emiten CO₂, por lo que es importante cuantificar la cantidad emitida a la atmósfera durante el tratamiento ácido de las escorias, para la obtención de sus derivados y el proceso de captura de CO₂. Con esa premisa, para los cálculos del balance de CO₂, se utilizó la temperatura de la máxima capacidad de captura, observada en los experimentos de TPD de cada material evaluado. Adicionalmente, se tomó en consideración la energía requerida para alcanzar la temperatura de inversión, necesaria para el proceso de desorción. De tal manera que, se podrá comparar la cantidad de CO₂ emitida en los procesos antes mencionados, con respecto a la cantidad de CO₂ que capturan los materiales bajo condiciones máximas de captura CO₂.

Durante el tratamiento ácido, para obtener los derivados de las escorias metalúrgicas, se utilizó la parrilla de calentamiento (Thermo Scientific), mufla Lindberg, estufa (Thermo Scientific) y para la técnica de TPD, el equipo BelCat B, Japan. Para cada equipo utilizado es necesaria la diferencia de potencial proporcionada por la fuente (voltaje) y la corriente que circula (amperaje) especificada por el fabricante, con lo que se obtiene la potencia proporcionada por la fuente (watts), en la Tabla 2.2 se presentan los datos para obtener la potencia, con lo que se determinará el factor de emisión.

Tabla 2. 2 Voltaje y amperaje de los equipos utilizados

Equipo	Voltaje	Ampere
BelCat B, Japan	220	5
Mufla	220	15.9
Parrilla	120	8.9
Estufa	230	7.9

La energía proporcionada por la fuente, se calcula con la potencia por tiempo en cada etapa por muestra.

Se presenta la Tabla 2.3, en la que se indica el tiempo necesario para llevar a cabo el tratamiento ácido y calcinación, en la respectiva muestra. La escoria, cuenta con un tiempo cero, porque, es utilizada sin modificaciones (no se consideró para esta parte de la investigación el CaO, ya que, fue adquirido solo con fines comparativos, en cuanto a su capacidad de captura de CO₂, además de que no se cuenta con información de los procesos que se llevaron a cabo de forma experimental para su síntesis). De tal manera que el proceso para obtener el derivado de la escoria calcinado requiere 10 horas.

Tabla 2. 3 Tiempo de utilización del equipo en la etapa del tratamiento ácido para las diferentes muestras

Equipo	Proceso	Etapa	Tiempo (h)	
			Escoria	Derivado calcinado
Parrilla	Tratamiento ácido	Agitación	0	2
		Evaporación	0	3
Estufa		Secado	0	2
Mufla	Calcinación	Calcinación	0	3
Total			0	10

Para la etapa final, que corresponde a las pruebas de captura, la Tabla 2.4 presenta la duración de las pruebas mediante TPD en la muestra de escoria y el derivado de la escoria calcinado. De forma experimental, se determinó el tiempo para incrementar la temperatura de máxima captura y el tiempo que se dejó a temperatura constante, para la captura de CO₂ cada muestra. Para la escoria metalúrgica de acero, la máxima captura se tiene a los 550 °C, la rampa de calentamiento fue de 10 °C/min, por lo que tardó 52 minutos en llegar a la temperatura antes mencionada. Después, se mantuvo a temperatura constante durante una hora, más los 30 minutos que se mantuvo la muestra a 200 °C para eliminar humedad e impurezas adsorbidas en la superficie, lo que da como resultado a 2.4 horas. Aplicando el mismo principio para los derivados calcinados, se requiere un total de 2.55 horas.

Tabla 2. 4 Tiempo en realizar el TPD para la muestra de escoria y derivado calcinado

Temperatura de máxima captura (°C)	Tiempo (h)	
	Escoria	Derivado calcinado
550	2.4	-
650	-	2.55
Total (h)	2.4	2.55

El factor de emisión, se define como la cantidad de CO₂ emitido (kgCO₂/kWh), multiplicado por el consumo de energía (kWh), durante el proceso de realización de las técnicas antes mencionadas, así como el tratamiento ácido. El informe publicado en 2015 por Semarnat, reporta que para obtener las emisiones directas de CO₂, se debe multiplicar por el factor de emisión (FE) de 0.454 kgCO₂/kWh (SEMARNAT, 2015).

Se debe considerar que la fórmula de cálculo de la energía (En) en kilovatio-hora (kWh), es equivalente a la potencia (P) en vatios (Watts), multiplicada por el tiempo (t) en horas (h) dividido entre 1000. De tal manera que, un kilovatio-hora es igual a vatio x hora / 1000 ó kWh igual a W x h / 1000, lo que se indica en la ecuación 4.

$$\text{Consumo} = En_{(kWh)} = (P_{(W)} \times t_{(hr)}) / 1000 \quad (\text{Ec. 4})$$

Posteriormente, se calcula la cantidad de CO₂ emitido a la atmósfera, multiplicando el consumo energético por el factor de emisión, proporcionado por Semarnat en 2015, como se indica en la ecuación 5.

$$E \text{ (kgCO}_2\text{)} = \text{FE} \times \text{Consumo} \quad (\text{Ec. 5})$$

En donde:

E= emisión de CO₂ en kg

FE= 0.454 kgCO₂/kWh *(kWh/1000Wh)

Consumo = es la cantidad de energía consumida durante el proceso de tratamiento

A continuación, se presenta la evaluación de los costos de diferentes materiales adsorbentes, comparados con las escorias, los derivados de la escoria precalcinados y los derivados de la escoria calcinados. Este análisis se realizó, para las pruebas llevadas a cabo en laboratorio, debido a que, en el escalamiento de nivel laboratorio a planta piloto, se deben realizar diversas consideraciones, las cuales, no son el objetivo del presente proyecto, es decir, solo se busca evaluar la viabilidad del material como posible material adsorbente sólido de captura de CO₂.

Este proyecto, es evaluado a nivel laboratorio, por lo tanto, en el análisis económico, se considera el costo de ambos materiales adsorbentes y la cantidad de emisiones de CO₂, emitidas durante el proceso de tratamiento ácido para los derivados y después de la técnica de TPD. Con el fin de comparar las cantidades de emisiones de CO₂ para las diferentes muestras y determinar si durante el proceso se emitió una menor cantidad CO₂.

Las escorias metalúrgicas de acero, tienen un costo de \$229.09 pesos la tonelada (Kanel y Choi, 2017), en caso de hacer un tratamiento con ácido, como el ácido acético al 99% (Sigma-Aldrich), el costo por cada litro es de \$1,173.00 pesos, por cada 2.5 litros, el costo es de \$ 1,860.00, mientras que por cada 18 litros son \$7,355.00 pesos. Si por cada gramo de escoria a tratar se requiere 12.5 mL, con tal cantidad de ácido se pueden tratar 1.44 kg de escoria y obtener alrededor de 0.72 kg de derivado de la escoria.

3. Resultados y discusión

En este apartado, se muestran los resultados obtenidos en cada una de las pruebas realizadas, así como su respectiva discusión. Lo que abarca desde la caracterización hasta el balance de CO₂ durante el proceso de TPD, a fin de cuantificar la cantidad de CO₂ emitido y determinar la viabilidad de las escorias metalúrgicas, sus derivados y el CaO.

3.1 Caracterización estructural y microestructural de los materiales

Se caracterizó la escoria metalúrgica de acero de la malla No. 100-150, que corresponde al tamaño de partícula de 148 - 105 µm.

La identificación y análisis semicuantitativo, de las fases mineralógicas presentes en los materiales evaluados, se realizó con la técnica de DRX en polvos. Los datos obtenidos fueron analizados con las bases de datos mencionadas en la metodología.

En la Figura 3.1, se muestran las fases mineralógicas de la escoria de acero, se identificó la presencia de silicato dicálcico (ICSD 98 024 5076), calcita (ICSD 98 016 6365), aluminita (ICSD 98 000 2234), portlandita (ICSD 98 024 5584) y brownmillerita, con un 35%, 21%, 17%, 16% y 11% en peso, respectivamente.

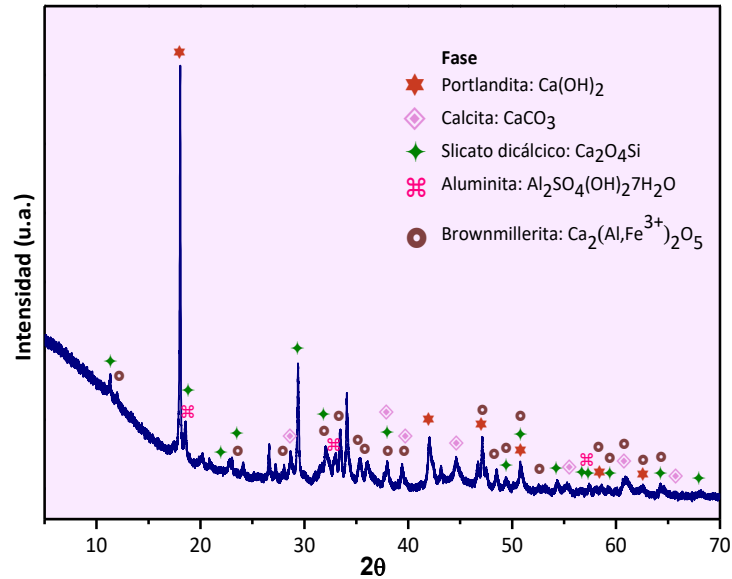


Figura 3. 1 Difractograma de la escoria metalúrgica de acero con tamaño de partícula 148 – 105 μm

El tratamiento ácido de las escorias, se realizó con el objetivo de concentrar una mayor cantidad de calcio, para obtener una mejor capacidad de captura y a la vez, incrementar la estabilidad del material adsorbente. Lo que se observa en el difractograma de los derivados sin calcinar, es que en la muestra podría contener humedad y la formación de acetatos de calcio (Figura 3.2a). Las reflexiones con mayor intensidad corresponden a las fases mineralógicas de acetato de calcio hidratado (ICDD 00 010 0784), silicato dicálcico (ICSD 98 024 5076), silicato tricálcico (ICSD 98 000 4331).

En la Figura 3.2b, se presenta el difractograma de los derivados de las escorias calcinados. Como se esperaba, después de la calcinación a 900 °C, el pico de difracción de mayor intensidad corresponde al CaO y al silicato dicálcico, lo que se corrobora por la coincidencia de resto de las señales (de menor intensidad) con la ficha para las dos fases antes mencionadas. En esta muestra se presentan fases de óxido de calcio (ICSD 98 008 8905), silicato dicálcico (ICSD 98 024 5076) y silicato tricálcico (ICSD 98 000 4331).

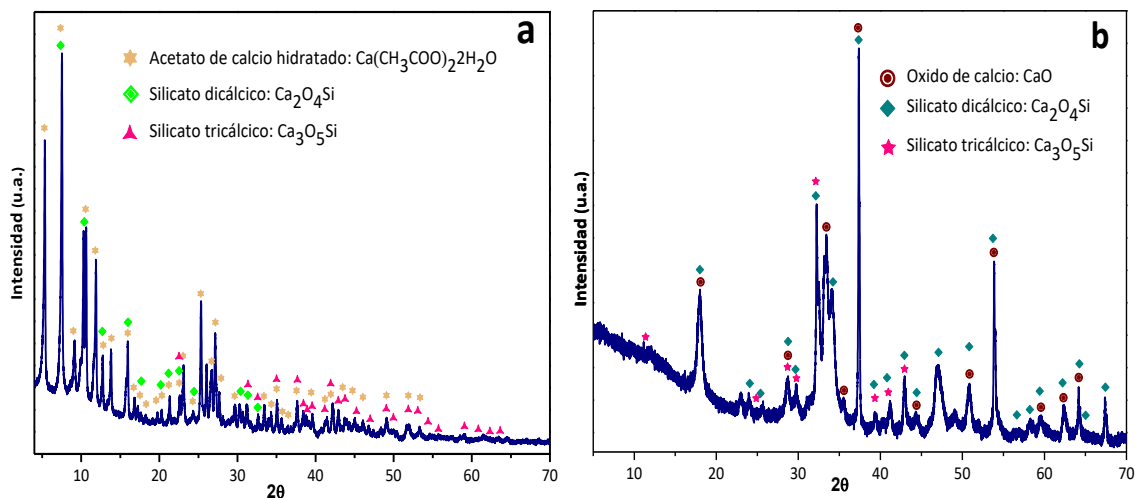
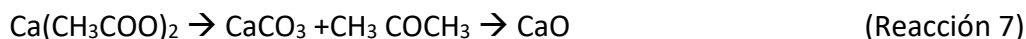


Figura 3. 2 Difractograma del derivado a) sin calcinar y b) calcinado a 900 °C

De acuerdo a la literatura (Adánéz y García-Labiano, 1999), los acetatos se descomponen en carbonatos alrededor de 380 °C – 400 °C, bajo atmósferas oxidantes y estos a su vez a óxidos a temperaturas mayores en función del metal presente. Así, después del tratamiento térmico de los acetatos de calcio se obtuvo óxido de calcio aproximadamente a 600 °C (reacción 7).



En el estudio de Adánéz y García-Libiano (1999), se indica que la calcinación a 900 °C, favorece la formación de óxidos de calcio, tal que, la acetona se descompone en $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$, o en radicales hidrocarbonados.

El análisis semicuantitativo de DRX de polvos, de las principales fases mineralógicas presentes en los materiales estudiados, se muestra en la Tabla 3.1. Las escorias metalúrgicas de acero con un tamaño de partícula entre 148 - 105 µm, están constituidas principalmente de silicato dicálcico, calcita, aluminita, portlandita.

Con la modificación ácida y posterior calcinación, se solubilizó el calcio para concentrarse en la muestra, con lo que, se obtuvo mayormente silicato dicálcico, seguido de silicato tricálcico y CaO, esta última se puede atribuir a la calcita presente en la muestra de escoria. La muestra que se quedó en el filtro, se utilizó para corroborar cómo se modificó la escoria,

en dicha muestra se tuvo la fase de periclase (MgO) (ICSD 98 015 9375), brownmillerita (ICSD 98 009 8829), cuarzo (ICSD 98 003 1088), magnetita (ICSD 98 015 9976) y aluminita (ICSD 98 000 2234). Dichos resultados mostraron que se logró la separación de calcio en la muestra de escoria con la modificación ácida. También se observa la ausencia de CaCO_3 en la muestra de derivado calcinado, éste se descompuso dando lugar a la formación de óxido de calcio durante la calcinación.

Tabla 3. 1 Análisis semicuantitativo por la técnica de DRX de polvos de la escoria y su derivado calcinado a 900°C

Fases mineralógicas	Ficha ICSD	Semicuantitativo (% peso)	
		Escoria (148 - 105 μm)	Derivado calcinado
Silicato dicálcico Ca_2SiO_4	98 024 5076	35	42
Calcita CaCO_3	98 016 6365	21	-
Aluminita $\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	98 000 2234	17	-
Portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$	98 024 5584	16	
Brownmillerita $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_5$	98 015 5632	11	-
Óxido de calcio CaO	98 008 8905	-	19
Silicato tricálcico Ca_3SiO_5	98 000 4331		39

Para complementar la caracterización estructural y microestructural se determinó el área superficial específica de acuerdo con el modelo BET. El área superficial específica es un factor importante a considerar cuando se trata de materiales adsorbentes, en el caso de la captura de CO_2 , entre mayor sea el área de contacto se espera contar con un mayor número de sitios disponibles para interaccionar con la molécula de CO_2 .

