



SEP

SES

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“Análisis microestructural en diferentes compositos
de carbón activado/MgO y su aplicación para la
adsorción de CO₂”**

**OPCIÓN I:
TESIS PROFESIONAL**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:
EFRÉN SANTILLÁN GARCÍA**

**No. DE CONTROL:
10280277**

**ASESOR INTERNO:
DR. FREDY CUELLAR ROBLES**

**ASESOR EXTERNO:
M.C. JUAN BONIFACIO MARTÍNEZ**



Metepec, Edo. de México, **25/noviembre/2021**

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOQUÍMICA
D.I.Q.B.340-631/2021

FÍS. NELSÓN GARCÍA GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES
PRESENTE

Por medio de la presente, le comunico que la Comisión Revisora designada para analizar el Trabajo Profesional, Opción I: TESIS PROFESIONAL, denominado: "ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL EN DIFERENTES COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO/MgO Y SU APLICACIÓN PARA LA ADSORCIÓN DE CO₂", que presenta el egresado C. EFRÉN SANTILLÁN GARCÍA con No. Control 10280277, pasante de la carrera de INGENIERÍA QUÍMICA; para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesarias para proceder a la impresión de este. Siendo el Dr. Fredy Cuellar Robles como Asesor Interno, el Dr. Juan Bonifacio Martínez como Asesor Externo, la Dra. María del Carmen Carreño de León y Dr. Nicolás Flores Álamo como Revisores.

ATENTAMENTE

Excelencia en educación tecnológica

Educación, integridad y ciencia


M. en C. MARÍA FERNANDA MÁRQUEZ QUINTANA
JEFA DEL DEPARTAMENTO



MFMQ/stt



Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista C.P.52149.
Metepec, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 7205,
Subd. Académica 722 208 7207; Subd. de Planeación 722 208 7206;
Subd. Administrativa 722 208 7208; Conmutador 208 72 00.
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | toluca.tecnm.mx





EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Edo. de México, **30/noviembre/2021**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES
ASUNTO: Autorización de Impresión de Trabajo Profesional

C. EFRÉN SANTILLÁN GARCÍA
PASANTE DE LA CARRERA DE
INGENIERÍA QUÍMICA
PRESENTE.

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica, dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó, con respecto a su trabajo profesional en la **OPCIÓN I: TESIS PROFESIONAL**, con el tema denominado: **"ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL EN DIFERENTES COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO/MgO Y SU APLICACIÓN PARA LA ADSORCIÓN DE CO₂"**. La División de Estudios Profesionales concede su autorización para que proceda la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

Excelencia en educación tecnológica
"Educación, integridad y ciencia"

FÍSICO NELSON GARCÍA GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES.



ccp. Archivo



Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista C.P.52149.
Metepec, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 7205,
Subd. Académica 722 208 7207; Subd. de Planeación 722 208 7206;
Subd. Administrativa 722 208 7208; Conmutador 208 72 00.
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | toluca.tecnm.mx



Este trabajo fue realizado en el Departamento de Química de la Gerencia de Ciencias Básicas del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), el cual fue dirigido bajo la asesoría del M. en C. Juan Bonifacio Martínez en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares y por el Dr. Fredy Cuellar Robles en el Instituto Tecnológico de Toluca.



DEDICATORIAS

La culminación de este trabajo se lo dedico a mi familia en especial a mis padres ya que ellos han constituido uno de los pilares fundamentales en mi desarrollo como ser humano desde mi infancia hasta mi adultez.

A mis hermanos por sus enseñanzas y sus consejos.

A mis compañeros y amigos por su valiosa amistad y presencia.

“La concepción de naturaleza y vida constituye *per se* un símbolo sagrado de modo que esta misma merece respeto, la comprensión de los procesos de la naturaleza debería despertar humildad y por tanto nos obligaría a colocar los planes y logros humanos en un contexto más amplio y a un nivel *ex professo* más elevado”

In memoriam a las víctimas en la pandemia de Covid-19.

*« Pour ce qui est de l'avenir, il ne s'agit pas de le prévoir,
mais de le rendre possible»*

Antoine de Saint Exupéry, 1948

AGRADECIMIENTOS

Agradezco el apoyo brindado en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por permitirme el acceso al conocimiento en sus instalaciones, así como la retroalimentación realizada por el personal de todos los niveles los cuales siempre se mostraron muy amables y receptivos a mis dudas y comentarios.

Al Instituto Tecnológico de Toluca por haberme permitido seguir formándome profesionalmente, la formación y enseñanzas obtenidas en el instituto me han sido muy útiles para seguir aportando y adquiriendo conocimiento.

RESUMEN

En la actualidad el desarrollo de materiales novedosos en la aplicación de la tecnología empleada para la captura, control, reducción y mitigación de gases de efecto invernadero constituye uno de los principales retos en materia ambiental, los óxidos metálicos destacan principalmente para esta finalidad debido en gran parte a sus características micro-estructurales así como la relativa facilidad de sintetizar materiales avanzados por medio de técnicas de síntesis para la mejora de sus propiedades de adsorción, entre algunas de ellas se encuentra el dopaje de sales metálicas, metales y la novedosa adición de carbón activado en los óxidos metálicos.

En este trabajo se sintetizó mediante molienda mecánica de alta energía el compuesto carbón activado /MgO en diferentes composiciones de porcentaje en peso, con la finalidad de evaluar sus propiedades micro-estructurales, este compuesto fue analizado mediante técnicas de análisis cualitativas y cuantitativas correspondientes a Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopia de dispersión de energía de Rayos X y Fisisorción de N₂.

Los experimentos de adsorción de CO₂ en el compuesto carbón activado/MgO fueron realizados en diferentes condiciones de operación en un reactor Parr® con control de temperatura, la evaluación cuantitativa del CO₂ adsorbido sobre el compuesto fue realizada mediante el Análisis Termogravimétrico mediante el cual se determinaron las condiciones óptimas de adsorción de CO₂, siendo el compuesto 5 Carbón activado/MgO el cual mostró mejores resultados.

La determinación de parámetros termodinámicos (ΔH , ΔG , ΔS) y cinéticos (E_a , factor pre-exponencial), así como los modelos que gobiernan el proceso de desorción de CO₂ sobre la superficie del compuesto carbón activado/MgO fueron realizados mediante Análisis Termogravimétrico en condiciones isotérmicas y no-isotérmicas.

ÍNDICE DE CONTENIDO

I. FUNDAMENTOS	13
1.1. Carbón Activado	13
1.2. Óxidos Metálicos	16
1.2.1. Óxido de Magnesio	17
1.3. Adsorción	18
1.3.1. Isoterma de Adsorción	19
1.3.2. Adsorción Física (Fisisorción)	21
1.3.3. Adsorción Química (Quimisorción)	22
1.4. Adsorción de CO ₂ en Carbón activado	23
1.5. Adsorción de CO ₂ en MgO	25
1.6. Adsorción de CO ₂ en compuestos MgO/Carbón activado	28
1.7. Cinética de los procesos de desorción en sistemas heterogéneos	29
1.7.1 Parámetros termodinámicos de los procesos de desorción	34
1.8. Importancia e impacto del CO ₂	37
1.9. Efecto invernadero y Calentamiento global	37
1.10. Métodos de sistemas de captura y almacenamiento de CO ₂	38
1.10.1. Sistemas industriales de captura de CO ₂	38
1.10.2. Métodos de almacenamiento de CO ₂	40
1.11. Aleado mecánico y molienda mecánica	41
1.11.1. Proceso de Aleado Mecánico (AM)	41
1.11.2. Parámetros de operación de proceso de Molienda mecánica y Aleado mecánico	42
1.11.3. Equipos de molienda mecánica	44
1.12. Técnicas de caracterización	44
1.12.1. Difracción de rayos X (DRX)	44
1.12.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	47
1.12.3. Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)	48
1.12.4. Análisis por fisisorción de nitrógeno (N ₂)	49
1.12.5. Análisis Termogravimétrico (ATG)	50
1.12.6. Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)	51
II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	52

2.1. MATERIALES INICIALES.....	52
2.2. ETAPAS EXPERIMENTALES	52
2.3. Caracterización	56
2.3.1. Difracción de Rayos X (DRX)	56
2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X	57
2.3.3. Mediciones de Fisisorción de N ₂	58
III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	60
3.1. Obtención del MgO.....	60
3.1.1. Difracción de Rayos X	60
3.1.2. Tamaño promedio de cristalita del Mg y MgO.....	61
3.2. Síntesis de los compositos de Carbón activado/MgO	62
1.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido y Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X en los compositos de Carbón activado/MgO	62
3.2.2. Difracción de rayos X en los compositos de Carbón activado/MgO	66
3.2.3. Tamaño promedio de cristalita en los compositos de Carbón activado/MgO	67
3.3. Mediciones de Fisisorción de N ₂ en los compositos de Carbón activado/MgO.....	69
3.4. Características de adsorción y desorción de CO ₂ en los compositos de Carbón activado/MgO	72
3.4.1. Captura de CO ₂ en el composito Carbón activado/MgO.	72
3.4.2. Análisis Termogravimétrico en la desorción de CO ₂	73
3.5. Cinética de desorción de CO ₂ en el composito 5 Carbón activado/MgO (CM2-CO2-4).....	80
3.5.1. Análisis cinético en condiciones isotérmicas.....	80
3.5.2. Análisis termo-cinético en condiciones no-isotérmicas	85
3.5.2.1. Determinación de parámetros termodinámicos en condiciones no-isotérmicas	88
CONCLUSIONES	99
REFERENCIAS.....	101
ANEXO I	110

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. a) Estructura de planos microcristalinos apilados característicos del Carbón activado (Cecen y Aktas, 2011), b) estructura de planos hexagonales de átomos de carbono propios del grafito (Rodríguez y Marsh, 2006).	14
Figura 1.2. Propiedades termodinámicas y capacidad de adsorción de CO ₂ para diversos óxidos metálicos (Kumar y Saxena, 2014).	16
Figura 1.3. Tipos de isothermas de adsorción (Zhang, 2016).	21
Figura 1.4. Proceso de fisisorción sobre Carbón activado (Parashar, 2015).	22
Figura 1.5. Proceso de quimisorción de moléculas de O ₂ sobre la superficie metálica de platino (Parashar, 2015).	23
Figura 1.6. Procesos industriales de captura de CO ₂ (IPCC, 2005).	39
Figura 1.7. Proceso de almacenamiento geológico de CO ₂ (BRGM, 2013).	40
Figura 1.8. Proceso de almacenamiento de CO ₂ en océanos (IPCC, 2005).	41
Figura 1.9. Reducción de tamaño de partícula de material en función del tiempo de molienda (Suryanarayana, 2004).	43
Figura 1.10. Parámetros de operación en el proceso de aleado mecánico y molienda mecánica (Suryanarayana, 2004).	43
Figura 1.11. Interacción entre haz de rayos X y la estructura planar cristalina de sólidos (Ahuja y Jespersen, 2005).	46
Figura 1.12. Principio de operación Microscopio Electrónico de Barrido (Berhanu, 2018). ..	48
Figura 2.1. Diagrama de proceso experimental.	52
Figura 2.2. a) Molino tipo Spex, b) Medios de molienda.	53
Figura 2.3. Reactor Parr ® con controlador de temperatura.	55
Figura 2.4. Calorímetro simultáneo SDT Q600, TA Instruments.	56
Figura 2.5. Difractómetro Bruker D8 Discover.	57
Figura 2.6. Microscopio Electrónico de Barrido JSM-6610LV®.	58
Figura 2.7. Equipo de Fisisorción Belsorp Max®.	59
Figura 3.1. Patrón de difracción de rayos X de los polvos: a) Limadura de Mg, b) Mg después de 15 h de molienda mecánica y c) Obtención del MgO.	61
Figura 3.2. Micrografías del compuesto 2.5 Carbón activado/MgO: a) X1000, b) X3000 y c) X5000.	63

Figura 3.3. Micrografías del composito 5 Carbón activado/MgO: a) X1000, b) X3000 y c) X5000.....	63
Figura 3.4. Micrografías del composito 10 Carbón activado/MgO: a) X1000, b) X3000 y c) X5000.....	64
Figura 3.5. Espectro EDS para los compositos: a) 2.5 Carbón activado/MgO, b) 5 Carbón activado/MgO y c) 10 Carbón activado/MgO.....	65
Figura 3.6. Patrón de difracción de rayos X de los polvos de partida y de los compositos: a) Carbón activado, b) MgO, c) 2.5 Carbón activado/MgO, d) 5 Carbón activado/MgO y e) 10 Carbón activado/MgO.....	67
Figura 3.7. Pico principal para las muestras a) CM1, b) CM2 y c) CM3.	68
Figura 3.8. Isotermas de adsorción–desorción de N ₂ en las muestras de los compositos Carbón activado/MgO.....	70
Figura 3.9. Distribución de diámetro de poro para las muestras de los composito Carbón activado/MgO.	72
Figura 3.10. a) Curvas ATG de porcentaje en pérdida de peso, b) Derivada de pérdida de peso DTG contra la temperatura para los compositos Carbón activado/MgO adsorbidos en las condiciones (T=30 °C, P=0.2 MPa, t= 1h).	75
Figura 3.11. Curvas ATG de porcentaje en pérdida de peso, b) Derivada de pérdida de peso DTG contra el tiempo para los compositos Carbón activado/MgO adsorbidos en las condiciones (T=30 °C, P=0.2 MPa, t= 1h).	76
Figura 3.12. Curvas ATG de porcentaje en pérdida de peso, b) Derivada de pérdida de peso DTG contra la temperatura para los compositos Carbón activado/MgO adsorbidos en las condiciones (T=30 °C, P=0.2 MPa, t= 4h).	78
Figura 3.13. Curvas ATG de porcentaje en pérdida de peso, b) Derivada de pérdida de peso DTG contra el tiempo para los compositos Carbón activado/MgO adsorbidos en las condiciones (T=30 °C, P=0.2 MPa, t= 4h).	79
Figura 3.14. Efecto de la temperatura en la cinética de desorción de CO ₂ en la muestra CM2-CO2-4	81
Figura 3.15. Ajuste de modelos cinéticos g(α) vs tiempo para la desorción isotérmica de CO ₂ en la muestra CM2-CO2-4.	83
Figura 3.16. Curvas de ajuste lineal para el modelo cinético P2/3 en la muestra CM2-CO2-4.....	84
Figura 3.17. Ajuste lineal de Arrhenius para el modelo cinético (P2/3) en la muestra CM2-CO2-4.....	85
Figura 3.18. Curvas de fracción desorbida de CO ₂ para la muestra CM2-CO2-4 en condiciones no-isotérmicas.....	86
Figura 3.19. Ajuste de modelos cinéticos g(α) contra el tiempo para la desorción no-isotérmica de CO ₂ con rampas de calentamiento a 3, 6 y 9 °C/min en la muestra CM2-CO2-4.....	87

Figura 3.20. Ajustes lineales del modelo cinético libre OFW.	89
Figura 3.21. Ajustes lineales del modelo cinético libre KAS.....	91
Figura 3.22. Comparación de la energía de activación (Ea) contra la fracción de conversión α en los modelos cinéticos OFW y KAS.....	93
Figura 3.23. Comparativa de parámetros termo-cinéticos (Ea, ΔH , ΔG) en los modelos cinéticos: A) OFW) y B) KAS	95
Figura 3.24. Cambio de entropía (ΔS) en función de la fracción α calculada mediante los modelos: A) OFW y B) KAS	96
Figura 3.25. Factor pre-exponencial (A) en función de la fracción de conversión calculado en los modelos: A) OFW y B) KAS.....	97

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Propiedades Fisicoquímicas del MgO (Shand, 2006).	17
Tabla 1.2. Capacidad de captura de CO ₂ en diversos compositos de MgO (Kumar y Saxena, 2014).....	27
Tabla 1.3. Modelos cinéticos en sus formas integrales y diferenciales (Vyazovkin, 2015; Deb,2014).....	32
Tabla 2.1. Identificación de los compositos Carbón activado/MgO obtenidos vía molienda mecánica de alta energía.....	54
Tabla 3.1. Tamaño promedio de cristalita en los materiales iniciales.	62
Tabla 3.2. Composición química elemental por EDS en las muestras de los compositos Carbón activado/MgO.....	65
Tabla 3.3. Tamaño promedio de cristalita de los compositos Carbón activado/MgO	68
Tabla 3.4. Propiedades texturales para las muestras de los compositos Carbón activado/MgO.	71
Tabla 3.5. Condiciones experimentales para la captura de CO ₂ en las muestras de los compositos Carbón activado/MgO.	73
Tabla 3.6. Variación del % en peso de CO ₂ desorbida en las muestras del composito carbón activado /MgO expuestas a CO ₂ a 30 °C, 0.2 MPa por 1 y 4 h.....	80

Tabla 3.7. Correlación de los modelos cinéticos para la desorción de CO ₂ isotérmica en la muestra CM2-CO2-4.....	83
Tabla 3.8. Correlación de modelos cinéticos para la desorción de CO ₂ no-isotérmica en la muestra CM2-CO2-4.....	88
Tabla 3.9. Energía de activación en función de la fracción de desorción α , para los modelos OFW y KAS.	91
Tabla 3.10. Parámetros termodinámicos y cinéticos obtenidos mediante los modelos cinéticos	98

I. FUNDAMENTOS

1.1. Carbón Activado

Los carbones activados son formas procesadas de carbón y probablemente son uno de los materiales adsorbentes más significantes esto es debido principalmente a su alta porosidad y su amplio intervalo de área superficial que va de los 500 a 3000 m²/g además de sus características superficiales como lo es su alto grado de reactividad superficial, los carbones activados normalmente son producidos a partir de un proceso conformado de dos etapas las cuales son carbonización y su correspondiente proceso de activación, muchos de los materiales precursores iniciales para la producción de carbón activado son de origen vegetal como, es el caso de la madera, cáscaras de coco y materia vegetal rica en lignocelulosa particularmente obtenida de los subproductos agrícolas (Cecen y Aktas, 2011; Kwiatkowski, 2013; Chowdhury *et al.*, 2013). Los carbones activados son adsorbentes únicos y versátiles, y se utilizan ampliamente para eliminar olores, colores, sabores y otras impurezas orgánicas e inorgánicas de aguas residuales domésticas e industriales, recuperación de solventes, purificación del aire en lugares habitados, procesamiento de alimentos e industrias químicas, en la eliminación del color de diversos jarabes y productos farmacéuticos; en el control de la contaminación del aire por gases de escape industriales y de automóviles (CO, CO₂), en la purificación de muchos productos químicos, farmacéuticos y alimenticios y en una variedad de aplicaciones de fase gaseosa (Bansal y Goyal, 2005).

El carbón activado está compuesto de microcristalitas las cuales consisten en anillos hexagonales de átomos de carbono, esta estructura es bastante similar a la que posee el grafito, los espacios que existen entre las microcristalitas corresponden a los poros, los microporos del carbón activado son las regiones donde ocurre la adsorción las cuales están entre dos espacios paralelos de planos microcristalinos separados por una distancia de entre 3-35 Å, **figura 1.1**, gran parte de la adsorción ocurrida en los planos microcristalinos esto debido a las fuerzas de Van der Waals, mientras que la adsorción ocurre en las orillas de los planos microcristalinos, la cual es debido a fuerzas de enlace químico (Cecen y Aktas, 2011; Rodríguez y Marsh, 2006).

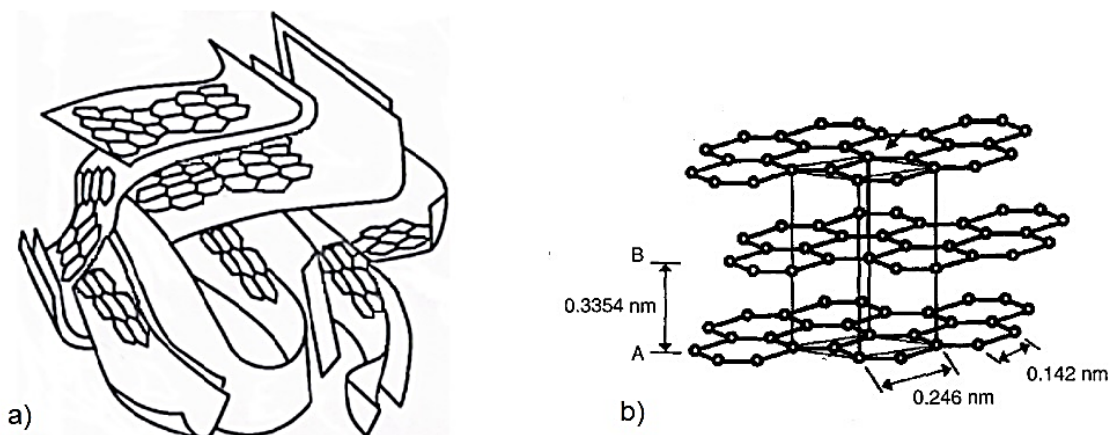


Figura 1.1. a) Estructura de planos microcristalinos apilados característicos del Carbón activado (Cecen y Aktas, 2011), b) estructura de planos hexagonales de átomos de carbono propios del grafito (Rodríguez y Marsh, 2006).

La capacidad de adsorción del carbón activado se ve influida directamente por sus propiedades de área superficial, porosidad y los grupos funcionales en la superficie del material, la clasificación de la estructura porosa se clasifica en tres grupos: poros con diámetros menores a 2 nm (microporos), poros con diámetros mayores a 50 nm (macroporos) y poros que están en el intervalo de 2 nm a 50 nm (mesoporos) (Rouquerol *et al.*, 1999; Rodríguez, 2002; Chowdhury *et al.*, 2013). Se encuentra que la composición elemental de un carbón activado es de 88% C, 0.5% H₂, 0.5% N₂, 1% S y de 6 a 7% O₂, con el resto representando por constituyentes de cenizas inorgánicas, sin embargo, el contenido de oxígeno en el carbón activado puede variar entre el 1 y el 20%, dependiendo de la materia prima de origen y el historial de preparación, que incluye la activación y los tratamientos posteriores. Los adsorbentes de carbón activado más utilizados tienen un área superficial específica comprendida en el intervalo de 800 a 1500 m²/g y un volumen de poros del orden de 0.20 a 0.60 cm³/g, no obstante, se ha encontrado que el volumen de poros es tan grande de hasta valores de 1 cm³/g en muchos casos, el área de superficie en los carbones activados está predominantemente contenida en la clasificación de microporosos que tienen diámetros efectivos menores a 2 nm (Bansal y Goyal, 2005).

Para activar materia carbonosa existen dos métodos los cuales consisten en activación química y física:

- La activación física consiste en dos etapas en la primera etapa el precursor (materia carbonosa) es pirolizado en una atmósfera de gas inerte como lo es el N_2 y Ar dependiendo del tipo de precursor este puede ser pirolizado en un intervalo de temperatura de carbonización que va de los 200 °C a 900 °C (Rashidi y Yusup, 2016), en la segunda etapa la materia carbonizada obtenida es usualmente activada en una atmósfera de CO_2 , en la presencia de este tipo de gas gran parte de los átomos de carbón de la materia carbonizada se oxidan, la oxidación completa de carbón conduce al desarrollo de poros pero genera una reducción en el contenido de carbón, la oxidación parcial produce grupos funcionales sobre la superficie del carbón activado derivado de un incremento en la cantidad de oxígeno, es importante mencionar que el área superficial depende principalmente del tipo de precursor utilizado (Bansal y Goyal, 2005; Kwiatkowski, 2013; Zoha *et al.*, 2020).
- La activación química consiste en el proceso de carbonización de un precursor previamente impregnado en presencia de un álcali, ejemplo KOH, NaOH o un ácido inorgánico como el H_3PO_4 , HNO_3 o H_2SO_4 , la activación de los precursores por este método; deriva en la obtención de carbones activados con mejor estructura porosa, dado que el volumen y área de poro obtenidos son relativamente mayores en comparación con los carbones activados obtenidos por activación física (Kwiatkowski, 2013; Zoha *et al.*, 2020; Chen, 2017).

La clasificación de los carbones activados usualmente se realiza en función de sus características físicas dado que estos se pueden encontrar más comúnmente en carbones activados en polvo, carbón activado granulado, carbón activado impregnado, carbón activado en fibra, nanotubos de carbono. Cada uno tiene una aplicación específica, los carbones activados en polvo normalmente se utilizan en procesos unitarios, mientras que el carbón activado granulado, se usa en procesos de desodorización y para la separación de componentes en sistemas de flujo, carbones activados impregnados son usados específicamente para el control de contaminación, la adsorción sobre carbón activado tiene numerosas aplicaciones en procesos industriales tales como la remediación de aguas residuales, filtración de agua, purificación de aire, remoción de compuestos orgánicos volátiles, captación de gases de efecto invernadero (CO_2 y CO) (Tascón, 2012; Kwiatkowski, 2013; Chen, 2017).

1.2. Óxidos Metálicos

Los sitios básicos que poseen los óxidos metálicos los convierten en atractivos adsorbentes para la captura de CO_2 , dado que es un gas ácido. Además, los óxidos metálicos pueden soportar altas temperaturas, lo que los convierte en excelentes candidatos para incorporar la captura de CO_2 directamente en un reactor (Ito, 2011).

Los criterios de selección para los óxidos metálicos se basan en su capacidad de captura de CO_2 , tasa de adsorción, estabilidad térmica, calor de regeneración, costo y propiedades estructurales. Las propiedades termodinámicas la capacidad de adsorción del CO_2 adsorbido por diferentes óxidos metálicos son dos criterios importantes a evaluar en la elección de un óxido metálico como material sorbente. Sin embargo, las propiedades termodinámicas y el porcentaje en peso de CO_2 adsorbido por cualquier sorbente no pueden ser los únicos factores para seleccionarlos en estudios experimentales. Existen otros parámetros importantes, como la disponibilidad o el costo, la temperatura de regeneración, la cinética, la reversibilidad y la durabilidad también deben considerarse cuidadosamente antes de seleccionar cualquier óxido de metal para una aplicación a gran escala (Kumar y Saxena, 2014), en la **figura 1.2**, se despliega una comparativa de las energías libres de Gibbs para diferentes óxidos metálicos.

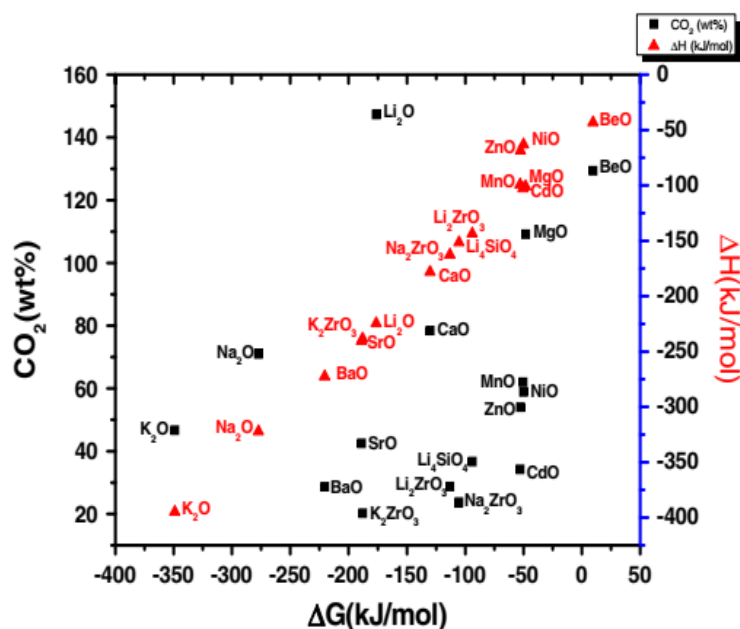


Figura 1.2. Propiedades termodinámicas y capacidad de adsorción de CO_2 para diversos óxidos metálicos (Kumar y Saxena, 2014).

Los óxidos metálicos con mayor actividad son generalmente los que poseen la porosidad más alta, anteriormente la porosidad era una variable fácil de obtener, pero difícil de controlar y por lo tanto los adsorbentes industriales tales como las alúminas activadas tenían estructuras complejas de microporo y mesoporo (Rouquerol *et al.*, 1999).

1.2.1. Óxido de Magnesio

El óxido de magnesio es un compuesto químico mineral sólido higroscópico blanco que se encuentra en la naturaleza en los yacimientos de caliza cristalina y raramente en su forma mineral denominada periclase, el magnesio como metal es un sólido blanco grisáceo, se encuentra entre los elementos más abundantes sobre la superficie de la tierra, el magnesio está entre los 8 elementos que más se encuentran (Sánchez, 2016; Shand, 2006; Chandra Jha, 2013).

Las propiedades fisicoquímicas del óxido de magnesio se muestran en la **tabla 1.1**.

Tabla 1. 1. Propiedades Fisicoquímicas del MgO (Shand, 2006).

Propiedad	Valor
Color	Blanco con tonalidades grisáceas
Estructura cristalina	Cúbica (forma mineral periclase)
Densidad	3.55-3.68 gr/cm ³
Índice de refracción	1.7350 a 633 nm
Punto de ebullición	3600 °C
Punto de fusión	2800 °C
Capacidad calorífica	37.106 J K ⁻¹ mol ⁻¹ a 298.15 °K

Existen diversas fuentes naturales y sintéticas para la producción del MgO (Alvarado, 1998; Shand, 2006). Fuentes naturales: entre las fuentes naturales de síntesis del MgO se encuentran:

- Breunerita: Es un mineral encontrado en Austria como una solución sólida de MgCO₃ y FeCO₃. La cantidad de hierro en este material está entre un 4-8 %.
- Dolomita: MgCO₃ – CaCO₃.
- Brucita: Mg(OH)₂
- Periclase

La aparición de periclasa, o magnesia, como se la denomina comúnmente, en su forma natural es rara y generalmente se produce por calcinación de hidróxido de magnesio o carbonato de magnesio, las propiedades físicas y químicas del óxido de magnesio se rigen principalmente por la fuente precursora, es decir, derivadas de magnesita o por la precipitación de salmuera o agua de mar (Shand, 2006).

Entre las fuentes sintéticas para la producción de MgO se encuentran principalmente: magnesia de agua de mar y la extracción subterránea de depósitos salinos, la obtención de óxido de magnesio proveniente de agua de mar se obtiene principalmente por precipitación de $Mg(OH)_2$, en el agua de mar, el magnesio constituye el tercer elemento más abundante con una concentración promedio de aproximadamente 1330 ppm solo por detrás del Cloro y el Sodio, el agua de mar es ligeramente alcalina con un pH comprendido entre 7.8-8.3 lo cual es debido principalmente debido a la existencia de carbonatos.

Los depósitos subterráneos salinos son una fuente muy accesible de soluciones salinas de magnesio, la composición de estas sales depende principalmente de la ubicación geográfica de estos depósitos su extracción involucra tecnología de perforación y extracción similar a la extracción de la industria del gas y petróleo por lo cual lo convierte en un proceso operativamente complejo, una vez extraídas estas soluciones pasan por un proceso de evaporación y precipitación hasta la obtención de diversas sales de magnesio (Shand, 2006; Hu *et al.*, 2019).

1.3. Adsorción

Los fenómenos de adsorción física (fisisorción) ya eran conocidos en los primeros años del siglo XX (Deitz, 1994). Algunos investigadores siguieron a Polanyi, al representar el estado adsorbido (el adsorbato) como una película multimolecular gruesa bajo la influencia de fuerzas de largo alcance que emanan de la superficie. Otros fueron influenciados más fuertemente por el monumental trabajo de Langmuir y consideraron que el adsorbato estaba normalmente en forma de una monocapa.

La adsorción, es un proceso donde átomos, iones o moléculas de gases, líquidos o sólidos disueltos son atrapados o retenidos en una superficie, generalmente la superficie es la de

algún material en fase sólida. Las superficies sólidas muestran una fuerte afinidad hacia las moléculas de gas con las que entran en contacto y algunas de ellas están atrapadas en la superficie. En el proceso de adsorción la especie que se va a adsorber es el adsorbtivo, que en el estado adsorbido recibe el nombre de adsorbato, cuando una de las fases involucradas en la adsorción es sólida, a esta se le llama adsorbente (Arias *et al.*, 2009).

La adsorción es distinta de la absorción y entre ambas se establece principalmente una diferencia muy considerable, en el proceso de absorción la sustancia no se retiene en la superficie si no que pasan a través del material penetra y se distribuye a través por todo el cuerpo del solido o el líquido (Maron y Prutton, 1998).

1.3.1. Isoterma de Adsorción

En estudios de procesos de adsorción, la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada, está medida en función de la presión del gas adsorbido (P) en equilibrio con el sólido, la histéresis se produce cuando la isoterma de adsorción no coincide con la isoterma de desorción. Los sólidos se pueden clasificar en función del tipo de isothermas que presenten. Las isothermas de adsorción **figura 1.3**, mayoritariamente se pueden agrupar en seis tipos diferentes (Levine, 2009; Rouquerol *et al.*, 2009).

