



CENTRO DE INGENIERIA Y DESARROLLO INDUSTRIAL

Investigación y Desarrollo de Óxido de Calcio como Material Sorbente de CO₂, proveniente de la Cáscara de Huevo, de tamaño nanométrico, Dopado con TiO₂, PET y Carbón Activado.

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:

Doctorado en Ciencias de la Mecatrónica

PRESENTA

Laura Paulina Cabello Mendoza

Santiago de Querétaro, Qro. México, Agosto 2019



CIENCIA Y TECNOLOGIA

Dedicatoria,

*a mis padres, a quien les debo mis metas personales y académicas,
a mi esposo por todo su apoyo y a mis pequeñitos por su paciencia, los quiero.*

Gracias.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer encarecidamente a mi asesor el Dr. Hugo Gámez Cuatzin, por guiarme y apoyarme en cada etapa de mi proyecto de doctorado y maestría así como su confianza en que llevaría a cabo este proyecto con retos importantes y por darme siempre sus consejos cuando los necesitaba.

Así como también mi gratitud al maestro M.C. Salvador Lecuona, a la Ing. Bertha Velasco y la Lic. Alicia Márquez por darme su apoyo y asesoría en todo momento.

Esta tesis no hubiera sido posible sin el apoyo del CONACYT la cual proporcionó todo el apoyo económico necesario durante mis estudios de posgrado.

Quiero agradecer a mis profesores del CIDESI por su ayuda, el conocimiento y experiencia que me brindaron, así como la motivación que contagiaron al verlos como ejemplo de perseverancia y estudio.

A mis amigos que fueron un gran soporte durante mis estudios y enriquecerme de su conocimiento tan valioso que me compartieron.

Finalmente, a mis padres, mi esposo y mis hijos que siempre tuvieron confianza y me apoyaron incondicionalmente en los buenos y malos momentos durante mis estudios.

Índice de Contenido

RESUMEN	VII
INTRODUCCIÓN.....	VIII
ALCANCE	IX
OBJETIVOS GENERALES.....	X
HIPÓTESIS	X
IMPACTO	X
METODOLOGÍA DE LA TESIS.	XII
ANTECEDENTES.....	XIII
Capítulo 1 Introducción and Motivación.....	1
1.1 Calentamiento Global.....	1
1.2 Emisiones de CO ₂ del autotransporte en México.....	2
1.3 Tecnologías de captura y separación de CO ₂	3
1.3.1 Purificación con membranas	4
1.3.2 Absorción / Adsorción.....	5
1.3.2.1 Absorción con líquidos.....	8
1.3.2.2 Adsorción con sólidos regenerables	9
1.4 Óxido de calcio extraído de la cáscara del huevo.....	10
Capitulo 2 Teorías de Fisisorción y Quimisorción.....	11
2.1 Fisisorción	11
2.1.1 Isotermas de adsorción	11
2.1.2 Modelos para describir el equilibrio de adsorción de gases puros	15
2.1.2.1 Ley de Henry.	15
2.1.2.2 Modelo de Langmuir	16
2.1.2.3 Isotherma de BET.....	17
2.1.2.4 Isotherma de Freundlich	18
2.1.2.5 Modelo Sips (Langmuir-Freundlich).....	19
2.1.2.6 Modelo de Toth	19
2.1.3 Área de superficie.....	19
2.1.4 Tamaño de poro y volumen de poro.....	21
2.2 Quimisorción	25
2.3 Comparación de la fisisorción y la quimisorción.	26
2.4 Estabilidad de adsorción de CO ₂	27
2.5 Adsorbentes	29
2.5.1 Propiedades físicas y capacidades de captura de diferentes adsorbentes.	29
2.5.1.1 Adsorbente CaO	29
2.5.1.2 Dopantes TiO ₂ , Carbón activado y PET.....	30
2.5.1.2.1 Carbón activado.....	31
2.5.1.2.2 Dióxido de Titanio.....	33
2.5.1.2.3 Óxidos metálicos	34
Capitulo 3 Experimentos	35