La isoterma de adsorción-desorción de N_2 de la escoria de acero (148 - 105 μm), corresponde a una isoterma Tipo II, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Condon, 2013), característica de materiales no porosos (Figura 3.3). Ocurre un proceso de adsorción en multicapas en una superficie plana, y se describe como la aproximación a la región de meseta monocapa, después hay un aumento adicional en la cantidad adsorbida y muchas capas son finalmente adsorbidas. La isoterma de desorción presentan histéresis de tipo H3 que corresponde a agregado de placas en forma de hendidura (Condon, 2013; Lowell *et al.*, 2004).

La escoria presentó un área superficial específica, calculada de acuerdo al modelo BET de $4.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. En la misma figura se muestra el área superficial específica de los derivados, obtenidos a partir de las escorias metalúrgicas de acero y el CaO (material de referencia).

El CaO y el derivado calcinado, presentaron un área BET que corresponde a 1.1 y $5.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ respectivamente. Las muestras fueron determinadas por duplicado. Como se puede observar, el área superficial del derivado calcinado ($5.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) fue ligeramente mayor que el área de la escoria de acero de la cual se obtuvo ($4.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Esto coincide con lo reportado por Chowdhury y colaboradores (2013), quienes observaron que después de la calcinación del derivado ácido, el área se incrementó de 3.1 a $5.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, debido a la descomposición de los carbonatos de calcio y el subsecuente CO_2 gaseoso de la muestra, lo que favorece la formación de espacios en el volumen del sólido.

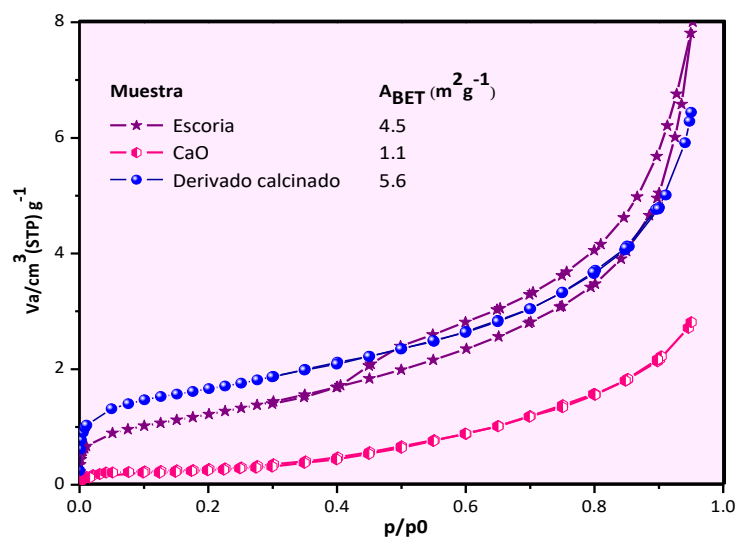


Figura 3. 3 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para el CaO, escorias metalúrgicas de acero y su derivado calcinado a 900 °C.

Todos los materiales adsorbentes estudiados, presentaron muy baja área superficial, comparada con la de los MOF (1,000 a 10,000 $m^2 g^{-1}$), zeolitas (931 $m^2 g^{-1}$) o carbones activados (700 a 1,400 $m^2 g^{-1}$). Sin embargo, aunque se tuvo un área superficial específica baja, las escorias metalúrgicas y su derivado, presentan alta afinidad hacia el CO_2 a temperaturas elevadas en comparación a los materiales antes mencionados. Además, son de fácil obtención y bajo costo, aunado a que se obtienen de subproductos, por lo que no se requiere un proceso de extracción.

Para complementar los resultados obtenidos del área superficial específica de la escoria y derivados calcinados, se realizó la desorción a temperatura programada, en donde se evaluaron los sitios básicos débiles y fuertes de la escoria metalúrgica de acero.

3.2 Identificación de sitios básicos en la escoria de acero mediante CO₂-TPD

Con la técnica de desorción a temperatura programada de CO₂ se obtuvieron las propiedades básicas de los materiales estudiados, ya que el perfil de desorción a temperatura programada de CO₂, refleja la fuerza de adsorción del CO₂ en función de la temperatura de desorción.

En la Figura 3.4 se muestran los perfiles de CO₂-TPD del CaO, las escorias metalúrgicas y su derivado calcinado, obtenidos después de la adsorción de CO₂ (5% mol de CO₂/He) a 40 °C durante 60 minutos. En las escorias se identificaron dos picos asociados a sitios básicos de fuerza baja-media centrada en 278 y 338 °C, respectivamente. La escoria, por su composición compleja, presentó una mayor afinidad al CO₂ a temperaturas medias por la presencia de portlandita, donde los iones OH⁻ pueden favorecer interacciones débiles. Además, se presentó un hombro entre 460 y 510 °C, que puede comprender el primer pico del CaO (350 y 500 °C), se puede apreciar un tercer pico que corresponde a sitios básicos de alta fuerza centrado 565 °C.

La muestra de CaO, presentó un pico centrado en 437 °C, por lo que cuenta con sitios de alta fuerza y se corrobora que su capacidad de captura es favorable a alta temperatura. Finalmente el derivado calcinado, presentó un solo pico de alta fuerza centrado a 702 °C, lo que indica que es capaz de capturar CO₂ a altas temperaturas. La intensidad del pico se asocia de forma indirecta a la cantidad de CO₂ que es capaz de capturar.

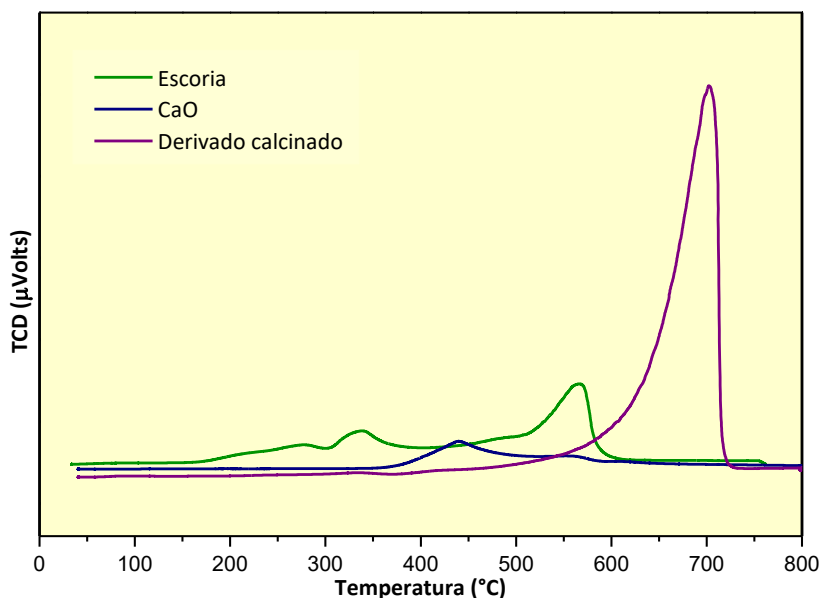


Figura 3. 4 CO₂-TPD a 40 °C de CaO, de la escoria (148 - 105 μm) y de su derivado

Los resultados anteriores muestran que las escorias metalúrgicas de acero con tamaño de partícula entre 148 - 105 μm, presentaron sitios básicos para la captura de CO₂, al igual que el derivado calcinado y el CaO.

3.3 Pruebas de captura de CO₂

Se han realizado diversas investigaciones, enfocadas en el estudio de la captura de CO₂, algunas de las cuales, son realizadas mediante análisis termogravimétrico, adsorción con oscilación de presión (Pressure Swing Adsorption, PSA), adsorción de oscilación de temperatura (Temperature Swing Adsorption, TSA), principalmente. No obstante, Chowdhury y colaboradores en 2013, investigaron la captura de CO₂ en diferentes materiales sólidos utilizando experimentos de temperatura programada de carbonatación y temperatura programada de descarbonatación. Esta técnica permite estimar la regeneración de los adsorbentes, la identificación de las temperaturas máximas de adsorción y desorción, y la temperatura de inversión.

La temperatura de inversión, está relacionada con la energía libre de Gibbs, que es un potencial termodinámico, otorga la condición de equilibrio y espontaneidad para una reacción química, en función de la temperatura y presión. Se está en equilibrio termodinámico, cuando la energía libre es cero. La temperatura de inversión, es una propiedad termodinámica, útil para determinar la cantidad de energía necesaria para la regeneración del material adsorbente, lo que implica que entre menor sea la temperatura de inversión, se podrá regenerar con mayor facilidad.

En este estudio, las condiciones utilizadas para las pruebas de cada una de las muestras evaluadas fueron: un flujo de 50 mL/min de CO₂ al 5% mol en helio, utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min. La temperatura a máxima alcanzada en el horno fue de 900 °C, lo que cubre la temperatura en la cual la muestra es capaz de capturar CO₂.

Mediante un análisis de TPC-TPDC (Figura 3.5) se determinó la temperatura máxima de captura para la escoria metalúrgica de acero, el derivado de la escoria precalcinado, el derivado de la escoria calcinado y el CaO, con valores de 412 °C, 534 °C, 533 °C y 564 °C, respectivamente. En la Figura 3.5 también se presenta la temperatura de inversión, valor en el que cambia de adsorción a desorción, para los derivados precalcinados y derivado calcinado fue a 628 °C, para la escoria y el CaO a 635 °C. Aunque las escorias tienen la misma temperatura de inversión con respecto al CaO, muestran una capacidad de captura baja en flujo dinámico de 49.8 g_{CO₂} kg⁻¹, sin embargo es más alto que el CaO con 35.9 g_{CO₂} kg⁻¹, lo que se puede ver relacionado con que el área superficial específica de la escoria, la cual es mayor que el CaO.

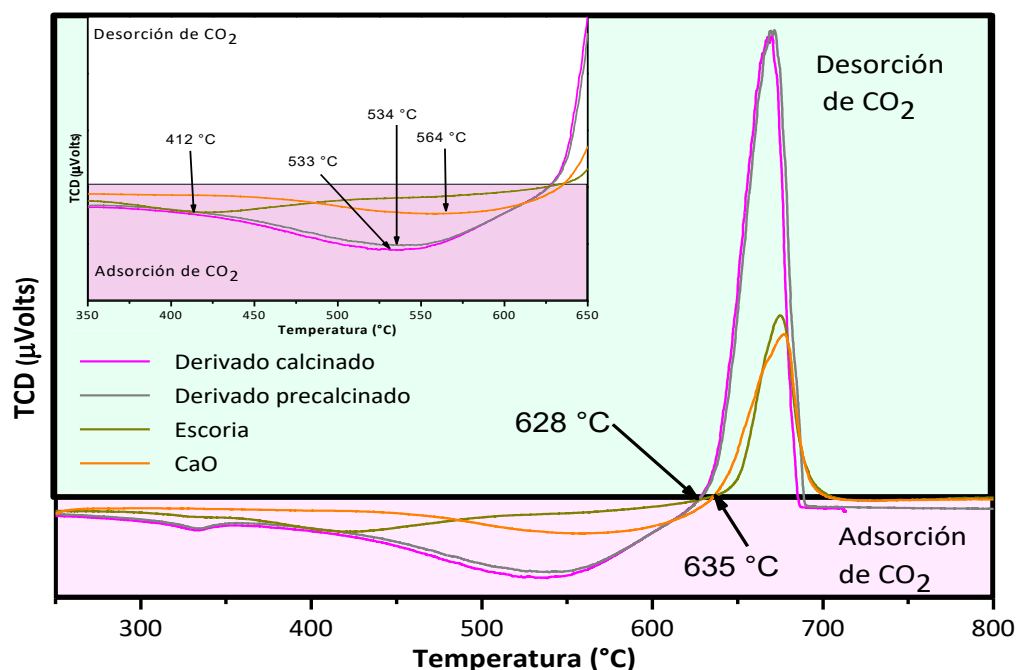


Figura 3. 5 TPC-TPDC para escorias, CaO, derivados precalcinado y calcinado

3.4 Evaluación de la captura de CO₂ de las escorias metalúrgicas de acero, CaO y el derivado de la escoria calcinada mediante CO₂-TPD

De acuerdo a los resultados, las escorias metalúrgicas, el derivado calcinado y el CaO son materiales adsorbentes considerados de alta temperatura ($> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$), gracias a su capacidad de adsorber CO₂ en un intervalo de temperatura de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, por lo que los experimentos de CO₂-TPD se realizaron en este intervalo de temperatura. En la Figura 3.6 se muestran los perfiles de desorción de las muestras después de la adsorción de CO₂ a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 60 min. El punto máximo de desorción se presenta a $612\text{ }^{\circ}\text{C}$, $629\text{ }^{\circ}\text{C}$, $641\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $658\text{ }^{\circ}\text{C}$, para CaO, los derivados calcinados, derivados sin calcinar y las escorias, respectivamente.

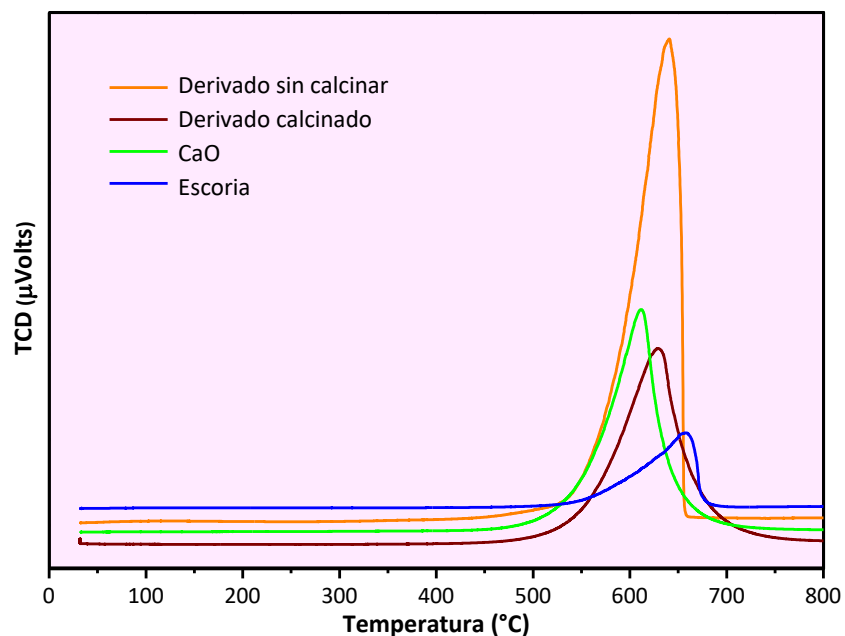


Figura 3. 6 CO₂-TPD a 550 °C para los diferentes materiales evaluados

El perfil de desorción a temperatura programada de las escorias metalúrgicas de acero después de la adsorción de CO₂ entre 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C y 650 °C, presentaron una capacidad de desorción de 96.9 g_{CO2}kg_{escoria}⁻¹, 96.5 g_{CO2}kg_{escoria}⁻¹, 105.0 g_{CO2}kg_{escoria}⁻¹, 108.3 g_{CO2}kg_{escoria}⁻¹ y 59.4 g_{CO2}kg_{escoria}⁻¹, respectivamente (ver Figura 3.7). Es notorio que, conforme la temperatura de adsorción aumentó se incrementó el CO₂ desorbido hasta 600 °C, después, a 650 °C la desorción disminuyó. La absorción se favorece con el incremento de la temperatura, sin embargo, a temperaturas mayores de 600 °C aunado a la baja presión parcial de CO₂ (5% mol de CO₂), el equilibrio se desplazó hacia la desorción.