- La isoterma del Tipo I, **figura 1.3 a**) es característica de los sólidos microporosos (poros $< 2\text{nm}$) con una superficie externa relativamente pequeña (Carbón activado, Zeolitas y ciertos óxidos porosos). El volumen de gas adsorbido está limitado a la accesibilidad de los microporos (Sánchez, 2016; Zhang, 2016), La isoterma Tipo I (Sing *et al.*, 1985), generalmente se asocia con el llenado de microporos y no con la cobertura de una sola capa. También se acepta generalmente que el llenado de microporos depende de la superposición de las fuerzas de adsorción (Gregg, 1982).
- La isoterma del Tipo II, **figura 1.3 b**) es la isoterma normalmente obtenida con los sólidos no porosos o macroporosos, la isoterma del Tipo II representa adsorción monocapa-multicapa no restringida (Zhang, 2016).
- La isoterma del Tipo III, **figura 1.3 c**) normalmente presenta un comportamiento convexo hacia el eje de las x (p/p_0) sobre todo su intervalo, lo cual un proceso de formación multicapa no restringido, esto nos indica que en el sistema existe una

interacción de adsorbato-adsorbato más fuerte que de adsorbato-adsorbente, por lo que no se refleja una porción lineal de la formación de la monocapa (Sánchez, 2016; Zhang, 2016; Rouquerol *et al.*, 1999).

- La isoterma del Tipo IV, **figura 1.3 d)** es característica de los sólidos mesoporosos (2-50 nm), los cuales experimentan una adsorción en multicapas seguida de una condensación capilar (Zhang, 2016).
- La isoterma del Tipo V, **figura 1.3 e)** se parece a la del Tipo III, pero nos indica la existencia de mesoporos en el sólido, este tipo de isothermas a menudo poseen histéresis la cual es atribuida a la mesoporosidad (Sánchez, 2016; Condon, 2006).
- La isoterma del Tipo VI, **figura 1.3 f)** mejor conocida como isoterma escalonada es relativamente rara, y se asocia con el proceso de adsorción capa por capa sobre una superficie altamente uniforme, la formación de las mesetas escalonadas depende sobre el sistema y la temperatura (Rouquerol *et al.*, 1999).

La clasificación del tamaño de poro (w) que fue adoptada en una forma revisada por la IUPAC, es la siguiente: en microporos $w < 2$ nm; en mesoporos $w = (2-50$ nm); en macroporos $w > 50$ nm. También es conveniente subdividir los microporos en ultramicroporos ($w < 1$ nm) y supermicroporos ($w = 1-2$ nm) (Bottani y Tascón, 2008).

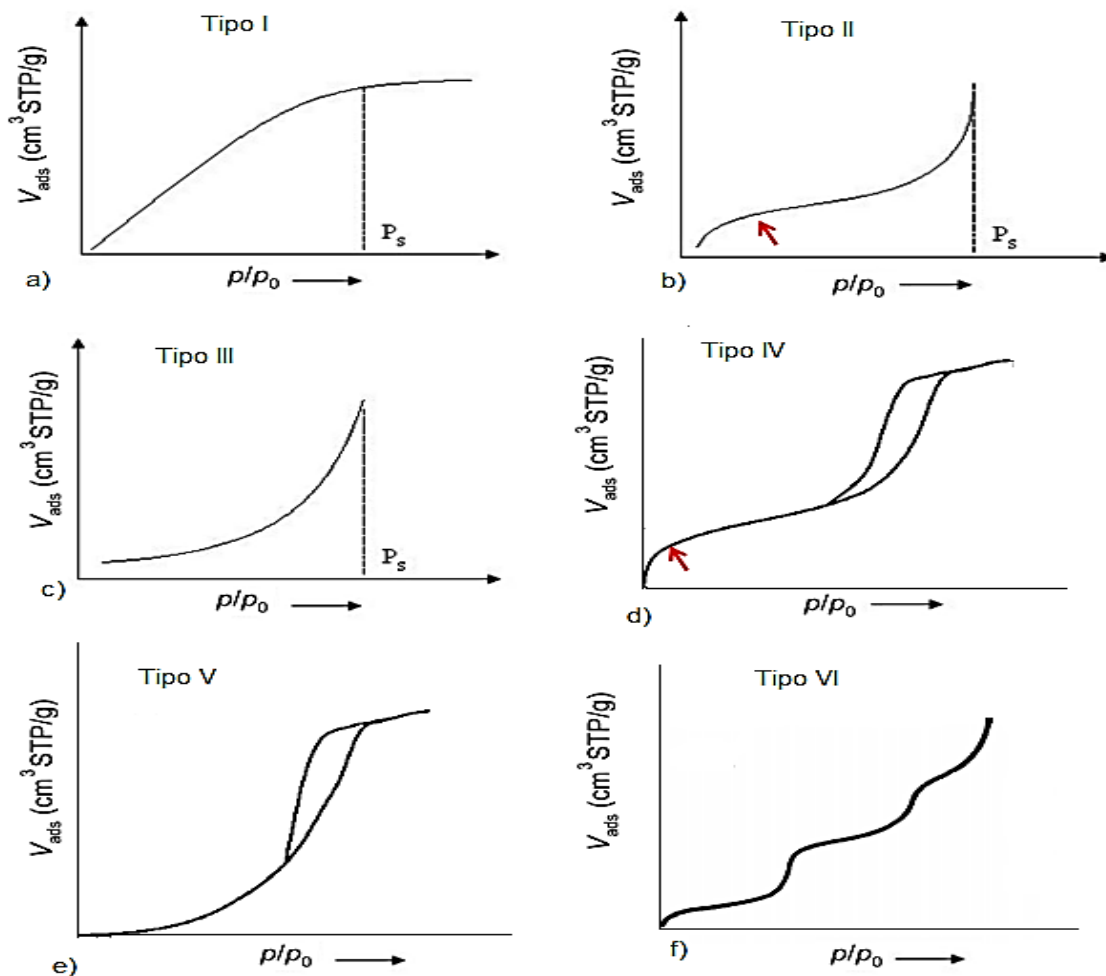


Figura 1.3. Tipos de isothermas de adsorción (Zhang, 2016).

La presencia de histéresis entre adsorción y desorción es característico de las isothermas del tipo IV y V.

1.3.2. Adsorción Física (Fisisorción)

Sucede cuando las fuerzas involucradas son fuerzas débiles intermoleculares de Van der Waals, las mismas responsables del comportamiento no ideal de los gases y de la condensación de vapores, la adsorción es la ganancia de uno o más componentes en una capa interfacial, **figura 1.4** en este proceso no se observa un cambio en la estructura química de los elementos involucrados, por lo tanto, el mecanismo de captura es de naturaleza física (Ramírez, 2016).

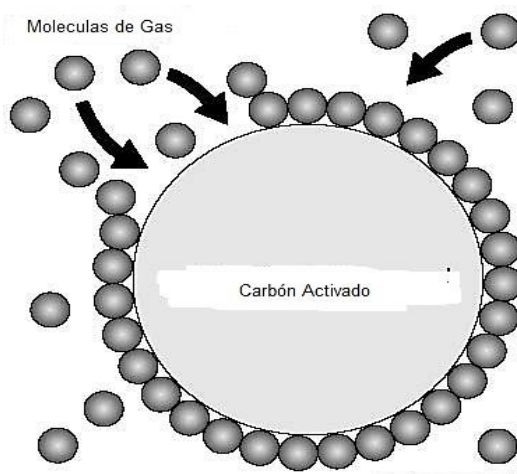


Figura 1.4. Proceso de fisisorción sobre Carbón activado (Parashar, 2015).

El proceso de adsorción física es no específico, como ejemplo se tiene el caso del N_2 el cual es un gas que se podrá adsorber en cualquier sólido poroso siempre que la temperatura sea lo suficientemente baja, los cambios de entalpía de adsorción oscilan para la adsorción física en un intervalo de -4 a 40 kJ/mol que son valores muy similares con respecto a las entalpías de condensación (Levine, 2009).

1.3.3. Adsorción Química (Quimisorción)

Incluye a la absorción y a la adsorción y ocurre cuando las fuerzas involucradas son del mismo tipo que las que llevan a la formación de compuestos químicos, **figura 1.5**. La energía de formación es mayor que para el caso de la fisisorción llegando a valores de hasta 100 kJ/mol. Se puede utilizar el valor de calor de formación como criterio para definir el límite entre un fenómeno y otro, aunque la única manera de poder distinguir una fisisorción fuerte de una quimisorción es mediante técnicas de espectroscopia. Se necesita superar un valor de energía de activación (E_a) para romper la unión química en la molécula de gas, por lo que este tipo de unión requerirá mayores temperaturas que la fisisorción y tendrá una cinética más lenta (Ramírez, 2016).

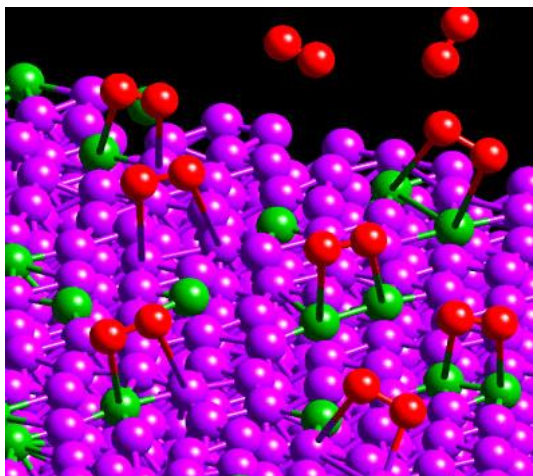


Figura 1.5. Proceso de quimisorción de moléculas de O_2 sobre la superficie metálica de platino (Parashar, 2015).

El proceso de quimisorción es muy específico, como ejemplo de ello se tiene la adsorción de N_2 el cual es quimisorbida a temperatura ambiente sobre Fe, W, Ca y Ti pero no el caso de Ni, Ag, Cu, Pb, la plata sólida quimisorbe O_2 , C_2H_2 y CO pero no H_2 , CO_2 o N_2 , los cambios de entalpía para el proceso de quimisorción son valores usualmente más altos para aquéllos que corresponden al proceso de fisisorción, típicamente la entalpía de adsorción para quimisorción está en el intervalo de -40 a -800 kJ/mol (Levine, 2009).

1.4. Adsorción de CO_2 en Carbón activado

La captura eficiente de CO_2 basada en la adsorción requiere adsorbentes sólidos que presenten no solo una elevada capacidad de adsorción sino también una elevada selectividad para retener preferentemente CO_2 frente a otros gases, los carbones activados son adsorbentes adecuados para la adsorción de CO_2 , esto es debido principalmente a su alta área superficial (usualmente mayor a 500 m^2/g) (Guo *et al.*, 2006; Ito, 2011). Los materiales adsorbentes basados en carbón activado están entre los materiales más prometedores para la captura de CO_2 esto principalmente a su bajo costo de síntesis, alta área superficial así como su capacidad de modificación de estructura superficial derivada de una modificación en su estructura porosa, además de una relativa facilidad de regeneración, la continua investigación en la mejora de la adsorción de CO_2 en compuestos de carbón activado ha estado encaminada principalmente en la mejora de la estructura y el tamaño de

poro y la modificación superficial mediante la adición de óxidos metálicos (Wang *et al.*, 2014; Zhou *et al.*, 2019).

En los carbones activados obtenidos a partir de desechos agroindustriales se han obtenido áreas superficiales de hasta 1680 m²/g y con volúmenes de poro de 0.90 cm³/g, para condiciones prácticas los carbones activados mesoporosos han logrado adsorber alrededor de 180 mg de CO₂ por cada gramo de carbón activado (4.09 mmol/g) en condiciones de adsorción a presión de 1 bar y temperatura de 273°K y 720 mg de CO₂ por gramo de carbón activado (16.36 mmol/g) a 45 bar y 298 °K (Vargas *et al.*, 2013).

Una de las principales ventajas del uso de carbón activado en los procesos de adsorción es su alta resistencia a corrientes gaseosas con contenido de humedad, esto principalmente debido a su hidrofobicidad superficial, así como su alta estabilidad térmica, buena resistencia química en medios alcalinos y ácidos, síntesis relativamente fácil, bajo requerimiento energético para procesos de regeneración, y más importante su bajo costo de obtención. En la actualidad se han estudiado varios materiales sorbentes sintetizados a base de carbón activado entre los cuales destacan el desarrollo de compositos metal-carbón y la obtención de carbones activados obtenidos a base de desechos agroindustriales entre los cuales destaca la obtención de carbón activado a partir de la combustión de biomasa de caña de azúcar a 400 °C, para una posterior activación mediante un proceso químico con H₃PO₄, los cuales están siendo estudiados para la captación eficiente de CO₂ (Wickramaratne, 2013; Colpas *et al.*, 2017).

Los esfuerzos actuales en el desarrollo de materiales sorbentes de carbón activado están encaminados hacia la obtención de áreas superficiales cada vez más grandes como es el caso del desarrollo de las esferas de carbón activado con un volumen de microporos de 0.28 a 1.12 cm³/g y capacidades de adsorción de 4.55 a 8.05 mmol de CO₂/g de carbón activado en condiciones de operación de 1 bar y 25°C (Wickramaratne, 2013).

El estudio de la dopación de óxidos metálicos como el CeO₂, CuO, NiO en carbones activados mesoporosos con diámetros de poros aproximados a los 10 nm se han encontrado resultados de reducción de área superficial de hasta el 20% con respecto al carbón activado mesoporoso, la capacidad de adsorción de CO₂ en mezclas de CO₂ puro y mezcla de gases correspondientes a 15% CO₂/85% N₂ en porcentaje en peso en carbón activado dopado con MgO se han encontrado áreas superficiales para compositos de 10% en peso MgO/Carbón

activado con valores de área superficial específica de 615 m²/g y una capacidad de adsorción de 49 mg/g de CO₂ (Meijun *et al.*, 2017; Shahkarami *et al.*, 2016).

1.5. Adsorción de CO₂ en MgO

La captura de CO₂ mediante el uso de óxidos de tierras alcalinas (Ca, Mg) se ha estudiado ampliamente para el desarrollo de composites sólidos adsorbentes en los procesos de post-combustión y pre-combustión (Gao *et al.*, 2018; Kumar y Saxena, 2014; Bhagiyalakshmi *et al.*, 2010), particularmente el MgO como material adsorbente presenta ciertas ventajas y desventajas para la captura de CO₂, la capacidad de captura teórica de adsorción de CO₂ en el MgO comercialmente disponible es de 10 a 20 mg/g (0.22-0.45mmol/g), cabe destacar su bajo costo de síntesis y un amplio intervalo de temperatura de adsorción de 200-400 °C y una temperatura de regeneración de aproximadamente 500 °C comparado con otros óxidos metálicos como el CaO, Li₄SiO₄ y Li₂ZrO₃ (Wang *et al.*, 2014; Hu *et al.*, 2019).

El MgO comercial posee propiedades morfológicas y superficiales aparentemente deficientes debido a su pobre porosidad y un área superficial específica baja, la capacidad de adsorción de CO₂ es moderada, la cinética de adsorción es lenta además de una pérdida en su área superficial durante su ciclo de regeneración (Wang *et al.*, 2014; Sánchez, 2016; Gao *et al.*, 2018), los esfuerzos por mejorar las capacidades de adsorción de CO₂ en compuestos de MgO están enfocados principalmente en:

- Dopar MgO con nitratos y carbonatos alcalinos.
- Dispersar el MgO en materiales de soporte poroso.
- La síntesis de MgO mesoporoso.
- Síntesis de composites de MgO mezclados con óxidos metálicos (Al₂O₃, TiO₂).
- Síntesis de MgO nano y micro-estructurado para la modificación de sus propiedades superficiales y estructurales (Hu *et al.*, 2019; Gao *et al.*, 2018).

Para mejorar las propiedades físicas y micro-estructurales del MgO se han empleado técnicas de síntesis como: Sol-gel, síntesis hidro-térmica, vaporización con láser, deposición en fase de gas químico, precipitación, oxidación directa, calcinación, micro-emulsión, destilación, etc (Sánchez, 2016).

Una de las principales características del MgO es su capacidad de adsorber CO₂ a diversas condiciones de operación además de doparse con diferentes compuestos, en la **tabla 1.2** se mencionan algunas de las temperaturas de carbonación y de regeneración para diversas condiciones de operación de adsorción de CO₂ en diferentes materiales de MgO (Kumar y Saxena, 2014).

Una de las características principales del MgO es que puede adsorber CO₂ en presencia de corrientes de gases con contenido de vapor de agua, esta característica lo hace adecuado para la captura de CO₂ del gas de combustión, que contiene una cierta cantidad de vapor de agua liberado de las plantas eléctricas que utilizan combustibles fósiles, para aplicaciones industriales en plantas de energía de combustibles fósiles, el gas de combustión a menudo contiene una cierta cantidad de vapor de agua, especialmente para aquellas unidades con desulfuración húmeda, el gas de combustión que sale del lavador húmedo está casi saturado con vapor de agua (Ding *et al.*, 2016), típicamente los gases efluentes de plantas de energía contienen entre 10 a 15 % de CO₂ con vapor de agua y la composición del gas efluente en plantas sin gasificador es de 15 a 60 % de CO₂, 20 al 30 % de H₂O y otros componentes; lo que es de gran importancia debido a que los sorbentes desarrollados deben ser evaluados bajo las condiciones de los gases emitidos que contienen vapor de agua para su aplicación práctica, en la **tabla 1.2**, se enlistan las temperaturas de carbonación y regeneración para diversos compositos (Vu *et al.*, 2016).

Tabla 1. 2. Capacidad de captura de CO₂ en diversos compositos de MgO (Kumar y Saxena, 2014).

Composito	Gas de captura	Temperatura de carbonación (°C)	Temperatura de regeneración (°C)	Condiciones de operación (presión o velocidad de flujo)	Capacidad de captura CO ₂ (mmol/g)
MgO	CO ₂ puro	(50-1000)	-	100 mL/min	0.99
MgO/Al ₂ O ₃ (10%MgO)	13%vol H ₂ O 13 %vol CO ₂	(30-150)	350	1 bar	1.36
MgO	11%vol H ₂ O 1%vol CO ₂	(50-100)	(150-400)	0.01 bar	1.05
MgO mesoporoso	CO ₂ puro	(25-100)	-	1 bar	(1.82-2.27)
MgO No-poroso	CO ₂ puro	25	-	1 bar	0.45
Mg Nanocristalino	CO ₂ puro	60	(60-600)	25 sccm (Centímetro cubico estándar por minuto)	6.4
K ₂ CO ₃ /MgO	11%vol H ₂ O 1%vol CO ₂	(50-100)	(150-400)	--	2.7
K ₂ CO ₃ /MgO /Al ₂ O ₃	Descarga industrial de gas	60	480	1 bar	2.49

El desarrollo de compositos a base de MgO mesoporoso ha permitido poder capturar CO₂ a temperaturas en un intervalo de 150 a 400°C, lo cual permite una estabilidad y reactividad en el ciclado de los procesos de adsorción-desorción, este tipo de compositos también poseen un rendimiento considerable de captura para corrientes de descarga industriales con presencia considerable de vapor de agua (Hang *et al.*, 2011).

1.6. Adsorción de CO₂ en compuestos MgO/Carbón activado

(Bhagiyalakshmi *et al.*, 2011) sintetizó carbón activado mesoporoso a partir de la pirólisis de sacarosa la cual posteriormente fue mezclada en una solución con Mg(NO)₃ para la posterior obtención de compositos mediante evaporación obteniendo compositos con una relación molar Mg/C de 1,3,5 respecto de carbón activado, la máxima área superficial obtenida por (Bhagiyalakshmi *et al.*, 2011) fue de 714.4 m²/g y alcanzando una capacidad de adsorción máxima de CO₂ de 92 mg/g (2.09mmol/g) a 25 °C, el compuesto obtenido destaca una capacidad notable de adsorción de CO₂ así como su capacidad de ciclado con temperaturas de desorción de 200 °C.

El MgO como material de soporte en la síntesis de compositos adsorbentes constituye un material clave para la adición de carbón activado tal es el caso de (Li *et al.*, 2013), en el cual sintetiza partículas mezcladas de carbón activado obtenidos a partir de residuo de cáscara de coco, la versatilidad del MgO como material de soporte queda demostrada por (Heo y Park, 2017) en la cual sintetizan un composito carbón activado microporoso/MgO donde el MgO queda dispersado sobre carbón activado microporoso obtenido a partir de la carbonización hidro-térmica de la resina de resorcinol con una área superficial de 760 m²/g y de 325 m²/g en el composito carbón activado microporoso/MgO obteniendo una capacidad de captura de CO₂ de 1.22 mmol/g.

Es importante mencionar que el carbón activado puede poseer una estructura superficial mesoporosa, nanoporosa o microporosa y esta influye directamente en la capacidad de adsorción para algunos gases de efecto invernadero, (Ghosh *et al.*, 2018) desarrolla un composito adsorbente empleando una matriz de dispersión de carbón activado mesoporoso dopada con MgO nanoporoso para la captación de CH₄ y CO₂ variando temperatura y presión de adsorción obteniendo capacidades de captura de CO₂ de 29.97 mmol/g (25 °C, 20 bar) y 12.01 mmol/g (25 °C, 30 bar) para la captura de CH₄ a lo cual concluye la dispersión de nanopartículas de MgO sobre la matriz de carbón activado mesoporoso incrementa la afinidad y selectividad de las moléculas de CO₂ y CH₄. La dispersión de carbón activado sobre MgO nanoporoso en el composito obtenido por (Wan isahak *et al.*, 2013) demuestra una capacidad de captura de CO₂ contrastante de 6.5 mmol/g demostrando la influencia de la matriz de soporte de MgO nanoporoso, (Liu *et al.*, 2013) desarrolló un composito adsorbente en una matriz de MgO nanoporoso obtenido a partir de la pirólisis de MgCl₂ dopado de carbón activado mesoporoso obteniendo una capacidad de adsorción de CO₂ de

5.45 mmol/g a 80 °C la capacidad de adsorción de CO₂ para el compuesto después de 12 ciclados se redujo en 1.1 mmol/g respecto de la capacidad máxima de 5.45 mmol/g obtenida en el cuarto ciclo de adsorción.

1.7. Cinética de los procesos de desorción en sistemas heterogéneos

Desde el punto de vista termodinámico, la cinética se encarga del estudio, medición y parametrización de la velocidad de las reacciones desde un estado inicial a un punto final, en el caso de los procesos de desorción en sistemas no homogéneos como es el caso en la interacción de un sólido con respecto de un gas en su superficie.

La cinética de las reacciones en estado sólido ha sido ampliamente estudiada, los parámetros que involucran estos procesos son bastante complejos ya que involucran estudios cinéticos rigurosos, estos estudios han sido extremadamente útiles en la caracterización de varios fenómenos fisicoquímicos en sistemas orgánicos, inorgánicos y metálicos en los cuales se involucran estudios térmicos de descomposición ya que de ellos se obtiene información cualitativa y cuantitativa de las propiedades térmicas, cinética de descomposición y la transformación de fases (cristalización, precipitación de estado sólido, condensación capilar de gases, descomposición, evaluación de estructura cuasi-cristalina de sólidos amorfos) (Deb,2014; Samuelsson, 2016).

En un análisis térmico el material de partida es estimulado térmicamente por un cambio de temperatura del cual se deriva una modificación en su estructura, en el caso de un material con composición heterogénea (sólido con gas retenido en su superficie) una o más fases correspondientes se verán modificadas, por la interacción de las variables de temperatura, velocidad de calentamiento y el tiempo. Desde el punto de vista molecular un gradiente de temperatura ($\Delta T \neq 0$) sobre un sistema afecta directamente sus propiedades fisicoquímicas, la energía en la cual las moléculas se mueven aumenta con respecto del cambio de temperatura, cuando la energía de las moléculas interactúa con la energía intermolecular las fuerzas que las mantienen unidas no pueden interactuar más con las moléculas en fase condensada lo que resulta en una transformación de fase en la cual un líquido se vaporiza o un sólido se sublima (Deb,2014; Vyazovkin, 2015).

Un cambio de temperatura no solamente estimula una variedad de procesos físicos y químicos esta también afecta su cinética o velocidad de reacción, entre las técnicas que

pueden ser usadas para la determinación de información cinética por medio de una alteración en la temperatura se encuentra el análisis termogravimétrico (ATG) ya que este mide los cambios de materia con respecto del tiempo bajo un cambio de temperatura por lo cual de ella se puede obtener la velocidad o cinética del cambio de materia para un proceso de vaporización, sublimación y condensación en condiciones de temperatura controlada ya sea isotérmica o no-isotérmica (Vyazovkin, 2015; Bonifacio, 2013; Gabbot, 2008).

La cinética de la velocidad de descomposición de la fracción de materia correspondiente a un material bajo un proceso estimulado térmicamente se expresa en términos de las variables de tiempo y temperatura en la ecuación (1) (Deb, 2014; Vyazovkin, 2015).

$$\frac{d}{dt} \propto K(T)f(\alpha) \quad (1)$$

Donde t es el tiempo, T es la temperatura y α es la fracción de material transformada, $f(\alpha)$ corresponde al modelo de reacción y $K(T)$ es la constante de velocidad dependiente de la temperatura esta última puede estar directamente relacionada con la ecuación de Arrhenius (2).

$$K(T) = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (2)$$

Donde Ea corresponde a la energía de activación, R es la constante universal de los gases (8.317422 J/mol K) y T es la temperatura en unidades absolutas (grados Kelvin), La energía de activación (Ea) es un parámetro importante en un estudio termodinámico, ya que determina la dependencia de la temperatura de la velocidad de reacción, la energía de activación se define como la energía que debe superarse para que ocurra una reacción química (Saha y Chowdhury, 2011).

La variación de la energía de activación (Ea), se puede obtener por la ecuación de Arrhenius la cual relaciona la constante de velocidad con la temperatura a través de la energía de activación y el factor pre-exponencial (Levine, 2009; Maron y Prutton, 1998; Castellan, 1987).

Sustituyendo la expresión (2) en la ecuación (1) se obtiene

$$\frac{d}{dt} \propto A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) (f(\alpha)) \quad (3)$$

Considerando y asumiendo que fracción de la cantidad de materia (α) convertida al inicio y final de una reacción solo puede existir en el intervalo de 0 a 1, Separando términos en la ecuación diferencial de primer orden (3) se obtiene la expresión integral del modelo de conversión.

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \int_0^t dt = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) (t) \quad (4)$$

La función $g(\alpha)$ se define como la expresión integral de la ecuación (3) dada en (5)

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) (t) \quad (5)$$

En términos de constante de velocidad dependiente de la temperatura (T) y del tiempo (t) se obtiene

$$g(\alpha) = K(T)(t) \quad (6)$$

De esto último se asume $g(\alpha)$ como una expresión integral (7) y $f(\alpha)$ como una expresión diferencial (8).

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = K(T)t \quad (7)$$

$$f(\alpha) = 1/K(T) \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \quad (8)$$

La **tabla 1.3**, constituye un compendio de modelos cinéticos en sus expresiones diferenciales e integrales con base en la fenomenología y comportamiento experimental para los diferentes tipos de descomposición de materia mediante la técnica de análisis termogravimétrico (Vyazovkin, 2015).

Tabla 1. 3. Modelos cinéticos en sus formas integrales y diferenciales (Vyazovkin, 2015; Deb,2014).

Modelo cinético	Forma diferencial $f(\alpha)$ $f(\alpha) = 1/K(T) \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)$	Forma integral $g(\alpha)$ $\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = K(T)t$
Modelos de nucleación		
Ley de poder (P2)	$2 \alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Ley de poder (P3)	$3 \alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Ley de poder (P4)	$4 \alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Avrami-Erofe'ev (A2)	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofe'ev (A3)	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofe'ev (A4)	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Prout-Tompkins (B1)	$\alpha (1-\alpha)$	$\ln[\alpha/(1-\alpha)]$
Modelos de contracción geométrica		
Contracción de área (R2)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$[1 - (1-\alpha)^{1/2}]$
Contracción de volumen (R3)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]$
Modelos de difusión		
1-D Difusión (D1)	$1/2 \alpha$	α^2
2-D Difusión (D2)	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)[\ln(1-\alpha)] + \alpha$
3-D Difusión (D3)	$3(1-\alpha)^{2/3}/2(1 - (1-\alpha)^{1/3})$	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$
Ginstling Brounshtein (D4)	$(3/2(1-\alpha)^{-1/3} - 1)$	$1 - (2 \alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$

Modelos de orden de reacción		
Orden cero (F0/R1)	1	α
Primer orden (F1)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
Segundo orden (F2)	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$
Tercer Orden (F3)	$(1-\alpha)^3$	$0.5((1-\alpha)^{-2} - 1)$

La Interpretación de los modelos cinéticos está en función de los mecanismos de reacción que gobierna las reacciones de la química de estado sólido principalmente el caso de las reacciones heterogéneas en estado sólido, cada uno de los modelos está regido por el comportamiento gráfico obtenido a partir de la información en la técnica del análisis termogravimétrico y estos se clasifican con base en la forma de las curvas ya sea isotérmicas y no-isotérmicas de su correspondiente fracción de conversión (α) vs (t, T) (Vyazovkin, 2015; Khawam y Flanagan, 2005).

- Modelos de Nucleación: La cinética de muchas reacciones en estado sólido ha sido descrita por los modelos de nucleación particularmente por los modelos de Avrami (A2, A3, A4, B1), la nucleación es la formación de una fase nueva (gas, líquido) con respecto del material inicial estas reacciones incluyen la cristalización, descomposición, adsorción, y desolvatación. Los modelos de ley poder (P2, P3, P4, P2/3) asumen directamente que el crecimiento de las fases en la nucleación ocurre sin restricción de barrera (Fedunik-Hofman, 2019; Vyazovkin, 2015).
- Modelos de contracción geométrica (R2, R3): Estos modelos asumen que el proceso de nucleación ocurre rápidamente sobre la superficie de la red cristalina de los sólidos y la velocidad de descomposición de un material está controlada por el progreso de la reacción en la interface resultante hacia el centro de la red cristalina, dependiendo de la forma de la red cristalina y la naturaleza del material se asume el crecimiento de la fase de nucleación en dos o tres dimensiones, si el sólido se asume como un cilindro ideal (R2), mientras que si el sólido se asume como una esfera o un cubo se emplea el modelo (R3) (Fedunik-Hofman, 2019).

- Modelos de Difusión (D1, D2, D3, D4): El fenómeno de difusión molecular a menudo juega un papel importante en las reacciones de estado sólido esto debido a la movilidad de los constituyentes en los sistemas en estado sólido, las moléculas que reaccionan en sistemas heterogéneos normalmente interaccionan a través de la red cristalina de los sólidos, dentro de estas estructuras la difusión depende de la naturaleza y defectos de la red cristalina, la formación de una subcapa sobre la superficie del material creando una interface (Fedunik-Hofman,2019; Mehrer,2007).
- Modelos de orden de reacción (F0/R1, F1, F2, F3): Son los modelos que describen un comportamiento similar a las cinéticas de las reacciones en estado sólido homogéneas, en estos modelos la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración, la cantidad de fracción remanente de reactivo determina el orden de reacción (Khawam y Flanagan, 2005).

1.7.1. Parámetros termodinámicos de los procesos de desorción

La evolución y evaluación termodinámica de un sistema ya sea abierto o cerrado está en función de las variables y parámetros termodinámicos, ya que de ellos depende en gran parte la predicción del comportamiento del mismo, así como también el equilibrio de una reacción química, en el particular caso de los sistemas heterogéneos (sólido-gas, líquido-gas) la determinación de los parámetros termodinámicos en los procesos de desorción, descomposición y determinación de propiedades físico-químicas en la actual ciencia de materiales es un campo relativamente nuevo que toma sus bases sobre la ciencia de la termodinámica clásica a nivel macroscópico (Reid y Engel,2013;Šesták *et al.*,2017;Matsushita y Mukai, 2018; Machlin ,2007).

Los últimos avances en el análisis termogravimétrico (ATG) para el estudio de las reacciones heterogéneas en nano-materiales y demás materiales novedosos se han enfocado principalmente sobre el estudio de las interacciones microscópicas que en ellos ocurre, inherentemente al estimular térmicamente un sistema ya sea abierto a cerrado es de esperarse que exista una interacción y alteración desde el punto de vista a nivel molecular en la estructura de dichos materiales de estudio por lo cual la determinación de parámetros

termodinámicos toma mayor importancia (Šesták *et al.*, 2017; Gaskell y Laughlin, 2018; Meier, 2014).