3.1 Materiales	35
3.2 CaO extraído de la cáscara de huevo.....	35
3.2.1 Propiedades y síntesis de la Cáscara de huevo	35
3.3 Mezclas.....	38
3.3.1 Obtención de dopantes.....	38
3.3.2 Molienda de muestras	38
3.3.3 Realización de mezclas.....	41
3.4 Aparatos y Técnica Experimental.....	43
3.4.1 Aparatos.....	43
3.5 Caracterización	46
3.5.1 Caracterización de CaO de la cáscara de huevo	46
3.5.2 Caracterización de dopantes	48
3.5.3 Caracterización de mezclas	48
3.6 Adsorción TGA	50
3.6.1 Adsorción del CaO	50
3.6.2 Adsorción de CO ₂ en mezclas.	51
Capitulo 4 Análisis de resultados	53
4.1 CaO sintético Oxical 100%	53
4.2 Mezclas dopadas.....	55
4.3 CaO de la cáscara de huevo sintetizada.....	60
5. Conclusiones.....	72
6. Trabajo a futuro - Dispositivo de adsorción	75
Referencias Bibliográficas.....	81

Índice de Figuras

Figura 1. Metodología de la investigación	XIII
Figura 2. Diseño conceptual de un dispositivo separador de CO ₂ aplicado a vehículos automotores.	XIV
Figura 3. Diseño conceptual de un dispositivo separador de CO ₂ ; estimación de instalación en un vehículo automotor.	XV
Figura 4. Tecnologías de captura de CO ₂ y ejemplos.....	3
Figura 5. Esquema adsorción/absorción.....	5
Figura 6. Esquema del proceso de adsorción.	12
Figura 7. Los seis tipos de isothermas de fisisorción.	14
Figura 8. Tipos de histéresis en isothermas de fisisorción.	15
Figura 9. Figura del ángulo de contacto.	21
Figura 10. Demostración de tamaño de poro.....	22
Figura 11. Figura de la relación de la energía potencial de fisisorción y quimisorción.....	26
Figura 12. Síntesis del Óxido de Calcio.	37

Figura 13. Planeación de mezclas.....	42
Figura 14. Síntesis de mezclas con Carbón Activado y PET.	43
Figura 15. Analizador Termogravimétrico TA Q600.....	44
Figura 16. Analizador Termogravimétrico TA Instruments Q500 (UAQ).	45
Figura 17. Analizador Termogravimétrico TGA/DSC Mettler Toledo.....	45
Figura 18. Molino de alta energía SPEX.....	46
Figura 19. EDS de la cáscara de huevo.	47
Figura 20. Composición química de la cáscara de huevo.....	47
Figura 21. SEM CaO de la cáscara de huevo.	48
Figura 22. Gráfica de adsorción CaO.	51
Figura 23. Gráfica TGA limpieza-adsorción CaO sintético.	53
Figura 24. Imagen SEM CaO sintético.....	54
Figura 25. Gráfica TGA Limpieza-adsorción CaO _{huevo} -PET (75/25) %.	56
Figura 26. Gráfica TGA Limpieza CaO _{huevo} -CA (75/25) %.....	57
Figura 27. Gráfica TGA adsorción CaO _{huevo} -CA (75/25) %.	58
Figura 28. Gráfica TGA adsorción CaO _{huevo} -TiO ₂ (90/10) %.	59
Figura 29. Gráfica TGA adsorción CaO _{huevo} -TiO ₂ (90/10) %.....	60
Figura 30. Gráfica del tamaño de partícula del CaO _{huevo} inicial (sin moler).	61
Figura 31. Tamaño de partícula del CaO obtenido según el tiempo de molienda: 10min, 20min, 30min, 1 hr., 90min, 3 hrs.	62
Figura 32. Gráfica TGA limpieza CaO _{huevo} 100% sintetizada.	64
Figura 33. Gráfica. TGA adsorción CaO _{huevo} 100% sintetizada.....	65
Figura 34. Patrón XRD de CaO _{huevo} 100%, sintetizada.....	67
Figura 35 Origin FWHM de CaO _{huevo} 100% sintetizada.....	68
Figura 36. Imágenes de SEM de CaCO ₃ lavado sin calcinar.	69
Figura 37. Imagen de SEM de CaO _{huevo} 100% sintetizada.....	70
Figura 38. Imagen de SEM de CaO huevo 100% sintetizada.	71
Figura 39. Sistema de adsorción de CO ₂ desarrollado y presentado para patente.....	76
Figura 40. Dispositivo de sorción de CO ₂	77
Figura 41. Equipo y proceso de deposición de baño químico.....	78
Figura 42. Sustrato.....	79
Figura 43. Sistema de adsorción de CO ₂ con material adsorbente.....	80

Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades de la Fisisorción y Quimisorción.	27
Tabla 2. Bibliografía de materiales sorbentes.	30
Tabla 3. Bibliografía de materiales dopantes.	31
Tabla 4. Molienda en el Molino de Alta Energía de muestras.	40

Tabla 5. Identificación de las mezclas dopadas.....	41
Tabla 6. Caracterización de mezclas CaO de la cáscara de huevo y sintético como base.	49
Tabla 7. Resultados porcentaje de masa en la adsorción de CO ₂ de las mezclas.	52
Tabla 8. Resultados de adsorción de CO ₂ , SEM, EDS y XRD para las mezclas CaO de huevo con los dopantes PET, CA y TiO ₂	55

Índice de Anexos

ANEXO A – Resultados de caracterización por Rayos X.....	A1
ANEXO B – Resultados de caracterización por SEM	B1
ANEXO C– Resultados de caracterización por EDS	C1
ANEXO D – Resultados de Adsorción en TGA	D1

RESUMEN

La contaminación ha incrementado considerablemente a través de los años donde el aire del medio ambiente se ha visto afectado por las emisiones de CO_2 de los gases de combustión de los vehículos. El CO_2 que aporta al cambio climático, y los desechos sólidos que son producto de los alimentos como la cáscara de huevo son motivadores para el presente trabajo, en reducir una porción del CO_2 emitido y la reutilización de la cáscara de huevo. Se realizó la búsqueda de un material para la separación de dióxido de carbono (CO_2) del medio ambiente considerando la cáscara de huevo. Es sabido que las cáscaras de huevo contienen un gran porcentaje de carbonato de calcio (CaCO_3), el cual puede ser utilizado para la obtención de óxido de calcio (CaO), que es un absorbente potencial para el CO_2 que existe de manera exponencial en la atmósfera. Por otro lado, existen alternativas para incrementar la capacidad de absorción del óxido de calcio con la incorporación de dopantes, como lo son el polietilentereftalato (PET) que se puede obtener de las botellas de refrescos, o el caso del carbón activado y el dióxido de titanio (TiO_2), obteniendo mezclas que mejoran el desempeño del óxido de calcio de la cáscara de huevo.

INTRODUCCIÓN

Las emisiones de CO₂ a la atmosfera son un problema que se está incrementando con el paso de los años, y afecta negativamente al medio ambiente. Este gas de efecto invernadero contribuye al cambio climático, el cual incrementa la temperatura de la Tierra, causando desastres naturales, en todo el planeta. Los automóviles son grandes aportadores del CO₂ que se emite al medio ambiente, ya que anualmente la cantidad de autos incrementa de forma alarmante, debido a la necesidad de las personas de trasladarse en su vida cotidiana.

Este trabajo de doctorado desarrolla una alternativa que contribuye a la disminución del CO₂ que se emite al medio ambiente, cuya aplicación toma lugar en los automóviles.

Con base a la investigación en la tesis de maestría que se desarrolló titulada: “CO₂ capture device research and concept development for motorized vehicle applications” [I], en donde la separación de CO₂ se hace mediante una membrana separadora de CO₂ integrada en un dispositivo colocado en los vehículos, capturando el CO₂ de los gases de escape, en el presente trabajo se desarrolló remplazando la membrana separadora, por un material adsorbente que desde la síntesis, y el procedimiento para su obtención no se ha reportado en otros trabajos, permitiendo la integración de materiales nanométricos para realizar los materiales adsorbentes utilizando la cáscara de huevo.

La propuesta del uso de materiales de desecho, como la cáscara de huevo, es un aporte relevante a la importancia de contribuir positivamente al medio ambiente. Este sorbente permitirá capturar el CO₂ de los vehículos, sustituyendo la membrana que se propuso en el trabajo anterior e integrándolo en el dispositivo para los automóviles.

El adsorbente desarrollado aportará así, como otras posibles propuestas existentes, a disminuir una porción del CO₂ que es emitido diariamente, sumando esfuerzos a contrarrestar el efecto negativo del cambio climático que se va agravando en el planeta.

ALCANCE

El proyecto de doctorado se realizó enfocado en la obtención de un material adsorbente de CO₂. El CaO como sorbente base principal proveniente de la cáscara de huevo y sintético, dopados con: carbón activado, TiO₂ y PET (obtenido de botellas refresco). Una vez realizadas las mezclas se compararon las mezclas de CaO de la cascara de huevo y CaO sintético, ambos dopados para obtener este material que más adsorbió CO₂. En el proceso de obtención de las mezclas se realizó la molienda de los materiales por sí solos y de las mezclas para la obtención de tamaños nanométricos que permitan la mayor adsorción de CO₂ al tener menor tamaño de partícula.