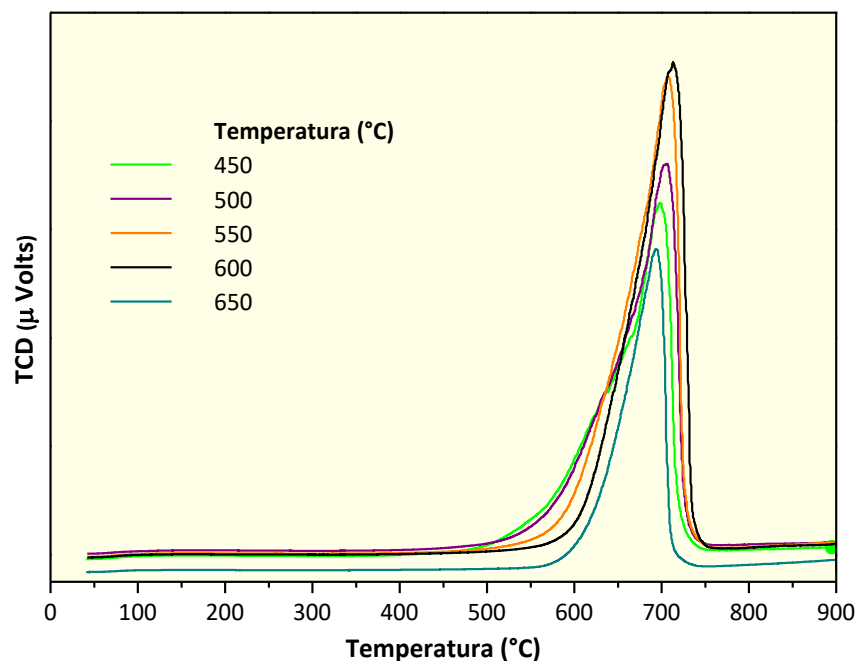


Figura 3. 7 CO₂-TPD de las escorias después de la adsorción de CO₂ de 450 °C a 650 °C

Para la determinación de la eficiencia de captura de CO₂ para las escorias metalúrgicas de acero y CaO se consideró que, por cada mol de óxido de calcio reacciona una mol de CO₂, es decir, es una relación molar 1:1 (1g de CaO es capaz de capturar 17.8 mmol de CO₂).

Tomando como ejemplo la escoria a 550 °C, se determinó la capacidad de captura de CO₂ y la eficiencia del material en polvo utilizado. Se tomó como base de cálculo un gramo de escoria. Los moles de CO₂ teóricos que pueden ser capturados por el material, se calcularon de acuerdo al contenido de silicato dicálcico, portlandita, calcita y brownmillerita previamente determinado por el análisis semicuantitativo de DRX. Haciendo los cálculos correspondientes, queda de la siguiente manera en milimoles de CO₂ como se muestra en la Tabla 3.2

Tabla 3. 2 CO₂ que puede ser capturado por gramo de escoria

Contenido de la fase (g _{fase})	CO ₂ que puede ser capturado por gramo de escoria (mmol _{CO2})
0.35g _{Ca2SiO4}	4.06
0.21g _{CaCO3}	2.10
0.16g _{Ca(OH)2}	2.20
0.11g _{Ca2(Al,Fe3+)2O5}	0.67

Al realizar la suma del total de mmol_{CO2} por cada gramo de escoria, que es capaz de capturar el material, corresponde a 9.03 mmol_{CO2}. Para la conversión de milimoles de CO₂, que teóricamente se puede capturar, se utiliza la ecuación 6.

$$1\text{mol}_{CO_2} = \frac{g_{CO_2}}{PM_{CO_2}} \quad (\text{Ec. 6})$$

Ahora bien, por cada gramo de material se tienen los gramos teóricos de captura de CO₂ son:

$$g_{CO_2} = \frac{44g_{CO_2}}{\text{mol}_{CO_2}} \times 9.03 \text{ mmol}_{CO_2} \times \frac{1\text{mol}_{CO_2}}{1000 \text{ mmol}_{CO_2}} = \mathbf{0.39g_{CO_2}}$$

Utilizando los resultados obtenidos en el TPD a 550 °C para la escoria, se tiene una capacidad de captura de CO₂ (en gramo) por cada gramo de escoria.

$$\mathbf{Captura} = \frac{105.0 \text{ g}_{CO_2}}{1Kg_{escoria}} \times \frac{1Kg_{escoria}}{1,000g_{escoria}} \times = \mathbf{0.105 \frac{g_{CO_2}}{g_{escoria}}}$$

Con el resultado anterior se tiene que la máxima cantidad de CO₂, que puede capturar la escoria, es de 0.105 g de CO₂ por cada gramo de muestra a 550 °C. En el cálculo de la eficiencia se utilizaron los gramos teóricos de captura de CO₂ por cada gramo de escoria, por lo que el valor de la eficiencia fue el siguiente:

$$\text{Eficiencia} = \frac{0.105 \text{ g}_{\text{CO}_2}}{0.39 \text{ g}_{\text{CO}_2}} \times 100\% = \mathbf{27.0\%} \quad (\text{Ec. 7})$$

En la Tabla 3.3 se muestra la capacidad de captura de CO₂, de los materiales evaluados a temperaturas entre 450 y 650 °C. Se puede observar que la capacidad máxima de captura de la escoria de acero se obtuvo a 600 °C con 108.3 gCO₂Kg_{muestra}⁻¹, ligeramente mayor respecto a la obtenida a 550 °C (105.0 gCO₂Kg_{muestra}⁻¹). Este incremento puede no ser significativo, considerando el aumento de 50 °C en la temperatura de adsorción de CO₂. Además, las eficiencias obtenidas oscilan entre 27 % a 550 °C, 28 % a 600 °C (la más alta) y la más baja a 650 °C (15 %).

Por otra parte, el derivado calcinado, presentó mayores capacidades de captura con respecto a la escoria y al CaO, la captura a 600 °C es de 238.8 gCO₂Kg_{muestra}⁻¹, y alcanza 317.9 gCO₂Kg_{muestra}⁻¹ a 650 °C. Como se muestra, a 450 °C, la capacidad de captura fue aún menor que las escorias, lo que indica que tiene un mejor rendimiento a temperaturas aún más altas, como es el caso, a los 650 °C y una eficiencia del 72%, por lo que, se debe evaluar una temperatura al menos 700 °C.

La máxima capacidad de captura del CaO fue de 162.6 gCO₂Kg_{muestra}⁻¹ a 600 °C, con una eficiencia de 21%, pese a que es considerado como el adsorbente de CO₂ por excelencia. Los valores de captura de 161.2 y 162.6 gCO₂Kg_{muestra}⁻¹, no fueron significativamente diferentes, al igual que en el caso de las escorias, incrementar la temperatura en 50 °C, implica un costo energético, que también se ve reflejado en un costo monetario. Debemos recordar que, su área superficial específica, fue de 1.1 m²g⁻¹, por lo que no hay suficientes sitios en los cuales el CO₂ se pueda reaccionar, lo que generó que la eficiencia fuera baja.

Tabla 3. 3 Capacidad de captura de CO₂ (gCO₂kg_{muestra}⁻¹) de los materiales evaluados a temperaturas entre 450 °C y 650 °C

Muestra	Capacidad de captura de CO ₂ (gCO ₂ kg _{muestra} ⁻¹)									
	450 °C		500 °C		550 °C		600 °C		650 °C	
	Cap.	Ef.	Cap.	Ef.	Cap.	Ef.	Cap.	Ef.	Cap.	Ef.
Escoria	96.9	25	96.5	25	105.0	27	108.3	28	59.4	15
CaO	-	-	-	-	70.8	9	161.2	21	162.6	21
Derivado calcinado	75.2	17	85.6	20	187.8	43	238.8	54	317.9	72

Cap. = capacidad de captura (gCO₂kg_{muestra}⁻¹), Ef. = eficiencia (%)

En un estudio realizado por Tian y colaboradores (2013), determinaron que, la capacidad de conversión de las escorias metalúrgicas de acero fue de 45.9 % a una temperatura de 600 °C y una capacidad máxima de captura de CO₂ de 73.1 gCO₂kg_{escoria}⁻¹. Estos resultados se obtuvieron realizando análisis termogravimétrico en flujo de CO₂ al 5% mol. En el mismo estudio, realizaron la captura a 550 °C en un flujo de 100 % en volumen de CO₂, observando que tanto la capacidad de captura como la conversión disminuyeron a 69.3 gCO₂kg_{escoria}⁻¹ y 43.5%, respectivamente. En comparación en el presente estudio, bajo las condiciones de concentración de 5% mol de CO₂ y temperatura de 600 °C, las escorias de acero tienen una capacidad de captura de 108.3 gCO₂kg_{escoria}⁻¹, la composición química en ambos estudios fue similar.

En el presente trabajo, los porcentajes en peso fueron: CaO (40.6%), SiO₂ (11.6%), MgO (10.8%), Fe₂O₃ (26.3%) y Al₂O₃ (4.5%); mientras que en el trabajo de Tian y colaboradores se tienen: CaO (39.68%), SiO₂ (10.89%), MgO (10.05%), la mayor diferencia corresponde al Fe₂O₃ (7.63%) y Al₂O₃ (12.12%). Por lo que, se debe estudiar con mayor profundidad si el Fe₂O₃ y Al₂O₃, afectan negativamente para la captura de CO₂, puesto que en la misma investigación, se obtuvo una máxima captura de 73.1 gCO₂kg_{escoria}⁻¹.

Hasta el momento, la evaluación de captura, indica que las escorias son capaces adsorber el CO₂, sin embargo, presentan eficiencias menores al 27% que corresponde a una captura máxima de 108.5 gCO₂kg_{escoria}⁻¹ a una temperatura de 600 °C. Bajo las mismas condiciones, se tiene que el CaO presentó una eficiencia del 21%, con una capacidad de captura de 161.2 gCO₂kg_{escoria}⁻¹. La temperatura óptima de captura del CO₂ para el CaO, reportada en la

literatura, se sitúa entre 600 y 650 °C (Shimizu *et al.*, 1999; Lu *et al.*, 2006; Silaban *et al.*, 1996; Choi *et al.*, 2009), lo cual coincide con los resultados obtenidos en el presente estudio. Finalmente el derivado calcinado, tuvo una capacidad de captura de $238.8 \text{ gCO}_2\text{kg}_{\text{escoria}}^{-1}$ (eficiencia de 54%) a una temperatura de 600 °C, sin embargo a 650 °C, se tiene una eficiencia del 72%, ya que el contenido de las fases con calcio se enriqueció. El derivado calcinado, presenta una mayor área superficial específica, capacidad de captura de CO_2 a una temperatura de 650 °C y por tanto, una mayor eficiencia, lo que se relaciona con la cantidad de calcio presente, obtenido teóricamente de $0.58 \text{ g}_{\text{CaO}}$ por cada gramo de derivado calcinado, siendo mayor que la cantidad de CaO ($0.41\text{g}_{\text{CaO}}$), presente en la muestra de escoria. El silicio se ha reportado en la literatura que es un formador de red, ahora bien, los carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos son modificadores de red. El óxido del metal formado reacciona con la red de sílice abriendo los anillos de SiO_2 .

3.4.1 Evaluación de la ciclabilidad utilizando temperatura programada de carbonatación – temperatura programada de descarbonatación (TPC-TPDC)

El TPC-TPDC de las escorias con seis ciclos de adsorción-desorción de CO_2 , se visualiza en la Figura 3.8. La etapa de adsorción de CO_2 durante el primer ciclo, se presentó a partir de los 350 °C, sin embargo, la temperatura de máxima adsorción fue alrededor de 412 °C, teniendo una temperatura de inversión a 565 °C, finalmente la temperatura con mayor desorción se tuvo a 675 °C.

A partir del segundo ciclo se presentaron desplazamientos de la temperatura de adsorción hasta 475 °C, con una temperatura de captura máxima de alrededor de los 590 °C, y una temperatura de inversión de 633 °C. La temperatura de desorción fue disminuyendo en 2 °C por cada ciclo, es decir, en el segundo ciclo la temperatura de máxima desorción fue 675 °C y en el sexto ciclo disminuyó a 665 °C. Esto se puede asociar a que, en el primer ciclo se ocupó la mayor cantidad de sitios básicos activos y después de la desorción de CO_2 , se llegó

una temperatura de 900 °C, lo cual promueve la sinterización de la escoria y por tanto hay una menor capacidad de sorción de CO₂.

Las escorias, presentaron una máxima capacidad de captura en el primer ciclo de 49.8 g_{CO₂}kg⁻¹, atribuible a que todos los sitios activos se encontraban disponibles, pero con el aumento de ciclos, los sitios disminuyeron, también la facilidad para que el CO₂ se difunda, efecto producido por la sinterización del material, por lo que en el sexto ciclo, su capacidad se degradó significativamente, hasta 10.4 g_{CO₂}kg⁻¹.

La escoria, presentó una temperatura de captura máxima a 590 °C, pero es importante recordar que a 550 °C no presentó una diferencia significativa en su capacidad máxima de captura, pero si implica una penalización energética al incrementar la temperatura a 590 °C y un máximo en la desorción se observó alrededor de los 670 °C. Comparado con el CaO, que tiene a una temperatura de 638 °C de su máxima capacidad de captura y de desorción a 763 °C, por lo que las escorias requerirán un menor consumo energético (comparado con el CaO) para la máxima captura y desorción de CO₂. Sin embargo la cantidad de CO₂ capturado fue menor con respecto a la captura del CaO (35.9 g_{CO₂}kg⁻¹).

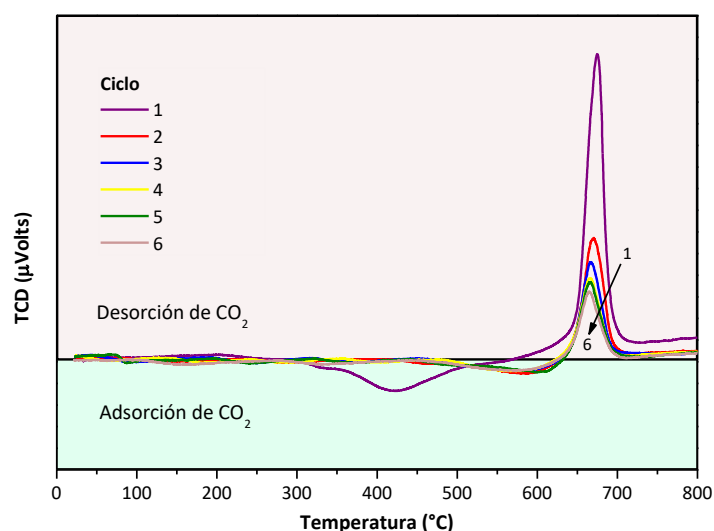


Figura 3. 8 TPC-TPDC de las escorias metalúrgicas

Con base en los resultados del estudio TPC-TPDC del CaO con diez ciclos de adsorción-desorción de CO₂, se observa que en el primer ciclo, la carbonatación de CO₂ inicia alrededor de 500 °C, con una temperatura máxima de carbonatación de 634 °C. En 710 °C, se presenta la temperatura de inversión, y comienza la descarbonatación, alcanzó un máximo a los 761 °C, como se observa en la Figura 3.9. Durante el primer ciclo tuvo una captura de 35.9 g_{CO2}kg⁻¹, lo cual también fue ligeramente menor que en las escorias metalúrgicas de acero.