El estudio termo-cinético a nivel molecular de las reacciones heterogéneas (sólido-gas, líquido-gas) toma su base sobre la teoría del complejo activado desarrollada por Eyring y Polanyi ya que esta toma en consideración la interacción y la naturaleza de las moléculas a nivel microscópico en el estudio de las reacciones heterogéneas dado el caso es necesario tener en cuenta varias definiciones formales de funciones de estado termodinámicas por lo cual se hace un repaso de ellas para el estudio de las reacciones heterogéneas (Hentschke, 2014; Starzak, 2010)

Energía de Activación: La cantidad mínima de energía para que ocurra una reacción química en un sistema ya sea abierto o cerrado se conoce como energía de activación, a nivel molecular en una reacción la energía de activación aporta información sobre la naturaleza de la misma, la dependencia de la temperatura en la velocidad de una reacción química está expresada mediante la ecuación de Arrhenius (9) esta ecuación en el estudio de los procesos estimulados térmicamente ha sido de gran utilidad ya que a nivel microscópico la energía de activación en el estudio termo-cinético de los sistemas heterogéneos constituye un parámetro importante para la evaluación y predicción de los mecanismos de reacción que ocurren en estos sistemas (Gaskell y Laughlin, 2018; Starzak, 2010; Vyazovkin, 2015).

$$K(T) = Ae^{(-Ea/RT)} \quad (9)$$

Entalpía: Se define como la sumatoria de la energía interna de un sistema, como una función de estado la entalpía depende de la energía interna, presión y el volumen de un sistema, en el estudio de las reacciones heterogéneas particularmente en los procesos de desorción estimulados térmicamente mediante análisis termogravimétrico en condiciones no-isotérmicas, la definición y el concepto de entalpía queda definida como la suma de la energía de activación y está en función de la temperatura en la cual el sistema es estimulado térmicamente (Gouda y Kumar, 2019; Singh *et al.*, 2020) dada en la expresión (10)

$$\Delta H = Ea - RT \quad (10)$$

Bajo el concepto de si una reacción química puede ser reversible o irreversible es necesario tener en cuenta que en el estudio de las reacciones en los sistemas heterogéneos (sólido-gas, líquido-gas), la aplicación y el desarrollo de materiales sorbentes para la captura de diversos gases de efecto invernadero la reversibilidad e irreversibilidad juega un papel importante en los mecanismos que gobiernan los procesos de adsorción-desorción en el estudio de un sistema heterogéneo, por lo cual a nivel microscópico en el desarrollo de materiales esta interacción se verá reflejada en los fenómenos de adsorción (física , química) , es necesario tener en cuenta que en el estudio de las reacciones heterogéneas estimuladas térmicamente esta información es necesaria para la comprensión y predicción de las propiedades de un material sorbente (Vyazovkin, 2015; Šesták *et al.*,2017).

El trabajo máximo reversible que puede termodinámicamente desarrollar un sistema está dado por la definición del potencial termodinámico dado por la energía libre de Gibbs, recuérdese que el equilibrio de una reacción se alcanza cuando la energía libre de Gibbs numéricamente es igual a cero, un valor numérico positivo o negativo favorece la dirección de los reactivos o los productos en una reacción química así como también la determinación de si el sistema intercambia energía fuera de su entorno, en el estudio de las reacciones en los sistemas heterogéneos (sólido-gas, líquido-gas) estimuladas térmicamente a nivel microscópico la energía libre de Gibbs está dada por la definición (Singh *et al.*, 2020; Yan *et al.*, 2020; Gouda y Kumar, 2019; Lahijani *et al.*, 2019) en la expresión (11)

$$\Delta G = Ea + RT \ln \left(\frac{k_b T}{h(A)} \right) \quad (11)$$

Donde:

k_b corresponde a la constante de Boltzman= (1.381x10⁻²³ J/K),

h es la correspondiente constante de Plank= (6.626x10⁻³⁴ J/s)

Sobre la concepción y la noción de la espontaneidad en un sistema con respecto de su entorno, las condiciones en las cuales este interactúa con su exterior están definidas por la aleatoriedad en las cuales está inmerso, en el estudio de las reacciones heterogéneas estimuladas térmicamente mediante análisis termogravimétrico en condiciones no-isotérmicas, la evolución termo-cinética de una reacción heterogénea no ocurre de una manera espontánea al menos en el caso de las reacciones de desorción estimuladas por un

gradiente de temperatura ($\Delta T \neq 0$) sobre la interacción de un sistema abierto o cerrado en su estudio, dada esta postulación se concibe el cambio de entropía (ΔS) del sistema de estudio como una cantidad numérica con valores negativos dado que el proceso de desorción de gases sobre una estructura nano o microporosa requiere de una cantidad de energía externa sobre esta misma (Bokstein y Mendelev, 2005; Lahijani *et al.*, 2019; Yan *et al.*, 2020), el cambio de entropía en el estudio termo-cinético de las reacciones heterogéneas estimuladas térmicamente mediante análisis termogravimétrico queda definido por la siguiente expresión (12).

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (12)$$

1.8. Importancia e impacto del CO₂

Hoy en día existe una necesidad cada vez más urgente de mitigar las emisiones relacionadas con los gases de efecto invernadero, incluidas las relacionadas con la producción y el consumo de energía.

El CO₂ se emite principalmente a partir de la quema de combustibles fósiles, tanto en unidades de combustión grandes como las que se utilizan para la generación de energía eléctrica como en fuentes más pequeñas y distribuidas, como los motores de automóviles y hornos utilizados en edificios residenciales y comerciales. Las emisiones de CO₂ también resultan de algunos procesos industriales y de extracción de recursos (IPCC, 2005).

El Panel Intergubernamental de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (IPCC) ha llegado a la conclusión de que se necesitarán reducciones del 50% al 80% en las emisiones globales de CO₂ para el año 2050, en comparación con los niveles de emisiones producidos en el año 2000, para limitar el aumento de la temperatura media mundial a largo plazo de 2.0°C a 2.4°C (IPCC, 2005; IEA, 2008).

1.9. Efecto invernadero y Calentamiento global

Nuestro planeta mantiene su temperatura actual gracias al llamado efecto invernadero. Este efecto consiste en retener la energía radiada por la tierra a la atmósfera en lugar de dejarla escapar hacia el espacio, los gases de efecto invernadero asociados con este mecanismo regulador se hallan en la atmósfera usualmente en concentraciones muy bajas. El dióxido

de carbono (CO_2) nunca supera concentraciones de algunos centenares de partes por millón (ppm). Sin embargo, estos gases representan un papel fundamental en el equilibrio del planeta. Antes de la revolución industrial, la concentración de CO_2 fue de 280 ± 10 ppm durante varios milenios. Pero la concentración actual de CO_2 en la atmósfera supera los 360 ppm y tales niveles no habían sido alcanzados en los últimos 420 años (UNESCO, 2007).

Cada año, las emisiones de gases de CO_2 producidas por actividades antropocéntricas actualmente agregan al CO_2 ya presente en la atmósfera otros siete mil millones de toneladas (7 Giga toneladas), muchas de las cuales es probable que permanezcan allí por un período de cien años o más, debido a que el dióxido de carbono es un buen absorbente de la radiación de calor que proviene de la superficie de la Tierra, el aumento del dióxido de carbono actúa como una manta sobre la superficie manteniéndolo más caliente de lo que sería, con el aumento de la temperatura también aumenta la cantidad de vapor de agua en la atmósfera, lo que proporciona más cobertura de vapor en la atmósfera y hace que sea aún más cálido (Houghton, 2004).

1.10. Métodos de sistemas de captura y almacenamiento de CO_2

El propósito de la captura de CO_2 es producir un flujo concentrado que se pueda transportar fácilmente a un sitio de almacenamiento de CO_2 , la captura y almacenamiento de CO_2 es más aplicable a fuentes grandes y centralizadas de emisión, como es el caso de las centrales eléctricas e industrias (IPCC, 2005; IEA, 2008).

1.10.1. Sistemas industriales de captura de CO_2

La principal aplicación de los sistemas de captura de CO_2 son las grandes fuentes emisoras: plantas de energía de combustibles fósiles, plantas de procesamiento de combustible y otras plantas industriales, particularmente para la fabricación de hierro, acero, cemento y productos químicos (IPCC, 2005). La **figura 1.6** muestra las tres tecnologías principales que existen para la captura de CO_2 referente al sector de generación de electricidad y calor que corresponden a los sistemas de: Post-combustión, Pre-combustión y Oxi-combustión.

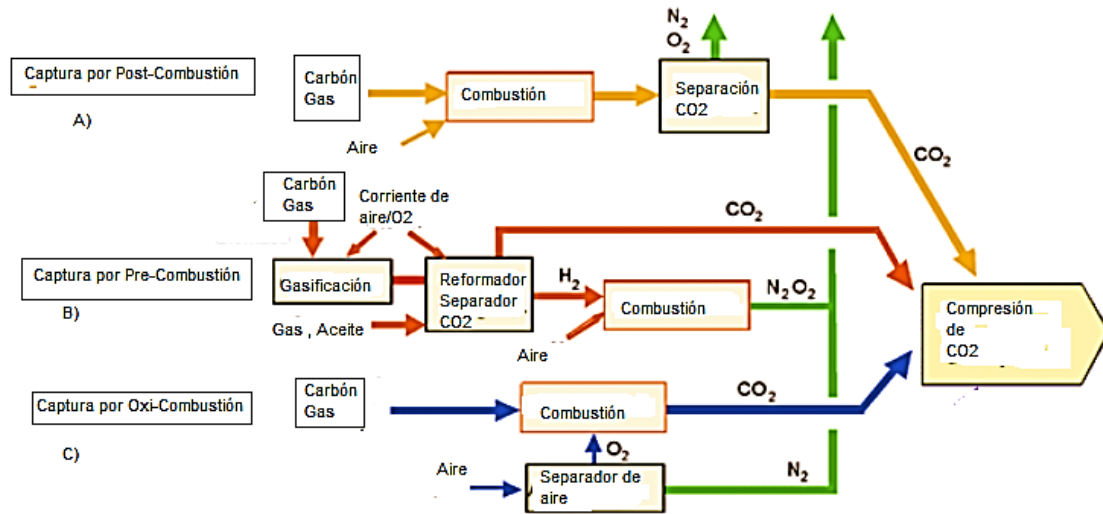


Figura 1.6. Procesos industriales de captura de CO₂ (IPCC, 2005).

- A. Sistema de Post-combustión: figura 1.6 A)** Este sistema reúne todas aquellas tecnologías que tratan directamente los gases de combustión con el objeto de separar el CO₂ del resto de los componentes de dicha corriente, este grupo de tecnologías abarcan desde procesos de absorción y adsorción, hasta membranas y criogenia (Romeo y Bolea, 2015).
- B. Sistema de Pre-combustión: figura 1.6 B)** Consiste en hacer reaccionar un combustible con oxígeno o aire y/o vapor para obtener principalmente un gas de síntesis (gas de síntesis) compuesto de monóxido de carbono e hidrógeno, el monóxido de carbono reacciona con vapor en un reactor catalítico, llamado convertidor de cambio, para obtener CO₂ e hidrógeno, posteriormente, el CO₂ se separa, generalmente mediante un proceso de absorción física o química, que da como resultado un combustible rico en hidrógeno que se puede usar en muchas aplicaciones, como calderas, hornos, turbinas de gas, motores y celdas de combustible (IPCC, 2005).
- C. Sistema de Oxi-combustión: figura 1.6 C)** Se utiliza oxígeno casi puro para la combustión en lugar del aire, lo que da como resultado un gas de combustión que es principalmente CO₂ y H₂O, si el combustible se quema en oxígeno puro, la

temperatura de la llama es excesivamente alta, pero el gas de combustión es rico en CO_2 y en H_2O (IPCC, 2005).

1.10.2. Métodos de almacenamiento de CO_2

La captura y almacenamiento del CO_2 constituyen un proceso que consiste en la separación de CO_2 de las fuentes asociadas a la industria o a la generación de energía, para posteriormente transportarlo hacia un almacenamiento seguro y aislarlo de la atmósfera durante un largo período de tiempo, para ello existen diversos métodos de almacenamiento:

- Almacenamiento geológico de CO_2 : Se consigue su inyección en forma condensada en una formación rocosa subterránea mediante procesos de perforación geológica. El almacenamiento geológico de CO_2 es la opción que hasta ahora se ha aplicado a escala comercial, **figura 1.7**. Las formaciones rocosas porosas que retienen o que han retenido anteriormente fluidos (como en el caso de yacimientos agotados de petróleo o de gas), son candidatos potenciales para el almacenamiento de CO_2 (IPCC,2005; Rackley, 2010).

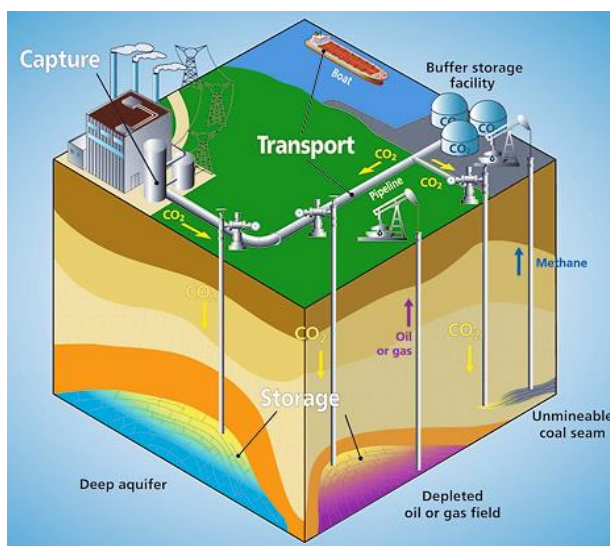


Figura 1.7. Proceso de almacenamiento geológico de CO_2 (BRGM, 2013).

- Almacenamiento de CO_2 en océanos: El CO_2 capturado puede ser deliberadamente inyectado dentro de los océanos a gran profundidad, donde debería permanecer

aislado de la atmosfera terrestre durante varios años, el CO_2 puede ser transportado mediante tuberías o por recipientes vía marítima para ser liberado en el suelo marino **figura 1.8**, la superficie marina cubre alrededor del 70% de la superficie terrestre con una profundidad promedio de 3800 metros (IPCC, 2005).

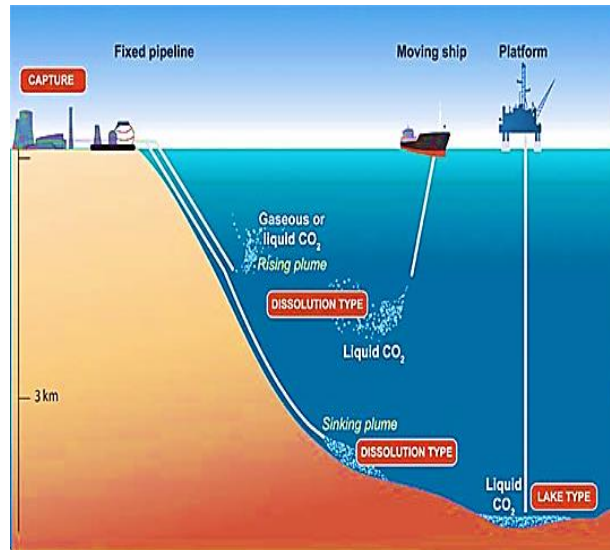


Figura 1.8. Proceso de almacenamiento de CO_2 en océanos (IPCC, 2005).

- Carbonatación mineral de CO_2 : En el proceso de almacenamiento por medio de carbonatación mineral, el CO_2 capturado se somete a reacción con óxidos metálicos alcalinotérreos, para posteriormente formar carbonatos y un subproducto que corresponde a la sílice, la cantidad de óxidos metálicos presentes en las rocas de silicatos que pueden encontrarse en la corteza terrestre, excede de las cantidades necesarias para fijar todo el CO_2 que producirá la combustión de todas las reservas de combustibles fósiles existentes (IPCC, 2005).

1.11. Aleado mecánico y molienda mecánica

1.11.1. Proceso de Aleado Mecánico (AM)

El aleado mecánico (AM), es una técnica de procesamiento de polvo que permite la producción de materiales homogéneos a partir de mezclas de polvo elemental mezclado, el proceso de aleado mecánico involucra la fractura y el reabastecimiento repetido de partículas

de polvo en un molino de bolas de alta energía que resulta en la formación de fases de aleación. Esta técnica también es capaz de sintetizar una variedad de fases de aleación de equilibrio y no equilibrio a partir de polvos pre-aleados (Suryanarayana, 2004).

Las ventajas del uso del proceso de aleado en la síntesis de materiales (Soni, 2004) son las siguientes:

- La homogeneidad en polvo fino es independiente del tamaño inicial del polvo, lo que evita los peligros de los polvos finos.
- Se pueden obtener dispersiones finas y homogéneas en un tamaño de partícula de 1 μm o menos a una alta concentración de elementos de aleación.
- Los tiempos de molienda se reducen a 1/10 o incluso menos en comparación con los requeridos en un molino de bolas o convencional.
- El aleado mecánico representa un proceso de aleación en frío, por lo que es adecuada para operaciones peligrosas. Con las precauciones adecuadas, incluso los materiales inflamables volátiles se pueden manejar de manera segura.

El (AM) ha mostrado hasta ahora ser capaz de obtener una gran variedad de aleaciones en fase de equilibrio y fuera de equilibrio, partiendo de mezclas elementales o de polvos pre-aleados. La síntesis de fases fuera de equilibrio incluye soluciones sólidas, supersaturadas, fases meta-estables cristalinas y cuasicristalinas y aleaciones amorfas (Bonifacio, 2013).

1.11.2. Parámetros de operación de proceso de Molienda mecánica y Aleado mecánico

El AM es un proceso complejo que implica la optimización de una serie de variables de proceso para lograr la fase del producto, la microestructura y/o las propiedades deseadas, La **figura 1.9** muestra el comportamiento de la disminución del tamaño de partícula de cualquier material, en función del tiempo de la molienda mecánica.

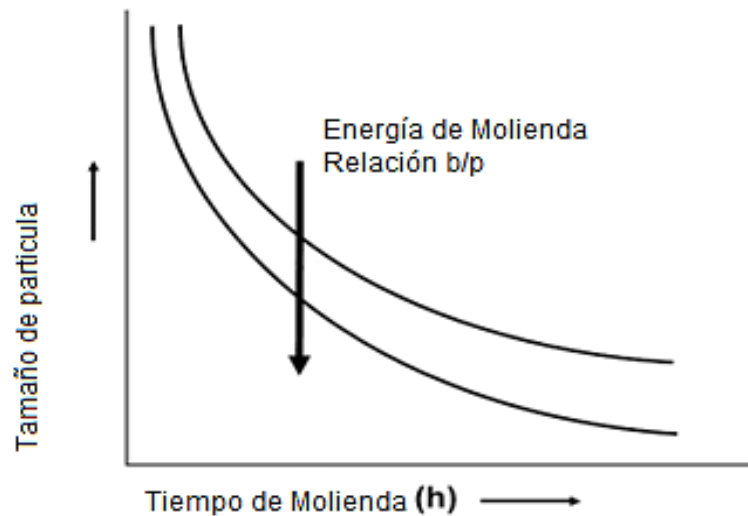


Figura 1.9. Reducción de tamaño de partícula de material en función del tiempo de molienda (Suryanarayana, 2004).

Sin embargo, en el aleado mecánico no se considera la naturaleza y la composición de la mezcla en polvo como una variable de operación. Para una composición dada del polvo, algunas de los parámetros importantes que tienen un efecto importante en la constitución final del polvo molido son las siguientes, **figura 1.10**.

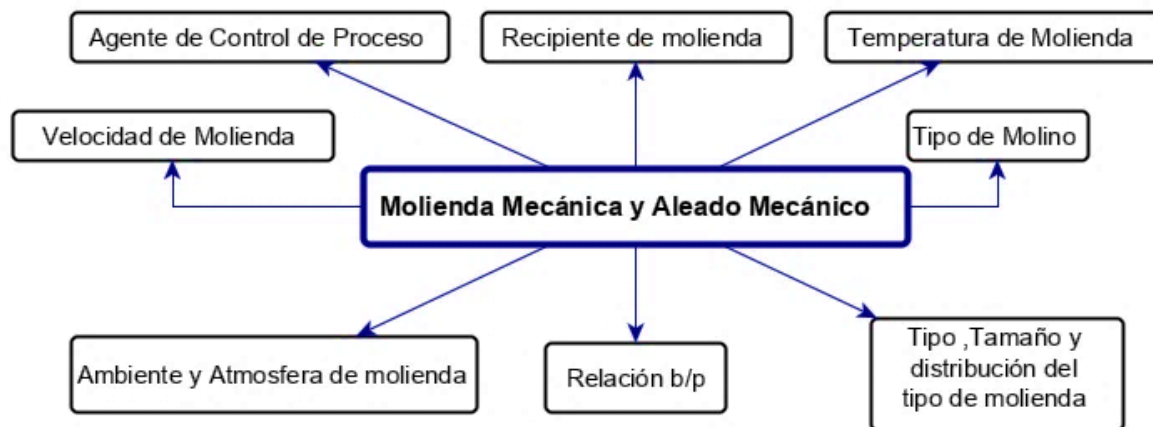


Figura 1.10. Parámetros de operación en el proceso de aleado mecánico y molienda mecánica (Suryanarayana, 2004).

1.11.3. Equipos de molienda mecánica

El equipo de molienda es un sistema que consiste de una vasija, un molino y unos cuerpos moledores, que someten al polvo a continuos impactos entre las bolas y la superficie del molino (Campos, 2011), Existen diversos tipos de molinos:

- Molino vibratorio: El molino de bolas vibratorio consiste en un tubo largo y cerrado que contiene bolas de molienda y polvo. El molino agita la carga en tres direcciones mutuamente perpendiculares (Soni, 2004). Los molinos vibratorios, mueven alrededor de 10 a 20 g de polvo por lote de operación, son los más utilizados para investigaciones de laboratorio y para el análisis de aleaciones (Suryanarayana, 2004).
- Molino planetario. En el molino de bolas planetario se pueden moler unos pocos cientos de gramos de polvo al mismo tiempo. En el molino planetario los contenedores están dispuestos en un disco de soporte giratorio, y un mecanismo de accionamiento especial hace que giren alrededor de sus propios ejes (Suryanarayana, 2004).
- Molino atricionador. También conocidos como molinos de bolas agitados, son los molinos en los que se pueden moler grandes cantidades de polvo (desde unas pocas libras hasta aproximadamente 100 lb) (Soni, 2004).

1.12. Técnicas de caracterización

1.12.1. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es muy útil en el análisis de los sólidos cristalinos y materiales semicristalinos, compuestos orgánicos e inorgánicos, minerales, metales, aleaciones, diversos tipos de polímeros también pueden ser analizados. El método de difracción de rayos X, en general y en particular la técnica de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón y determinar su identidad y composición química (Sánchez, 2016; Robinson *et al.*, 2005).

La difracción de rayos X consiste en incidir un haz de rayos X sobre la muestra sometida a estudio, debido a esta acción ocurre un fenómeno de dispersión el cual es producido debido a la interacción entre el vector eléctrico de la radiación producida por los rayos X, con los electrones de la muestra que son atravesados, el haz de rayos X que atraviesa el cristal es reflejado en cada plano de los átomos posible en la estructura cristalina del sólido de acuerdo con el fenómeno de reflexión especular, de acuerdo con esto, el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión (Castellan,1987; Maron y Prutton,1998). Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, el modelo de dispersión de Bragg contempla un tratamiento simple geométrico sobre el fenómeno de dispersión, en el cual se asume que los átomos encontrados en la estructura cristalina de los sólidos normalmente se encuentran arreglados con interacciones espaciales, las cuales están directamente relacionadas en los arreglos planares separados por una distancia definida, por lo tanto los centros dispersivos se comportan como un espejo cuando se inciden rayos X sobre ellos (Ahuja y Jespersen, 2005), de acuerdo con (Cullity,1956; Castellan,1987; Waseda *et al.*, 2011) hay que recordar dos consideraciones geométricas importantes:

- El haz incidente con respecto del plano reflejante y el haz difractado son siempre coplanares, **figura 1.11**.
- El ángulo entre el haz difractado y transmitido es siempre igual a 2θ , la difracción en general ocurre solo cuando la longitud de onda del movimiento de onda es del mismo orden de magnitud que la distancia de repetición entre los centros de dispersión.

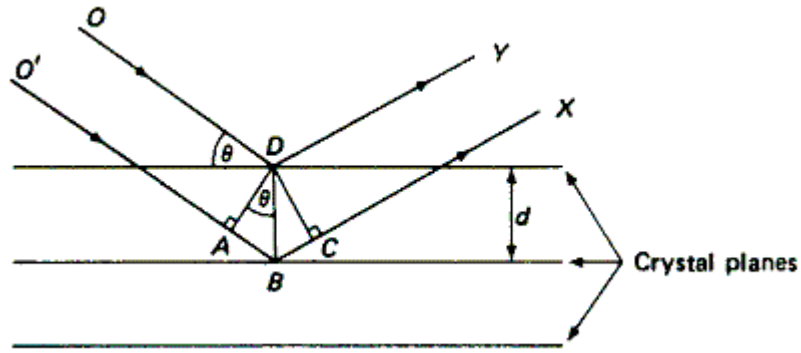


Figura 1.11. Interacción entre haz de rayos X y la estructura planar cristalina de sólidos (Ahuja y Jespersen, 2005).

En la **figura 1.11**, los haces incidentes O y O' viajan en distancias paralelas (d), el haz O' recorre una distancia mayor con respecto de O la cual está dada por AB+BC, para que la difracción ocurra es necesario que la distancia recorrida sea un número entero de longitud de onda η , la cual es:

$$AB + BC = \eta\lambda \quad (13)$$

Lo que a su vez considerando geométricamente que

$$AB + BC = 2AB \text{ y } AB = BD\sin(\theta) = d\sin(\theta) \quad (14)$$

Teniendo en cuenta que d es la distancia entre los dos planos cristalinos y θ corresponde al ángulo de incidencia del haz de rayos X con respecto del plano cristalino, por lo tanto, se asume que:

$$AB + BC = \eta\lambda = 2AB = 2BD\sin(\theta) = 2d\sin(\theta) \quad (15)$$

$$2d\sin(\theta) = \eta\lambda \quad (16)$$

La expresión (16) se conoce comúnmente como la Ecuación de Bragg (Ahuja y Jespersen, 2005).

1.12.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) es una técnica muy útil para el análisis de superficies de sólidos, casi todos los microscopios electrónicos de barrido comienzan por pulverizar la superficie del sólido de muestra con una fina capa de oro (Sputtering), esto permite asegurar que la superficie sea conductora, el principio del análisis de sólidos por MEB implica la incidencia de un haz de electrones finamente colimado que se enfoca en una pequeña sonda que escanea a través de la superficie de una muestra. Las interacciones entre el haz y el material dan como resultado la emisión de electrones y fotones a medida que los electrones penetran la superficie. Las partículas emitidas se recolectan con el detector apropiado para proporcionar información sobre la superficie, el producto final de la colisión del haz de electrones con la topología superficial de la muestra es una imagen de la superficie (Egerton, 2005; Ebnesajjad, 2013).

Las imágenes de un microscopio electrónico se obtienen mediante la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de las interacciones entre un haz de electrones de alta energía con la materia. Todos los microscopios electrónicos de barrido constan de un cañón electrónico en una columna de alto vacío del orden de 10^{-5} mm de Hg, en la cual se genera un haz de electrones de alta energía (5-30 kV) **figura 1.12**. Este haz es colimado por una serie de lentes electrónicas y focalizado sobre la muestra analizada. Los detectores registran las señales originadas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra que son procesadas y visualizadas en el sistema final de observación (monitor o pantalla de computadora), (Ipohorski y Bozzano, 2013; Berhanu, 2018).

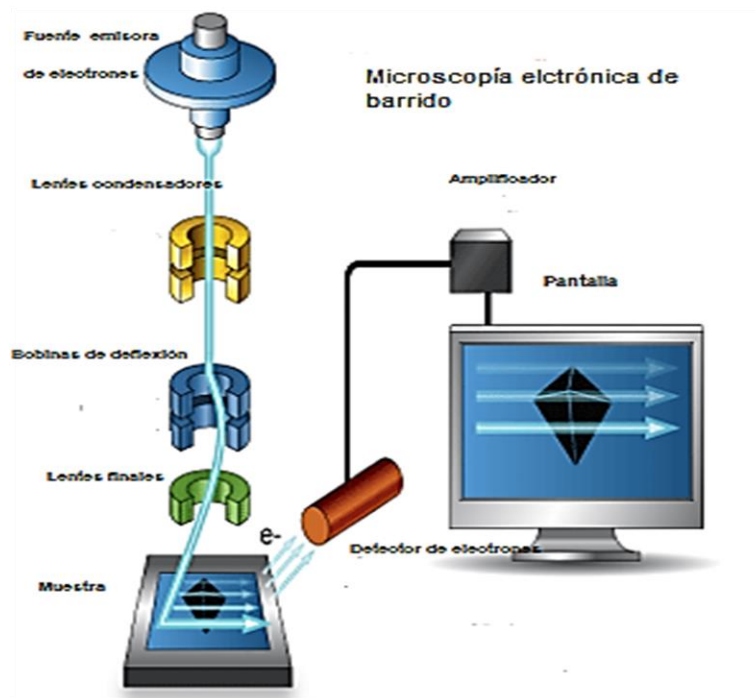


Figura 1.12. Principio de operación Microscopio Electrónico de Barrido (Berhanu, 2018).

1.12.3. Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

La Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS), es un método estándar para identificar y cuantificar composiciones elementales en una muestra muy pequeña de material, se utiliza principalmente para el análisis cualitativo de materiales, pero también es capaz de proporcionar resultados semi-cuantitativos, en el análisis de superficies mediante EDS los átomos en la superficie son excitados por el haz de electrones emitiendo longitudes de onda específicas de rayos X que son características de la estructura atómica de los elementos. El detector de energía dispersiva puede analizar estas emisiones de rayos X mediante el cual se pueden asignar los elementos apropiados que dan lugar a la composición de los átomos en la superficie de análisis. Este procedimiento es útil para analizar la composición elemental de la superficie de una muestra, el límite de detección en EDS depende de las condiciones de la superficie de la muestra, mientras más suave sea la superficie menor será el límite de detección (Ebnesajjad, 2013; Nasrazadani y Hassani, 2016).

Cada intensidad de la señal obtenida en la muestra de análisis es específica para cada elemento encontrado en la superficie de la muestra, la cual se capta por un detector especial que tiene la propiedad de traducir cada señal en un pulso específico, la cual es conducido a un sistema para comparar la información con el banco de datos que se encuentra en el equipo que corresponde a diferentes elementos de la tabla periódica (Granados, 2016).

1.12.4. Análisis por fisisorción de nitrógeno (N_2)

La técnica de fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros en sólidos.

El principio de la técnica se basa en la adsorción de N_2 en contacto con un sólido que en este caso corresponde al material de análisis a 77 grados Kelvin, (Thommes y Cychosz, 2014) postulan que un número o cantidad específico de moléculas de gas será atraído a la superficie del sólido principalmente debido a las fuerzas de Van der Waals, este proceso de adsorción es conocido como fisisorción o adsorción física (Bertier *et al.*, 2016).

Las isothermas obtenidas en este proceso (volumen de nitrógeno fisisorbido en el sólido vs presión relativa de nitrógeno) corresponden al proceso de adsorción y desorción del gas en el sólido, produciéndose histéresis la cual es producida cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de isoterma de desorción (Sánchez, 2016). De igual manera que en la fase de adsorción, la cantidad de gas adsorbida en superficie es cuantificada mediante técnicas gravimétricas o volumétricas según las características del equipo (Ramírez, 2016).

En la gráfica de la distribución de poros se representa la variación del volumen de poros en función del tamaño de poros correspondiente. Uno de los cálculos de la distribución de poros se basa en el método de B.J.H. (Barret, Joyner, Halenda) considerando el espesor de la capa adsorbida en el momento de la condensación o de la desorción capilar y se ha empleado sobre todo para calcular la distribución del tamaño de poros bajo la suposición de una forma cilíndrica del mismo. Para la determinación de áreas superficiales específicas, el método B.E.T. (Brunauer, Emmet, Teller) es ampliamente utilizado, aunque presenta importantes limitaciones principalmente en los sólidos microporosos. Esta teoría permite estimar el área de la superficie de la muestra a partir del volumen de la monocapa, la ecuación de BET (17) (Sánchez, 2016; Condon, 2006).

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Cx}{(1-x)[1+(C-1)x]}, \text{ con } x = \frac{P}{P_0} \quad (17)$$

Donde V indica el volumen del gas absorbido a condiciones estándar (STP), V_m es el volumen del gas adsorbido en la monocapa, P_0 es la presión de saturación de nitrógeno a 77 °K, P es la presión parcial del adsorbato y C es la constante de BET, la presión relativa está representada por la relación $p/p_0=x$, para fines de análisis la ecuación (17) se puede reordenar en forma lineal obteniéndose la expresión (18), con representación gráfica dada por $x/(v(1-x))$ vs x (Condon, 2006).