En este trabajo se desarrollaron y realizaron los procesos de síntesis y obtención de los materiales base CaO de la cáscara de huevo y las mezclas dopadas. El tamaño de partícula de los materiales y mezclas es un proceso esencial para la mayor adsorción de CO₂ mediante la molienda en molino de alta energía. Una vez obtenidas las mezclas se realizó la adsorción en TGA (Analizador Termogravimétrico) en el cual observamos que el CaO sin dopar es el material con mayor adsorción.

La obtención de un sólo material adsorbente de CO₂ que no haya sido resultado de investigaciones y que pueda ser integrado al sistema de adsorción de CO₂ de los automóviles que también será propuesto es este trabajo es el alcance de este trabajo.

Como trabajo adicional se propone un diseño conceptual de un dispositivo que contiene el material adsorbente de CO₂ que pueda ser integrado a un nuevo sistema de separación de CO₂ colocado en vehículos, adaptado al sistema propuesto en la tesis previa de maestría [I].

El trabajo futuro, se propondría la obtención de películas delgadas del material adsorbente y manufactura del dispositivo que lo contiene. Así como, el sistema completo adaptado para los automóviles contenidos el material CaO adsorbente que se obtuvo en este trabajo.

OBJETIVOS GENERALES

El objetivo del presente trabajo es la obtención, síntesis y análisis de un adsorbente de CaO proveniente de la cáscara de huevo, dopado con TiO_2 y carbón activado de tamaño nanométrico y con PET, compararlo con CaO de proveedor, dopado con los mismos materiales, para elegir el de mayor capacidad de adsorción de CO_2 .

La síntesis de un material sorbente realizado con materiales de tamaño nanométrico permite identificar los siguientes objetivos específicos:

- Estudio experimental de materiales reutilizables como la cáscara de huevo, como material base de las mezclas que se propondrán posteriormente. El uso del PET como material dopante obtenido de la ralladura de envases de refrescos de deshecho.
- Síntesis de los materiales y mezclas de CaO y dopantes.
- Molienda de materiales y mezclas de tamaño de partícula nanométrico.
- Comparación de mezclas con “Oxical” CaO comercial
- Utilización del TGA para obtener la cantidad adsorbida de CO_2 .
- Análisis de la mezcla que más adsorbió CO_2 .

HIPÓTESIS

El CaO es un material con propiedades adsorbentes de CO_2 , que al obtenerse de la cáscara de huevo y doparse con materiales como TiO_2 , carbón activado y PET se puede incrementar la capacidad de adsorción de CO_2 . Haciendo la comparación con mezclas de CaO sintético igualmente dopadas, así se pueden observar las diferencias y capacidades de adsorción del CaO de la cáscara de huevo. Los materiales y las mezclas fueron molidas a tamaño nanométrico resultando de las mezclas un sólo material que tenga la mayor capacidad de adsorción de CO_2 no reportado.

Así como la aplicación novedosa del material adsorbente de CO_2 en los automóviles.

IMPACTO

El presente trabajo permite destacar los siguientes impactos, resultante del desarrollo de la investigación.

Impactos científicos y tecnológicos de la tesis

- Aportación del conocimiento adquirido en el estado del arte y previa experimentación en la adquisición del equipo de adsorción para un laboratorio de investigación.
- Desarrollo de investigación de la técnica de síntesis del material sorbente resultante para futuras patentes.
- Documentación técnica del proceso de síntesis de los materiales sorbentes.
- Consolidación de capacidades para realizar actividades de investigación en la Universidad Autónoma de Querétaro Campus Aeropuerto.
- Desarrollo o consolidación con grupos de Investigación como UAQ, LaNITeF y Cinvestav, sedes Querétaro.
- Donación de equipo en laboratorios de investigación a la UAQ, Aeropuerto.
- Participación, con dos ponencias en el 6to Congreso Internacional de Ingeniería Mecánica, Electrónica y Mecatrónica (CINEEM 2017).
 - “Sistema y proceso de separación y recuperación de CO₂ producido por motores de combustión interna aplicado a vehículos”.
 - “Estudio experimental del CaO dopado con PET, carbón activado y TiO₂ y su capacidad de adsorción de CO₂”.