Chowdhury y colaboradores (2013) reportaron que la capacidad de captura de CO₂ en piedra caliza, durante el primer ciclo adsorción se encuentra a una temperatura que está en un intervalo de 400 a 720 °C, observando un comportamiento similar con lo obtenido en el presente estudio. Aunque en el segundo ciclo hay un ligero desplazamiento de la temperatura, el punto máximo de captura se obtuvo alrededor de los 600 °C, sin embargo, en el CaO (utilizado para esta investigación) se presentó alrededor de los 662 °C, lo que implica un mayor costo energético en caso de que se necesite calentar los gases de salida de la combustión. Pero si se utiliza una fuente de emisión de gases a elevada temperatura, el costo energético es eliminado.

Del segundo al décimo ciclo, la temperatura de inicio de la carbonatación se desplaza a 550 °C, con una temperatura máxima de captura en 662 °C y una temperatura de inversión de 712 °C, se observa que el punto de inversión no se modificó en ningún ciclo. En tanto que, la descarbonatación se presenta a una temperatura máxima de 750 °C. Cabe destacar que en el segundo ciclo su capacidad de captura disminuyo alrededor de un 50% (17.5 g_{CO2}kg⁻¹).

En el tercer y cuarto ciclo se mantuvo alrededor del 40%, mientras que, a partir del quinto ciclo, la captura de adsorción presentó aumentos y disminución entre cada ciclo en dos o tres unidades. Esto se podría asociar a la fractura de la muestra debida a las temperaturas alcanzadas en cada experimento (~900 °C), lo que permitió la difusión de CO₂. Finalmente en el décimo ciclo tuvo una captura de 15.4 g_{CO2}kg⁻¹, que corresponde al 40 - 50 % de la captura inicial.

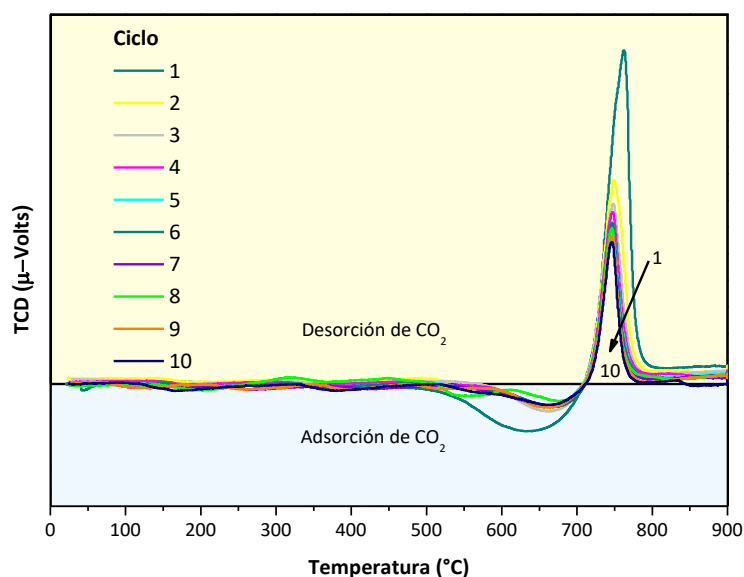


Figura 3. 9 Perfil de TPD-TPDC del óxido de calcio en flujo de CO₂/He (5% mol)

Se presenta el TPD-TPDC del derivado precalcinado con diez ciclos de adsorción-desorción de CO₂ en la Figura 3.10. En el primer ciclo, la temperatura de carbonatación inició alrededor de los 250 °C, con un pico máximo de adsorción a 538 °C y una temperatura de máxima desorción a 670 °C. En la misma figura se observa que la temperatura de inversión se mantuvo para todos los ciclos en 622 °C.

Del segundo al décimo ciclo, la temperatura de carbonatación se desplaza de 550 °C a 582 °C, mientras que la temperatura de descarbonatación se situó en un intervalo de 622 °C a 668 °C, que indica que disminuyó en 20 °C con respecto al primer ciclo (622 °C a 690 °C). Por otra parte, aunque las escorias en el segundo ciclo, también capturó a temperaturas similares, es importante resaltar que, su capacidad de captura entre ambos materiales adsorbentes fueron equivalentes ($19.0 \text{ g}_{\text{CO}_2} \text{ kg}^{-1}$) para la escoria y el derivado precalcinado ($17.0 \text{ g}_{\text{CO}_2} \text{ kg}^{-1}$). Al ser comparado el derivado calcinado y el derivado precalcinado, este último tiene dos unidades menos de captura, sin embargo, presentó una mayor estabilidad y menor variación al ser repetido, bajo las mismas condiciones.

El derivado precalcinado presentó una mayor capacidad de captura de CO_2 en cada ciclo, con respecto al CaO y las escorias, inició con una capacidad de $76.8 \text{ g}_{\text{CO}_2} \text{ kg}^{-1}$. Sin embargo, en la desorción se cuantificó una mayor cantidad de CO_2 , observado durante la etapa de descarbonatación ($104.3 \text{ g}_{\text{CO}_2} \text{ kg}^{-1}$), esto se atribuye a que, la precalcinación no fue suficiente para eliminar todos los carbonatos (provenientes de los acetatos), formados durante el tratamiento ácido. En el segundo ciclo la captura durante la carbonatación disminuyó drásticamente, llegando a $17.0 \text{ g}_{\text{CO}_2} \text{ kg}^{-1}$. A partir del segundo ciclo, la disminución puede ser atribuible a la disminución de los sitios activos y la sinterización del material, provocando que se dificulte la difusión del CO_2 en los ciclos subsiguientes. No obstante, a partir del tercer ciclo, disminuyó lentamente, aproximadamente, una unidad por cada ciclo.

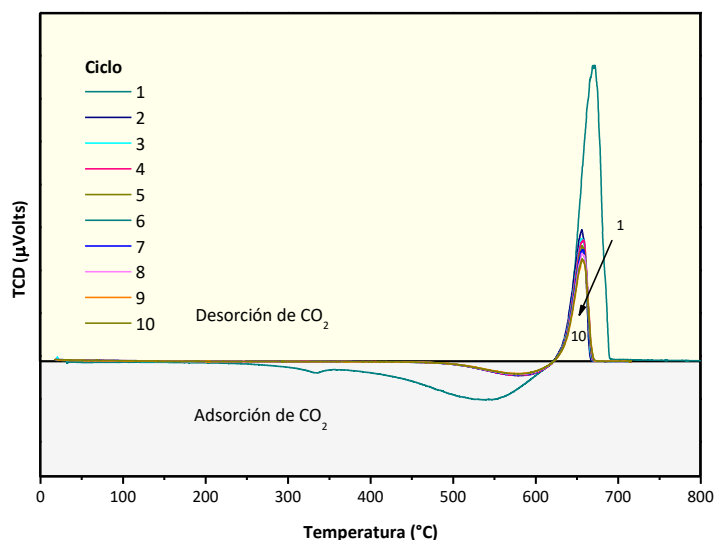


Figura 3. 10 Perfil de TPC-TPDC del derivado precalcinado

En la Figura 3.11 se presentan los diez ciclos de carbonatación – descarbonatación de CO_2 del derivado calcinado. Para el primer ciclo se obtuvo la mayor capacidad de adsorción de CO_2 a los 548°C , con una temperatura de inversión a 614°C , posteriormente la desorción máxima se situó a 659°C . A partir del segundo ciclo se observó un desplazamiento de la

temperatura de adsorción de CO₂ a 575 °C, mientras que la temperatura de inversión aumentó 8 °C en los ciclos subsecuentes y la desorción de CO₂ se presentó a 658 °C.

El derivado calcinado presentó una mayor capacidad de captura y estabilidad, al igual que, en los casos anteriores, también disminuyó alrededor del 60% entre el primer y segundo ciclo, ya que inicialmente se encontraba en 77.1 gCO₂kg⁻¹. La disminución drástica de la capacidad de captura, se debe a la ocupación de los sitios disponibles en la superficie de la muestra y sinterización, lo que implica que en los siguientes ciclos se tenga una difusión en la muestra empleada. En el décimo ciclo, la capacidad de captura, aún es mucho mayor que las escorias, CaO y derivado precalcinado, quedando en 24.6 gCO₂kg⁻¹.

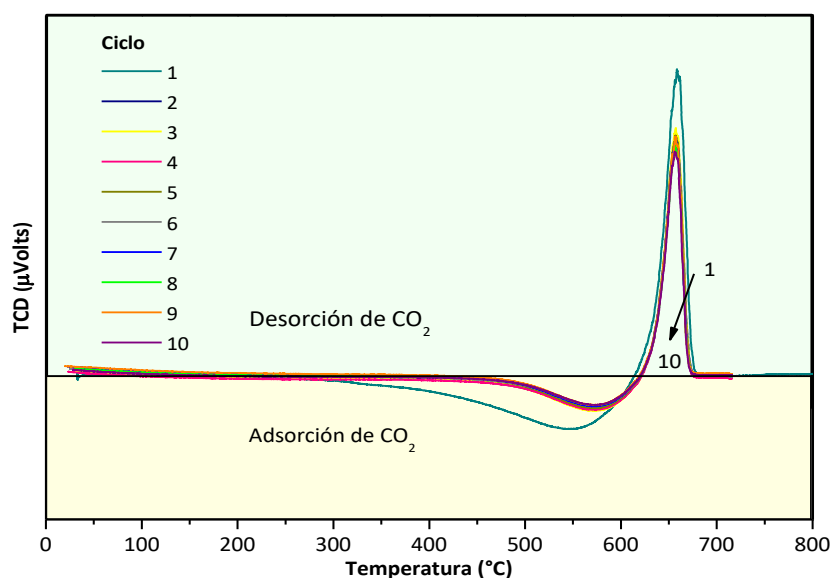


Figura 3. 11 Perfil de TPC-TPDC del derivado calcinado

En la Figura 3.12 se presenta la evolución de los ciclos con respecto a la capacidad de captura de CO₂ por cada kilogramo de muestra. La escoria, en los seis ciclos evaluados se observa un decaimiento de 50 gCO₂kg⁻¹ hasta 10 gCO₂kg⁻¹. Por otra parte, el CaO, tuvo un decaimiento hasta el quinto ciclo, a partir del sexto se incrementó la capacidad de captura de 10.4 gCO₂kg⁻¹ a 14.1 gCO₂kg⁻¹ para el siguiente ciclo. En el décimo ciclo su capacidad de captura fue igual a 15.4 gCO₂kg⁻¹, que fue ligeramente mayor al ciclo número tres.

El derivado calcinado presentó una mayor capacidad de captura de $77.1 \text{ gCO}_2\text{kg}^{-1}$ durante el primer ciclo., a partir del segundo se presentó una disminución de 63%, lo que se puede asociar a la ocupación de los sitios activos en la superficie del material. Los silicatos de calcio, contribuyen a que se mantuviera la estabilidad de la capacidad de captura en alrededor de $20 \text{ gCO}_2\text{kg}^{-1}$, porque evitan el sinterizado del material con su estructura tetraédrica.

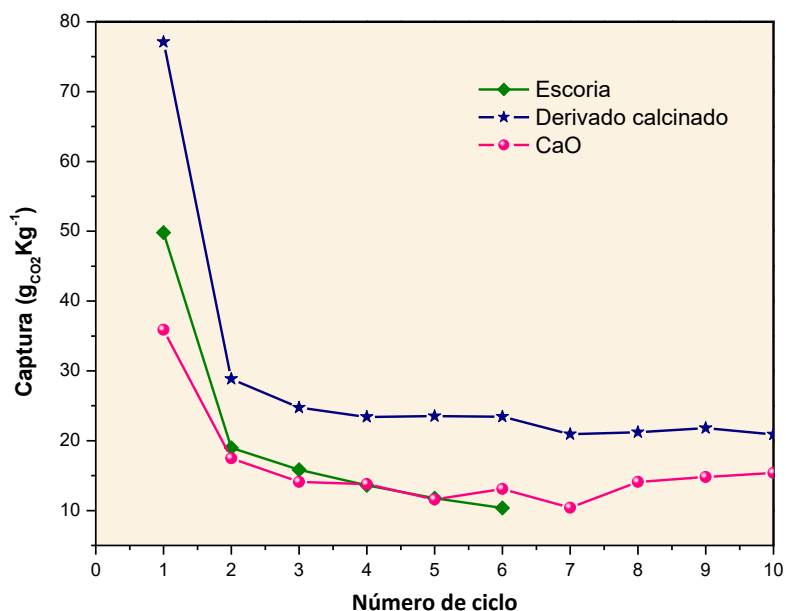


Figura 3. 12 Comparación de la capacidad de captura con respecto al número de ciclos para cada muestra evaluada

En la Figura 3.13, se muestra el comparativo del quinto y décimo ciclo entre el CaO y el derivado, la escoria en su tercer y sexto ciclo, en la que se aprecia que no hay variación entre el ciclo quinto y décimo para el derivado calcinado, lo que se corrobora de acuerdo con la capacidad de captura para dichos ciclos. En el caso del CaO, se observó una ligera variación en el quinto y décimo ciclo, que se ve relacionada en la capacidad de captura que fue de $15.4 \text{ gCO}_2\text{kg}_{\text{CaO}}^{-1}$ con respecto al quinto ciclo de $11.6 \text{ gCO}_2\text{kg}_{\text{CaO}}^{-1}$, en tal caso, se tiene una menor área bajo la curva, que es equivalente a la captura de CO_2 en el ciclo. Por otra parte, la escoria, en el sexto ciclo se observa una disminución de la intensidad, lo que concuerda con el decaimiento de la capacidad de captura de la escoria, mostrando que fue el material de captura de CO_2 menos estable que el CaO y el derivado calcinado.