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} x \quad (18)$$

El área de la superficie (S) de la muestra (método BET), una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene a partir de la ecuación (19) (Sánchez, 2016; Condon, 2006).

$$S = \frac{V_m AN}{M} \quad (19)$$

Dónde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida (0.162 nm^2).

1.12.5. Análisis Termogravimétrico (ATG)

El Análisis Termogravimétrico (ATG) es una poderosa técnica para la medición de la estabilidad térmica de los materiales. En un análisis termogravimétrico se registra de manera continua la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada. La atmósfera utilizada en el experimento ATG juega un papel importante y puede ser reactiva, oxidante o inerte, esta puede estar en función de la temperatura o bien en función del tiempo. En el primer caso la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (proceso isotérmico) la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento, el equipo para ATG normalmente está equipado con un micro-horno que puede enfriarse rápidamente, los equipos modernos están equipados con una computadora que calcula la fracción o porcentaje de pérdida de peso de las muestras analizadas (Ebnesajjad, 2013; Bonifacio, 2013; Gabbot, 2008).

Algunos de los procesos en los que se aplica la técnica ATG son: reacciones de descomposición, reacciones de oxidación, vaporización, sublimación, y desorción. Además de los procesos antes mencionados, la técnica de análisis termogravimétrico se utiliza para realizar estudios de estabilidad térmica, degradación térmica de polímeros, estudios de cinética de degradación y análisis de los productos e identificación de materiales, etc (Bonifacio, 2013).

1.12.6. Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)

La técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), o DSC (Differential Scanning Calorimetry) por sus acrónimos en inglés, es una técnica experimental cuantitativa que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia cuando es mantenida a temperatura constante durante un tiempo determinado o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante en un determinado intervalo de temperaturas. Los valores de medición obtenidos por CDB permiten determinar la capacidad térmica, los datos cinéticos, pureza de muestra, identificar sustancias, configurar diagramas de fase y determinar los grados de cristalinidad (Suriñach *et al* ,1992; Hohne *et al.*, 1996; Haines, 2002).

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALES INICIALES

Para el desarrollo de la síntesis de los composites de Carbón activado/MgO se utilizaron como materiales iniciales, polvo de MgO obtenido a partir de la oxidación del Mg nanocrystalino y Carbón activado de la marca Sigma Aldrich ®. El gas utilizado para la adsorción de CO₂ en los composites correspondió a CO₂ extra seco.

2.2. ETAPAS EXPERIMENTALES

La **figura 2.1** muestra el diagrama del desarrollo experimental, el cual consistió en tres etapas: Síntesis del MgO, síntesis de los composites de Carbón activado/MgO vía molienda mecánica y su caracterización de adsorción/desorción de CO₂ en los adsorbentes.

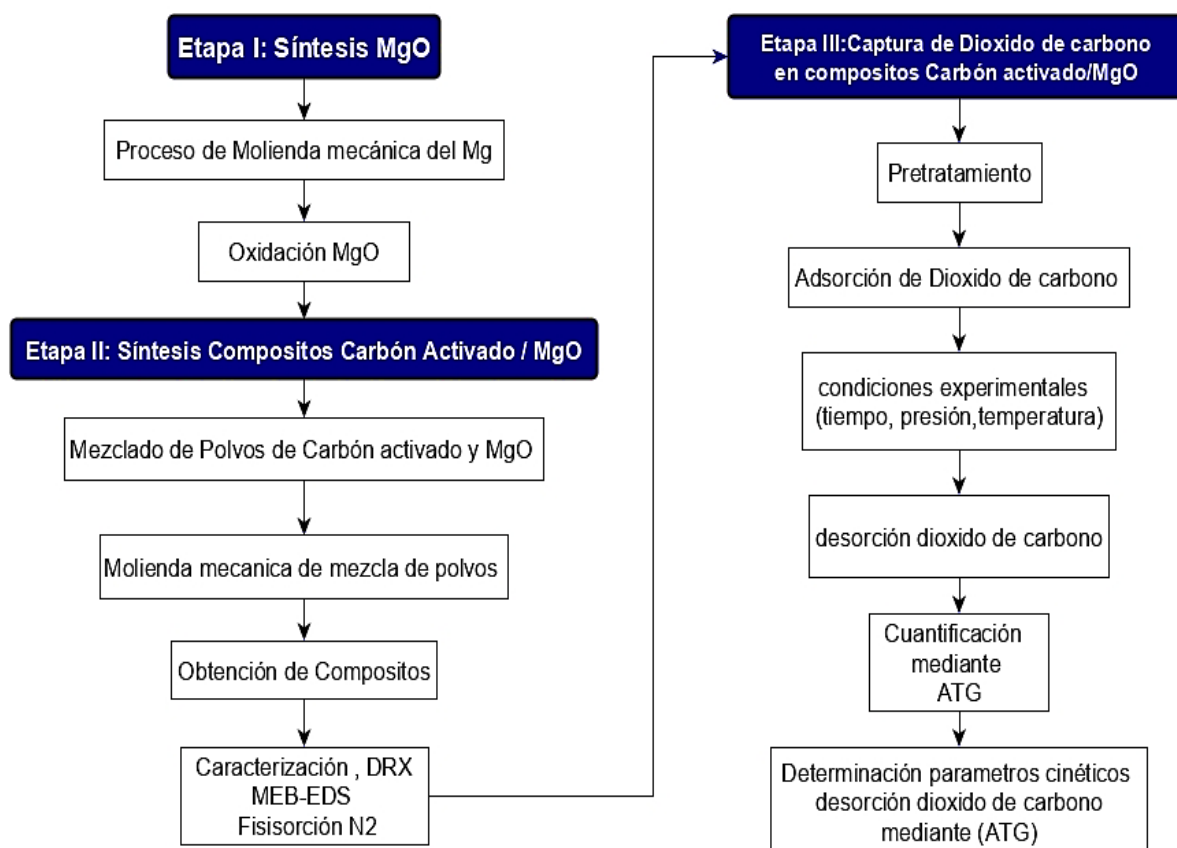


Figura 2.1. Diagrama de proceso experimental.

2.2.1. Síntesis del MgO

La primera etapa correspondió a la síntesis del óxido de magnesio. La limadura de Mg puro fue molida en un molino tipo Spex durante 15 h, hasta la obtención de Mg con estructura nanocristalina, enseguida el polvo de Mg fue oxidado a 650 °C en una mufla durante de 15 minutos para la obtención de MgO. Al final del proceso de la molienda se tomaron fracciones de cada muestra para su caracterización mediante las técnicas de DRX y MEB-EDS.

2.2.2. Síntesis de los compositos de Carbón activado/MgO.

La segunda etapa correspondió a la preparación de los compositos de Carbón activado/MgO vía molienda mecánica en un molino Spex de alta energía, tal como se muestra en la **figura 2.2**. Se pesaron muestras de carbón activado y de óxido de magnesio en las relaciones de peso (2.5:97.5), (5:95) y (10:90) y fueron identificadas como CM1, CM2 y CM3 respectivamente. La **tabla 2.1**, muestra la composición de cada composito y las condiciones del proceso de molienda mecánica. Cada muestra se colocó en un contenedor de acero inoxidable dentro de una cámara de guantes en atmósfera controlada de gas Ar UAP, para cada mezcla inicial se añadió un volumen de 0.3 mL de metanol como agente de control de proceso, los medios de molienda empleados fueron bolas de acero inoxidable en la relación peso bolas/peso de polvos (R:b/p) de 8:1. La mezcla de polvos fue sometida a proceso de molienda mecánica en un molino tipo Spex de alta energía, los tiempos programados de molienda fueron de 30 min, seguido de enfriamiento por 30 min, se continuó la molienda hasta completar el tiempo acumulado de 3 h para cada muestra.

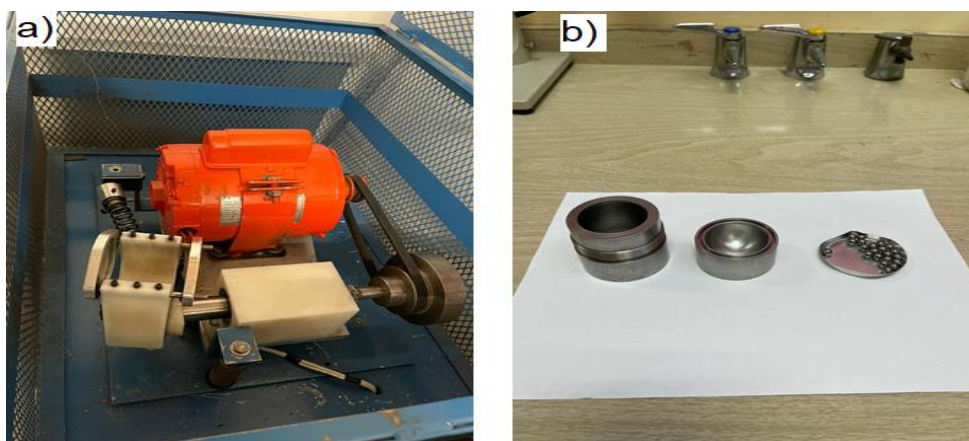


Figura 2.2 a) Molino tipo Spex, b) Medios de molienda.

Tabla 2.1. Identificación de los compositos Carbón activado/MgO obtenidos vía molienda mecánica de alta energía.

Identificación de la muestra	Composición: (% Peso)	Peso de polvos de:		Tiempo de molienda (h)
		C (g)	MgO (g)	
CM1	2.5 Carbón activado/MgO	0.075	2.925	3
CM2	5 Carbón activado /MgO	0.15	2.85	3
CM3	10 Carbón activado /MgO	0.3	2.7	3

Los compositos obtenidos fueron caracterizados mediante las técnicas de DRX, MEB-EDS y Fisisorción de N₂.

2.2.3. Adsorción/desorción de CO₂ en los compositos de Carbón Activado/MgO.

La tercera etapa experimental correspondió a los estudios de adsorción/desorción de CO₂ en los compositos de Carbón activado/MgO. Las muestras CM1, CM2 y CM3 antes de ser sometidas a procesos de adsorción fueron previamente calentadas a 600 °C durante 15 minutos en atmósfera de He (UAP) para eliminar los gases adsorbidos mediante Análisis Termogravimétrico (ATG). La **figura 2.3**, indica el proceso de adsorción de CO₂ en las muestras CM1, CM2 y CM3 realizadas en un reactor Parr a 30 °C bajo 0.2 MPa de CO₂ por 1 y 4 h de tiempo de reacción.



Figura 2.3. Reactor Parr ® con controlador de temperatura.

Posteriormente la cuantificación del CO_2 capturado en las muestras CM1, CM2 y CM3 fueron analizadas mediante análisis termogravimétrico, ya que de esta manera en el proceso de desorción se cuantificó la cantidad de CO_2 desorbido para cada compuesto. Las determinaciones fueron realizadas en el equipo Calorímetro Simultaneo SDT Q600 TA Instruments (**figura 2.4**). Para las mediciones se pesaron aproximadamente 10 mg de cada muestra en la termo-banza y fueron colocadas dentro del horno del equipo, las condiciones experimentales a las que se llevaron a cabo los análisis de desorción de CO_2 fueron: de temperatura ambiente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ manteniendo la temperatura durante 60 min en las muestras CM1, CM2 y CM3, con la ayuda del software TA Universal Analysis, se obtuvo la curva de pérdida de peso en función del tiempo y/o temperatura para los composites de Carbón activado/MgO, las cuales sirvieron para cuantificar el % en peso de CO_2 liberado, posteriormente la evaluación del rendimiento del CO_2 capturado en las muestras sirvió para la determinación en la evaluación de los estudios termo-cinéticos.

Los estudios termo-cinéticos mediante la técnica de análisis termogravimétrico fueron realizados en dos condiciones experimentales (isotérmicas y no-isotérmicas) en el equipo Calorímetro, en los estudios realizados en condiciones isotérmicas la muestra con mejor rendimiento de captura en la cuantificación de CO_2 fue sometida a un proceso de desorción isotérmica en las condiciones de temperatura de desorción a 450, 500, 550 y $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 minutos con rampa de calentamiento constante a $20^\circ\text{C}/\text{min}$ con un flujo de $100\text{ mL}/\text{min}$ en atmosfera de Helio (UAP), esta evaluación permitió la determinación de parámetros

cinéticos en condiciones isotérmicas, así como la evaluación de su modelo teórico–experimental de desorción.



Figura 2.4. Calorímetro simultáneo SDT Q600, TA Instruments.

Los estudios en condiciones no-isotérmicas fueron realizados con rampas de calentamiento variables a 3, 6 y 9 °C/min en un flujo de 100 mL/min en atmósfera de Helio (UAP) en el equipo Calorímetro mediante la técnica TGA, estos estudios fueron realizados en la muestra CM2-CO2-4 que tuvo mejor captura de CO₂ con la finalidad de la evaluación de los parámetros termo-cinéticos, ya que a diferencia de los estudios isotérmicos, estos permitieron una evaluación más dinámica del proceso de desorción en el compuesto, así como también la determinación del modelo teórico-experimental el cual aporta información sobre el comportamiento y la fenomenología que experimenta el compuesto en el proceso de desorción de CO₂.

2.3. Caracterización

2.3.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Los polvos de MgO, Carbón activado y los compuestos de Carbón activado/MgO fueron analizados mediante la técnica de difracción de rayos X para la determinación de sus estructuras cristalinas. La **figura 2.5** muestra el equipo utilizado que es un Difractómetro

Bruker D8 Discover con radiación $K\alpha$ de cobre. Los difractogramas obtenidos se compararon con las tarjetas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).



Figura 2.5. Difractometro Bruker D8 Discover.

2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X

Para conocer las características principales de la morfología superficial del MgO, carbón activado y los composites de Carbón activado/MgO (muestras: CM1, CM2 y CM3), se empleó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), utilizando un microscopio electrónico de alto vacío JSM-6610LV (**figura 2.6**). Para los análisis se colocaron pequeñas cantidades de muestras en un porta-muestras de aluminio con cintas de aluminio para muestra con la finalidad de obtener una mayor resolución en las determinaciones se realizó mediante el proceso de “sputtering”, el cual consiste en un recubrimiento de partículas de oro en vacío sobre las muestras durante 120 segundos para después ser insertadas en la cámara del haz del microscopio.



Figura 2.6. Microscopio Electrónico de Barrido JSM-6610LV®.

2.3.3. Mediciones de Fisisorción de N₂

La determinación de las propiedades texturales tales como: área superficial por el método BET, volumen promedio de poro (V_p), radio de poro (r_p) e isothermas de adsorción-desorción para las muestras CM1, CM2 y CM3 fueron analizadas mediante estudios de fisisorción de N₂ utilizando un equipo de Fisisorción Belsorp Max INC (**figura 2.7**). Para realizar los análisis se colocaron por separado 0.2 g de muestra en un tubo de vidrio y se colocaron en un recipiente con chaqueta de enfriamiento con nitrógeno líquido, posteriormente se secaron al vacío con corriente de N₂ durante 3 h a 200 °C, terminado este procedimiento se realizaron los análisis correspondientes por medio del método BET y BJH.



Figura 2.7. Equipo de Fisisorción Belsorp Max®.

III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Obtención del MgO

Con base en la metodología empleada por (Sánchez, 2016; Bonifacio *et al.*, 2020) se obtuvo el MgO nanocristalino el cual fue sintetizado a partir de la combustión de Mg nanocristalino a 600 °C durante 15 min.

3.1.1 Difracción de Rayos X

Las fases del polvo Mg antes y después de ser molidos por 15 h en un molino tipo Spex y después del proceso de oxidación fueron caracterizados mediante la técnica de difracción de rayos X, el polvo elemental de magnesio antes de ser sometido al proceso de molienda mecánica se muestra en la **figura 3.1 a)**, del patrón de difracción se pueden observar picos estrechos y afilados en los ángulos $2\theta = 32.38, 34.59, 36.78, 47.98, 57.59, 63.25, 68.82, 70.20, 72.70, \text{ y } 81.57$ los cuales corresponden a la fase cristalina del Mg con estructura cúbica de acuerdo con el número de tarjeta 04-0770 JCPDS, el pico de mayor intensidad en ángulo ($2\theta = 32.38$) corresponde al plano cristalino (002) el cual es paralelo a los ejes X,Y y perpendicular al plano Z. Después de 15 h de molienda mecánica (**figura. 3.1 b)**), todas las reflexiones del Mg muestran un ensanchamiento de todos los picos, este comportamiento se debe por la disminución en el tamaño de la partícula del Mg por efecto del proceso de la molienda mecánica, también se observa una orientación preferencial del pico en ángulo ($2\theta = 34.59$) con mayor intensidad que corresponde al plano cristalino (101) el cual es perpendicular al eje X y Z. En la **figura 3.1 c)**, se observa el patrón de difracción del óxido de magnesio, esta fase fue obtenida de la oxidación del polvo de magnesio nanocristalino a 650 °C durante 15 minutos ($2\text{Mg} + \text{O}_2 = \text{MgO}$). Todas las reflexiones del MgO muestran ensanchamiento del pico principal lo cual es característico en la síntesis de un material con estructura nanocristalina. En el difractograma se identifican picos de menor intensidad en los ángulos $2\theta = 31.273, 33.52 \text{ y } 52.08$, al indexar corresponden a la fase del Fe, esta impureza presente es probablemente debido al desgaste de los medios de molienda durante el proceso de la molienda del Mg nanocristalino.

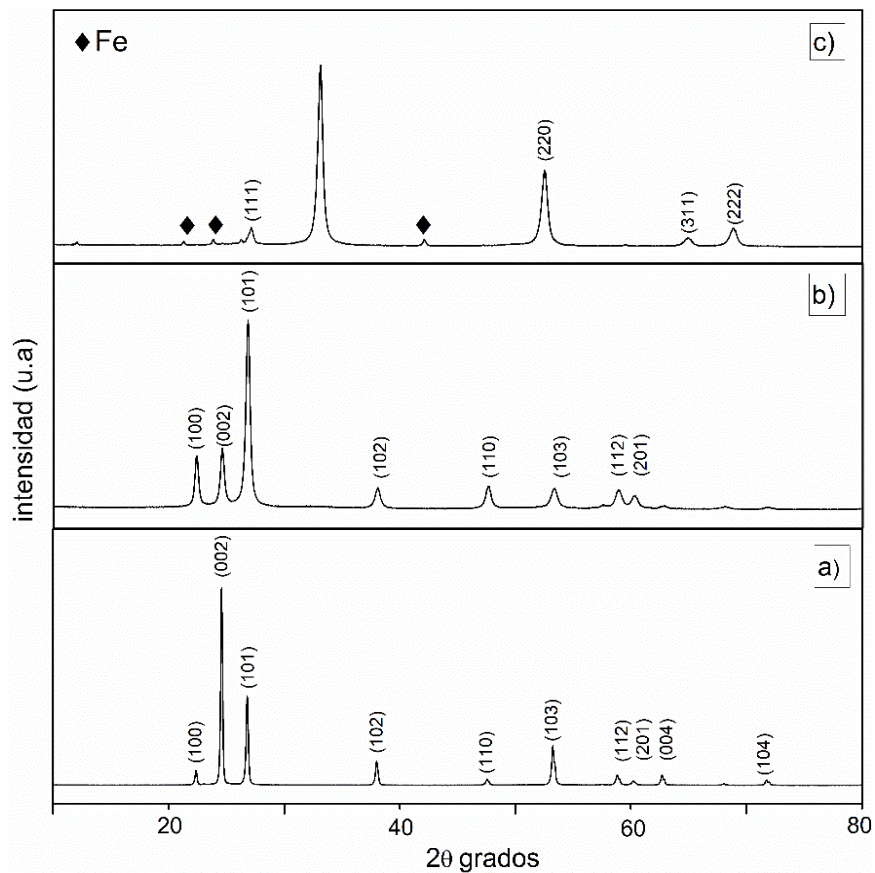


Figura 3.1. Patrón de difracción de rayos X de los polvos: a) Limadura de Mg, b) Mg después de 15 h de molienda mecánica y c) Obtención del MgO.

3.1.2. Tamaño promedio de cristalita del Mg y MgO

La **tabla 3.1** muestra la determinación del tamaño promedio de cristalita del Mg molido por 15 h y el MgO obtenido a partir de la oxidación del Mg a 650 °C durante 15 minutos en una mufla. Mediante la ecuación de Scherrer se obtuvieron los tamaños promedio de cristalita. Por lo tanto, se puede concluir que los materiales obtenidos en este estudio corresponden a materiales nanocristalinos.

Tabla 3.1. Tamaño promedio de cristalita en los materiales iniciales.

Muestra	Tamaño promedio de cristalita (nm)
Mg-15h	19
MgO	16

3.2. Síntesis de los compositos de Carbón activado/MgO

1.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido y Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X en los compositos de Carbón activado/MgO

Las micrografías obtenidas a partir de la técnica de microscopia electrónica de barrido permitieron el análisis y la evaluación cualitativa de la morfología para los compositos 2.5 Carbón activado/MgO, 5 Carbón activado/MgO y 10 Carbón activado/MgO, identificados como CM1, CM2, CM3 respectivamente. La morfología de las muestras de los compositos muestra una distribución de tamaño de partícula heterogéneo de las partículas de carbón activado sobre su matriz de soporte correspondiente al MgO, **figura 3.2 a)**. La morfología de la muestra CM1 en la cual se distingue una aglomeración de partículas de carbón activado y MgO, el tamaño de estas partículas es muy variado en estas se observan tamaños del orden de 1 a 30 μm , de las **figuras 3.2 b) y c)** con más aumentos las partículas tienen forma semiesférica en la superficie de las partículas grandes se observa que están adheridas otras partículas en forma de fibras, posiblemente se deba a que algunas de las partículas del carbón activado están sobre la superficie del MgO.

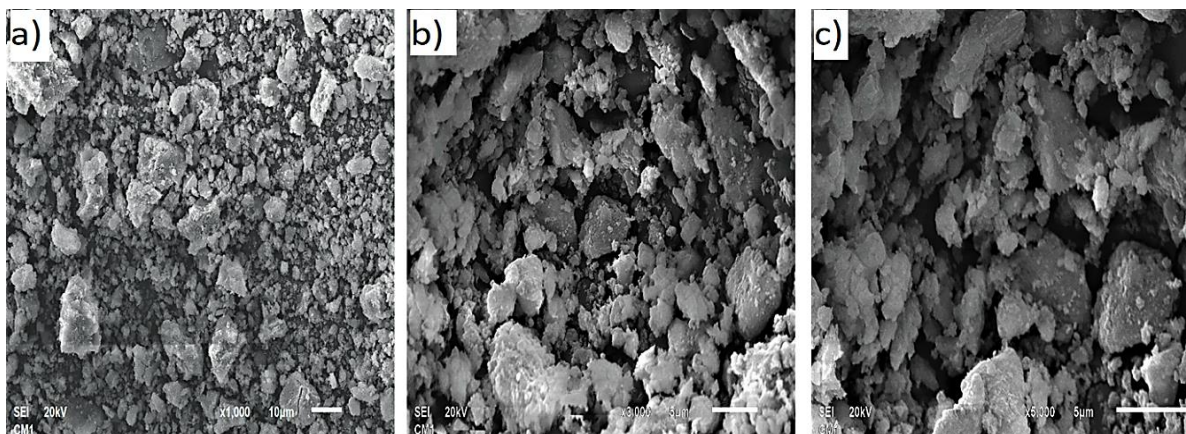


Figura 3.2. Micrografías del compuesto 2.5 Carbón activado/MgO: a) X1000, b) X3000 y c) X5000.

En la muestra CM2 el tamaño de las partículas son muy parecidas con respecto a la muestra CM1, sin embargo, en esta muestra la forma de las partículas es irregular y la superficie es uniforme y rugosa como se observa en las **figuras 3.3 a) y b)**, a mayor amplificación las partículas son más grandes y están formadas de aglomerados de partículas finas (**figura 3.3 c)**), posiblemente este comportamiento se debe a que hay carbón activado (5 % en peso) el cual está uniformemente dispersado en la matriz del MgO.

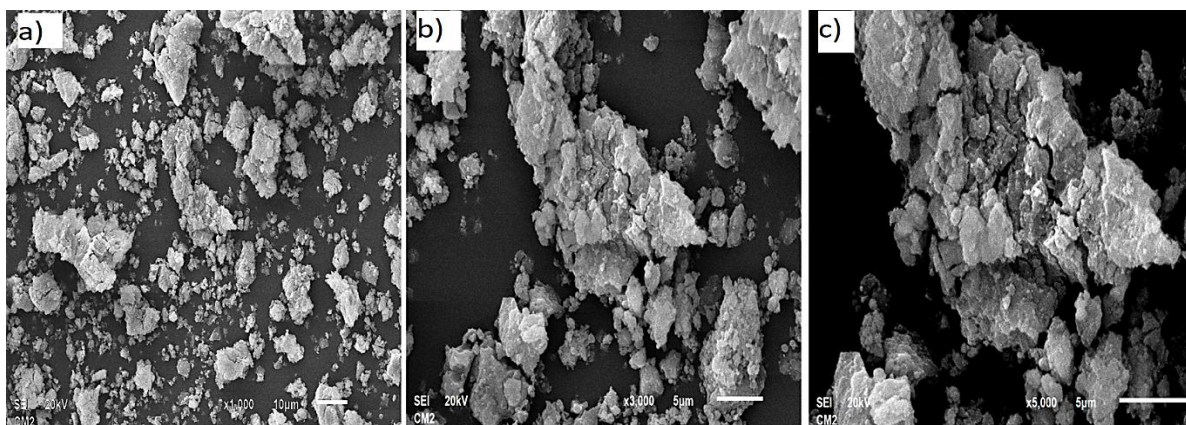


Figura 3.3. Micrografías del compuesto 5 Carbón activado/MgO: a) X1000, b) X3000 y c) X5000.

En las **figuras 3.4 a) y b)** se observan que el tamaño de las partículas es más pequeño y se encuentran en un intervalo aproximado en 1 a 15 μm , esto como consecuencia produce una mayor formación de aglomerados compuestos de partículas finas, la forma de las partículas es semiesférica y están mejor definidas, tal como se muestra en la **figura 3.4 c)** con mayor amplificación. Este comportamiento se debe a que en esta muestra hay un 10 % peso de

carbón activado dispersado en el MgO, el cual favorece la disminución del tamaño de partícula durante el proceso de la molienda mecánica, y se observa que al ir incrementando la concentración del carbón activado en el MgO la superficie de la partícula es más porosa con respecto a las muestras CM1 y CM2.

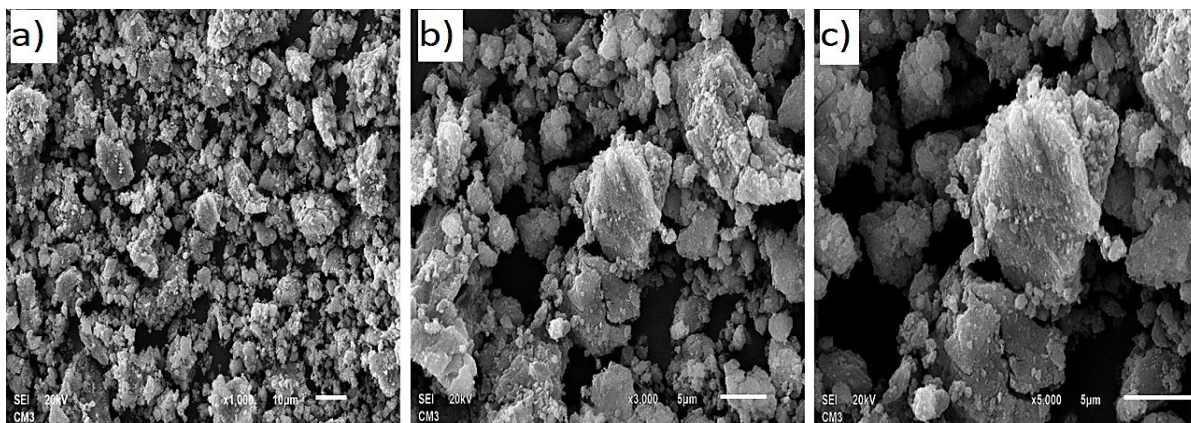


Figura 3.4. Micrográficas del compuesto 10 Carbón activado/MgO: a) X1000, b) X3000 y c) X5000.

Para determinar la composición química elemental de las muestras en los composites Carbón activado/MgO se realizaron tres análisis EDS puntuales para cada muestra, en la **figura 3.5** se muestran los espectros EDS para las muestras CM1, CM2 y CM3, en estos espectros se puede confirmar que su composición está formada por Mg, carbón y O₂, además se puede apreciar de los tres espectros una menor intensidad del pico del carbón en la muestra CM1, ya que esta posee la relación en peso más baja en comparación con las muestras CM2 y CM3. La **tabla 3.2**, muestra la composición química elemental en porcentaje en peso para los composites 2.5 Carbón activado/MgO, 5 Carbón activado/MgO y 10 Carbón activado/MgO. La variación de la concentración de carbón en los composites, se debe al incremento de carbón activado (% en peso) dispersado en el MgO como consecuencia se ve reflejado en la disminución de la composición de los elementos Oxígeno y Magnesio.

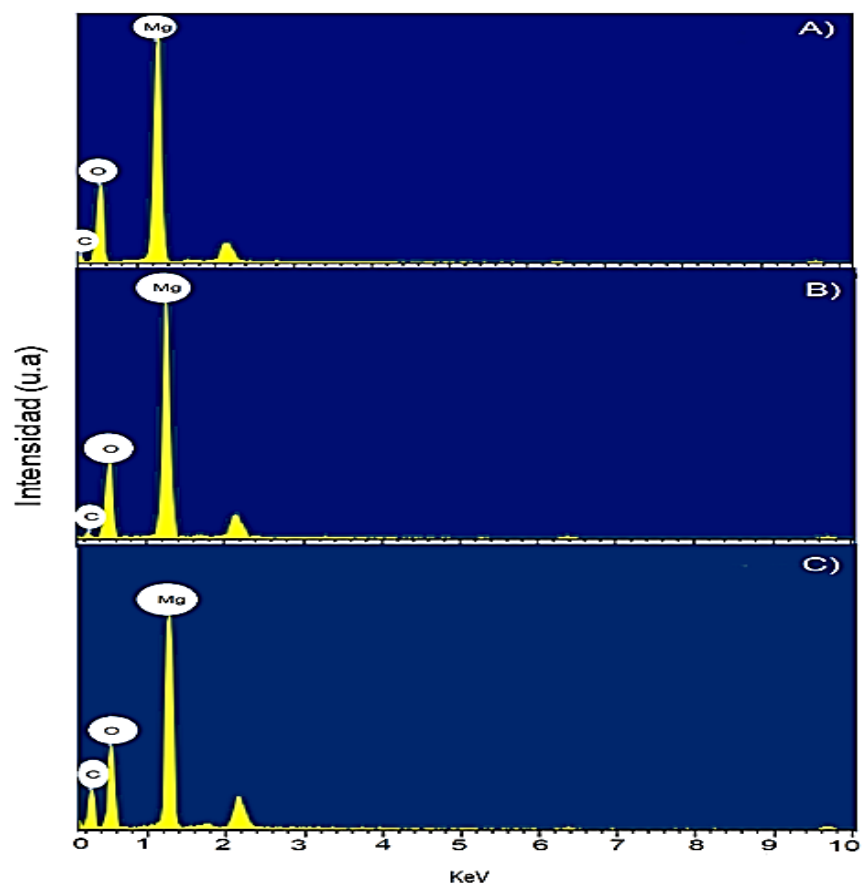


Figura 3.5. Espectro EDS para los compositos: a) 2.5 Carbón activado/MgO, b) 5 Carbón activado/MgO y c) 10 Carbón activado/MgO.

Tabla 3.2. Composición química elemental por EDS en las muestras de los compositos Carbón activado/MgO.