Impactos sobre la productividad y competitividad del sector productivo

El presente trabajo de investigación ha logrado realizar los estudios y experimentos para comprobar que el material CaO de la cáscara de huevo tiene la mayor adsorción de CO₂. Por ello la apertura a la reutilización del CO₂ capturado. Los impactos sobre la productividad se verán reflejados en etapas más maduras del proyecto.

Impactos sobre el medio ambiente y la sociedad

- Utilización de la cáscara de huevo de desecho de los hogares, restaurantes e industria alimenticia.

- Reutilización del PET de los envases de refresco desechados.
- Reducción en las emisiones de CO₂ emitido por vehículos automotores.
- Alternativa en la reducción de CO₂ presente en el ambiente con el material sorbente resultante de la tesis en otra aplicación.
- Eliminación o reducción de riesgos para la salud humana, relacionados con el aumento y exposición al CO₂ a mayor concentración.
- Aprovechamiento sostenible de recursos naturales.
- Efectos sobre la preservación de la biodiversidad

METODOLOGÍA DE LA TESIS.

La presente tesis se enfocó en el desarrollo de un material sorbente de CO₂, por lo cual se realizó la investigación comenzando por las siguientes etapas, como se muestra en la Figura 1:

1. Para la selección de la técnica de sorción de CO₂ se revisó el estado del arte del proceso de sorción de CO₂, identificando alternativas de separación de CO₂.
2. De investigaciones anteriores se seleccionó al CaO como sorbente base para la adsorción del CO₂, debido a su fácil obtención y bajo costo, así como su alta capacidad de adsorción comparada con otros materiales. El proceso y medios para la captura de CO₂ también fue un factor para su selección.
3. Se identificaron dopantes como alternativas para incrementar la capacidad de adsorción de CO₂, como el TiO₂, el carbón activado y el PET, por sus características de fácil obtención y bajo costo.
4. Se desarrolló un procedimiento para la síntesis del material sorbente base, CaO, y los dopantes, así como las mezclas, incluyendo la molienda de estas sustancias para obtenerlos en un tamaño nanométrico que permita obtener una mayor área superficial, para mayor adsorción.
5. Se realizó la obtención de las mezclas.
6. Se caracterizaron los materiales y las mezclas en EDS (mostrados en el ANEXO C); la caracterización con SEM se encuentra en el ANEXO B.

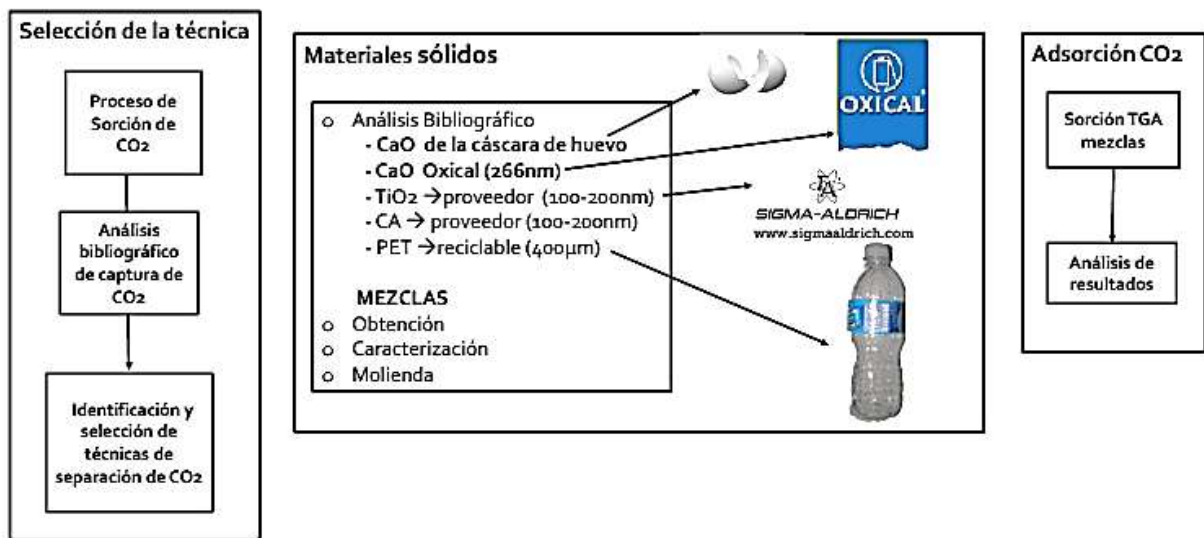


Figura 1. Metodología de la investigación

- Se desarrolló un procedimiento en común para la adsorción en un TGA de las mezclas obtenidas, dopadas con carbón activado, TiO₂ y PET. Este procedimiento en común permitió someter las mezclas a las mismas condiciones, y compararlas en cuanto a adsorción de CO₂.
- Los resultados de la cantidad de CO₂ adsorbido por las mezclas se analizaron para determinar cuál es la muestra con mayor capacidad de adsorción.