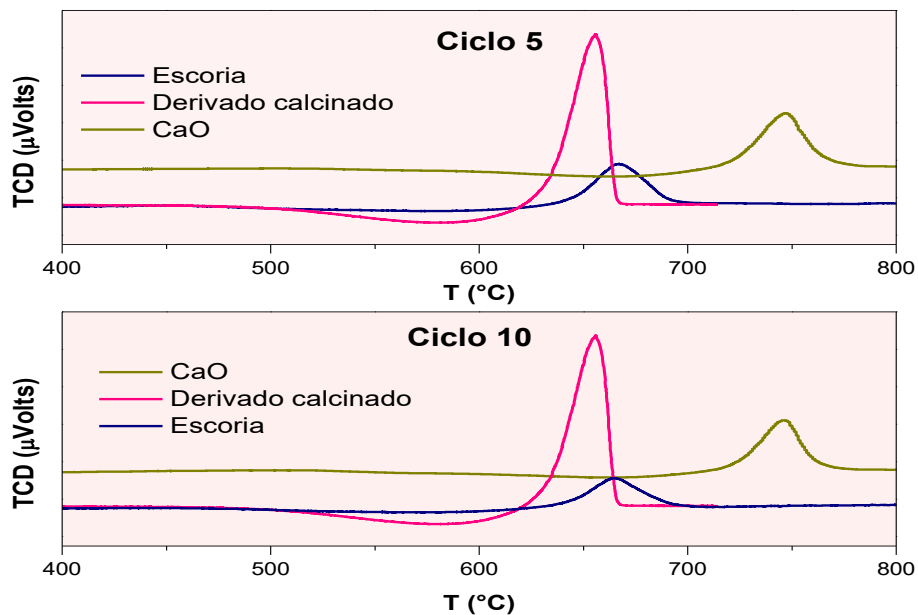


Figura 3. 13 Comparación del quinto y décimo ciclo para el CaO, la escoria y el derivado calcinado bajo las mismas condiciones

Como se muestra en la Figura 3.13, el decaimiento de mayor rapidez se presentó en la escoria, lo que indica que aunque tiene fases morfológicas que pueden ayudar a la captura de CO_2 , el material se desactiva fácilmente. Por el contrario con el CaO, se observó una mayor estabilidad y a partir del sexto ciclo se incrementó la capacidad de captura. Esto se podría proponer que es debido a que se forma una capa de carbonato en la superficie del material y a la vez hay un agrietamiento, lo que implica que siga siendo capaz de seguir con la captura de CO_2 . El derivado calcinado muestra una buena estabilidad por el enriquecimiento de calcio, la presencia de silicatos, puede ayudar a evitar el sinterizado del material y favorecer el paso del CO_2 en la superficie, por lo que, tuvo una mayor capacidad de captura.

Para continuar con la evaluación de las propiedades de ciclabilidad de los materiales en estudio, se realizó la caracterización estructural y microestructural de las muestras después de las pruebas de TPC-TPDC, con el fin de determinar los cambios que pueden afectar las propiedades de captura de los materiales en ciclos subsecuentes.

Se presenta en la Tabla 3.4 el análisis semicuantitativo de DRX en polvos de cada una de las muestras después de haber realizado las pruebas de ciclabilidad mediante TPC-TPDC. Es posible identificar un cambio en la proporción de cada una de las fases mineralógicas con respecto a los porcentajes cuantificados antes de realizar la captura de CO₂.

El cambio de las fases indica la participación de las mismas en el proceso de captura de CO₂, la escoria en la muestra antes del proceso de TPC-TPDC, tenía presente al silicato dicálcico, pero al final del proceso no se observó esta fase, sin embargo, se tuvo un incremento de calcita y de brownmillerita. En contraste, la fase de la aluminita desapareció, lo que es esperado, debido a que en su estructura existe agua, la cual después del incremento de la temperatura se evaporó.

En el derivado calcinado, el silicato tricálcico, aumentó 3%, quedando en 42%, el contenido de CaO incrementó en 1%. Finalmente, la fase del silicato de calcio, no se identificó después del proceso de TPD-TPDC. Lo que indica que es la fase que más participa en el proceso de captura. El silicato tricálcico, es la fase que podría ser de ayuda para mantener la estabilidad del material y su capacidad de captura.

El derivado precalcinado, inicialmente solo contaba con acetato de calcio (34%), calcita de magnesiana (8%), silicato dicálcico (31%) y silicato tricálcico (27%)., después de los ciclos de TPC-TPDC, se observaron dos fases, silicato de dicálcico con 77% y brownmillerita con 33%. En el caso del CaO (reactivo) su contenido pasó del 100% al 95%, de tal manera que, se podría atribuir la disminución del área superficial. Tales resultados, indican que la presencia de silicatos dicálcicos y silicatos tricálcicos, tienen una mayor influencia, para una mejor capacidad de captura y estabilidad del material, los cuales en la literatura (Mills, 2013) se encuentran comúnmente en forma de tetraedros laminares.

Tabla 3. 4 Fases mineralógicas de la escoria, derivado precalcinado, derivado calcinado y CaO después de los ciclos de carbonatación-descarbonatación

Fases mineralógica	Ficha ICSD	Semicuantitativo (% peso)			
		Escoria (148 - 105 µm)	Derivado calcinado	Derivado precalcinado	CaO
Silicato dicálcico Ca_2SiO_4	98 024 5076	-	14	77	
Calcita CaCO_3	98 001 6710	10	29	-	5
Portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$	98 024 5584	-	-	-	-
Brownmillerita $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_5$	98 016 1510	30	-	23	-
Óxido de calcio CaO	98 008 8905	-	20	-	95
Silicato tricálcico Ca_3SiO_5	98 000 4331	60	37		

El difractograma de DRX de la escoria de acero después de los seis ciclos de TPC-TPDC, se presenta en la Figura 3.14. Se identificaron principalmente silicato tricálcico, brownmillerita y calcita con un 60%, 30% y 10% en peso, respectivamente. Este material presentó una modificación de la fase portlandita y la brownmillerita, fase que aumentó 19% en peso después del proceso de TPC-TPDC. Por otra parte, la calcita disminuyó en 11 % en peso. En el silicato dicálcico se observó un cambio de fase, lo que promovió un incremento del contenido de la calcita y el silicato tricálcico. De manera adicional, la aluminita sufrió una modificación, lo que se atribuye a la temperatura empleada durante los ciclos (900 °C).

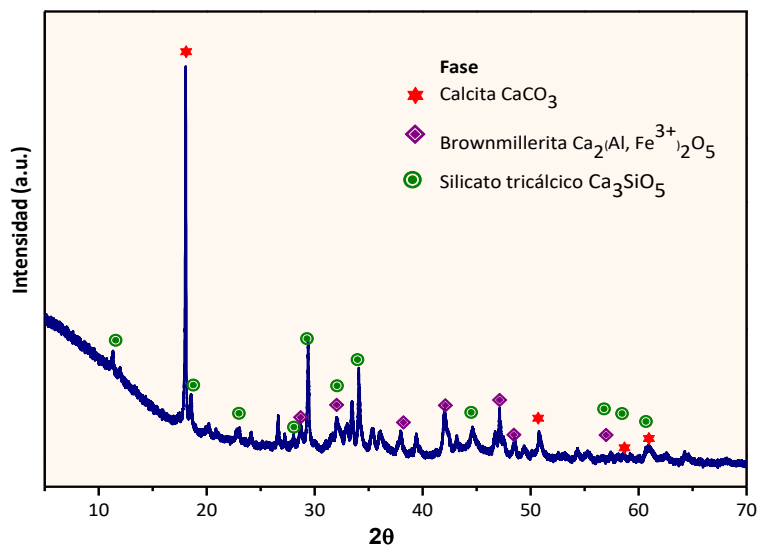


Figura 3. 14 Patrón de DRX en polvos de las escorias de acero después de seis ciclos de carbonatación-descarbonatación

Las fases mineralógicas del CaO identificadas después de realizar el TPC-TPDC fueron principalmente óxido de calcio y calcita, como se observa en la Figura 3.15, siendo el CaO de mayor proporción con un 95% en peso. La anchura de los picos se debe al tamaño de partícula, lo que está relacionado con el tamaño y la perfección del cristal.

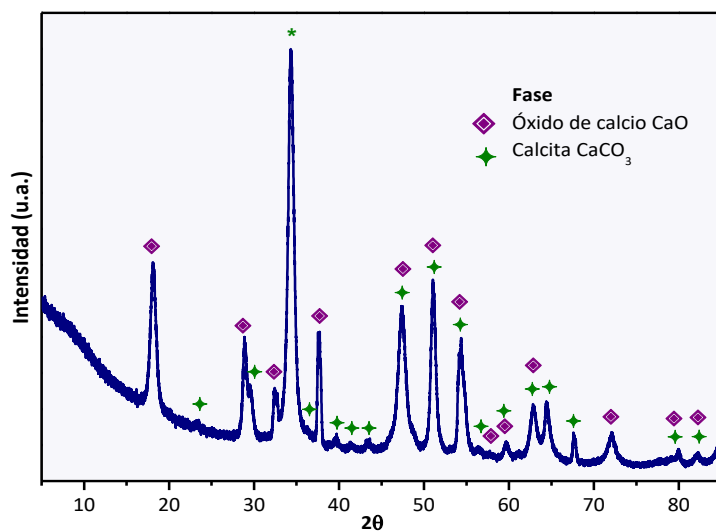


Figura 3. 15 Patrón de DRX en polvos del CaO después de diez ciclos de carbonatación-descarbonatación

El difractograma del derivado precalcinado presentó sólo dos fases, brownmillerita ($\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_5$) con la ficha ICSD 98 015 5632 como fase principal y el silicato dicálcico ($\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$) con la ficha ICSD 98 024 5075, como se observa en la Figura 3.16. La presencia de brownmillerita se debe a que metales como el Fe pueden ser solubilizados también durante el tratamiento ácido.

Los resultados de DRX presentados hasta este inciso, indican que hubo un cambio de fases en los materiales evaluados, que se atribuye al incremento de la temperatura y al proceso de carbonatación-descarbonatación. En el DRX del derivado precalcinado antes de haber realizado la técnica de TPC-TPDC, contenía acetato calcio hidratado, a temperaturas mayores de 200 °C se eliminaron agua y los acetatos. Por tal motivo, en el DRX final de los derivados de la escoria metalúrgica de acero, después de la realización del TPC-TPDC, llegó a temperaturas superiores de los 800 °C, lo que promovió el cambio de esa fase. Inicialmente se tenían las fases de acetato, calcita magnesiana, silicato dicálcico y silicato tricálcico. Cabe resaltar que después del TPC-TPDC, no se observó la presencia del silicato tricálcico. Al no estar presente indica que el proceso de calentamiento afectó el proceso formación de dicha fase y por ende fue menos estable que el derivado calcinado.

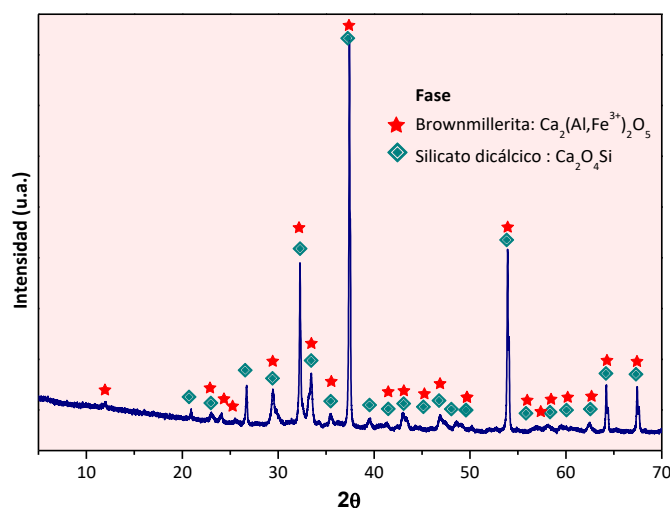


Figura 3. 16 Patrón de DRX en polvos del derivado precalcinado después de diez ciclos de carbonatación - calcinación

Por otra parte, el patrón de DRX en polvos de los derivados calcinados después de diez ciclos de carbonatación – calcinación, Figura 3.17, presenta las fases de silicato tricálcico, calcita,

óxido de calcio, silicato dicálcico, con 37%, 29%, 20% y 14% en peso, respectivamente. En comparación con el difractograma de los derivados calcinados sin el proceso de TPC-TPDC, se aprecia que, en los picos de las fases presentes, se incrementó su anchura lo que está relacionado con los arreglos de la celda unitaria. Además de que, la fase con menos cambios fue el silicato tricálcico, lo que indica que la fase que proporciona mayor estabilidad al material adsorbente para la captura de CO₂. Por lo que es conveniente que se evalúe dicha fase con mayor detalle, para corroborar los resultados obtenidos hasta el momento.

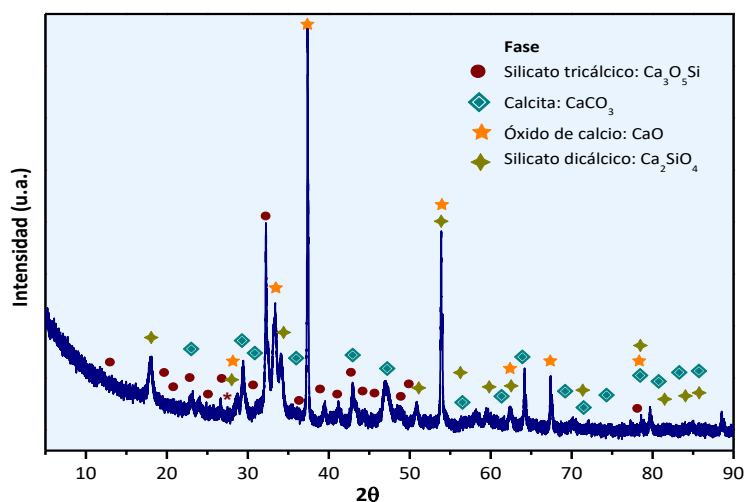


Figura 3. 17 Patrón de DRX en polvos del derivado calcinado después de diez ciclos de carbonatación-calcinación

Aunado a lo anterior, la adsorción-desorción de nitrógeno muestra que el área superficial específica disminuyó considerablemente después de haber realizado los ciclos de carbonatación-descarbonatación, lo cual se puede atribuir a la sinterización de los materiales.

En la Tabla 3.5, presenta un comparativo del A_{BET} antes y después de los ciclos de carbonatación-descarbonatación de cada uno de los materiales utilizados. Para el caso de la escoria de acero, al inicio tiene un área superficial de 4.5 m²g⁻¹ y después de las pruebas de ciclabilidad se redujo a 0.5 m²g⁻¹. La disminución (88.8%) del área superficial, se debe a la ocupación de los sitios activos por carbonatos en la superficie de la muestra y la sinterización del mismo. El CaO inicia con un área de 1.1 m²g⁻¹ y terminó en 0.7 m²g⁻¹ (después de 10 ciclos), lo que equivale a una disminución del área en un 36.6%. A pesar de

su baja área superficial, fue capaz de capturar una mayor cantidad de CO₂ con respecto a la escoria. La sinterización del CaO es más lenta que el de la escoria, lo que se supondría que es por la reacción de carbonatación.

Por otra parte, el derivado sin calcinar presentó un A_{BET} de 73.8 m²g⁻¹, que fue mayor a la de los otros materiales debido a que en su estructura presenta enlaces de carbono, los que se rompen con el incremento de la temperatura durante la precalcincación o calcinación. En el caso del derivado precalcinado después del décimo ciclo el A_{BET} fue de 9.2 m²g⁻¹, mientras que el derivado calcinado presentó un A_{BET} de 5.6 m²g⁻¹, lo que representa una disminución de alrededor de 50%, lo cual es de esperarse debido a las calcinaciones consecutivas a las que se sometió. No obstante, este material (derivado calcinado) es el que presentó la mayor capacidad de captura de CO₂.