Identificación de muestra	Composito carbón activado/MgO (%peso)	Composición Química Elemental		
		C	O (% peso)	Mg
CM1	2.5:97.5	13.47 ± 1.61	45.95 ± 0.15	40.57 ± 1.48
CM2	5:95	19.73 ± 3.95	45.18 ± 0.22	35.08 ± 4.05
CM3	10:90	28.35 ± 4.92	43.95 ± 1.04	27.68 ± 3.93

3.2.2. Difracción de rayos X en los compositos de Carbón activado/MgO

En la **figura 3.6** se muestran los difractogramas de los materiales de partida y los compositos 2.5 Carbón activado/MgO, 5 Carbón activado/MgO y 10 Carbón activado/MgO obtenidos vía molienda mecánica por 3 h, las cuales fueron identificados como CM1, CM2 y CM3 respectivamente. La **figura 3.6 a)**, corresponde a la muestra de Carbón activado, en esta se observa la fase amorfa del Carbón, al tratarse de un material con naturaleza no cristalina este presenta tres picos de menor intensidad en los ángulos $2\theta = 24.24, 27.78, 29.23$ es importante mencionar que en los difractogramas de los compositos obtenidos de Carbón activado/MgO (**figs. 3.6 c), d) y e)**) no se alcanza a distinguir la fase del carbón activado pero esto no quiere decir que no exista ya que esto se debe principalmente al límite de detección del equipo y a su relación porcentual en peso con respecto de la principal fase cristalina de la matriz de soporte de MgO la cual es identificada con estructura cúbica de acuerdo al número de tarjeta 45-0946 JCPDS, las cuales corresponden a los picos en ángulos $2\theta = 36.73, 46.69, 51.63, 62.03, 74.40$ y 78.27 como se observa en la **figura. 3.6 b)**. El patrón de difracción de la muestra CM1 (**figura. 3.6 c)**), se observan picos en ángulos $2\theta = 36.86, 42.80, 62.15$, y 74.54° , al indexar con la base de datos corresponde a la fase del MgO con estructura cristalina cúbica, según tarjeta No.78-0430. Otros picos de menor intensidad fueron identificados en ángulos $2\theta = 18.25, 37.89$ y 58.72° , al indexarlo con la base de datos corresponde a la referencia de la tarjeta No 44-1482 de la fase $\text{Mg}(\text{OH})_2$ con estructura cristalina hexagonal, esta fase podría deberse principalmente a la consecuencia a la exposición de la muestra con la humedad del ambiente que estuvo en contacto. Las **figs. 3.6 d) y e)** corresponden a las muestras CM2 y CM3, de los difractogramas se observa como fase principal el MgO y como impureza el $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Sin embargo, en la muestra CM3 se observa un ligero ensanchamiento del pico principal de la fase MgO en el ángulo $2\theta \cong 42.80^\circ$ con respecto a las muestras CM1 y CM2, este comportamiento se debe a que hubo una disminución del tamaño de cristalita en el proceso de molienda mecánica

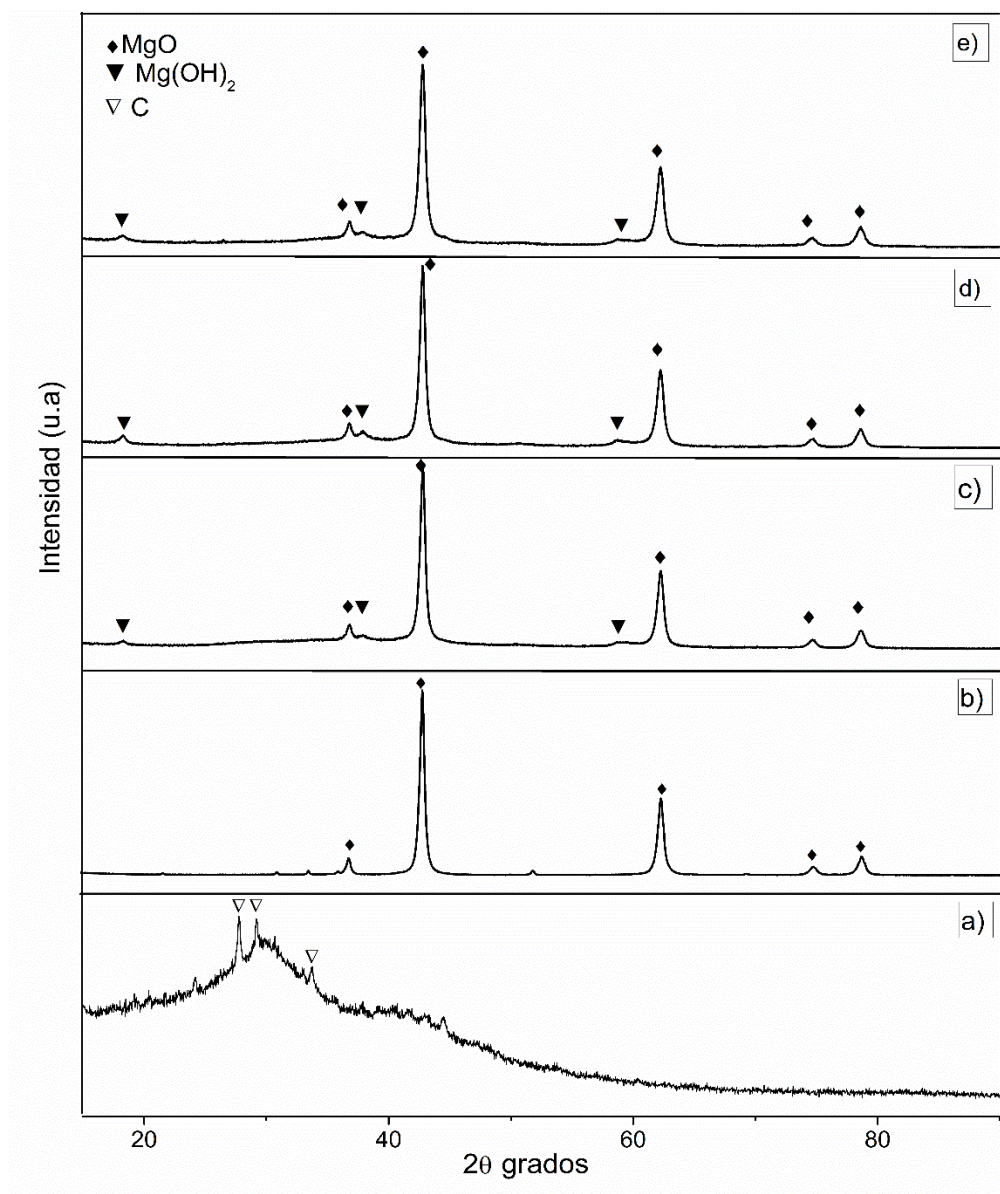


Figura 3.6. Patrón de difracción de rayos X de los polvos de partida y de los composites: a) Carbón activado, b) MgO, c) 2.5 Carbón activado/MgO, d) 5 Carbón activado/MgO y e) 10 Carbón activado/MgO.

3.2.3. Tamaño promedio de cristalita en los composites de Carbón activado/MgO

La **figura 3.7** muestra el pico principal del MgO en los tres composites del Carbón activado/MgO, la cual se observa que la muestra CM3 presenta un ligero ensanchamiento en el pico principal con respecto a las muestras CM1 y CM2. La evaluación del tamaño

promedio de cristalita para los composites Carbón activado/MgO fue obtenida mediante la ecuación de Sherrer a partir de los resultados obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X. La **tabla 3.3**, muestra los resultados del tamaño promedio de cristalita obtenidos para cada muestra del composite de Carbón activado/MgO. De los tres composites se puede observar que al aumentar la cantidad de carbón activado dispersado en el polvo de MgO después de la molienda mecánica por 3 h hay un decremento en el tamaño de cristalita del composite el cual es debido a que el Carbón activado, además de ser un material poroso actúa como un agente lubricante sólido y favorece el proceso de molienda mecánica, así como la disminución del tamaño de partícula del MgO, aunque para efecto de adsorción de CO₂ esto posiblemente no favorezca el proceso de adsorción de este gas en el adsorbente.

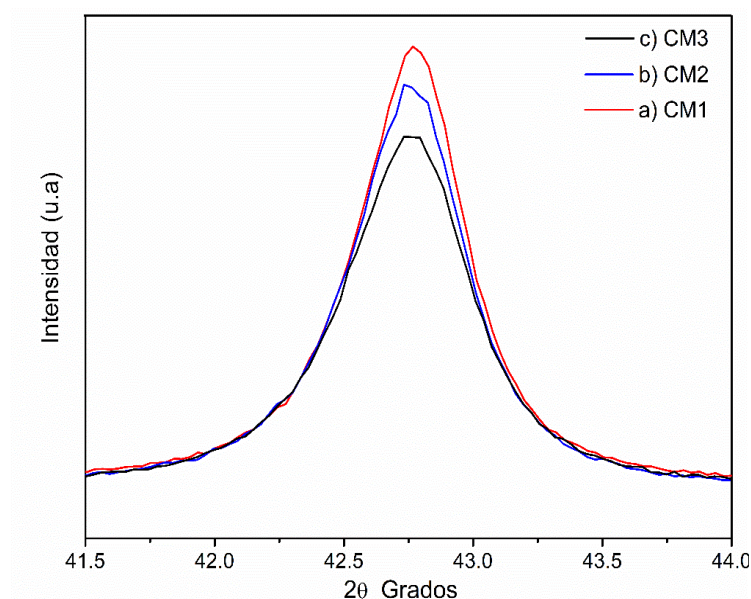


Figura 3.7. Pico principal para las muestras a) CM1, b) CM2 y c) CM3.

Tabla 3.3. Tamaño promedio de cristalita de los composites Carbón activado/MgO

Identificación de muestra	Composición (% peso)	Tamaño promedio de cristalita (nm)
CM1	2.5 Carbón activado/MgO	24.5
CM2	5 Carbón activado/MgO	22.5
CM3	10 Carbón activado/MgO	18.4

De los tres compositos se puede observar que un aumento en la cantidad de Carbón activado con respecto de la disminución de MgO produce un decremento en el tamaño de cristalita, así como su disminución en el tamaño de grano este comportamiento es debido a que en el proceso de molienda mecánica se obtuvo un tamaño de partícula más grande y de menor aglomeración esto se pudo comprobar en las micrografías obtenidas mediante MEB.

3.3. Mediciones de Fisisorción de N₂ en los compositos de Carbón activado/MgO

Las pruebas realizadas en los experimentos de Fisisorción con N₂ para los compositos de Carbón activado/MgO hicieron posible la determinación de las características texturales de tales compositos, la determinación de la forma de poros en un material adsorbente está directamente relacionado con las isothermas de adsorción-desorción y su correspondiente ciclo de histéresis. La **figura 3.8** muestra las curvas de adsorción-desorción en los compositos de carbón activado/MgO, como se puede observar las muestras CM1, CM2 y CM3 corresponden a isothermas del tipo (IV), las cuales son muy comunes en materiales mesoporosos (2-50 nm) (Zhang, 2016), en la zona de baja presión la isoterma de adsorción coincide con la isoterma de desorción como se puede apreciar en las tres figuras de la **figura 3.8**, la etapa inicial de adsorción corresponde al fenómeno de adsorción en multicapas y ciclo de histéresis tipo H3, el cual se produce principalmente debido a la formación de aglomeración en la estructura porosa del composito obtenido además de que también se atribuye este ciclo de histéresis a la condensación capilar.

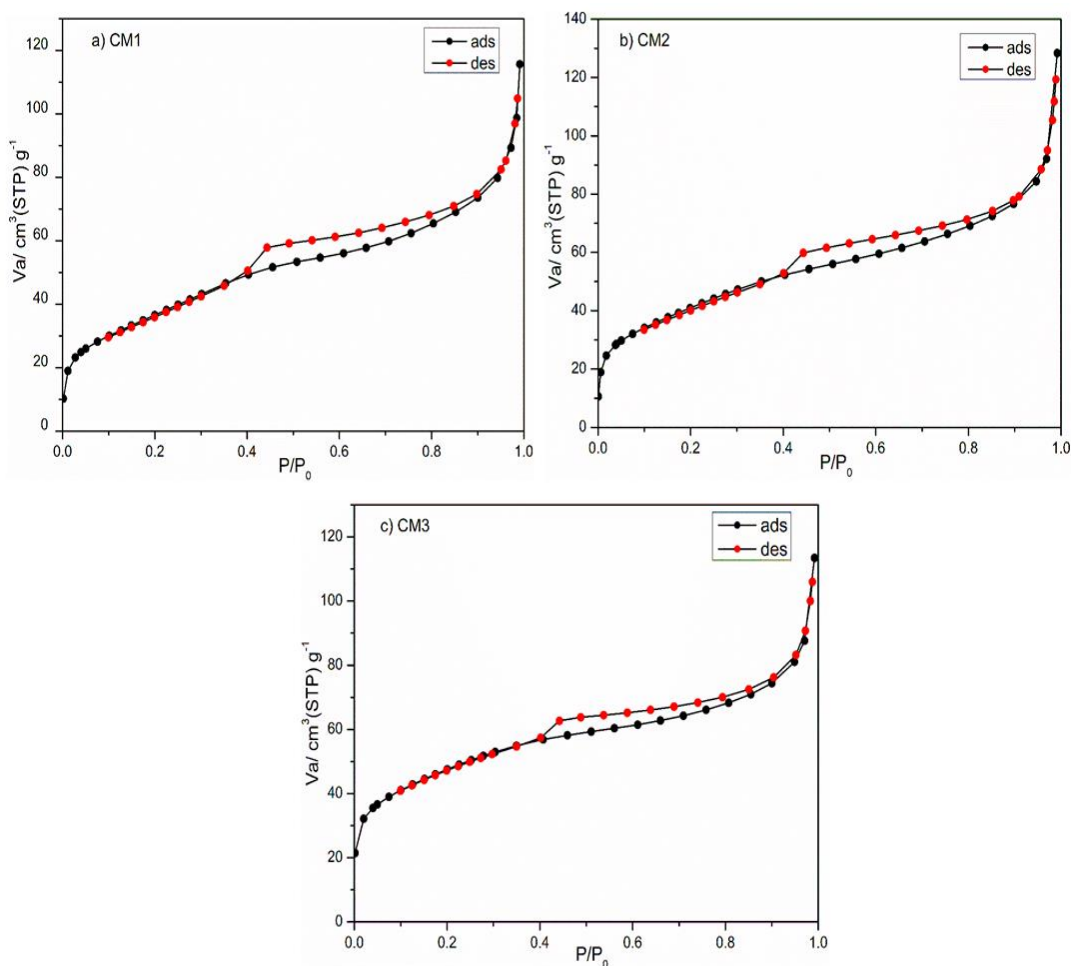


Figura 3.8. Isothermas de adsorción–desorción de N₂ en las muestras de los compositos Carbón activado/MgO.

En la **tabla 3.4** se resumen las propiedades texturales para los tres compositos de Carbón activado/MgO y del Carbón activado, de los análisis de Fisisorción de N₂ se determinó el área superficial específica por el método BET para las muestras CM1, CM2 y CM3, siendo de 127.81, 141.41 y 157.21 m²/g respectivamente, por los resultados obtenidos se puede mencionar que la matriz de soporte respectiva al MgO experimentó un cambio considerable en la mejora de su estructura porosa superficial la cual por la dopación de Carbón activado potenció el desarrollo de una área superficial específica mucho mayor en contraste con la obtenida en MgO mesoporosos sin la adición de componentes externos tal como fue reportado por (Wang, 2018; Han *et al.*, 2019). La muestra CM3 presentó mayor área superficial específica y es debido a que en el composito 10 Carbón activado/MgO formado, está dispersa en un 10 % en peso de Carbón activado en la matriz de MgO. Sin embargo, el

diámetro de poro promedio de la muestra CM3 fue de 4. 7298 nm, esto es menor con respecto a las muestras CM1 y CM2 que tuvieron un diámetro de poro promedio de 5.7670 y 5.4016 nm respectivamente. De acuerdo con los resultados obtenidos las tres muestras son mesoporosas.

Mediante el método BJH se determinó el área de poro, siendo la muestra CM1 la que presentó una mayor área de poro de 101.92 g/cm² con respecto a las muestras CM2 y CM3 que tuvieron un área de poro de 91.97 y 79.42 g/cm² respectivamente. La muestra CM2 fue la que presentó mayor volumen total de poro con respecto a las muestras CM1 y CM3. Por el método BJH, el volumen de poro disminuye a medida que aumenta la concentración de carbono en el compuesto de Carbón activado/MgO, de igual forma el área de poro disminuye a medida que aumenta la concentración de carbono en los compósitos.

Tabla 3.4. Propiedades texturales para las muestras de los compósitos Carbón activado/MgO.

Identificación de Muestra	BET			BJH		
	Área superficial específica (m ² /g)	Diámetro de poro promedio (nm)	Volumen total de poro (cm ³ /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Radio de poro (nm)	Área de poro (m ² /g)
CM1	127.81	5.7670	0.1843	0.1667	1.64	101.92
CM2	141.41	5.4016	0.1910	0.1632	1.21	91.975
CM3	157.21	4.7298	0.1859	0.1455	1.21	79.423
Carbón Activado	913.8	3.2226	0.7363	0.4141	1.21	197.59

Los gráficas obtenidas del análisis de distribución de volumen de poro contra radio de poro mediante el método BJH para los compósitos de Carbón activado/MgO se presentan en la **figura 3.9 a)**, la muestra CM1 presenta una distribución de radio de poro en el intervalo de 1.6 a 16 nm, en el caso de la muestra CM2 (**figura 3.9 b)**, la distribución de radio de poro se encuentra en el intervalo de 1.20 a 16.5 nm mientras que para la muestra CM3 la distribución se encuentra en el intervalo de 1.20 a 19 nm (**figura 3.9 c)**, de esta forma se concluye que los tres compósitos analizados corresponden a materiales mesoporosos, es importante mencionar el hecho de que en las gráficas de la **figura 3.9**, no se observan con claridad picos de distribución.

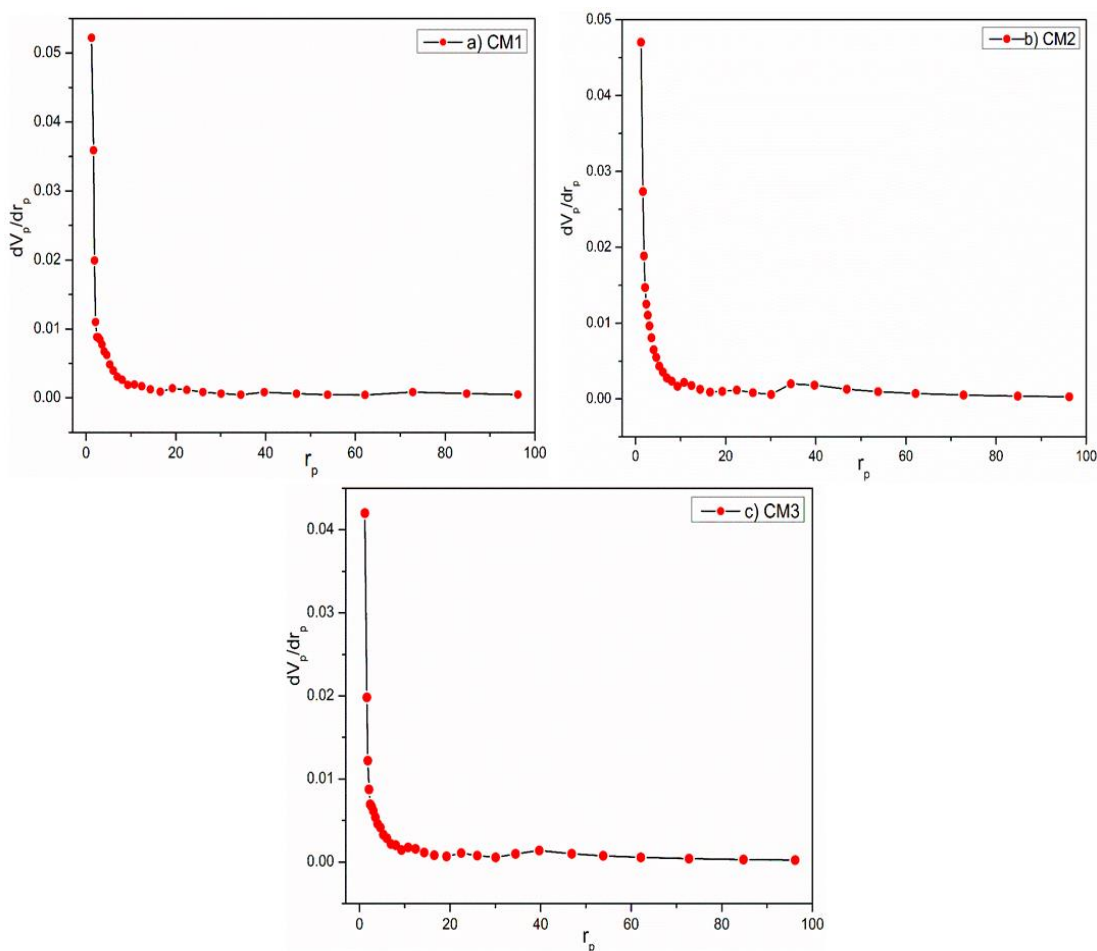


Figura 3.9. Distribución de diámetro de poro para las muestras de los compuesto Carbón activado/MgO.

3.4. Características de adsorción y desorción de CO_2 en los compuestos de Carbón activado/MgO

3.4.1. Captura de CO_2 en el compuesto Carbón activado /MgO.

Con base en los resultados obtenidos en el tamaño de cristalita en los compuestos Carbón activado/MgO en sus respectivas composiciones en porcentaje en peso, se optó por realizar estudios de captura de CO_2 en los tres compuestos (CM1, CM2, CM3) con el objetivo de evaluar el desempeño en la captura del respectivo gas tomando como variable de experimentación el tiempo de captura en 1 y 4 h manteniendo la presión y temperatura constantes ($P= 0.2 \text{ MPa}$, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$) en el reactor Parr®. En la **(Tabla 3.5)** se muestran las

condiciones experimentales de captura de CO₂ para las muestras de los compositos Carbón activado/MgO así como su respectiva identificación de muestra para cada compuesto en función de sus variables de control experimental en el proceso de adsorción de CO₂.

Tabla 3.5. Condiciones experimentales para la captura de CO₂ en las muestras de los compositos Carbón activado/MgO.

Identificación de muestra	Composición % peso	Pretratamiento	Condiciones de captura CO ₂
CM1-CO2-1	Carbón activado 2.5/MgO	Desorción 600 °C / 15 minutos	Presión=0.2 Mpa
CM2-CO2-1	Carbón activado 5/MgO		Temperatura =30 °C,
CM3-CO2.1	Carbón activado 10/MgO		tiempo=1h
CM1-CO2-4	Carbón activado 2.5/MgO	Desorción 600 °C / 15 minutos	Presión=0.2 Mpa
CM2-CO2-4	Carbón activado 5/MgO		Temperatura =30 °C,
CM3-CO2-4	Carbón activado 10/MgO		tiempo= 4h

3.4.2. Análisis Termogravimétrico en la desorción de CO₂

Los análisis termogravimétricos fueron realizados isotérmicamente en función de la temperatura y el tiempo para la determinación de la cantidad de CO₂ liberado en los compositos de Carbón activado/MgO. Las muestras CM1, CM2 y CM3 expuestas a procesos de adsorción a 30 °C, bajo presión de 0.2 MPa de CO₂ por 1 h, fueron identificadas con la nomenclatura CM1-CO2-1, CM2-CO2-1 y CM3-CO2-1 respectivamente. La **figura 3.10** muestra las curvas ATG y DTG en función de la temperatura, la desorción de CO₂ en las

muestras se realizó de temperatura ambiente a 600 °C en atmósfera de Helio (UAP). La **figura 3.10 a)**, muestra las curvas ATG en función de la temperatura, las muestras mostraron el mismo perfil de decaimiento indicando 2 etapas de pérdida de peso (% en peso), lo cual indica que las muestras son independientes de la presión de adsorción de CO₂ y la temperatura. Este comportamiento de desorción en el composito obtenido particularmente está asociada a sus características estructurales superficiales y por lo tanto muestran las mismas especies químicas (CO₂) de desorción, este comportamiento también fue observado por (Ruhaimi y Aziz, 2021). La **figura 3.10 b)**, muestra la curva DTG en función de la temperatura, se observan en las muestras dos pérdidas de peso y dos temperaturas máximas de desorción para cada una de las etapas de desorción. La primera etapa de desorción es observada en un intervalo de temperatura de 33 a 164 °C, el cual corresponde al CO₂ fisisorbido sobre la estructura mesoporosa de MgO modificado con carbón activado, la segunda etapa de desorción es observada en el intervalo de 207 a 383 °C en el que corresponde al proceso de difusión de las moléculas de CO₂ en la estructura porosa del MgO modificado con carbón activado. Posteriormente, se observa una descomposición de masa en el intervalo de temperatura de 380 a 600 °C, esta pérdida corresponde a la descomposición del dióxido de carbono residual. De la curva DTG, se observa que la temperatura máxima en la primera etapa de desorción ocurrió en el intervalo de 62 a 73 °C y para la segunda etapa la temperatura máxima de desorción se encuentra en el intervalo de 275 a 295 °C, siendo la muestra CM3-CO2-1 la que requirió un poco más de temperatura en cada etapa debido que fue la muestra que necesitó más energía para la liberación del CO₂. La descomposición total de masa realizada de temperatura ambiente a 600 °C en las muestras CM1-CO2-1, CM2-CO2-1 y CM3-CO2-1 fue de 6.131% (1.39 mmol CO₂/g), 7.140 % (1.62 mmol CO₂/g) y 7.212 % (1.63 mmol CO₂/g) respectivamente.

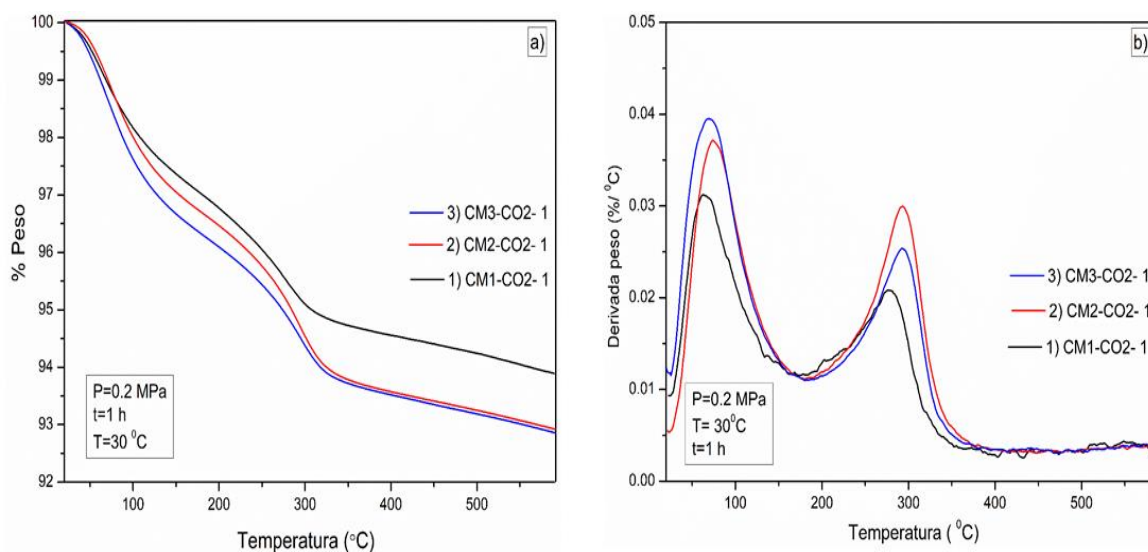


Figura 3.10. a) Curvas ATG de porcentaje en pérdida de peso, b) Derivada de pérdida de peso DTG contra la temperatura para los composites Carbón activado/MgO adsorbidos en las condiciones (T=30 °C, P=0.2 MPa, t= 1h).

Las curvas TGA y DTG en función del tiempo para las muestras CM1-CO2-1, CM2-CO2-1 y CM3-CO2-1 son mostradas en la **figura 3.11**. Como es observado la pérdida de peso de las tres curvas son mostradas en la **figura 3.11 a)**, tienen el mismo perfil de descomposición que en la **figura 3.10 a)**. Sin embargo, en función del tiempo, la curva DTG de la **figura 3.11 b)**, se observa que la primera etapa de desorción del CO₂ fisisorbido en la superficie en los composites de Carbón activado/MgO el pico máximo se lleva en el intervalo de 2.5 a 3.1 min el proceso de desorción de CO₂ sobre la superficie de los composites Carbón activado/MgO ocurre en tiempos muy cortos. La segunda etapa de descomposición corresponde al proceso de difusión del CO₂ sobre la estructura porosa de los composites Carbón activado/MgO y esta ocurre en el intervalo comprendido en 13 a 14 min. Después de 18 minutos de desorción se observa que se alcanza el equilibrio, sin embargo, hay un cambio después de 30 minutos de desorción, este cambio se debe a que todavía hay CO₂ residual en las muestras. La muestra CM3-CO2-1 que corresponde al composite 10 Carbón activado/MgO expuesta a proceso de adsorción a temperatura de 30°C, bajo presión de 0.2 MPa de CO₂ por 1 h de contacto fue la muestra que desorbió más cantidad de CO₂ correspondiente a 7.212 % en peso, por consiguiente requirió más tiempo en cada etapa para la liberación del adsorbato, este composite al poseer una mayor cantidad de materia correspondiente al carbón activado dispersado sobre la matriz de MgO tiene una mayor capacidad de sorción debido

principalmente a la modificación de sus propiedades texturales obteniendo mayor área superficial específica.

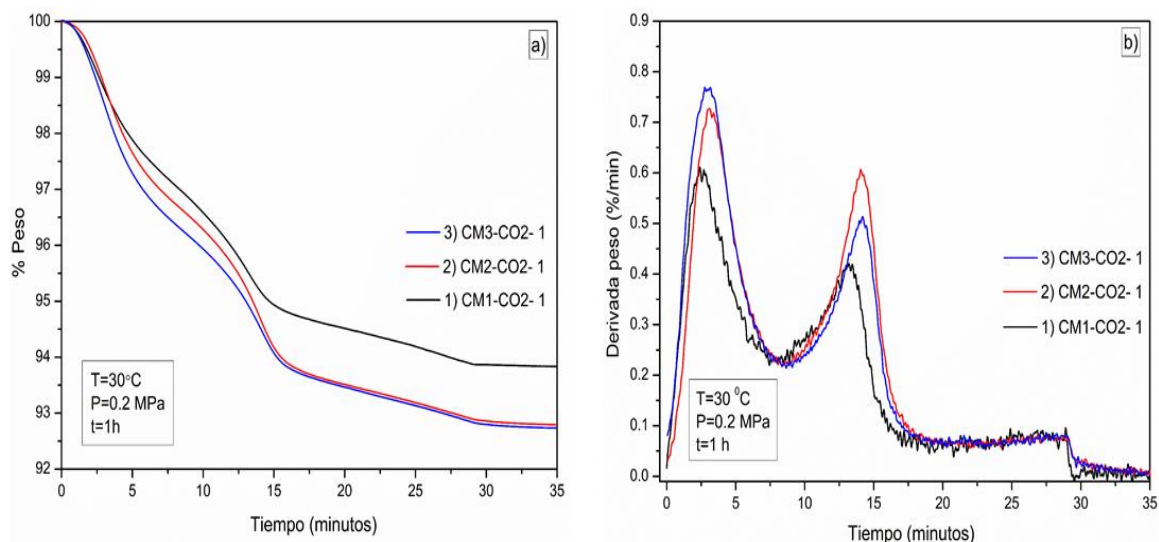


Figura 3.11. Curvas ATG de porcentaje en pérdida de peso, b) Derivada de pérdida de peso DTG contra el tiempo para los composites Carbón activado/MgO adsorbidos en las condiciones ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=0.2\text{ MPa}$, $t=1\text{ h}$).

La **figura 3.12** muestra las curvas ATG y DTG de la desorción isotérmica de CO_2 en función de la temperatura para las muestras denotadas como CM1-CO2-4, CM2-CO2-4 y CM3-CO2-4 expuestas a procesos de adsorción a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ bajo presión de 0.2 MPa de CO_2 por 4 h . De la **figura 3.12 a)** se observan los termogramas, mostrando todas las curvas el mismo perfil de descomposición y son muy similares con respecto al de la **figura 3.10 a)**, esto quiere decir que su comportamiento de desorción es el mismo como se discutió anteriormente. Sin embargo, la capacidad de liberación de CO_2 para cada muestra fue mayor con respecto a las muestras que fueron expuestas a CO_2 por 1 h . La descomposición total de masa (% en peso) realizada de temperatura ambiente a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ mediante análisis termogravimétrico para las muestras CM1-CO2-4, CM2-CO2-4 y CM3-CO2-4 fue de 9.073% ($2.062\text{ mmol CO}_2/\text{g}$), 10.444% ($2.373\text{ mmol CO}_2/\text{g}$) y 9.931% ($2.257\text{ mmol CO}_2/\text{g}$) respectivamente. Como puede verse, la muestra CM2-CO2-4 es la que presentó mayor eficiencia de captura y por lo tanto es la muestra que mayor cantidad de CO_2 desorbe (10.444% en peso) a temperatura de desorción de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ con respecto de las otras dos muestras.