Tabla 3. 5 Área superficial específica de los sorbentes evaluados antes y después de 10 ciclos de TPC-TPDC

Material	Inicial m²g⁻¹	10 ciclos después m²g⁻¹	Disminución (%)
Escoria	4.5	0.5	88.8
CaO	1.1	0.7	36.6
Derivado precalcinado	73.8	9.2	87.5
Derivado calcinado	5.6	3.0	46.4

3.5 Factibilidad del proceso de captura de CO₂ empleando un balance de CO₂ y costos utilizando escorias, derivado precalcinado y el derivado calcinado

La cuantificación de CO₂ durante el tratamiento ácido y el proceso de captura de CO₂ utilizando los análisis TPD, proporciona un indicador de la cantidad de CO₂ que se está capturando y emitiendo durante los procesos estudiados en la presente investigación. Cabe aclarar que si bien, no es un análisis de ciclo de vida, nos ayuda a comprender que cada proceso, aunque sea a nivel laboratorio, contribuye a la emisión de CO₂, por los equipos que utilizan energía eléctrica, sin importar que sea un esfuerzo para disminuir las concentraciones en la atmósfera del mismo gas.

Es importante mencionar que, para el derivado precalcinado no se realizaron los cálculos para las emisiones de CO₂ durante el TPD, porque el consumo de energía es igual al derivado calcinado, con la diferencia de la energía utilizada durante la calcinación de la muestra.

Ahora bien, el derivado calcinado liberó a la atmósfera 34 toneladas de CO₂ por kWatt/h y utilizó 74,922 kWatt/h de energía, mientras que tuvo una captura de CO₂ de 0.32 kg de CO₂. Es importante señalar que los cálculos fueron llevados a cabo con datos experimentales, en caso de que se utilice la energía de los gases de combustión, se disminuirá la cantidad de CO₂ liberado por la captura, lo que significa que el proceso sea favorable para ser llevado a cabo. También cabe mencionar que, el derivado calcinado se puede utilizar en varios ciclos de captura, lo que contribuye a disminuir las emisiones durante el tratamiento ácido y la materia prima son subproductos de la industria siderúrgica por lo que no se emitirá CO₂ durante el proceso de extracción de la misma.

Un aspecto para disminuir la cantidad de emisiones de CO₂, es que, los derivados de la escoria, pueden ser utilizados en procesos industriales con emisiones de gases a altas temperaturas, como la industria siderúrgica o cementera. Además de seguir buscando alternativas para la obtención del proceso utilizando la menor cantidad de energía posible.

El total de las emisiones de CO₂, es la suma de las emisiones del tratamiento ácido y el proceso de captura evaluado mediante TPD. En la Tabla 3.6 se presenta la cantidad de emisiones durante el tratamiento ácido y el proceso de captura a la mejor temperatura de captura, pese a que es menor la cantidad de CO₂ capturado, esto se debe a la cantidad de energía requerida para el tratamiento ácido contribuye con alrededor del 80% del total. Las emisiones fueron evaluadas de acuerdo a la temperatura de máxima captura de CO₂ para la escoria metalúrgica (550 °C) y el derivado calcinado (650 °C).

Tabla 3. 6 Emisiones totales de CO₂ y cantidad de CO₂ capturado

Material	Emisiones (tonCO₂)	Captura (kgCO₂)
Escoria	4.3	0.10
Derivado calcinado	36.4	0.32

De acuerdo a este estudio, es mayor la cantidad de CO₂ emitido a la atmósfera, por lo que se debe realizar un estudio optimizando las condiciones utilizadas y seguir mejorando el material, se han realizado estudios, que muestran que para tener una mayor captura de CO₂ y una menor emisión de gas a la atmósfera, se requieren al menos 25 ciclos de captura.

Otro punto a considerar, es el costo de producción del material adsorbente, por ejemplo, para sintetizar 0.5 kg de MOF, tienen un costo superior a los \$100, 000 pesos mexicanos (Sigma-Aldrich) y a altas temperaturas disminuye considerablemente la captura de CO₂.

Es relevante para ciertos procesos industriales que un adsorbente funcione a alta temperatura, por ejemplo en la postcombustión, los gases son emitidos a temperaturas alrededor de 700 °C, como lo reporta Puccini y colaboradores (2013), en tanto que, para implementar un sistema de captura con carbón activado o zeolitas, se requiere enfriar los gases, lo que incrementa el costo, por la energía emplea y a la vez también se emite CO₂ para el equipo de enfriamiento para tal sistema de captura de CO₂.

Para la generación de 0.72 kg de derivados precalcinados o derivados calcinados se requieren 18 litros de ácido acético, lo que implica un costo de \$7355.33, que es prácticamente sólo el costo del ácido, puesto que el costo de cada tonelada de escoria es de \$229.08, cantidad suficiente para capturar 171.94 g_{CO2}. Si se utiliza 0.72 kg de escoria es capaz de capturar 77.98 g_{CO2}, lo que implica un costo de \$0.30, pese a que el costo es muy bajo, las escorias capturan una menor cantidad de CO₂, su estabilidad es baja, lo que representa una dificultad técnica porque se tendrá que cambiar continuamente el material adsorbente.

Un factor importante, sigue siendo el costo del material adsorbente y un obstáculo para la implementación de la tecnología a nivel piloto o industrial. Cabe mencionar que, para la selección del material adsorbente óptimo, va a depender del tipo de industria, por la cantidad de gases que son emitidos a la atmósfera. Lo cual, está relacionado con la composición de los mismos gases. Implica también, la temperatura a la cual serán generados, como es el caso de la industria cementera, termoeléctrica, carboeléctrica, entre otras.

Una de las posibles aplicaciones de la utilización de las escorias metalúrgicas de acero y sus derivados, es precisamente, en la industria siderúrgica, del cemento, termoeléctrica, o cualquier industria en la cual, los gases liberados a la atmósfera sea a temperaturas superiores a los 400 °C. En tal caso, se evitaría la necesidad de una torre de enfriamiento.

4. Conclusiones

La modificación de las escorias metalúrgicas de acero mediante tratamiento con ácido acético permitió la formación de acetatos de calcio identificados por DRX. Esto favoreció la concentración de una mayor cantidad de calcio en los materiales, así como un ligero incremento en el área superficial, de 4.5 a 5.6 m²g⁻¹ (después de calcinación).

La adsorción de CO₂ se presentó a temperaturas entre 450 y 620 °C y la temperatura de inversión fue de 561, 620 y 626, que corresponde a la escoria, su derivado calcinado y el CaO, utilizando baja concentración de CO₂ (5% mol). Los análisis de temperatura programada de desorción permitieron cuantificar el CO₂ adsorbido después de etapas isotérmicas de adsorción entre 450 y 650 °C. Se consideró la temperatura de 550 °C como la máxima captura de 105.0 gCO₂kg_{muestra}⁻¹ para las escorias metalúrgicas, debido a que el objetivo general fue evaluar su capacidad de captura de CO₂. El derivado calcinado presentó una captura de 187.8 gCO₂kg_{muestra}⁻¹ a 550 °C, mientras que a una temperatura de 650 °C su capacidad fue de 317.9 gCO₂kg_{muestra}⁻¹.

Los resultados de ciclabilidad mostraron que las escorias metalúrgicas de acero y sus derivados presentaron capacidades de captura de CO₂ comparables con el CaO. Sin embargo, la escoria metalúrgica de acero, sufrió una rápida desactivación después de sólo seis ciclos de adsorción – desorción, disminuyendo de 49.8 a 10.4 gCO₂kg⁻¹ de material. El derivado calcinado mostró una mayor capacidad de captura y estabilidad química y térmica aún después de varios ciclos de adsorción – desorción., después de 10 ciclos la captura es de 24.6 gCO₂/kg material. El área superficial disminuyó significativamente en todos los casos, 85 y 50 % en la escoria de acero y su derivado calcinado (después de 10 y 6 ciclos), respectivamente.

El derivado de la escoria metalúrgica de acero calcinado fue el material más estable durante los ciclos de carbonatación-descarbonatación, con respecto al resto de los materiales evaluados. En el décimo ciclo aún permaneció con buenas capacidades de captura de 24.6 gCO₂kg_{muestra}⁻¹, prácticamente el doble del resto de las muestras evaluadas.

Por otra parte, se determinó el balance de las emisiones de CO_2 del proceso de captura de CO_2 , utilizando escorias y sus derivados calcinados, materiales que en el presente estudio mostraron mayor capacidad de captura, estabilidad química y térmica aún después de varios ciclos con respecto al resto de las muestras evaluadas (CaO). El balance mostró que durante el tratamiento ácido de los derivados de calcio y el TPD a la temperatura de máxima captura de CO_2 se emitió una mayor cantidad de CO_2 con respecto al que es capturado. Además, al utilizar un subproducto industrial se disminuyen las emisiones de CO_2 durante la extracción de la materia prima disminuyendo también los costos de elaboración en comparación a la síntesis de otros materiales adsorbentes (por ejemplo, zeolitas, carbón activado, HTs, MOF).

5. Recomendaciones

El Proyecto realizado, es solo el comienzo de una extensa investigación para la captura de CO_2 en diferentes fuentes industriales para post-combustión utilizando materiales considerados como residuos o subproductos. Las industrias carboeléctricas, termoeléctricas, acereras, del vidrio, cementeras, por mencionar algunas, emiten CO_2 a altas temperaturas (mayor de 400°C), donde la concentración de CO_2 oscila entre el 5 y el 15%.

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, se recomienda realizar la evaluación de los derivados calcinados a diferentes concentraciones de CO_2 (5-20 %), así como estudiar el efecto que tienen otros gases presentes en la mezcla típica de los gases salida como son NO_x , SO_x y vapor de agua. Además, el estudio cinético sería pertinente para realizar una comparación más completa con otros materiales estudiados para la captura de CO_2 a temperaturas elevadas.

A pesar de que se realizaron estudios de ciclabilidad mediante TPC-TPDC, se recomienda que estos se realicen mediante análisis termogravimétrico para someter al material solo a las temperaturas adecuadas para la adsorción y desorción durante el tiempo necesario.

También se recomienda hacer una evaluación de las escorias metalúrgicas de acero después del tratamiento ácido, sin la molienda del precipitado obtenido, proceso en el que igualmente ayudará a disminuir la cantidad de energía requerida para la captura de CO_2 .

Es importante evaluar el mecanismo de reacción que se llevó a cabo durante la carbonatación, con lo que se sabrá una mayor exactitud cómo se está llevando a cabo el proceso de captura de CO_2 . Lo que se vuelve más complejo, por la composición de las escorias metalúrgicas de acero.

En años recientes, en México se ha comenzado a utilizar herramientas que norman las emisiones de contaminantes atmosféricos. El Análisis de Ciclo de Vida (ACV), es el encargado de evaluar, productos o servicios que tengan una misma función, desde que se extrae o cultiva la materia prima, hasta su disposición final, es decir, “de la cuna a la tumba”, proporciona información de los impactos ambientales, a partir de la información

proporcionada, se podrán proponer mejoras en el proceso y aprovechar mejor las materias primas.

Por lo que, otra opción es, realizar un estudio de ACV, comparando los diferentes materiales adsorbentes, con ello, se determinará de forma teórica, los efectos que se tendrán al implementar tecnologías poco confiables, además de proporcionar información de cuáles serán las repercusiones en el agua, aire, suelo y social. Entre los efectos se puede tener el deterioro de recursos bióticos y abióticos, gases de efecto invernadero, acidificación, eutrofización, smog fotoquímico, toxicidad en el ser humano, por mencionar algunos.

Referencias

- Abanades, J. C., Arias, B., Lyngfelt, A., Mattisson, T., Wiley, D. E., Li, H., ... Brandani, S. (2015). Emerging CO₂ capture systems. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40, 126–166. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.04.018>
- Adánez, J., De Diego, L. F., & García-Labiano, F. (1999). Calcination of calcium acetate and calcium magnesium acetate: effect of the reacting atmosphere. *Fuel*, 78, 583–592. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00186-0](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00186-0)
- Alonso, M., Criado, Y. A., Abanades, J. C., & Grasa, G. (2014). Undesired effects in the determination of CO₂ carrying capacities of CaO during TG testing. *Fuel*, 127, 52–61. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.005>
- Alsawalha, M. (2004). *Characterization of acidic and basic properties of heterogeneous catalysts by test reactions*.
- Arias, B., Abanades, J. C., & Grasa, G. S. (2011). An analysis of the effect of carbonation conditions on CaO deactivation curves. *Chemical Engineering Journal*, 167, 255–261. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.052>
- Bacocchi, R., Costa, G., Bartolomeo, E. Di, Polettini, A., & Pomi, R. (2010). Carbonation of stainless steel slag as a process for CO₂ storage and slag valorization. *Waste and Biomass Valorization*, 1, 467–477. <https://doi.org/10.1007/s12649-010-9047-1>
- Barceló, I., Solís, H., & González, M. del C. (2000). *Diferentes enfoques de la teoría ácido-base*. (C. Básicas, Ed.). México: UAM- Azcapotzalco, Ciencias Básicas.
- Berridi, A. I. (2008). *Análisis de la influencia de residuos metalúrgicos como áridos en las propiedades del hormigón*. Universitat Politècnica de Catalunya.
- Bhatta, L. K. G., Subramanyam, S., Chengala, M. D., Olivera, S., & Venkatesh, K. (2015). Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: a review. *Journal of Cleaner Production*, 103, 171–196. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.059>
- Bhown, A. S., & Freeman, B. C. (2011). Analysis and status of post-combustion carbon dioxide capture technologies. *Environmental Science and Technology*, 45, 8624–8632. <https://doi.org/10.1021/es104291d>
- Bilton, M., Brown, a P., & Milne, S. J. (2012). Investigating the optimum conditions for the formation of calcium oxide, used for CO₂ sequestration, by thermal decomposition of calcium acetate. *Journal of Physics: Conference Series*, 371, 12075. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/371/1/012075>
- Blamey, J., Anthony, E. J., Wang, J., & Fennell, P. S. (2010). The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 260–279. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.10.001>

- Boden, TA, Marland, G and Andres, R. (2016). Global, regional, and national fossil-fuel CO₂ emissions. Carbon dioxide information analysis center, Oak Ridge National Laboratory. https://doi.org/10.3334/CDIAC/00001_V2016
- Bonenfant, D., Kharoune, L., Sauvé, S., Hausler, R., Niquette, P., Mimeault, M., & Kharoune, M. (2009). Molecular analysis of carbon dioxide adsorption processes on steel slag oxides. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3, 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2008.06.001>
- Cámara de Diputados del H. Congreso de la Unión. (2012). *Ley General de Cambio Climático. Dof 06-06-2012*. Recuperado a partir de [file:///Users/Jordi/Documents/1.Articles/Mexican Government/Mexican Law on Climate Change 2012_lgcc.pdf](file:///Users/Jordi/Documents/1.Articles/Mexican%20Government/Mexican%20Law%20on%20Climate%20Change%202012_lgcc.pdf)
- Canacero. (2016). *Infografía de la industria del acero en México 2016*.
- Chang, R. (2010). *Fundamentos de química*. México: McGrawHill.
- Chen, W.-Y., Suzuki, T. (Scientist), & Lackner, M. (2017). *Handbook of climate change mitigation and adaptation* (Second). Switzerland: Springer International Publishing AG. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-14409-2>
- Choi, S., Drese, J. H., & Jones, C. W. (2009). Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem*, 2, 796–854. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900036>
- 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>
- Condon, J. B. (2013). *Surface area and porosity determinations by physisorption, measurements and theory*. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53, <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Crimmins, A., J. Balbus, J.L. Gamble, C.B. Beard, J.E. Bell, D. Dodgen, R.J. Eisen, N. Fann, M.D. Hawkins, S.C. Herring, L. Jantarasami, D.M. Mills, S. Saha, M.C. Sarofim, J. Trtanj, and L. Z. (2016). *The impacts of climate change of human health in the United States*. U.S. Global Change Research Program. Washington, DC. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.7930/J0R49NQX>
- Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2014). *Elements of X-ray diffraction*. (Pearson, Ed.), Prentice Hall (Third Edit). United States of America. <https://doi.org/citeulike-article-id:3998040>
- D'Alessandro, D. M., Smit, B., & Long, J. R. (2010). Carbon dioxide capture: prospects for new materials. *Angewandte Chemie - International Edition*, 49, 2–27. <https://doi.org/10.1002/anie.201000431>
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption - From theory to practice. *Advances in colloid and*

- interface science*, 93, 135–224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- Das, B., Prakash, S., Reddy, P. S. R., & Misra, V. N. (2007). An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation and Recycling*, 50, 40–57. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.05.008>
- Donat, F., Florin, N. H., Anthony, E. J., & Fennell, P. S. (2012). Influence of high-temperature steam on the reactivity of CaO sorbent for CO₂ capture. *Environmental Science and Technology*, 46, 1262–1269. <https://doi.org/10.1021/es202679w>
- Erans, M., Manovic, V., & Anthony, E. J. (2016). Calcium looping sorbents for CO₂ capture. *Applied Energy*, 180, 722–742. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.07.074>
- Euroslag. (2017a). Ferrous Slag – general information. Recuperado el 28 de agosto de 2017, a partir de <http://www.euroslag.com/products/>
- Euroslag. (2017b). LEGISLATION: Euroslag. Recuperado el 28 de agosto de 2017, a partir de <http://www.euroslag.com/status-of-slag/legislation/>
- Fernández Bertos, M., Simons, S. J. R., Hills, C. D., & Carey, P. J. (2004). A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. *Journal of Hazardous Materials*, 112, 193–205. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.04.019>
- Fessenden, R. J., & Fessenden, J. S. (1983). *Química orgánica. English* (2nd ed.). México: Grupo Editorial Iberoamérica. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/08302-X>
- Figueroa, J. D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., & Srivastava, R. D. (2008). Advances in CO₂ capture technology-the U.S. department of energy's carbon sequestration program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2, 9–20. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00094-1](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00094-1)
- Folger, P. (2010). Carbon capture: a technology assessment. *Congressional Research Service* 7-5700, R41325., 99. Recuperado a partir de www.crs.gov
- Freund, H.-J., & Roberts, M. W. (1996). Surface chemistry of carbon dioxide. *Surface Science Reports*, 25, 225–273. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(96\)00007-6](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(96)00007-6)
- Han, D. H., & Sohn, H. Y. (2002). Calcined calcium magnesium acetate as a superior SO₂ sorbent: I. thermal decomposition. *AIChE Journal*, 48, 2971–2977. <https://doi.org/10.1002/aic.690481222>
- Holguín Q., S., & Estrada G., D. (2007). *El oxígeno, el azufre y teorías ácido - base: versión corregida*. (UAM, Ed.) (2da reimpr). México: UAM- Azcapotzalco, Ciencias Básicas.
- INECC. (2015). Cambio climático: emisiones. Recuperado el 1 de septiembre de 2017, a partir de <http://cambioclimatico.datos.gob.mx/tab1.html>
- INECC. (2017). 21a Reunión del grupo de trabajo la coalición del clima y el aire limpio para reducir los contaminantes climáticos de vida corta | Instituto Nacional de Ecología y

Cambio climático | Gobierno | gob.mx. Recuperado el 21 de enero de 2018, a partir de <https://www.gob.mx/inecc/prensa/21-reunion-del-grupo-de-trabajo-la-coalicion-del-clima-y-el-aire-limpio-ccac-para-reducir-los-contaminantes-climaticos-de-vida-corta-ccvc>

Institute Global CCS. (2016). 2.1 The properties of CO₂ | Global CCS Institute. Recuperado el 15 de octubre de 2017, a partir de <https://hub.globalccsinstitute.com/publications/hazard-analysis-offshore-carbon-capture-platforms-and-offshore-pipelines/21-properties-co2>

IPCC. (2014). *Cambio climático 2014 - Informe de síntesis*.

Kanel, S. R., & Choi, H. (2017). Removal of arsenic from groundwater by industrial by products and its comparison with zero-valent iron. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 21, 1–7. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HZ.2153-5515.0000349](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000349)

Kanniche, M., Gros-Bonnivard, R., Jaud, P., Valle-Marcos, J., Amann, J. M., & Bouallou, C. (2010). Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture. *Applied Thermal Engineering*, 30, 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.05.005>

Kierzkowska, A. M., Pacciani, R., & Müller, C. R. (2013). CaO-based CO₂ sorbents: From fundamentals to the development of new, highly effective materials. *ChemSusChem*, 6, 1130–1148. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300178>

Kumar, S., & Saxena, S. K. (2014). A comparative study of CO₂ sorption properties for different oxides. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 3. <https://doi.org/10.1007/s40243-014-0030-9>

Lee, S. Y., & Park, S. J. (2015). A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.001>

Leung, D. Y. C., Caramanna, G., & Maroto-Valer, M. M. (2014). An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 426–443. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093>

Li, Z., Sun, H., & Cai, N. (2012). Rate equation theory for the carbonation reaction of CaO with CO₂. *Energy and Fuels*, 26, 4607–4616. <https://doi.org/10.1021/ef300607z>

Lim, J. W., Chew, L. H., Choong, T. S. Y., Tezara, C., & Yazdi, M. H. (2016). Overview of steel slag application and utilization, 26, 3–7. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20167400026>

Lowell, S., Shields, J., Thomas, M., & Thommes, M. (2004). *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. USA: SPRINGER SCIENCE+BUSINESS MEDIA, LLC.

Lu, A.-H., & Dai, S. (2014). *Porous materials for carbon dioxide capture*. Springer.

<https://doi.org/10.1007/978-3-642-54646-4>

- Lu, A.-H., & Hao, G.-P. (2013). Porous materials for carbon dioxide capture. *Annual Reports Section "A" (Inorganic Chemistry)*, 109, 484. <https://doi.org/10.1039/c3ic90003g>
- Markewitz, P., Kuckshinrichs, W., Leitner, W., Linssen, J., Zapp, P., Bongartz, R., ... Müller, T. E. (2012). Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO₂. *Energy & Environmental Science*, 7281. <https://doi.org/10.1039/c2ee03403d>
- Memon, M. Z., Zhao, X., Sikarwar, V. S., Vuppalladadiyam, A. K., Milne, S. J., Brown, A. P., ... Zhao, M. (2017). Alkali metal CO₂ sorbents and the resulting metal carbonates: potential for process intensification of sorption-enhanced steam reforming. *Environmental Science and Technology*, 51, 12–27. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04992>
- MÉXICO2. (2016). .:Plataforma mexicana de carbono:. Recuperado el 21 de enero de 2018, a partir de <http://www.mexico2.com.mx/medio-ambiente.php?id=5>
- MicrotracBel. (2016). Seminar on adsorption | MicrotracBEL Corp. Recuperado el 15 de septiembre de 2017, a partir de <http://www.microtrac-bel.com/en/tech/bel/seminar03.html>
- Mills, K. C., Hayashi, M., Wang, L., & Watanabe, T. (2013). The structure and properties of silicate slags. En *Treatise on Process Metallurgy*. 1, 149–286. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096986-2.00008-4>
- Miranda-Pizarro, J., Perejón, A., Valverde, J. M., Sánchez-Jiménez, P. E., & Pérez-Maqueda, L. A. (2016). Use of steel slag for CO₂ capture under realistic calcium-looping conditions. *RSC Adv.*, 6, 37656–37663. <https://doi.org/10.1039/C6RA03210A>
- Mohamedali, M., Nath, D., Ibrahim, H., & Henni, A. (2016). Review of recent developments in CO₂ capture using solid materials: metal organic frameworks (MOFs). En *Greenhouse Gases*. INTECH.
- Morales, H., Torres, C., & Muñoz, C. M. (2008). *Tecnologías de captura y secuestro de CO₂*.
- Morita, K. (2013). *Thermodynamics of slags. Treatise on process metallurgy*. 1. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096986-2.00035-7>
- NASA. (2018). Climate change: vital signs of the Planet: carbon dioxide. Recuperado el 20 de enero de 2018, a partir de <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>
- OECD/IEA. (2016). *Statistics CO₂ emissions from fuel combustion 2016*. (International Energy Agency, Ed.) (2016a ed.). France: International Energy Agency.
- Padurean, A., Cormos, C.-C., & Agachi, P.-S. (2012). Pre-combustion carbon dioxide capture by gas–liquid absorption for integrated gasification combined cycle power plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 7, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.12.007>

- Parsons, P., & Dixon, G. (2014). *The periodic table. A field guide to the elements*. (Quercus, Ed.). New York, London.
- Pfeiffer, H. (2010). Advances on alkaline ceramics as possible CO₂ captors. En A. S. Series (Ed.), *ACS Symposium Series*. 1056, 233–253. American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2010-1056.ch015>
- Piatak, N. M., Parsons, M. B. I. S., R., R., & Seal, R. R. (2015). Characteristics and environmental aspects of slag: a review. *Applied Geochemistry*, 57, 236–266. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.009>
- Puccini, M., Seggiani, M., & Vitolo, S. (2013). CO₂ capture at high temperature and low concentration on Li₄SiO₄ based sorbents. *Chemical Engineering Transactions*, 32, 1279–1284. <https://doi.org/10.3303/CET1332214>
- Ramírez-Moreno, M. J., Romero-ibarra, I. C., Ortiz-landeros, J., & Pfeiffer, H. (2014). Alkaline and alkaline-earth ceramic oxides for CO₂ capture, separation and subsequent catalytic chemical conversion. *CO₂ Sequestration and Valorization*, 403–441. <https://doi.org/10.5772/57444>
- Romanov, V., Soong, Y., Carney, C., Rush, G. E., Nielsen, B., & O'Connor, W. (2015). Mineralization of carbon dioxide: a literature review. *ChemBioEng Reviews*, (May), n/a–n/a. <https://doi.org/10.1002/cben.201500002>
- Rouquerol, F., Riuquerol, L., & Sing, K. (1999). *Adsorption by powders and porous solids principles, methodology, and applications*. France: ACADEMIC PRESS.
- Sanna, A., Uibu, M., Caramanna, G., Kuusik, R., & Maroto-Valer, M. M. (2014). A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. *Chemical Society Reviews*, 43, 8049–8080. <https://doi.org/10.1039/C4CS00035H>
- Sayyah, M., Lu, Y., Masel, R. I., & Suslick, K. S. (2013). Mechanical activation of CaO-based adsorbents for COV capture. *ChemSusChem*, 6, 193–198. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200454>
- SEMARNAT. (2006). *AVISO por el que se señalan las opciones de reciclabilidad de las escorias generadas en los procesos de producción del hierro y del acero, así como de ferroaleaciones con manganeso y silicio*. México.
- SEMARNAT. (2011). *Norma Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009, que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros*. México.
- SEMARNAT. (2015). Registro nacional de emisiones. Recuperado el 1 de octubre de 2017, a partir de http://www.geimexico.org/image/2015/aviso_factor_de_emision_electrico_2014_Semarnat.pdf
- SEMARNAT. (2016). Protocolo de Kioto sobre cambio climático | Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales | Gobierno | gob.mx. Recuperado el 21 de enero de

2018, a partir de <https://www.gob.mx/semarnat/articulos/protocolo-de-kioto-sobre-cambio-climatico?idiom=es>

SEMARNAT. (2017a). Compromisos de México ante el cambio climático | Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales | Gobierno | gob.mx. Recuperado el 21 de enero de 2018, a partir de <https://www.gob.mx/semarnat/articulos/compromisos-de-mexico-ante-el-cambio-climatico>

SEMARNAT. (2017b). Qué es la huella ecológica | Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales | Gobierno | gob.mx. Recuperado el 21 de enero de 2018, a partir de <https://www.gob.mx/semarnat/articulos/que-es-la-huella-ecologica?idiom=es>

SEMARNAT. (2017c). Registro Nacional de Emisiones (RENE) | Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales | Gobierno | gob.mx. Recuperado el 21 de enero de 2018, a partir de <https://www.gob.mx/semarnat/acciones-y-programas/registro-nacional-de-emisiones-rene>

SEMARNAT, & INECC. (2015). Primer informe bienal de actualización ante la convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático, 287. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

Sing, K. S. W. (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 54. <https://doi.org/10.1351/pac198254112201>

Soto, B. E., & Fuentes, R. A. (2017). *Tipos de hibridación del carbono, grupos funcionales y reacciones de adición en química orgánica*.