La relación de cambio del porcentaje del peso con respecto de la temperatura para las muestras CM1-CO2-4, CM2-CO2-4 y CM3-CO2-4 se observa en las curvas DTG de la **figura**

3.12 b), donde se puede apreciar los intervalos de temperatura, en los cuales las dos etapas de desorción ocurren, la primera etapa de desorción se inicia en el intervalo de 39 a 172 °C, mientras que la segunda etapa de desorción ocurre de 218 a 382 °C. El comportamiento de desorción en los composites Carbón activado/MgO para las muestras expuestas a CO₂ en 4 h y 0.2 MPa mostró cambios bastante evidentes para cada una de las muestras siendo la muestra CM1-CO2-4 la que requiere la temperatura máxima en la primera etapa de desorción con una temperatura correspondiente de 47.4 °C con respecto de las muestras CM2-CO2-4 y CM3-CO2-4 con temperaturas máximas de desorción de 42.2 °C y 39 °C, En la segunda etapa la muestra que alcanza mayor temperatura máxima de desorción corresponde a la muestra CM3-CO2-4 con un valor comprendido en 382 °C con respecto a las muestras CM1-CO2-4 en 370 °C y CM3-CO2-4 en 377 °C, de esta forma se observa que el comportamiento de desorción para cada muestra varía muy poco, sin embargo, la capacidad de desorción se ve reflejada en un rendimiento bastante considerable con respecto de las muestras que fueron expuestas a CO₂ en las condiciones de 1 h y 0.2 MPa.

Con 4 h de contacto de CO₂ en las muestras CM1-CO2-4, CM2-CO2-4 y CM3-CO2-4 se observa el incremento en la capacidad de desorción en un 45 % más con respecto a las muestras que fueron expuestas a CO₂ por 1 h. Con tiempo de contacto más prolongado por 4 h, en el proceso de adsorción se observa que las muestras adsorbieron más CO₂ y posiblemente el adsorbato se difundió en la porosidad de los materiales con estructura mesoporosa.

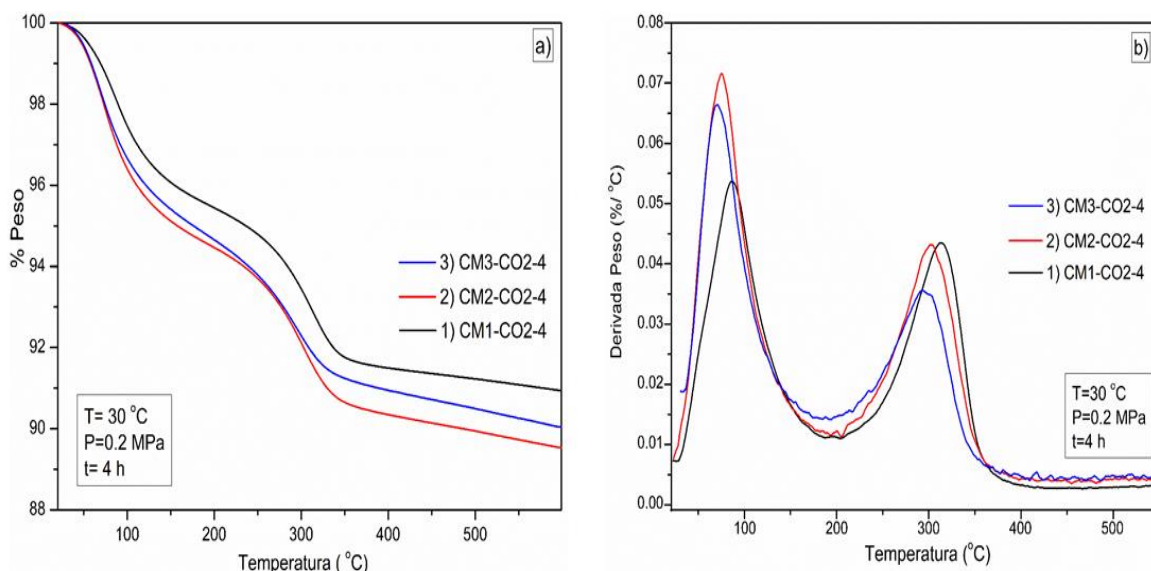


Figura 3.12. Curvas ATG de porcentaje en pérdida de peso, b) Derivada de pérdida de peso DTG contra la temperatura para los composites Carbón activado/MgO adsorbidos en las condiciones (T=30 °C, P=0.2 MPa, t= 4 h).

La **figura 3.13** corresponde a las curvas termogravimétricas en función del tiempo para el proceso de desorción isotérmica de las muestras CM1-CO2-4, CM2-CO2-4 y CM3-CO2-4, de estas curvas se puede observar que la muestra CM2-CO2-4 (**figura. 3.13 a**)), corresponde a la muestra que mayor cantidad de CO₂ desorbe con 10.444 % en peso a un tiempo de equilibrio de desorción de 30 min. La composición química de esta muestra antes de ser sometida al proceso de adsorción corresponde a la relación de porcentaje en peso C: MgO (5:95), por lo cual el efecto del tiempo de captura de CO₂ durante 4 h influye de manera positiva en la capacidad de adsorción con respecto a la muestra CM3-CO2-4 cuya capacidad de desorción fue de 9.931 % en peso, aunque presentó mayor área superficial con respecto a la muestra CM2-CO2-4. Sin embargo, la que presentó mayor volumen total de poro fue la muestra CM2-CO2-4. Para efecto de adsorción y selectividad de CO₂ en el composite Carbón activado/MgO, el carbón activado sirvió para modificar su microestructura y propiedades superficiales del MgO.

En la **figura 3.13 b**) se muestran las curvas DTG de la derivada del porcentaje del peso con respecto del tiempo, la cual permitió la identificación de los intervalos de tiempo en las etapas de desorción de CO₂ en condiciones isotérmicas, los intervalos de tiempo para la primera etapa de desorción están comprendidos en 1.5 a 6.9 min, siendo la muestra CM2-CO2-4 la que alcanza un menor tiempo de desorción en 2.3 min con respecto de las muestras CM1-

CO₂-4 y CM3-CO₂-4 con tiempos dados en 3.62 min y 3.06 min respectivamente. En la segunda etapa, la desorción se encuentra intervalo de 10 a 18 min. El efecto del tiempo de captura de CO₂ con 4 h, es otro parámetro para determinar el equilibrio de adsorción en función del tiempo de contacto, posiblemente a este tiempo de adsorción se haya modificado la estructura mesoporosa del material. Como puede verse de la curva DTG, la muestra CM2-CO₂-4 es la que requiere menor tiempo para llevarse a cabo en cada etapa del proceso de desorción y alcanzar el equilibrio de desorción con un tiempo de 30 min.

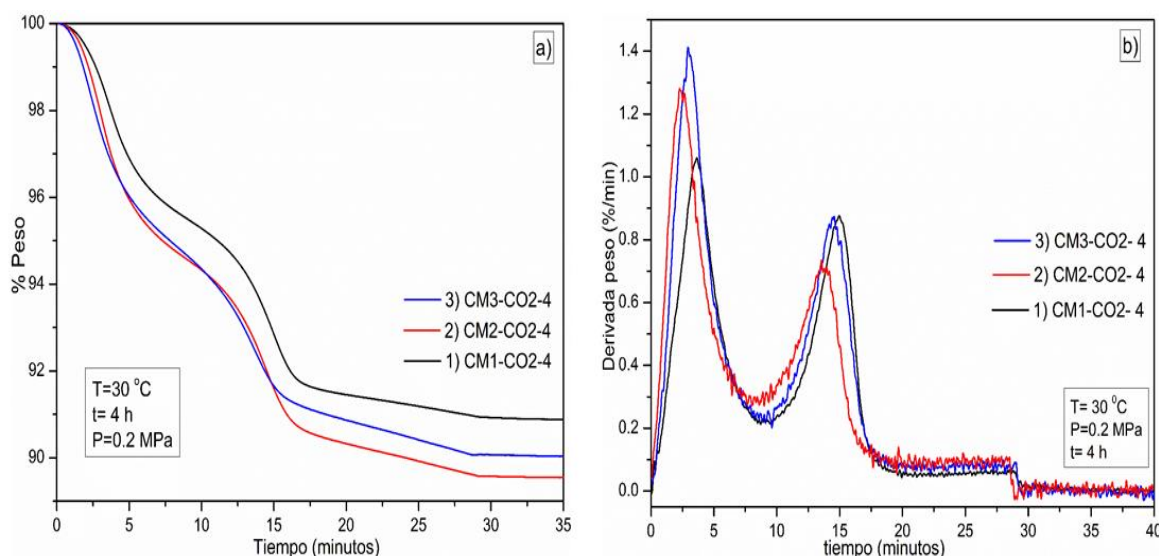


Figura 3.13. Curvas ATG de porcentaje en pérdida de peso, b) Derivada de pérdida de peso DTG contra el tiempo para los composites Carbón activado/MgO adsorbidos en las condiciones (T=30 °C, P=0.2 MPa, t= 4 h).

En la **tabla 3.6** se puede observar el avance de la cantidad de CO₂ desorbido con respecto de tiempo en la determinación isotérmica a 600 °C realizada a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min bajo un flujo de 100 mL/min para los composites Carbón activado/MgO expuestos a una presión de adsorción de 0.2 MPa de CO₂ a temperatura de 30 °C con una variación de tiempo de adsorción a 1 y 4 h. Mediante análisis termogravimétrico se determinó el porcentaje de pérdida en peso y su conversión en mmol CO₂/g del sólido sorbente.

Al comparar el % en peso de CO₂ en las muestras desorbidas a intervalos de tiempo de 2.5, 10, 20 y 30 min, se observa que después de 10 min de desorción la muestra CM2-CO2-4 obtiene el mejor rendimiento de desorción de CO₂. El efecto del tiempo de adsorción de CO₂ por 1 y 4 h, influyen en su capacidad de adsorción de CO₂, así como en su composición y características microestructurales y texturales en los compositos de carbón activado/MgO. La muestra CM2-CO2-4 fue la que obtuvo mayor capacidad de adsorción del 10.444 % peso CO₂ (2.373 mmolCO₂/g), y por ende fue seleccionada para los estudios termo-cinéticos mediante análisis termogravimétrico en condiciones isotérmicas y no-isotérmicas.

Tabla 3.6. Variación del % en peso de CO₂ desorbida en las muestras del composito Carbón activado/MgO expuestas a CO₂ a 30 °C, 0.2 MPa por 1 y 4 h.

	2.5 (min)		10 (min)		20 (min)		30 (min)	
Identificación de muestra	% peso CO ₂	mmol CO ₂ /g	% peso CO ₂	mmol CO ₂ /g	% peso CO ₂	mmol CO ₂ /g	% peso CO ₂	mmol CO ₂ /g
CM1-CO2-1	0.919	0.207	3.418	0.776	5.484	1.246	6.131	1.393
CM2-CO2-1	0.758	0.172	3.707	0.842	6.486	1.474	7.140	1.622
CM3-CO2-1	1.089	0.247	4.079	0.927	6.545	1.487	7.212	1.639
CM1-CO2-4	0.852	0.193	4.718	1.072	8.545	1.942	9.073	2.062
CM2-CO2-4	1.428	0.324	5.695	1.294	9.697	2.203	10.444	2.373
CM3-CO2-4	1.852	0.421	5.661	1.286	9.137	2.076	9.931	2.257

3.5 Cinética de desorción de CO₂ en el composito 5 Carbón activado/MgO (CM2-CO2-4)

3.5.1 Análisis cinético en condiciones isotérmicas

De acuerdo con los resultados obtenidos por TGA en la muestra CM2-CO2-4 se obtuvo una pérdida del 10.444 % peso CO₂ (2.373 mmolCO₂/g), se realizaron estudios cinéticos de desorción isotérmica a 450, 500, 550 y 600 °C y de las curvas TGA, se obtuvieron las correspondientes curvas de fracción de la desorción de CO₂, tal como se muestra en la **figura 3.14**. La conversión fraccional de la desorción de CO₂ fue calculada siguiendo el

procedimiento del Anexo I, en el apartado 1 para el procesamiento de datos en condiciones isotérmicas de acuerdo con la metodología reportada en la literatura (Vyazovkin, 2015).

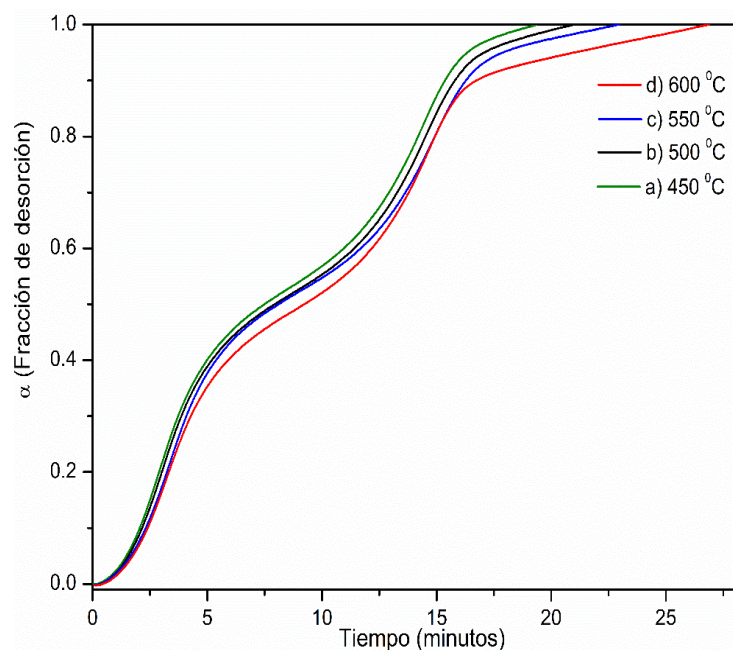


Figura 3.14. Efecto de la temperatura en la cinética de desorción de CO₂ en la muestra CM2-CO2-4

Aplicando los criterios de la ICTAC para la identificación e interpretación de curvas de conversión, como un comportamiento sigmoideo, para el comportamiento de estas curvas se realizó un ajuste de modelos cinéticos D1, D2, P2 y P2/3, los cuales están gobernados por los fenómenos de nucleación y difusión. Es importante tener en consideración que las condiciones de captura de CO₂ para la muestra CM2-CO2-4, se realizaron a temperatura ambiente y presión de 0.2 MPa en las cuales no existe una adsorción química (quimisorción), para la formación de una interfase correspondiente al Mg(CO)₃. En este sentido, también se descarta la descomposición térmica de la especie química de carbonato, por lo tanto solo existe nucleación heterogénea en el proceso de desorción en condiciones isotérmicas de las moléculas de CO₂ con respecto de la superficie del compuesto 5 carbón activado/MgO.

En la **figura 3.15**, se muestra el ajuste de modelos cinéticos D1, D2, P2 y P2/3 para la muestra CM2-CO2-4 desorbida de CO₂ en condiciones isotérmicas de desorción a 450, 500, 550 y 600 °C. Los ajustes se realizaron mediante la aproximación numérica de los modelos cinéticos $[g(\alpha) \approx \alpha]$ respecto de la curva de fracción de desorción α para la muestra CM2-CO2-

4. Los ajustes se aproximaron al modelo (P2/3), el cual presenta el mejor ajuste con respecto de los demás modelos cinéticos, ver **tabla 3.6**, por lo que la nucleación heterogénea de las moléculas de CO_2 desorbidas en la muestra CM2-CO2-4 ocurre sin una restricción de barrera a través de la estructura porosa del compuesto 5 carbón activado/MgO. Este comportamiento probablemente sea debido a que la adsorción de CO_2 sobre la superficie de la muestra, ocurre de manera física (fisisorción), por lo tanto el proceso de desorción ocurre en dos etapas: en la primera etapa, la desorción de CO_2 (la nucleación de moléculas gaseosas) ocurre de manera acelerada, de modo que en la etapa final, se experimenta una difusión de moléculas gaseosas liberándose de la superficie del material.

La **tabla 3.6**, muestra las correlaciones de los ajustes de los modelos cinéticos de nucleación y difusión en la desorción isotérmica de CO_2 en la muestra CM2-CO2-4. De la información obtenida, se puede concluir que el modelo que mejor se ajusta corresponde al modelo cinético P2/3, en el cual el mecanismo de la cinética del proceso de desorción se ve influenciado por la nucleación heterogénea y la difusión sobre la red cristalina del material.

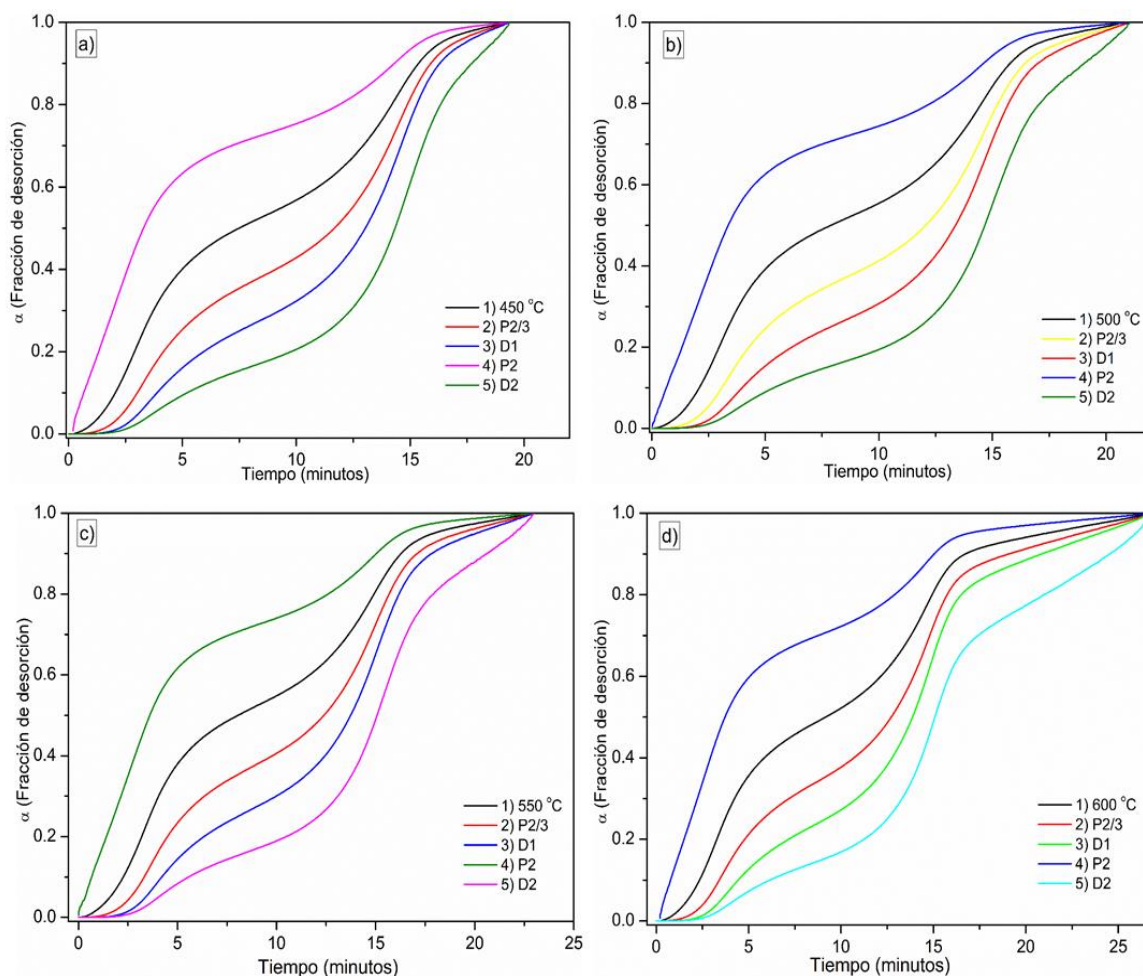


Figura 3.15. Ajuste de modelos cinéticos $g(\alpha)$ vs tiempo para la desorción isotérmica de CO_2 en la muestra CM2-CO2-4.

Tabla 3.7. Correlación de los modelos cinéticos para la desorción de CO_2 isotérmica en la muestra CM2-CO2-4.

Modelo	Función $g(\alpha) = K(T)t$	R^2			
		450 °C	500 °C	550 °C	600 °C
P2	$\alpha^{1/2} = K(T)t$	0.87263	0.86609	0.85615	0.8284
P2/3	$\alpha^{1.5} = K(T)t$	0.97697	0.97926	0.97862	0.95931
D1	$\alpha^2 = K(T)t$	0.94413	0.9538	0.96165	0.95779
D2	$(1 - \alpha)(\ln(1 - \alpha) + \alpha) = K(T)t$	0.87056	0.89723	0.92084	0.95189

La **figura 3.16** muestra el comportamiento de curvas de ajuste lineal mediante el modelo P2/3 en la muestra CM2-CO2-4 analizada por TGA a temperaturas de 450, 500 550 y 600 °C. El modelo cinético $g(\alpha)=\alpha^{1.5}$ (P2/3) se empleó para el ajuste en términos lineales para la determinación de las constantes de velocidad de desorción, ya que estas corresponden al

valor numérico de la ordenada al origen en la forma lineal, de modo que, en términos lineales, representa la función (20).

$$\ln(\alpha^{1.5}) = \ln(k) + \ln(t) \quad (20)$$

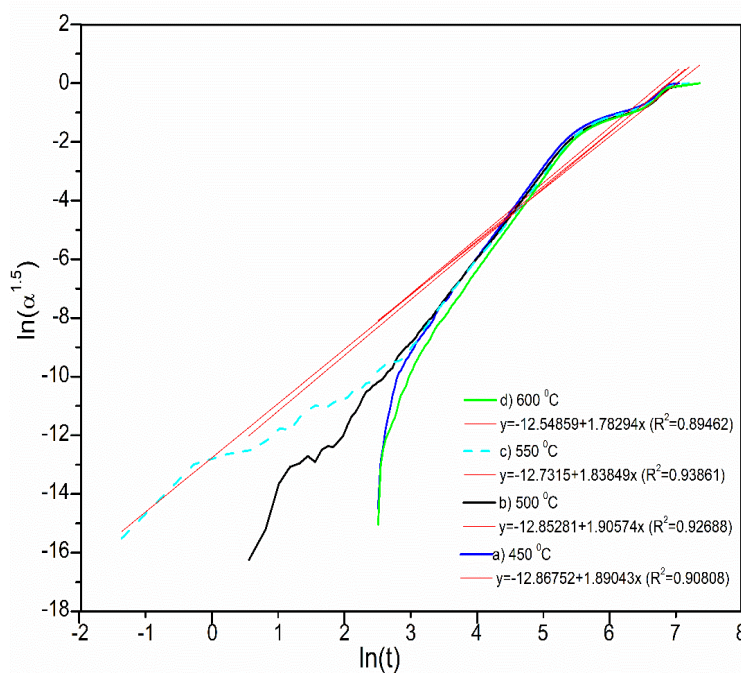


Figura 3.16. Curvas de ajuste lineal para el modelo cinético P2/3 en la muestra CM2-CO2-4.

El ajuste lineal del modelo cinético P2/3 permite la determinación de las constantes de velocidad de desorción de CO₂ ya que estas corresponden al valor numérico de la ordenada al origen en la forma lineal de la función $\ln(\alpha) = \ln(k) + \ln(t)$, de esta manera se puede correlacionar estos valores con la ecuación en términos lineales de Arrhenius para la determinación de la energía de activación (Ea), la cual está dada por la expresión en términos lineales correspondiente a (21):

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{Ea}{RT} \quad (21)$$

La **figura 3.17** corresponde al ajuste lineal de la ecuación de Arrhenius ($\ln(k)$ vs Ea/RT) para la determinación de la energía de activación en el proceso de desorción de CO₂ en condiciones isotérmicas en la muestra CM2-CO2-4, la energía de activación para este proceso otorga un valor de 10.80 kJ/mol, el cual se mantiene constante a lo largo del proceso de desorción así como en función de la fracción de desorción (α) esto principalmente debido

a que en condiciones isotérmicas la variación de la energía de activación en función de la fracción de desorción (α) es un proceso lineal de modo que en cualquier fracción de desorción α la energía de activación es siempre la misma, este comportamiento también fue observado por (Khawam y Flanagan, 2005), donde infieren que el proceso de adsorción de CO_2 sobre el composito se realiza solo en la superficie por lo cual la energía que se requiere para desorber el gas retenido no corresponde a un valor muy alto.

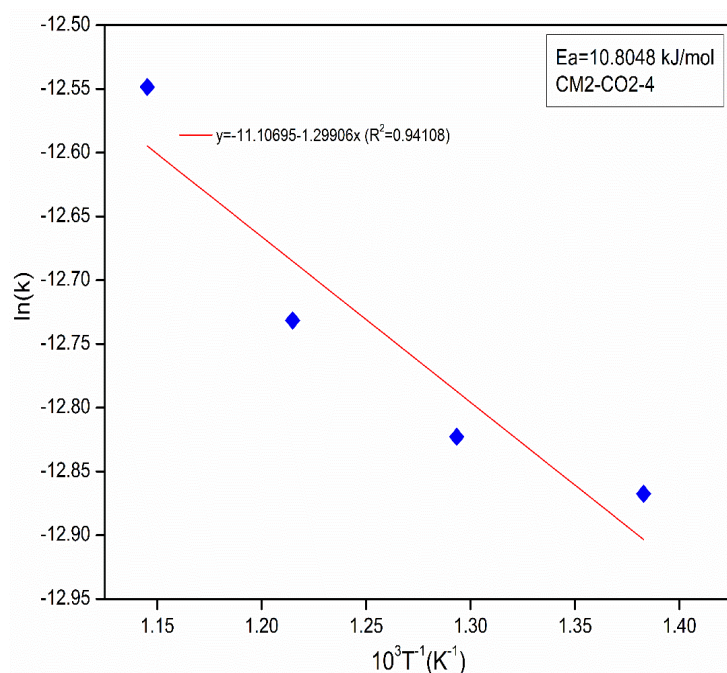


Figura 3.17. Ajuste lineal de Arrhenius para el modelo cinético (P2/3) en la muestra CM2-CO2-4.

3.5.2. Análisis termo-cinético en condiciones no-isotérmicas

Con base en los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico de la muestra CM2-CO2-4, se obtuvo un 2.373 mmol CO_2/g . Se optó por realizar el análisis termo-cinético en la correspondiente muestra, con la finalidad de estudiar la evolución termodinámica del proceso de desorción de CO_2 en condiciones no-isotérmicas. De los datos ATG, realizadas a rampas de calentamiento β a 3, 6 y 9 $^\circ\text{C}/\text{min}$ y de acuerdo con las recomendaciones de la ICTAC y la norma (ASTM E698-18, 2018) ya que de esta forma el criterio de selección y el estudio del rendimiento en un nanomaterial adsorbente para el proceso de captura de CO_2 , no solo se basó en su estudio cuantitativo, sino también es su análisis termo-cinético. La **figura 3.18**, muestra las curvas de la fracción de desorción de CO_2 en condiciones no-isotérmicas. Se

puede observar que el comportamiento de las curvas es de tipo sigmoide, con base en las recomendaciones de identificación de la ICTAC. Sin embargo, la curva de fracción de desorción para rampa de calentamiento de 3 °C/min, presenta un comportamiento de tipo desaceleratorio en el inicio de su primera etapa de desorción, mientras que las curvas de fracción de desorción para las rampas de calentamiento de 6 y 9 °C/min, ocurre un comportamiento de forma aceleratoria en su primera etapa de desorción. La intersección de las curvas de fracción de desorción observada a 345 °C, indica el final de la etapa máxima de desorción ($\alpha = 0.9396$); después de esta etapa, la desorción de CO₂ ocurre sin restricción de barrera.

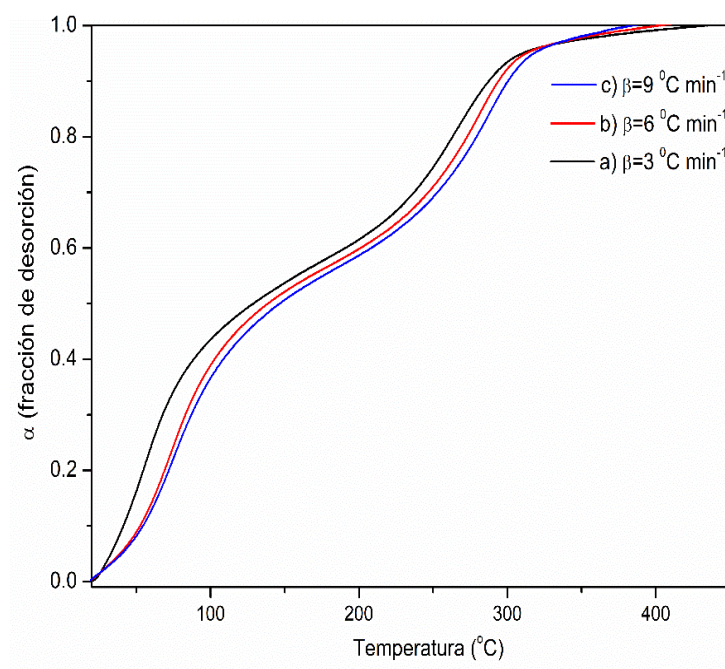


Figura 3.18. Curvas de fracción desorbida de CO₂ para la muestra CM2-CO2-4 en condiciones no-isotérmicas.

La aproximación numérica del modelo $g(\alpha) \approx \alpha$ en las curvas de la fracción de desorción para las rampas de calentamiento a 3, 6 y 9 °C/min, son mostradas en la **figura 3.19**. Estas aproximaciones numéricas tienen como finalidad la determinación del modelo cinético que rige el comportamiento de desorción de CO₂ sobre la muestra CM2-CO2-4 en condiciones no-isotérmicas.

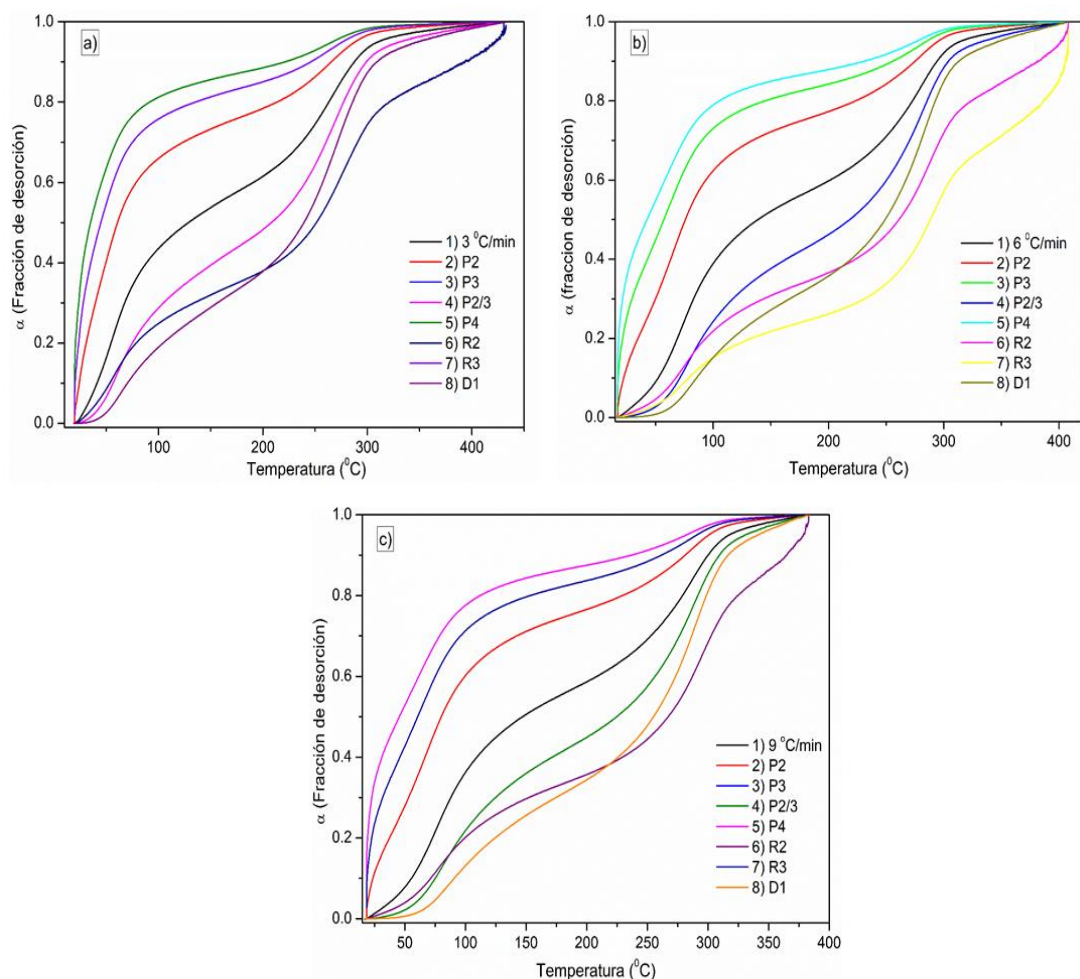


Figura 3.19. Ajuste de modelos cinéticos $g(\alpha)$ contra el tiempo para la desorción no-isotérmica de CO_2 con rampas de calentamiento a 3, 6 y 9 °C/min en la muestra CM2-CO2-4.

En la **tabla 3.7**, se muestran las correlaciones de los ajustes para los modelos cinéticos $g(\alpha)$ respecto de las curvas de fracción de desorción α , para cada rampa de calentamiento de 3, 6 y 9 °C/min, realizada en la muestra CM2-CO2-4. De los modelos, el mejor que se ajusta para la curva de fracción de desorción a 3 °C/min, corresponde al modelo de contracción geométrica R2 de dos dimensiones, con una correlación de $R^2 = 0.9770$, este modelo asume que la cinética heterogénea, en el proceso de desorción de CO_2 en condiciones no-isotérmicas, ocurre una restricción de barrera en la superficie porosa en la primera etapa de desorción. Para las curvas de la fracción de desorción a 6 y 9 °C/min, los modelos que más se ajustan corresponde al modelo de Ley de poder P2/3, con una correlación para la curva de la fracción de desorción a 6 °C/min de $R^2 = 0.9802$ y una correlación para la curva de fracción de desorción a 9 °C/min de $R^2 = 0.9832$. De la información de los ajustes obtenidos,

se puede concluir que el modelo que mejor se ajusta, corresponde al modelo cinético P2/3, en el cual el mecanismo de la cinética del proceso de desorción en las condiciones no-isotérmicas, con rampas de calentamiento variables, se ve influenciado por la nucleación heterogénea y la difusión de las moléculas de CO₂ sobre la red cristalina del material.

Tabla 3.8. Correlación de modelos cinéticos para la desorción de CO₂ no-isotérmica en la muestra CM2-CO2-4.

Modelo	Función ($g(\alpha) = K(T)t$)	R^2		
		3 °C/min	Rampas 6 °C/min	9 °C/min
P2	$\alpha^{0.5} = K(T)t$	0.8336	0.8575	0.8792
P3	$\alpha^{0.333} = K(T)t$	0.7672	0.7936	0.8176
P2/3	$\alpha^{1.5} = K(T)t$	0.9682	0.9802	0.9832
P4	$\alpha^{0.25} = K(T)t$	0.7255	0.7538	0.7789
R2	$1 + (1 - \alpha)^{0.5} = K(T)t$	0.9770	0.9739	0.9607
R3	$1 + (1 - \alpha)^{0.33} = K(T)t$	0.7670	0.9494	0.8176
D1	$\alpha^2 = K(T)t$	0.9663	0.9673	0.9576

3.5.2.1. Determinación de parámetros termodinámicos en condiciones no-isotérmicas

La determinación y la evaluación de los parámetros termodinámicos mediante análisis termogravimétrico en condiciones no-isotérmicas realizado en la muestra CM2-CO2-4, fueron determinados mediante las recomendaciones establecidas por la ICTAC y con base a la norma (ASTM E698-18, 2018) empleada para los modelos cinéticos libres (MCL).

Se utilizó la metodología para determinaciones termo-cinéticas descrita por Ozawa–Flynn–Wall (OFW). La evaluación de parámetros termodinámicos en el análisis termogravimétrico en condiciones no-isotérmicas realizada en la muestra CM2-CO2-4, a rampas de calentamiento a 3 ,6 y 9 °C/min, fue realizada mediante el modelo cinético de ajuste libre OFW, el cual establece que la rampa de calentamiento β , es una función lineal dependiente de la temperatura de acuerdo con la expresión lineal dada en (22):

$$\ln[\beta] = \ln \left[\frac{AEa}{R(g(\alpha))} \right] - 5.331 - 1.052 \frac{Ea}{RT} \quad (22)$$

donde β , corresponde a la rampa de calentamiento en $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, R es la constante de los gases ideales (8.3144 J/molK) y T es la temperatura en unidades absolutas (Kelvin).

En la **figura 3.20**, se observa el comportamiento dinámico de la muestra CM2-CO₂-4 con respecto de la evolución y avance en la reacción de desorción de CO₂ en términos de la fracción de desorción α . El intervalo de evaluación de la fracción de desorción α , corresponde de 0.1 - 0.9396, el cual ocurre en dos etapas de desorción de CO₂. Así mismo, se puede observar la separación correspondiente de las dos etapas, siendo la fracción $\alpha = 0.5$ el punto intermedio del proceso de desorción de CO₂, por lo tanto el primer intervalo del proceso de desorción en la muestra CM2-CO₂-4 corresponde al intervalo de 0.1 - 0.4, mientras que en la segunda etapa, el intervalo a la fracción de desorción α está en 0.6-0.9396, la pendiente de los ajustes es mucho mayor con respecto de la primera etapa, de la cual se puede interpretar que la energía de activación (E_a), como una función de la fracción de desorción α , evoluciona de forma más dinámica a partir del punto intermedio de $\alpha = 0.5$ hasta llegar a $\alpha = 0.9396$; en este último punto, el equilibrio de desorción se alcanza y la energía de activación posiblemente llega a su máximo punto.

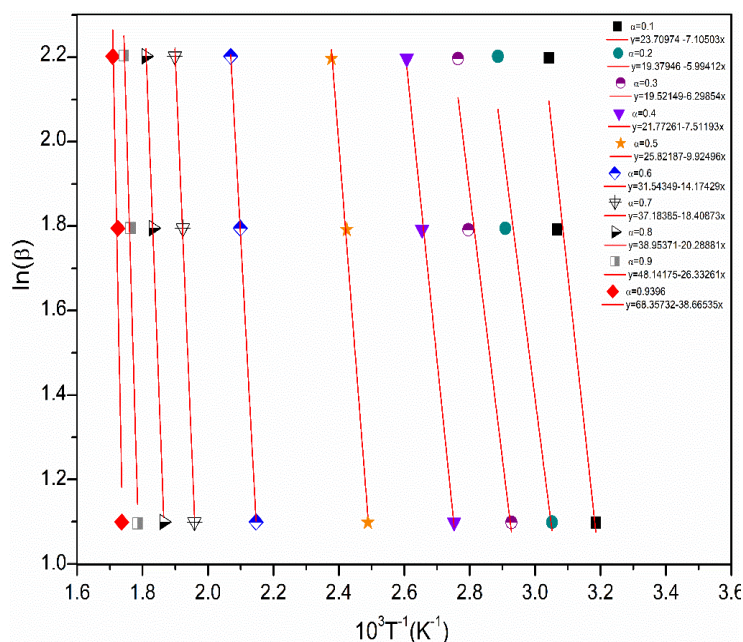


Figura 3.20. Ajustes lineales del modelo cinético libre OFW.

Para realizar una evaluación más minuciosa se realizó la determinación de parámetros termo-cinéticos empleando el modelo cinético libre, con base en la metodología planteada por el modelo Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), de acuerdo con la norma (ASTM E698-18, 2018) para las determinaciones en condiciones no-isotérmicas, dadas las condiciones experimentales en las cuales las determinaciones no-isotérmicas fueron llevadas a cabo, con los resultados obtenidos en la muestra CM2-CO2-4 fue posible la evaluación con el modelo cinético libre propuesto por KAS el cual asume la rampa de calentamiento (β) respecto de la temperatura máxima (T_p) para cada etapa de desorción como una función lineal es dependiente de la temperatura de desorción (T) en términos lineales este está expresado en la siguiente ecuación:

$$\ln \left[\frac{\beta}{T_p^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{Ea} \right] - \frac{Ea}{RT}$$

Donde Ea corresponde a la energía de activación, R a la constante de gases ideales (8.3174 J/molK), A es el factor pre-exponencial, T_p es la temperatura en la cual ocurre la máxima conversión y β es la velocidad de calentamiento.

En la **figura 3.21** se muestran los ajustes lineales para las fracciones de desorción α de CO₂ en la muestra CM2-CO2-4. Se puede observar un comportamiento descendente en los ajustes, el cual es muy notorio en el intervalo de la fracción de desorción α , para la primera etapa que corresponde en el intervalo de 0.1 a 0.5. Los ajustes lineales en la segunda etapa de desorción de α en el intervalo de 0.6 a 0.9396, muestran un comportamiento con pendientes más pronunciadas, por lo cual se puede inferir que la energía de activación en esta etapa, es mucho mayor que en el comienzo de la primera etapa en la cual la reacción de desorción de CO₂ en la muestra CM2-CO2-4, se lleva a cabo de manera aceleratoria, por lo cual los requerimientos energéticos en la primera etapa son menores, siendo el punto intermedio correspondiente $\alpha=0.5$ el punto de inflexión en el cual, la reacción de desorción se vuelve más dinámica hasta llegar al equilibrio de desorción $\alpha=0.9396$, donde se alcanza la máxima Ea requerida en el proceso de desorción no-isotérmica.

La **tabla 3.8**, muestra los valores numéricos de la energía de activación (Ea) y los valores de correlación R^2 , para los ajustes lineales, dada en la fracción de desorción en la muestra CM2-CO2-4 mediante el análisis termo-cinético basado en los modelos cinéticos libres de KAS y OFW.

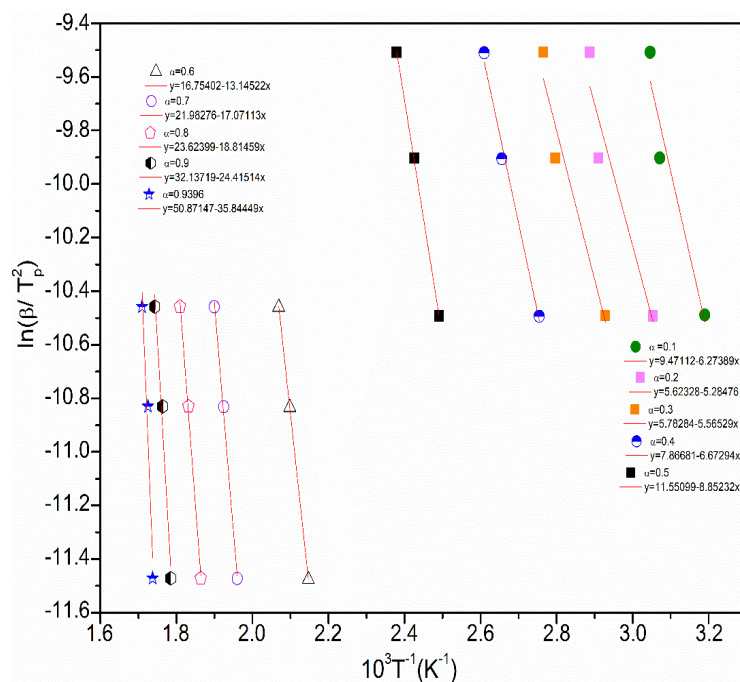


Figura 3.21. Ajustes lineales del modelo cinético libre KAS.

Tabla 3.9. Energía de activación en función de la fracción de desorción α , para los modelos OFW y KAS.

α	Modelo cinético libre (OFW)		Modelo cinético libre (KAS)	
	Ea (kJ/mol)	R ²	Ea (kJ/mol)	R ²
0.1	56.13	0.9139	52.16	0.8810
0.2	47.36	0.8797	43.93	0.8417
0.3	49.76	0.9266	46.27	0.8959
0.4	59.35	0.9943	55.48	0.9835
0.5	78.42	0.9939	73.60	0.9993
0.6	111.99	0.9998	109.29	0.9998
0.7	145.45	0.9958	141.98	0.9955
0.8	160.31	0.9957	156.43	0.9954
0.9	208.06	0.9592	202.99	0.9583
0.9396	305.51	0.9980	298.02	0.9965

Como se puede observar en la fracción de desorción $\alpha = 0.9396$ corresponde a la región de equilibrio de desorción denominada “plateau” en esta se alcanza la máxima energía de activación, para el modelo cinético libre OFW se obtuvo un valor de 305.51 kJ/mol y para el modelo KAS fue de 298.02 kJ/mol. La evolución termo-cinética en la primera etapa de desorción corresponde al intervalo de la fracción de desorción α , comprendida en el intervalo de 0.1 a 0.5 para cada modelo cinético siendo el valor de energía de activación promedio en esta etapa, para el modelo OFW es de 58.20 kJ/mol y para el modelo KAS fue de 54.28 kJ/mol respectivamente. En la segunda etapa de desorción de CO₂ la región comprendida en el intervalo de la fracción de desorción α de 0.6 a 0.9396; en el modelo cinético OFW la Ea corresponde a 186.26 kJ/mol y para el modelo KAS fue de 181.74 kJ/mol. La energía de activación promedio para el proceso global de desorción en las dos etapas, para el modelo OFW fue de 122.23 kJ/mol y para el modelo KAS es de 118.015 kJ/mol, de esta forma se puede concluir que ambos modelos cinéticos poseen buena fiabilidad en la determinación cinética para la experimentación en determinaciones no-isotérmicas, para ambos modelos KAS y OFW las correlaciones de los ajustes lineales en los intervalos de la fracción de desorción α correspondientes en 0.1 a 0.9396 demostraron estar en un intervalo confiable de correlación, (Singh *et al.*, 2020) reportaron en sus estudios similitud de la Ea en sus resultados obtenidos por los modelos KAS y OFW.

La **figura 3.22** muestra el comportamiento de la energía de activación en función de la fracción de desorción α para los modelos KAS y OFW. En el intervalo de la fracción de desorción α comprendido de 0.1 a 0.3, se puede observar un decaimiento de la energía de activación, posiblemente sea debido al proceso de nucleación heterogénea en la primera etapa de la desorción de CO₂ en la muestra CM2-CO2-4. El comportamiento de incremento lineal de la energía de activación, respecto de la fracción de desorción α en el intervalo de 0.5 a 0.7, muestra el comienzo de la segunda etapa de desorción, en la cual el comportamiento del incremento aceleratorio en el intervalo de 0.8 a 0.9396, posiblemente sea debido al proceso de difusión de las moléculas de CO₂ en la estructura mesoporosa del material, de modo los requerimientos de energía son mayores, dado que las moléculas de CO₂ se están separando del material con respecto de su entorno.

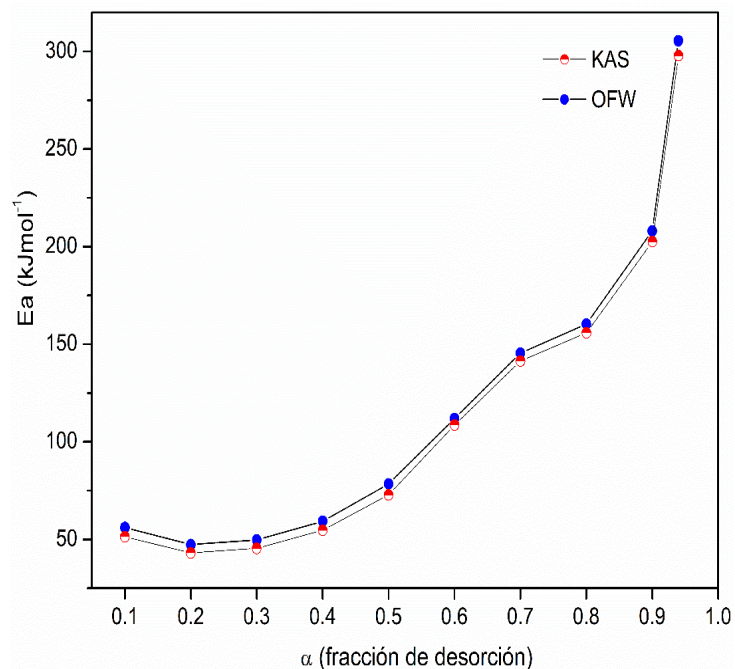


Figura 3.22. Comparación de la energía de activación (E_a) contra la fracción de conversión α en los modelos cinéticos OFW y KAS.

En la **figura 3.23** se muestra la determinación de los parámetros termodinámicos correspondientes a la energía libre de Gibbs (ΔG) y la entalpía (ΔH) del proceso de desorción de CO_2 en condiciones no-isotérmicas en la muestra CM2-CO2-4 mediante la metodología empleada en los modelos cinéticos libres de los modelos OFW y KAS. La **figura 3.23 a)** muestra la evolución termodinámica de los parámetros termo-cinéticos ΔG , ΔH y E_a con respecto de la fracción de desorción α de CO_2 , los cuales fueron determinados con el modelo OFW, mientras que en el caso de la **figura 3.23 b)**, la evolución termodinámica de los parámetros termo-cinéticos respecto de la fracción de desorción α previamente mencionados fueron determinados mediante la metodología del modelo cinético KAS.

El comportamiento de los parámetros termo-cinéticos ΔH , ΔG y E_a como funciones dependientes de la fracción de desorción α , calculados por los modelos OFW y KAS, no son muy distintos entre sí, por lo cual se asume que ambos métodos permiten el cálculo confiable de estos parámetros, ya que no hay grandes discrepancias y ni comportamientos diferentes entre cada uno.

Para el modelo cinético OFW el comportamiento de la energía libre de Gibbs con respecto del avance de la fracción de desorción α , se comporta en la primera etapa comprendida en

el intervalo de 0.1 a 0.5 de manera lineal con un valor promedio dado en 98.49 kJ/mol y para el modelo cinético KAS este valor corresponde a 98.66 kJ/mol, para la segunda etapa de desorción la cual se desarrolla en el intervalo de fracción de desorción dado entre 0.5 a 0.9396, el comportamiento también es de tipo lineal siendo el valor promedio para esta etapa por OFW fue de 160.54 kJ/mol y para el modelo KAS es de 160.59 kJ/mol .

La energía libre de Gibbs para el proceso global de desorción de las dos etapas está dada por el promedio en el modelo cinético OFW con un valor correspondiente de 129.51 kJ/mol y para el modelo cinético KAS con un valor correspondiente a 129.63 kJ/mol.

Es importante tener en cuenta el comportamiento dinámico de la entalpía de desorción en función de la fracción de desorción α en los dos modelos cinéticos OFW y KAS con respecto del comportamiento de la energía de activación ya que este comportamiento es muy similar en ambos modelos, la entalpía máxima de desorción se alcanza en el equilibrio de la fracción de desorción α correspondiente a $\alpha = 0.9396$ que es la denominada región de “plateau” o meseta dada en las curvas de fracción de desorción con respecto de la temperatura, tal como se muestra en la **figura 3.18**, en esta región se alcanzan los máximos requerimientos de energía en el sistema en forma de calor al ser positivos los valores de entalpía de desorción se puede interpretar que el sistema termodinámicamente hablando la desorción de CO₂ ocurrida sobre la superficie del compuesto es un proceso endotérmico, para el modelo cinético OFW el máximo requerimiento de entalpía en el equilibrio corresponde a 300.68 kJ/mol y para el modelo KAS es de 293.20 kJ/mol, los requerimientos de energía para el proceso global de desorción corresponde a los valores de entalpía promedio para el modelo OFW de 114.28 kJ/mol y para el modelo KAS es de 118.50 kJ/mol.

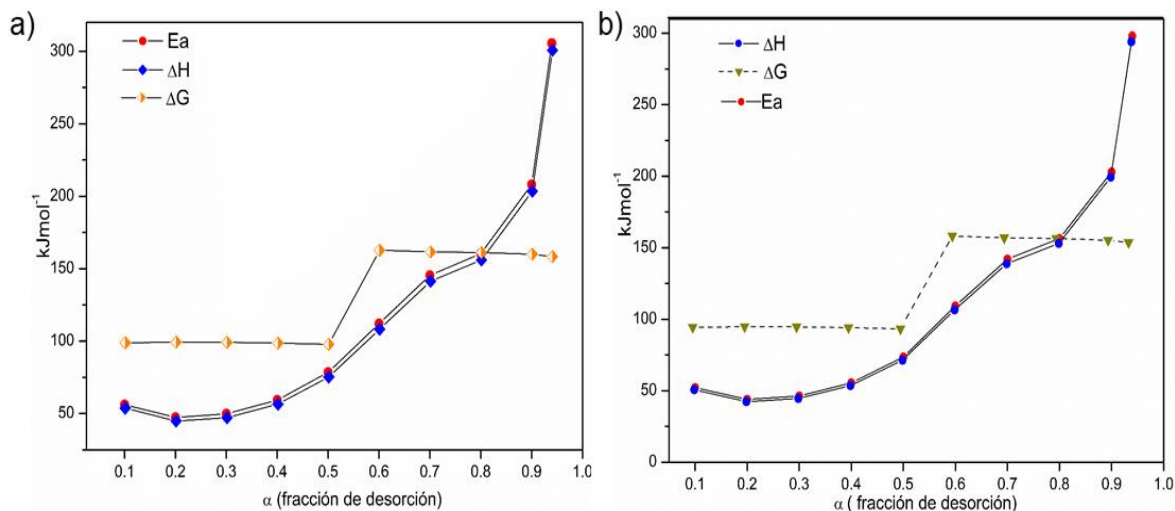


Figura 3.23. Comparativa de parámetros termo-cinéticos (E_a , ΔH , ΔG) en los modelos cinéticos: A) OFW) y B) KAS.

De la **figura 3.24** se obtienen el comportamiento del cambio de entropía (ΔS) con respecto del avance de la fracción de desorción α de CO_2 , esta fue determinada mediante la metodología para el modelo de ajuste libre de OFW (**figura 3.24 a**) y con respecto del modelo KAS (**figura 3.24 b**), se puede observar el comportamiento del cambio de entropía (ΔS) como una función dependiente de la fracción de desorción α , es casi similar en ambos modelos OFW y KAS siendo este último donde el comportamiento es más dinámico y variable al final de la segunda etapa de desorción en el intervalo de la fracción de desorción correspondiente de 0.6 a 0.9396.

Para la primera etapa de desorción el cambio de ΔS con respecto de la fracción de desorción α en el intervalo correspondiente de 0.1 a 0.5, el valor promedio de entropía en el modelo OFW fue de -0.118 kJ/mol y para modelo KAS es de -0.136 kJ/mol . En la segunda etapa de desorción, que comprende en el intervalo a la fracción de desorción α dada entre 0.6 a 0.9396, los valores ΔS en ambos modelos alcanzan un punto máximo y luego decrecen dramáticamente en ambos modelos siendo el promedio en esta etapa para el modelo OFW es de -0.093 kJ/mol y para el modelo KAS su valor es de -0.092 kJ/mol . Para el cambio de entropía para el proceso global de desorción mediante los modelos de OFW y KAS, los valores de ΔS fueron -0.042 y -0.115 kJ/mol respectivamente, se puede resumir que el comportamiento en el cambio de entropía en función de la fracción de desorción α , en el modelo cinético OFW es ligeramente más variable respecto del modelo cinético KAS.

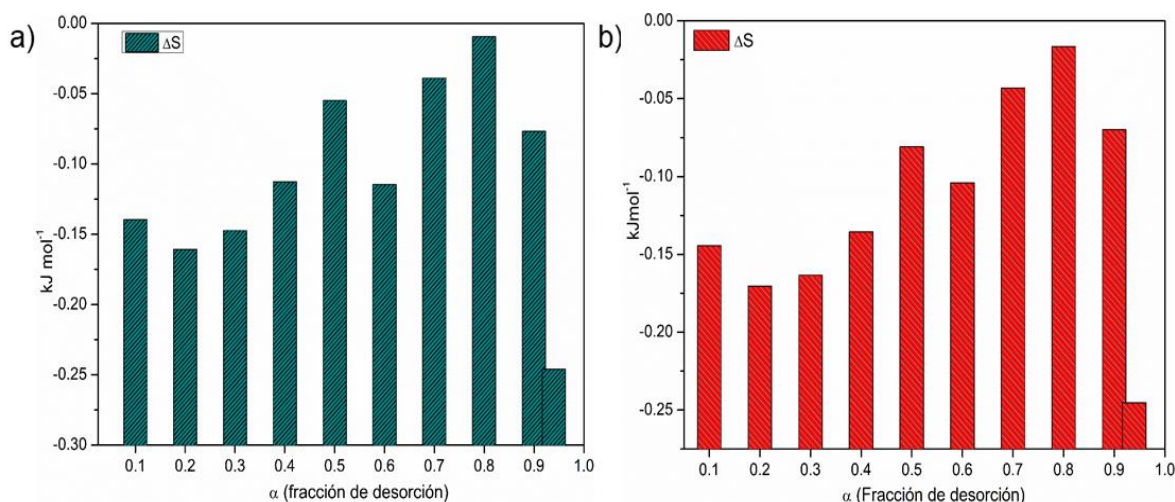


Figura 3.24. Cambio de entropía (ΔS) en función de la fracción α calculada mediante los modelos: A) OFW y B) KAS.

En la **figura 3.25**, se muestran los valores del factor pre-exponencial (A), calculados mediante los modelos cinéticos libres OFW y KAS, de la **figura 3.25 a)** se observa que en el modelo cinético OFW el comportamiento del factor pre-exponencial como una función de la fracción de desorción α , poseen un comportamiento muy similar con respecto del modelo KAS que se observa en la **figura 3.25 b)**, ya que existen en ambos modelos un comportamiento decrecientemente variable en la primera etapa de desorción que comprende el intervalo de las fracciones α de 0.1 a 0.4. En la etapa intermedia, a la fracción de desorción en $\alpha = 0.5$ para ambos modelos, se observa el valor máximo del factor pre-exponencial alcanzado al final de la primera etapa de desorción, en el intervalo correspondiente a la segunda etapa de desorción que va de 0.6 a 0.9396, se observa un comportamiento creciente para ambos modelos hasta llegar a un valor máximo en la fracción de desorción en $\alpha = 0.9396$ de $6.6036 \times 10^{28} \text{ min}^{-1}$ con un valor correspondiente en la escala logarítmica de 66.36, obtenido en el modelo cinético OFW y para la fracción de desorción $\alpha = 0.9396$ de $1.2938 \times 10^{28} \text{ min}^{-1}$, obtenido mediante el modelo cinético KAS como se observa en la **figura 3.25 b)**, por lo cual se puede concluir que el comportamiento en ambos modelos es similar, y los valores numéricos obtenidos muestran valores muy semejantes en ambos modelos.

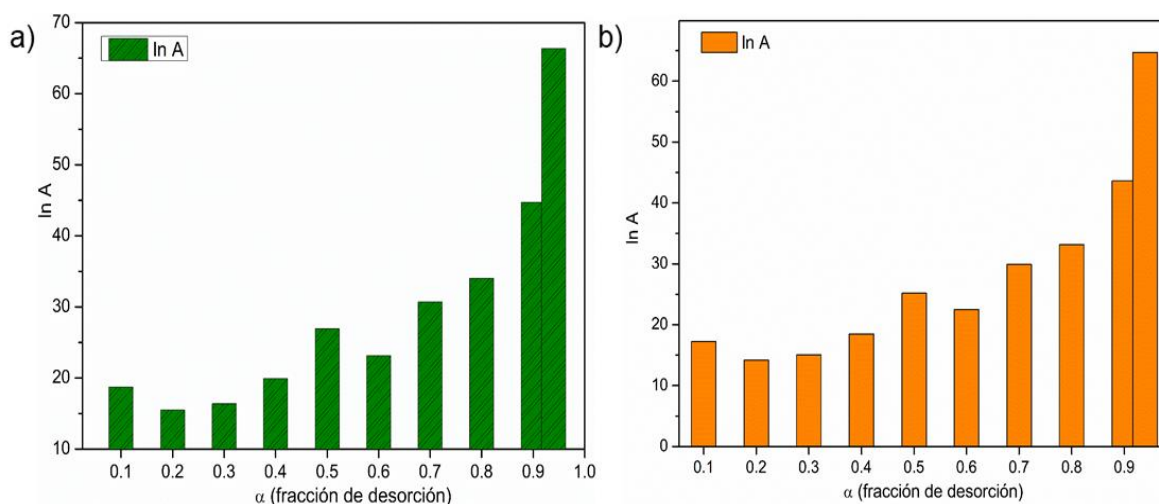


Figura 3.25. Factor pre-exponencial (A) en función de la fracción de conversión calculado en los modelos: A) OFW y B) KAS.

En la **tabla 3.9** se encuentran los valores de los parámetros termodinámicos y cinéticos obtenidos con base en los resultados de los modelos cinéticos libres OFW y KAS, aplicados para el proceso de desorción de CO_2 , mediante análisis termogravimétrico en condiciones no-isotérmicas en la muestra CM2-CO2-4 con rampas de calentamiento variable β de 3, 6 y 9 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Por los resultados obtenidos se puede interpretar que la ΔH determinada en ambos modelos cinéticos, el proceso de desorción no-isotérmica de CO_2 en la muestra CM2-CO2-4 es un proceso endotérmico, ya que este necesita de una cantidad externa de energía en forma de calor, la cual es proporcionada en este caso en el proceso de desorción no-isotérmica por una fuente de estimulación térmica externa, este comportamiento también fue observado por (Wei *et al.*, 2017; Vyazovkin, 2015). Se puede interpretar la ΔH como el contenido total de calor que ocurre en el sistema para ambos modelos OFW y KAS. El comportamiento de la ΔH con respecto de la fracción de desorción α , es muy similar del comportamiento que ocurre con respecto de la energía de activación en función de la fracción de desorción α . La mayor cantidad de calor requerido externamente para alcanzar el equilibrio de desorción de CO_2 en la superficie mesoporosa de la muestra CM2-CO2-4, obtenida por el modelo OFW fue de 300.68 kJ/mol y para el modelo KAS, el valor de 293.20 kJ/mol con una fracción de desorción $\alpha = 0.9396$ en ambos modelos.

El proceso de desorción de CO₂ en condiciones no-isotérmicas en la muestra CM2-CO2-4, es un proceso que ocurre de manera no espontánea, ya que los resultados obtenidos en la determinación del cambio de ΔS en ambos modelos, corresponden a valores negativos (Lahijani *et al.*, 2019; Wei *et al.*, 2017).

Los resultados obtenidos en la determinación de la energía libre de Gibbs mediante los modelos cinéticos OFW y KAS, demuestran que el proceso de desorción de CO₂ es no espontáneo; el comportamiento de ΔG , en función de la fracción de desorción α para la primera etapa de desorción en ambos modelos en el intervalo de 0.1 a 0.5, se mantiene lineal respecto de la segunda etapa de desorción en el intervalo de 0.6 a 0.9396. El incremento de la energía libre de Gibbs, es notablemente más alta, ya que de estos resultados se puede interpretar que el proceso es reversible, debido a que las moléculas de CO₂ quedan retenidas de manera física sobre la estructura mesoporosa del material.

Tabla 3.10. Parámetros termodinámicos y cinéticos obtenidos mediante los modelos cinéticos OFW y KAS.

α	Modelo cinético libre (OFW)				Modelo cinético libre (KAS)			
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol)	Ln (A) (ln(min ⁻¹))	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol)	Ln (A) (ln(min ⁻¹))
0.1	53.45	98.55	-0.13	18.73	49.47	98.73	-0.14	17.25
0.2	44.54	99.03	-0.16	15.47	41.11	99.21	-0.17	14.18
0.3	46.82	98.89	-0.14	16.36	43.33	99.07	-0.16	15.06
0.4	56.24	98.39	-0.11	19.92	52.36	98.56	-0.13	18.49
0.5	74.99	97.60	-0.05	26.92	70.18	97.77	-0.080	25.16
0.6	108.04	162.55	-0.11	23.12	105.34	162.63	-0.104	22.51
0.7	141.14	161.38	-0.03	30.68	137.66	161.44	-0.043	29.91
0.8	155.78	160.94	-0.009	34.02	151.90	161.00	-0.016	33.16
0.9	203.34	159.77	-0.072	44.71	198.28	159.82	-0.069	43.59
0.9396	300.68	158.07	-0.247	66.36	293.20	158.08	-0.245	64.73

CONCLUSIONES

- Los compositos 2.5 carbón activado/MgO, 5 carbón activado/MgO y 10 carbón activado/MgO nanocristalinos, fueron obtenidos mediante molienda mecánica a partir de polvos de MgO y carbón activado.
- El análisis estructural mostró que la adición del carbón activado dispersado en la fase de MgO, después del proceso de molienda mecánica, modificó las propiedades microestructurales, obteniendo materiales con alta área superficial específica y porosidad.
- En los compositos de carbón activado/MgO con diferente composición, fue identificada como fase principal el MgO con estructura cúbica y como impureza la fase del Mg (OH)₂.
- El composito 5 carbón activado/MgO, alcanzó la máxima adsorción de CO₂ de 10.444 % en peso de CO₂ (2.373 mmol CO₂/g) a condiciones de adsorción de CO₂ de 30 °C, 0.2 MPa por 4 h. La adsorción de CO₂ sobre el composito mostró ser un proceso de adsorción física sobre la superficie y estructura porosa del material obtenido el cual demostró ser un buen candidato como material para la captura de CO₂.
- Los estudios de análisis termogravimétrico del proceso de desorción de CO₂ en condiciones isotérmicas y no-isotérmicas en el composito 5 carbón activado/MgO adsorbido de CO₂, permitió la determinación de los parámetros termo-cinéticos en los cuales ocurre el proceso de desorción.
- Mediante los modelos cinéticos libres Ozawa-Flynn–Wall y Kissinger-Akahira Sunose se determinaron los parámetros cinéticos ΔG , ΔH , ΔS , E_a y el factor pre-exponencial (A) con respecto a la fracción de desorción α de CO₂ en condiciones no-isotérmicas, y ambos modelos tienen buena correlación en la determinación de los parámetros termo-cinéticos.