Spigarelli, B. P., & Kawatra, S. K. (2013). Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. *Journal of CO₂ Utilization*, 1, 69–87. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2013.03.002>

Sreenivasulu-B, B., Gayatri, D. V., Sreedhar, I., & Raghavan, K. V. (2015). A journey into the process and engineering aspects of carbon capture technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 1324–1350. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.09.029>

Sreenivasulu-Nese, Butardo, V. M., Misra, G., Cuevas, R. P., Anacleto, R., & Kishor, P. B. K. (2015). Designing climate-resilient rice with ideal grain quality suited for high-temperature stress. *Journal of Experimental Botany*, 66, 1737–1748. <https://doi.org/10.1093/jxb/eru544>

Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M. M. B., Allen, S. K., Boschung, J., ... Midgley, P. M. (2013). *Cambio climático 2013. Bases físicas*. Recuperado a partir de http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg1/WG1AR5_SummaryVolume_FINAL_SPANISH.pdf http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg1/WG1AR5_SummaryVolume_FINAL_SPANISH.pdf

- Styring, P., Quadrelli, E. A., & Armstrong, K. (2015). *Carbon dioxide utilisation: closing the carbon cycle* (First). UK: Elsevier. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Taifan, W., Jean-François, B., & Baltrusaitis, J. (2016). Surface chemistry of carbon dioxide revised. *Surface Science Reports*, 71, 595–671. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(96\)00007-6](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(96)00007-6)
- Tan, Z. (2014). *Air pollution and greenhouse gases - from basic concepts to engineering applications for air emission control*. Waterloo, ON. Canada, ON. Canada: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-981-287-212-8> ISSN
- Thommes, M. (2010). Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 82, 1059–1073. <https://doi.org/10.1002/cite.201000064>
- Tian, S., Jiang, J., Chen, X., Yan, F., & Li, K. (2013). Direct gas-solid carbonation kinetics of steel slag and the contribution to insitu sequestration of flue gas CO₂ in steel-making plants. *ChemSusChem*, 6, 2348–2355. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300436>
- Tian, S., Jiang, J., Yan, F., Li, K., Chen, X., & Manovic, V. (2016). Highly efficient CO₂ capture with simultaneous iron and CaO recycling for the iron and steel industry. *Green Chem.*, 18, 4022–4031. <https://doi.org/10.1039/C6GC00400H>
- U.S. Department of Energy. (2017a). chemical-looping-combustion | netl.doe.gov. Recuperado el 3 de septiembre de 2017, a partir de <https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/advanced-combustion/clc>
- U.S. Department of Energy. (2017b). Pre-combustion carbon capture research | Department of Energy. Recuperado el 2 de septiembre de 2017, a partir de <https://energy.gov/fe/science-innovation/carbon-capture-and-storage-research/carbon-capture-rd/pre-combustion-carbon>
- U.S. EPA. (2016). Climate change indicators in the United States 2016. *Climate Change Indicators*, EPA 430-R-16-004. <https://doi.org/10.1016/j.ajodo.2007.08.016>
- U.S Department of Energy. (2017). Oxy-Combustion | netl.doe.gov. Recuperado el 2 de septiembre de 2017, a partir de <https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/advanced-combustion/oxy-combustion>
- Vargas Rodríguez, Y. M., Obaya Valdivia, A. E., Vargas Rodríguez, G. I., Gómez Vidales, V., Chávez Carvayar, J. Á., Ríos Guerra, H., ... Rodríguez Romo, S. (2014). *Caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores* (Primera Ed). Estado de México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Vlcek, J., Tomkova, V., Ovcacikova, H., Ovcacik, F., Topinkova, M., & Matejka, V. (2013). Slags from steel production: properties and their utilization. *METALURGIJA*, 52, 329–333.
- Wang, J., Huang, L., Yang, R., Zhang, Z., Wu, J., Gao, Y., ... Zhong, Z. (2014). Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new development trends. *Energy & Environmental Science*, 7, 3478–3518. <https://doi.org/10.1039/C4EE01647E>

- Wang, Q., Luo, J., Zhong, Z., & Borgna, A. (2011). CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy & Environmental Science*, 4, 42–55. <https://doi.org/10.1039/C0EE00064G>
- Wang, S., Yan, S., Ma, X., & Gong, J. (2011). Recent advances in capture of carbon dioxide using alkali-metal-based oxides. *Energy and Environmental Science*, 4, 3805–3819. <https://doi.org/10.1039/c1ee01116b>
- Worldsteel. (2016). *Steel statistical yearbook 2016*. WorldSteel Association. Recuperado a partir de <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:37ad1117-fefc-4df3-b84f-6295478ae460/Steel+Statistical+Yearbook+2016.pdf>
- Yan, C. F., Grace, J. R., & Lim, C. J. (2010). Effects of rapid calcination on properties of calcium-based sorbents. *Fuel Processing Technology*, 91, 1678–1686. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.07.004>
- Yang, H., Ye, H., Zhai, S., & Wang, G. (2011). Leak detection of gas transport pipelines based on wigner distribution. *2011 International Symposium on Advanced Control of Industrial Processes (ADCONIP)*, 258–261. <https://doi.org/10.1002/apj>
- Yi, H., Xu, G., Cheng, H., Wang, J., Wan, Y., & Chen, H. (2012). An overview of utilization of steel slag. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 791–801. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.108>
- Yildirim, I. Z., & Prezzi, M. (2011). Chemical, mineralogical, and morphological properties of steel slag. *Advances in Civil Engineering*, 2011. <https://doi.org/10.1155/2011/463638>
- Yong, Z., Mata, V., & Rodrigues, A. E. (2002). Adsorption of carbon dioxide at high temperature—a review. *Separation and Purification Technology*, 26, 195–205. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00165-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00165-4)
- Yuan, P., Qiu, Z., & Liu, J. (2017). Recent enlightening strategies for CO₂ capture: a review. *International Symposium on Resource Exploration and Environmental Science IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 64, 1–9.
- Zhang, L., Zhang, B., Yang, Z., & Guo, M. (2015). The role of water on the performance of calcium oxide-based sorbents for carbon dioxide capture: a review. *Energy Technology*, 3, 10–19. <https://doi.org/10.1002/ente.201402099>

Anexos A Procedimientos de calibración, TPD, TPC-TPDC

Para la calibración, manualmente se le indica al programa del Belcat, la concentración del gas utilizado, con caudal del gas o mezcla de gases de 30 cm³/s, durante un tiempo determinado se llenará el loop, lo asociará al volumen que tiene instalado, lo cual requiere una cantidad de energía, mandando una señal, detectada por conductividad térmica, sociada al mismo volumen, generando una serie de picos, cuando la variación entre un pico y el subsecuente.

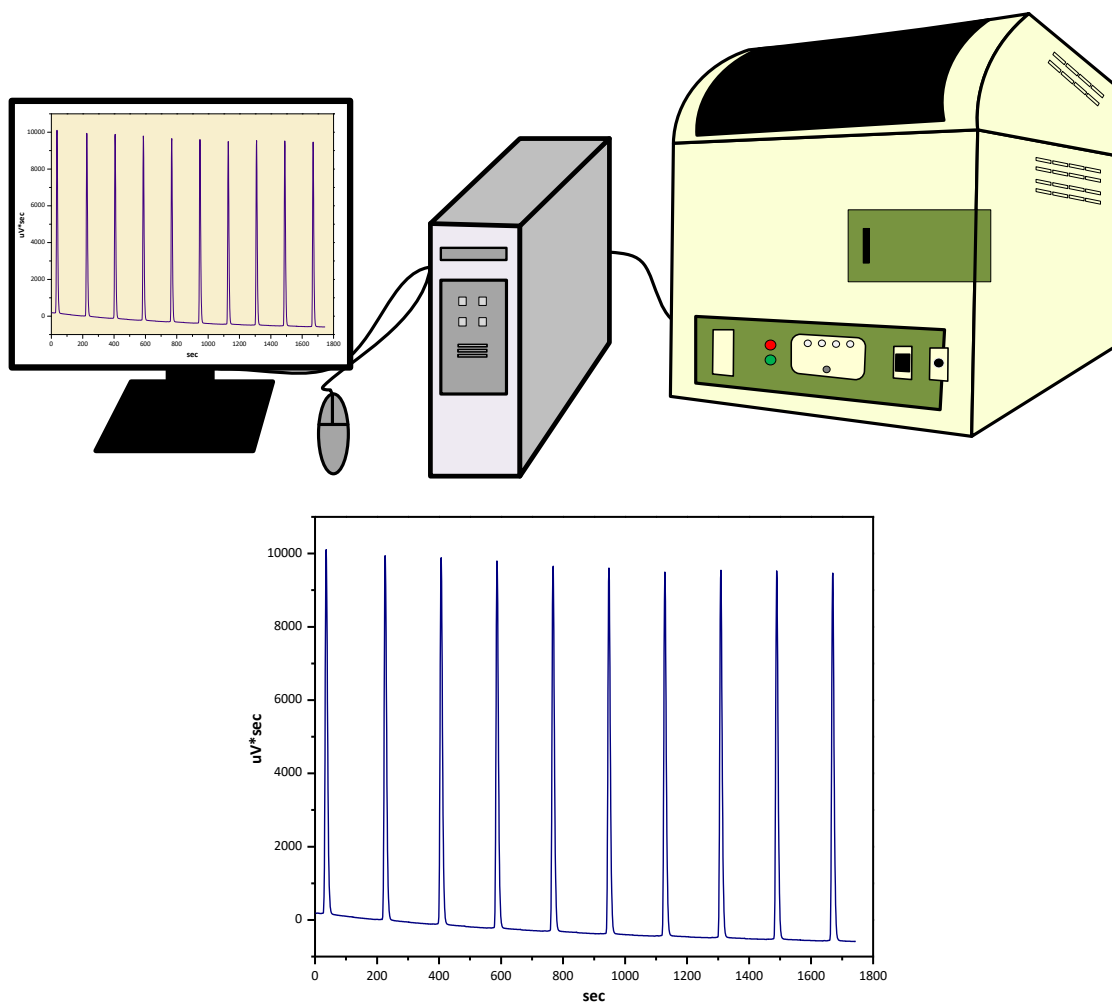


Figura A. 1 Equipo BelCat B, Bel Japan para análisis de quimisorción y calibración de CO₂/He

El equipo cuenta con controlador del flujo de masa, y para cada tipo de gas utilizado, se debe corregir en función del tipo de gas y volumen de flujo. Si el gas de entrada es diferente del gas de corrección, la salida y el volumen de flujo real no coinciden. Por lo tanto, es necesario un factor de conversión (CF) para realizar la corrección del volumen de flujo. La ecuación para la conversión del volumen de flujo, es la siguiente:

$$\text{Volumen de flujo actual} = \text{salida} \frac{\text{Factor de conversión del gas actual}}{\text{Conversión del factor de conversión}}$$

El factor de conversión típico del gas de dióxido de carbono es 0.740 y gas helio es 1.40. Esta transformación, aunque depende del tipo de fluido, se tiene aproximadamente un 4% de error. En caso de que sean mezclados diferentes gases, los factores de conversión del gas mezclado, se utiliza consecuentemente la ecuación:

$$CF_{mix} = \frac{1}{\frac{m1}{CF1} + \frac{m2}{CF2} + \frac{m3}{CF3} + \dots + \frac{mn}{CFn}}$$

Donde:

Las proporciones de los gases mezclados son $m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$;

$$m_1 + m_2 + m_3 + m_n = 1$$

Los factores de conversión de los respectivos gases son $CF_1, CF_2, CF_3, \dots, CF_n$

El factor de conversión de la mezcla de 5%CO₂/He = 5/95

$$CF \left(\frac{CO_2}{He} \right) = \frac{1}{\frac{0.05}{0.74} + \frac{0.95}{1.40}} = 1.34$$

Para la programación del software del equipo BelCat B, se utilizó el siguiente procedimiento, en cada una de las muestras evaluadas.

Procedimiento de calibración de equipo BelCat B Japan

1. Iniciar software de medición
2. Revisar que se cuente con las cantidades necesarias de gas helio y 5% CO₂/He.
 - a. Gas de arrastre: helio

- b. Gas de adsorción: 5% CO₂/He
- 3. Purgar los gases, durante 10 minutos cuando se realice un cambio de gases para que la línea sea inerte.
- 4. Conectar la celda al equipo BelCat B Japan.
- 5. Colocar la celda de muestra vacía en el puerto número dos para calentamiento.
- 6. Seleccionar “medición” → “estado de medición”
- 7. Seleccionar “modo de medición” → “solo calibración”
- 8. Ingresar las condiciones de calibración.
 - a. TCD (temperatura): 100 °C
 - b. TCD (sensibilidad): alta
- 9. Seleccionar las condiciones para la calibración.
 - a. Gas de arrastre: helio
 - b. Flujo del gas de arrastre: 30 sccm
 - c. Pulso del gas: CO₂/He
 - d. Concentración del pulso de gas: 5%
 - e. Pulso del flujo de gas: 50 sccm
- 10. Seleccionar los detalles de las condiciones para el pulso de inyección.
 - a. TCD y temperatura, tiempo de estabilización 90 min
 - b. Medición de tiempo de purga: 60 segundos
 - c. Tiempo de espera para la estabilidad de la presión atmosférica: 10 segundos
 - d. Límite de detección del pulso: 0.001mV/segundo
 - e. Número máximo de pulsos: 10
- 11. Al terminar presione “aplicar” y cerrar la ventana.

Procedimiento realizado para cada una de las muestras utilizando la técnica de TPD

- 1. Verificar que se cuente con la cantidad suficiente de cada uno de los gases a utilizar: helio, 5% CO₂/He.
 - a. Gas de arrastre: He
 - b. Gas para pretratamiento térmico: He

- c. Gas de adsorción: 5% CO₂/He
2. Purgar el gas, con lo que se asegura que las reacciones llevadas a cabo sólo sean de 5% CO₂/He.
 - a. No es necesario hacerlo cada vez, sólo cuando se cambia de gas de adsorción
3. Calibrar el equipo BelCat B Japan.
4. Pesar la muestra
5. Conectar la celda y detector de termo conductividad
6. Seleccionar las condiciones de medición
7. Seleccionar TPD
8. Introducir la condición de detector de termo conductividad
 - a. TCD (temperatura):100 °C
 - b. TCD (sensibilidad): alta
9. Introducir la condiciones para pretratamiento (paso 1-2)y tratamiento (paso 3-4)

Paso	Nombre del gas	Flujo (sccm)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Ventilador
1	He	30	30	550	Sin uso
2	He	30	15	550	Sin uso
3	5%CO ₂ /He	50	60	550	Sin uso
4	5%CO ₂ /He	50	30	40	Usar

Las temperaturas utilizadas para cada muestra fueron de 450 °C a 650 °C, en la tabla de arriba solo se colocó 550 °C como ejemplo.

10. Condiciones para TPD

Tiempo para estabilizar el detector (min)	20
Temperatura	900
Rampa de calentamiento	10
Tiempo de permanencia (min)	20
Gas de arrastre	He
Flujo	30

11. Seleccionar aplicar y cerrar

La composición analítica del tanque de gas de CO₂ Praxair corresponde 4.95 cmol/mol de bióxido de carbono balance helio.

Anexo B. Isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno de la muestra después del TPC-TPDC

Por último, en la Figura A.2 se presenta la isoterma de adsorción/desorción de los derivados de la escoria metalúrgica de acero sin calcinar y los derivados de la escoria metalúrgica de acero calcinado después del análisis de TPC-TPDC, en la cual se muestra la disminución del área superficial, debido a la sinterización del sorbente por las calcinaciones llevadas a cabo en cada ciclo. Acorde con la clasificación de la IUPAC, los sorbentes corresponden a isotermas de tipo II para materiales no porosos o macroporosos.

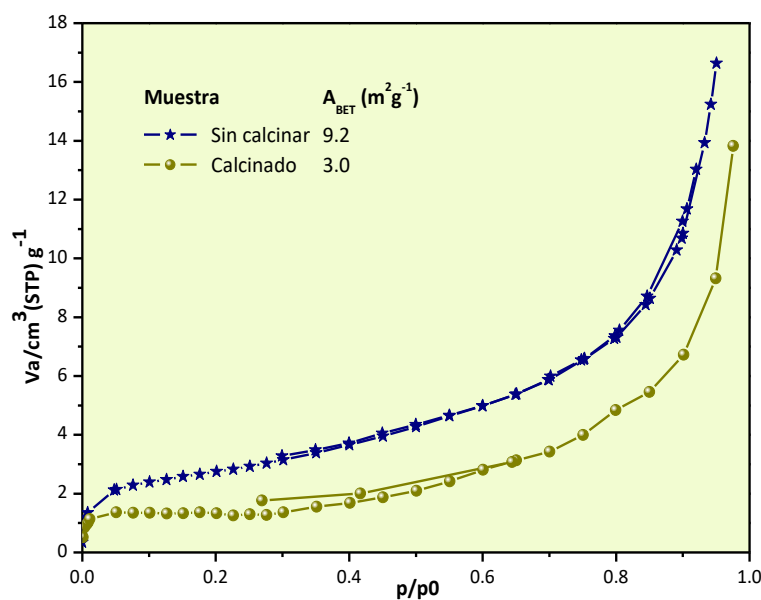


Figura A. 2 Isotherma de adsorción/desorción de nitrógeno del derivado de la escoria metalúrgica de acero sin calcinar y el derivado de la escoria metalúrgica de acero calcinada