- Los resultados obtenidos mediante análisis termogravimétrico en el proceso de desorción de CO_2 en condiciones no-isotérmicas, confirma que la fisisorción de CO_2 en el composito 5 carbón activado/MgO es un proceso reversible y no espontaneo.

REFERENCIAS

- Abbasi E., Hassanzadeh A., Zarghami S., Arastoopour H., Abbassian J. (2014). Regenerable MgO-based sorbent for high temperature CO₂ removal from syngas: 3. CO₂ capture and sorbent enhanced water gas shift reaction. *Fuel*. Vol 137. (2014). pp 260-268.
- Ahuja S., Jespersen N. (2005). *Modern Instrumental Analysis, Volume 47, Comprehensive analytical chemistry series*. Elsevier.
- Alvarado B.E. (1998). Producción de polvos de óxido de magnesio a partir de diferentes precursores, Tesis Maestría Ciencias Químicas UANL. Monterrey. Nuevo León.
- ASTM E698-18. (2018) Standard Test Method for Kinetic Parameters for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn-Wall-Ozawa Method, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.
- Arias J.M., Paternina E., Barragán D. (2009). Adsorción física sobre sólidos: aspectos termodinámicos. *Química Nova*, Vol 32 (5). (2009). pp 1350-1355.
- Bansal R.C., Goyal M. (2005). *Activated carbon adsorption*. (1st Edition), CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Berhanu T. (2018). Working principle of scanning electron microscope. Power point presentation. Mekelle University.Ethiopia.
- Bhagiyalakshmi M., Lee J Y., Jang H T. (2010). Synthesis of mesoporous magnesium oxide: its application to CO₂ chemisorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. Vol 4, (1). (2010). pp 51-56.
- Bertier P., Schweinar K., Stanjek H., Ghanizadeh A., Clarkson C R., Busch A. (2016). On the use and abuse of N₂ physisorption for the characterization of the pore structure of shales. *The clay minerals society workshop lectures series*. Vol 21. (2016). pp 151-161.
- Blaine R.L., Kissinger H.E. (2012). Homer Kissinger and the Kissinger equation. *Thermochimica Acta*. Vol 540. (2012). pp 1-6.

- Bokstein. B, Mendeleev, M. (2005). Thermodynamics and Kinetics in Materials Science: A Short CourseA Short Course. Oxford University Press.
- Bottani E J., Tascón J M (2008). Adsorption by Carbons. (1st Edition), Elsevier Science.
- Bonifacio M. J, Granados C.F., Iturbe G. J, Ureña N. F. (2020). Optimization of mechanical milling process to obtain MgO modified with γ -Al₂O₃ and improve its CO₂ adsorption capacity. IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology. Vol 14. (2020). pp 59-67.
- Bonifacio M. J. (2013). Efecto del níquel en las propiedades de hidrogenación del Ti-Fe preparado por el método de aleado mecánico. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca. Estado de México.
- BRGM. (2013). What does geological storage of CO₂ mean? <https://www.brgm.eu/activities/geological-storage-of-co2/does-geological-storage-of-co2-mean>
- Campos B. (2011). Síntesis y caracterización de los sistemas Eu₂O₃ y Gd₂O₃ por molienda mecánica. Tesis de Licenciatura. Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, España.
- Castellan G.W. (1987). Fisicoquímica, Segunda edición, Pearson-Addison Wesley.
- Cecen F, Aktas O. (2011). Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment Integration of Adsorption and Biological Treatment. Wiley-VCH Verlag GMBH & Co.
- Chandra Jha P. (2013). Processing and characterization of ball milled magnesium for biomedical implant, Tesis Ingeniería Biotecnología, Department of biotechnology and medical engineering national institute of technology, Rourkela. India.
- Chen J.Y. (2017). Activated Carbon Fiber and Textiles, (1st edition). Woodhead Publishing.
- Chowdhury Z.K, Summers R.S, Westerhoff G.P, Leto B.J, Nowack K.O, Corwin C.J, Passantino L. B. (2013). Activated Carbon: Solutions for Improving Water Quality. Denver: American Water Works Association.

- Colpas F C., Tarón A D., González R C. (2017). Área superficial de carbones activados y modificados obtenidos del recurso agrícola *Saccharum officinarum*. Revista. Ciencias Agrícolas. Vol 34 (2). (2017). pp 62-72.
- Condon J.B. (2006). Surface area and porosity determinations by physisorption measurements and theory. (1st edition). Elsevier.
- Cullity B.D. (1956). Elements of X-Ray Diffraction. 1st Edition. Addison-Wesley.
- Deb., P. (2014). Kinetics of Heterogeneous Solid State Processes. SpringerBriefs in Materials. Springer.
- Deitz V. R. (1994). Bibliography of Solid Adsorbents. National Bureau of Standards.
- Ding Y.D., Song G., Liao Q., Zhu X., Chen R. (2016). Bench scale study of CO₂ adsorption performance of MgO in the presence of water vapor. Energy Vol 112. (2016). pp 101-110.
- Donoso E. (2014). Estudio cinético de las reacciones de recocido en aleaciones de Cu-Ni-Fe, Revista de metalurgia Vol 50. (3). (2014). e020.
- Ebnesajjad E. (2013). Surface and Material Characterization Techniques. In Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding (2nd Edition). 39-75.
- Egerton R. (2005). Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM. Springer Science.
- Fedunik-Hofman, Larissa, Bayon, Alicia and Donne, Scott W., (2019), Kinetics of Solid-Gas Reactions and Their Application to Carbonate Looping Systems, Energies, Vol 12 (15). (2019). pp 1-35.
- Gabbott P. (2008). Principles and Applications of Thermal Analysis. Blackwell Publishing.
- Gao W, Sun L, Wang Q. (2018). MgO-based Intermediate temperature CO₂ Adsorbents, Wang Q (editor) in Pre-combustion Carbon Dioxide Capture Materials. The Royal Society of Chemistry Press.
- Gaskell, D.R., Laughlin, D.E. (2018). Introduction to the Thermodynamics of Materials (6th ed.). CRC Press.
- Ghosh, S Sarathi R, Ramaprabhu S, (2018). Magnesium oxide modified nitrogen-doped porous carbon composite as an efficient candidate for high pressure carbon dioxide

- capture and methane storage, *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol 539. (2018). pp 245-256.
- Gouda.N, Kumar.A.(2019). Determination of kinetic and thermodynamic parameters of thermal degradation of different biomasses for pyrolysis, Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, Vol 21, (2019).101315.
- Granados P.A. (2016). Síntesis, caracterización y aplicación de óxidos de calcio para la adsorción de dióxido de carbono. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca. Estado de México.
- Gregg S.J., Sing K.S .W. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press.
- Guo B., Chang L., Xie K. (2006). Adsorption of Carbon Dioxide on Activated Carbon. *Journal of Natural Gas Chemistry*. Vol 15. (2006). pp 223-229.
- Joo H., Cho S J., Nah K. (2017). Control of CO₂ absorption capacity and kinetics by MgO-based dry sorbents promoted with carbonate and nitrate salts. *Journal of CO₂ Utilization*, Vol 19. (2017). pp 194-201.
- Haines P. (2002). Principles of thermal analysis and calorimetry. Royal Society of chemistry Press.
- Han. J, Li. G, Yuan. L. (2019). Preparation and Characterization of Nanostructured Hollow MgO Spheres. *Materials*. Vol 12. (2019). p 537.
- Hang K. K., Zhou Y., Chun Y., Zhu J .I. (2011). Efficient MgO-based mesoporous CO₂ trapper and its performance at high temperatura. *Journal of Hazardous Materials*. Volumes 203–204. (2011). pp 341-347.
- Hentschke.R. (2014). Thermodynamics for Physicists, Chemists and Materials Scientists. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Ho K., Jin S., Zhong M., Vu A T., Lee C H. (2017). Sorption capacity and stability of mesoporous magnesium oxide in post-combustion CO₂ capture. *Materials Chemistry and Physics*. Vol 198. (2017). pp 154-161.
- Hohne G. W., Hemminger W., Flammersheim H. (1996). Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners. Springer-Verlag.
- Houghton J. (2004). Global Warming. Cambridge University Press.

- Hu, Y., Guo, Y., Sun, J., Li, H., & Liu, W. (2019). Progress in MgO sorbents for cyclic CO₂ capture: a comprehensive review. *Journal of materials chemistry A*, Vol 7 (35). (2019). pp 20103-20120.
- ICTAC. International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry, <http://www.ictac.org/index.html>.
- IEA. (2008), CO₂ Capture and Storage: A Key Carbon Abatement Option, OECD Publishing, Paris.
- Ito B R. (2011). Metal oxide sorbents for carbon dioxide capture prepared by ultrasonic spray pyrolysis, Thesis, Master of Science in Chemistry, University of Illinois at Urbana-Champaign. USA.
- IPCC. (2005). Carbon Dioxide Capture and Storage. Cambridge University Press.
- Ipohorski M., Bozzano P.B. (2013). Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e investigación*. Tomo 63.3. (2013).
- Khawam A, Flanagan D.R. (2006). Basics and applications of solid-state kinetics: a pharmaceutical perspective. *Journal of Pharmaceutical Sciences* Vol 95 (3). (2006). pp 472-98.
- Kwiatkowski. J.F (2012). Activated Carbon: Classifications, Properties and Applications. Nova Science Publishers.
- Kumar S., Saxena S K. (2014). A comparative study of CO₂ sorption properties for different oxides. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*.1. (2014) pp 3-30.
- Lahijani. P, Mohammadi .M, Mohamed A. (2019). Investigation of synergism and kinetic analysis during CO₂ co-gasification of scrap tire char and agro-wastes. *Renewable Energy*. Volume 142. (2019). pp 147-157.
- Levine I .N. (2009). Physical Chemistry. 6th Edition. Mc Graw Hill.
- Machlin, E. (2007). An Introduction to Aspects of Thermodynamics and Kinetics Relevant to Materials Science. Elsevier Science & Technology Books.
- Maron S H., Prutton C F. (1998). Fundamentos de Fisicoquímica. (segunda edición) Limusa Wyley.

- Matsushita. T, Mukai. K. (2018). Chemical Thermodynamics in Materials Science: From Basics to Practical Applications. Springer Nature Singapore Pte Ltd.
- Mehrer. H. (2006). Diffusion in Solids Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion Controlled Processes. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Meier, G.H. (2014). Thermodynamics of surfaces and interfaces: Concepts in inorganic materials. Cambridge University Press.
- Meijun L., Huang K., Schott. J A., Dai S. (2017). Effect of metal oxides modification on CO₂ adsorption performance over mesoporous carbon. Microporous and Mesoporous Materials. Vol 249. (2017). pp 34-41.
- Nasrazadani S., Shokrollah H. (2016). Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries. In Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry. pp 39-54.
- Parashar K. (2015). Adsorption. University of Johannesburg, South Africa, Department of applied chemistry. Power point presentation.
- Rackley S. (2010). Carbon Capture and Storage. (1st Edition), Elsevier.
- Rashidi N A, Yusup S. (2016). An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture. Journal of CO₂ Utilization. Vol 13. (2016). pp 1-16.
- Ramírez J A. (2016). Propiedades de almacenamiento de hidrógeno en el sistema Mg_{0.75}Ta_{0.25} preparado por molienda mecánica. Tesis Ingeniería Química. Instituto Tecnológico de Toluca, Metepec. Estado de México.
- Reid. P. Engel.T. (2013). Thermodynamics, statistical thermodynamics, and kinetics (Third edition). Pearson Benjamin Cummings.
- Robinson J.W., Skelly Frame E M., Frame II G M. (2005). Undergraduate Instrumental Analysis. (6th Edition). Marcel Dekker Press.
- Rodríguez F. (2002). Production and applications of activated carbons. In Handbook of Porous Solids (F. Schuth, K.S.W. Sing and Weitkamp, eds). Wiley/VCH. pp 1766-827.
- Rodríguez F., Marsh H. (2006) Activated Carbon. Elsevier Science & Technology Books.

- Romeo L., Bolea I. (2015). Captura de CO₂ en procesos postcombustión. Boletín Grupo Español, Carbón.35
- Rouquerol F., Rouquerol L., Sing K. (1999). Adsorption by Powders and Porous Solids. Academic Press.
- Ruhaimi. A. H, Aziz. M. A. A. (2021) High-performance flake-like mesoporous magnesium oxide prepared by eggshell membrane template for carbon dioxide capture, Journal of Solid State Chemistry, Vol 300. (2021).122242.
- Saha. P., Chowdhury. S. (2011). Insight Into Adsorption Thermodynamics. Thermodynamics, Mizutani Tadashi, Intech Open Book Series.
- Samuelsson. N. L. (2016). Isoconversional analysis for the prediction of mass-loss rates during pyrolysis of biomass. Doctoral Thesis. KTH Royal Institute of Technology Energy Processes, Department of Chemical Engineering and Technology, Stockholm, Sweden.
- Sánchez I.F. (2016). Captura de CO₂ en óxidos de Mg dopados con Fe Y Ni, Tesis Ingeniería Química. Instituto Tecnológico de Toluca, Metepec. Estado de México.
- Šesták. J, Hubík. P, Mares.J. (2017). Thermal Physics and Thermal Analysis from Macro to Micro, Highlighting Thermodynamics, Kinetics and Nanomaterials. Springer International Publishing Switzerland.
- Shahkarami S., Dalai A K., Soltan J. (2016). Enhanced CO₂ Adsorption Using MgO-Impregnated Activated Carbon: Impact of Preparation Techniques. Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol 55 (20). (2016). pp 5955–5964.
- Shand M.A. (2006). The chemistry and technology of magnesia. Wiley Interscience.
- Sing S.W., Everett D H., Haul W., et al. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems. Pure and Applied Chemistry. Vol 57. (1985). pp 603-19.
- Singh S, Chakraborty. J, Mondal. M. (2020). Intrinsic kinetics, thermodynamic parameters and reaction mechanism of non-isothermal degradation of torrefied Acacia nilotica using isoconversional methods. Fuel. Vol 259. (2020). 116263.
- Soni P.R. (2004). Mechanical alloying: Fundamentals and applications. Cambridge international science publishing.

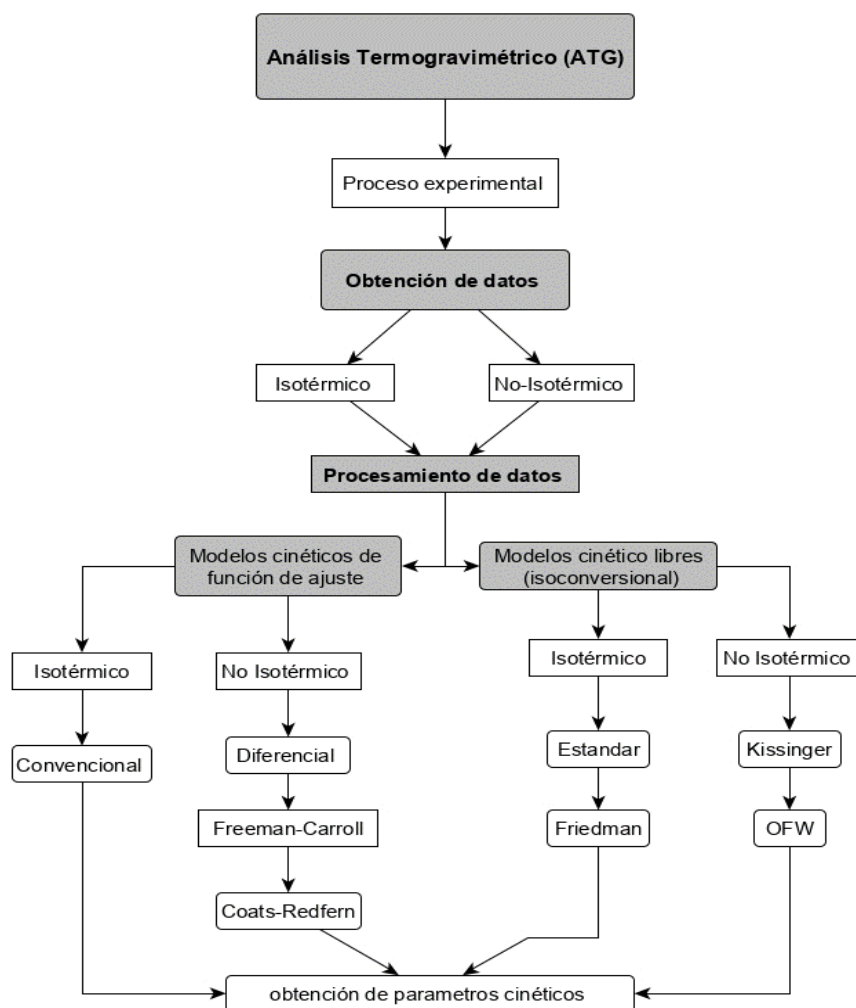
- Starzak M.E. (2010). Energy and Entropy, Equilibrium to stationary states, Springer Science.
- Suriñach S., Baro M.D., Bordas S., Clavaguera N. (1992). La Calorimetría Diferencial de Barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. Boletín sociedad española de. Cerámica y vidrio. 31.
- Suryanarayana C. (2004). Mechanical alloying and milling. Marcel Dekker, NY.
- Tascón, J M. (2012). Novel carbon sorbents. Elsevier Ltd.
- Thommes M., Cychosz K. (2014) Physical adsorption characterization of nanoporous materials: Progress and challenges. Adsorption. Vol 20. (2014). pp 233–250.
- UNESCO. (2007). Case Studies on Climate Change and World Heritage. UNESCO World Heritage Centre WHC, Paris, France.
- Vargas P., Giraldo L., Piraján J C. (2013). Adsorción de dióxido de carbono a diferentes presiones sobre carbones activados obtenidos por activación química. AFINIDAD Vol 71. (2013). 566.
- Vu A.T., Ho K., Jin S., Lee C H. (2016). Double sodium salt-promoted mesoporous MgO sorbent with high CO₂ sorption capacity at intermediate temperatures under dry and wet conditions. Chemical Engineering Journal, Vol 291. (2016). pp 161-173.
- Vyazovkin S. (2015). Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes. Springer International Publishing Switzerland.
- Vyazovkin S, Burnham A, Criado J, Pérez-Maqueda L, Popescu C, Sbirrazzuoli N, (2011). ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, Thermochimica Acta, Volume 520, Issues 1-2. (2011). pp 1-19.
- Wan I. (2013). Magnesium oxide nanoparticles on green activated carbon as efficient CO₂ adsorbent. AIP Conference Proceedings. 1571.(2013). pp 882-889.
- Wang, J., Huang, L., Yang, R., Zhang, Z., Wu, J., Gao, Y., Wang, Q., O'Hare, D., & Zhong, Z. (2014). Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new development trends. Energy and environmental science, Vol 7(11). (2014). pp 3478-3518.
- Waseda Y., Matsubara E., Shinoda K. (2011). X-Ray Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved Problems. Springer.

- Wei. M, Yu. Q, Duan. W, Yang. F, Wu. T, Zuo. Z, Qin. Q, Dai. J. (2017). CO₂ Desorption Kinetics for Waste Ion-exchange Resin-based Activated Carbon by Model-fitting and Model-free. *Thermochimica Acta*, Vol 655. (2017). pp 52-62.
- Wickramaratne N P., Joronic M. (2013). Activated Carbon Spheres for CO₂ Adsorption. *ACS journal of applied materials and surfaces. Appl. Mater. Interfaces*, Vol 5 (5). (2013). pp 1849-1855.
- Yan. J, Yang. Q, Zhang. L., Lei. Z, Li. Z, Wang. Z, Ren. S, Kang, S. (2020). Investigation of kinetic and thermodynamic parameters of coal pyrolysis with model-free fitting methods. *Carbon Resources Conversion*, Vol 3. (2020). pp 173-181.
- Zhang P. (2016). *Adsorption and Desorption Isotherms*. Ke Group publishing.
- Zhou J, Wang X, Xing W. (2019). Carbon-based CO₂ Adsorbents, en Wang Q (Editor), *Post-combustion Carbon Dioxide Capture Materials*. pp 4. Royal Society of Chemistry.
- Zoha & Dehghani, Mohammad Hadi & Heidari, Mohsen & Javedan, Gholamali & Ali, Prof. Imran & Sillanpää, Mika. (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters* , Vol 18. (2020). pp 393-415.

ANEXO I

Metodología y ajuste de datos para la determinación de parámetros cinéticos a partir del análisis termogravimétrico

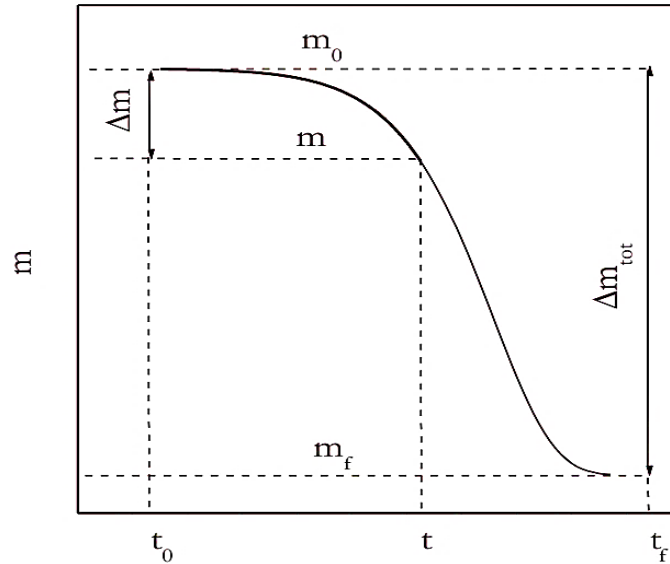
Con base en las recomendaciones realizadas por el Comité de la Confederación Internacional para el análisis Térmico y Calorimétrico (**ICTAC**), los datos obtenidos a partir de la evaluación Isotérmica y no-isotérmica mediante estudios de Análisis Termogravimétrico (ATG), se determina los parámetros cinéticos de la energía de activación, factor pre-exponencial y el modelo de reacción, deben de estar divididos en función de las necesidades de los procedimientos de análisis de los siguientes métodos (**Vyazovkin et al** ,2011; Vyazovkin, 2015; Deb, 2014), figura 1.1:



Anexo Figura 1.1. Metodología para la obtención de parámetros cinéticos, derivado del Análisis Termogravimétrico.

1. PROCESAMIENTO DE DATOS

El procesamiento de los datos obtenidos a partir de la técnica de Análisis Termogravimétrico, para la elección del modelo cinético, está en función del comportamiento de las curvas de la fracción (α) vs tiempo o temperatura obtenidas de las curvas termogravimétricas de masa vs tiempo o temperatura, **figura 1.2**.



Anexo Figura 1.2. Curvas Termogravimétricas de masa vs tiempo.

Donde la pérdida de masa corresponde al incremento $\Delta m = m_0 - m_f \neq 0$, siendo masa inicial (m_0) en el tiempo inicial (t_0) y masa final (m_f) en el tiempo final (t_f), la determinación la fracción de descomposición (α) para la pérdida de peso, está definida por la siguiente expresión:

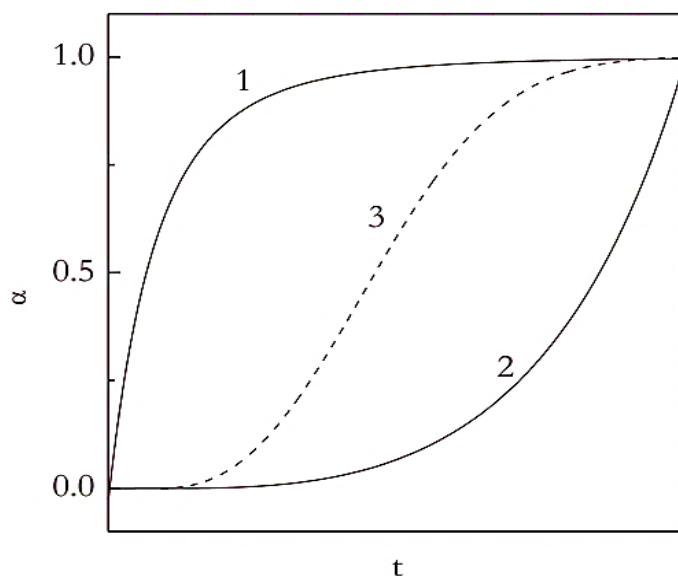
$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f}$$

De acuerdo con la **ICTAC** el comportamiento geométrico de las curvas de conversión α vs (t, T) está en función de tres tipos de comportamiento, **figura 1.3**:

1. Las curvas con comportamiento desaceleratorio, son propias de una velocidad de conversión con un decremento constante a través del proceso de conversión de

materia hasta llegar a un equilibrio, este tipo de comportamiento está gobernado por los modelos de difusión y contracción geométrica.

2. Las curvas con comportamiento aceleratorio, la velocidad de conversión está constantemente incrementando a través del proceso de conversión, este tipo de comportamiento está gobernado por los modelos de nucleación.
3. Las curvas con comportamiento sigmoide, poseen un comportamiento aceleratorio en un su inicio y desaceleratorio en su conversión intermedia y en su etapa final.



Anexo Figura 1.3. Comportamiento de curvas de fracción de conversión: 1) Desaceleratoria, 2) Aceleratoria y 3) Sigmoide.

2. MODELOS CINÉTICOS EN FUNCIÓN DE AJUSTE

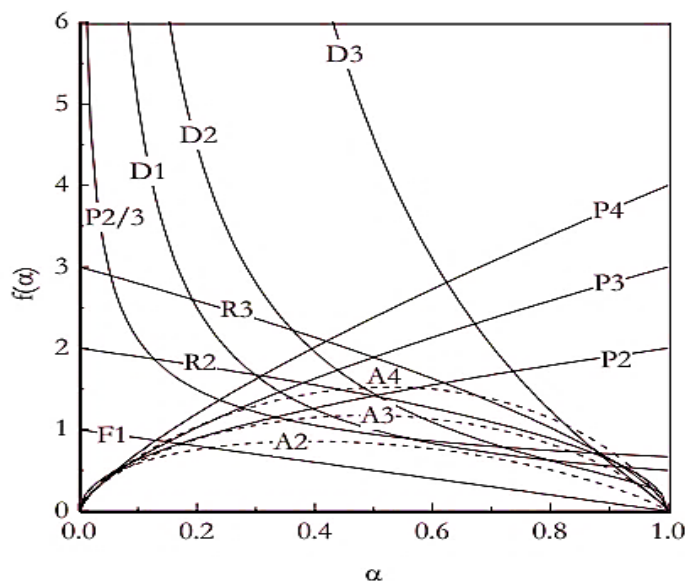
2.1. Experimentación isotérmica (modelos convencionales)

La elección del modelo cinético está en función del tipo de curva de conversión obtenida de acuerdo con, **figura 1.4**:

1. Curvas sigmoides: D1, D2, D3 y P2/3.
2. Curvas aceleratorias: P2, P3, P4, A2, A3 y A4.
3. Curvas desaceleratorias: F1, R2, R3, A2, A3 y A4.

La elección de cada modelo, **tabla 1.1** queda en función de la aproximación con las curvas de conversión donde $g(\alpha)$ debe ser una aproximación con respecto de los valores de α , por tanto, $g(\alpha) \approx \alpha$.

El cálculo de la energía de activación (E_a) es determinado mediante la correlación y ajuste lineal de la ecuación de Arrhenius de modo que la energía de activación no es un término implícito en cada uno de los modelos.



Anexo Figura 1.4. Dependencia de los modelos cinéticos en función de la fracción de conversión (Vyazovkin, 2015).

Anexo Tabla 1. 1 Modelos cinéticos $g(\alpha)$ y $f(\alpha)$ (Deb,2014; Vyazovkin, 2015).

Reaction model	Code	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Power law	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Power law	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Power law	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Power law	P2/3	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
One-dimensional diffusion	D1	$1/2\alpha^{-1}$	α^2
Mampel (first order)	F1	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
Avrami-Erofeev	A4	$4(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
Avrami-Erofeev	A3	$3(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofeev	A2	$2(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Three-dimensional diffusion	D3	$3/2(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
Contracting sphere	R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
Contracting cylinder	R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
Two-dimensional diffusion	D2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$

2.2. Experimentación no-isotérmica

Los modelos cinéticos en función de juste para experimentación no isotérmica dependen de una experimentación en condiciones de la variación de la tasa de calentamiento (β) los cuales producen un sesgo positivo en las curvas termogravimétricas con respecto de la tasa de calentamiento, los métodos Diferencial y Freeman Carroll son métodos de ajuste dependientes de la relación de cambio de la fracción de conversión con respecto de la temperatura ($d\alpha/dT$) mientras el modelo de Coats-Redfern es una función dependiente del modelo cinético $g(\alpha)$.

2.2.1. Modelo Diferencial

Este método emplea la forma diferencial de la ley de velocidad no isotérmica en su forma lineal con términos logarítmicos (1).

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{Ea}{RT} \quad (1)$$

Donde (Ea) corresponde a la energía de activación, (R) constante de gases ideales, (A) factor preexponencial, (β) velocidad de calentamiento.

2.2.2. Modelo de Freeman-Carroll

Este método diferencial está dado por la expresión (2)

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{Ea}{RT} + \ln f(\alpha) \quad (2)$$

Donde (Ea) corresponde a la energía de activación, (R) constante de gases ideales, (A) factor preexponencial y (β) velocidad de calentamiento.

2.2.3. Modelo de Coats-Redfern

Este método usa la forma integral de la ley no isotérmica dada en la expresión (3)

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta Ea} \left(1 - \frac{2RT}{Ea} \right) \right] - \frac{Ea}{RT} \quad (3)$$

Donde $g(\alpha)$ corresponde al modelo cinético determinado a partir de las curvas de conversión α vs (t, T) , (Ea) corresponde a la energía de activación, (R) constante de gases ideales, (A) es el factor preexponencial y (β) velocidad de calentamiento.

3. MODELOS CINÉTICOS LIBRES (Isoconversionales)

Los modelos cinéticos libres asumen el principio de isoconversión el cual asume las funciones de modelo cinético $(g(\alpha), f(\alpha))$ como valores constantes dentro de los términos lineales de la ley isotérmica dado esto permiten el cálculo directo de la energía de activación ya que este se encuentra implícito en la expresión lineal de la ley isotérmica, estos modelos se comportan de manera lineal lo que permiten el cálculo de parámetros cinéticos de manera directa.

3.1. Experimentación isotérmica

3.1.1. Modelo estándar

Es el modelo isoconversional más simple derivado de la ley isotérmica en términos lineales dado por la expresión (4).

$$-\ln t = \ln \left[\frac{A}{g(\alpha)} \right] - \frac{Ea}{RT} \quad (4)$$

Este modelo asume el equilibrio de conversión en las curvas de conversión α vs (t, T) . Donde (Ea) corresponde a la energía de activación, (R) constante de gases ideales, (A) es el factor preexponencial.

3.1.2. Modelo de Friedman

Es un modelo diferencial en términos lineales asumiendo el modelo cinético $f(\alpha)$ como un término constante en este modelo la temperatura (T) es una variable independiente con

respecto de la relación de cambio de la fracción de conversión con respecto del tiempo da/dt dado por la expresión (5).

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \right] = \ln [Af(\alpha)] - \frac{Ea}{RT} \quad (5)$$

Donde (Ea) corresponde a la energía de activación, (R) constante de gases ideales, (A) es el factor preexponencial.

3.2. Experimentación no-isotérmica

La experimentación no isotérmica involucra las determinaciones termogravimétricas en función de una velocidad de calentamiento (β), la diferencia de los modelos cinéticos en función de ajuste para experimentación isotérmica con respecto de los no isotérmicos está fundamentada principalmente en tomar la velocidad de calentamiento (β) como una variable respecto del modelo cinético.

3.2.1. Modelo Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Es un modelo que se puede aplicar para la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) tanto como para el Análisis Termogravimétrico (ATG), este modelo asume que la velocidad máxima de reacción se alcanza en una temperatura máxima (T_p) de reacción como se observa en la expresión (6).

$$\ln \left[\frac{\beta}{T_p^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{Ea} \right] - \frac{Ea}{RT} \quad (6)$$

Donde (Ea) corresponde a la energía de activación, (R) constante de gases ideales, (A) es el factor preexponencial, (T_p) es la temperatura de pico en la cual ocurre la máxima conversión en cada etapa de desorción, (β) es la velocidad de calentamiento.

3.2.2. Modelo Ozawa–Flynn-Wall (OFW)

Este modelo de Isoconversión asume que la velocidad de calentamiento (β) es una variable con respecto del modelo cinético $g(\alpha)$ el cual es una constante como se observa en la expresión (7).

$$\ln[\beta] = \ln \left[\frac{AEa}{R(g(\alpha))} \right] - 5.331 - 1.052 \frac{Ea}{RT} \quad (7)$$

Donde (Ea) corresponde a la energía de activación, (R) constante de gases ideales, (A) es el factor preexponencial, (β) es la velocidad de calentamiento.