ANTECEDENTES

La tesis de maestría anteriormente “CO₂ capture device research and concept development for motorized vehicle applications” [I] es la inspiración del presente trabajo de doctorado. En la tesis de maestría mencionada cuyo propósito fue el diseño conceptual de un dispositivo para capturar y almacenar CO₂ de vehículos motorizados, diésel o gasolina.

En la Figura 2, se muestra el diseño conceptual del dispositivo recuperador de CO₂ para los vehículos, en donde se puede observar los componentes contemplados.

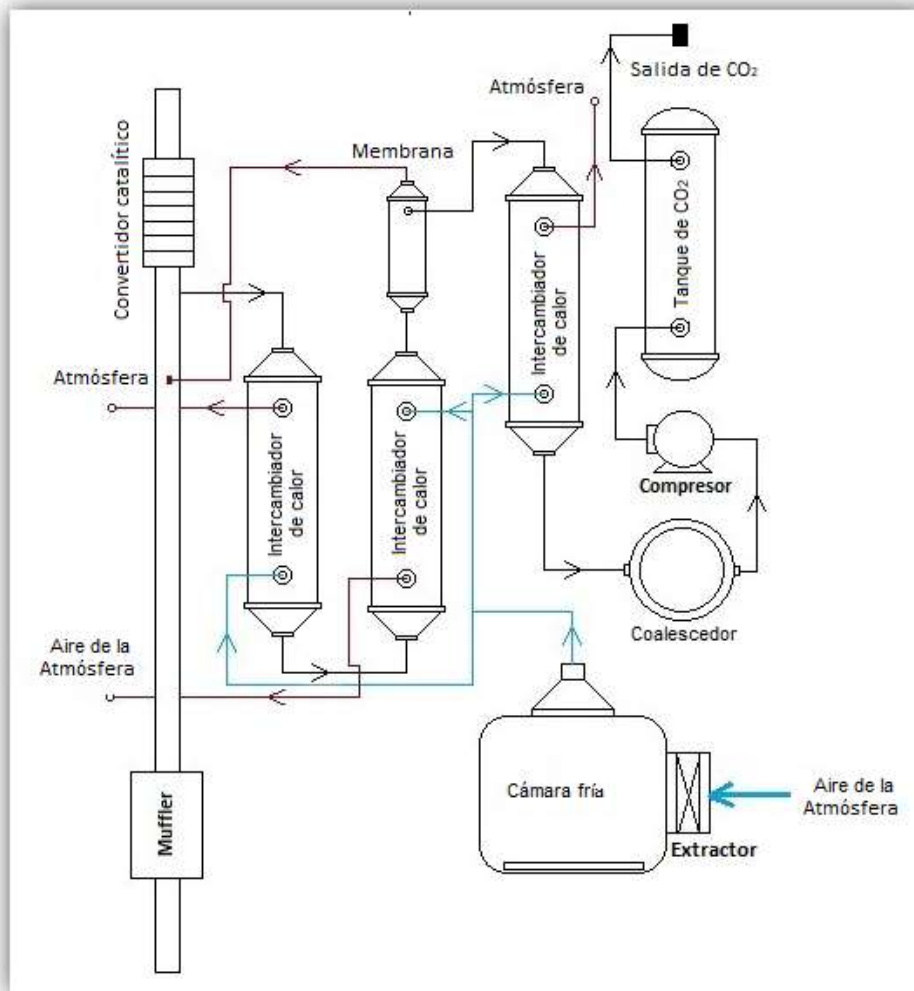


Figura 2. Diseño conceptual de un dispositivo separador de CO₂ aplicado a vehículos automotores.

El componente principal de este dispositivo es una membrana separadora polimérica, la cual separa el CO₂ de los gases de escape por el mecanismo de tamiz molecular, el resto de los gases de escape los libera a la atmósfera. Los intercambiadores de calor se integraron para controlar la temperatura de los gases de escape y del CO₂ separado. Un coalescedor es utilizado para eliminar las moléculas de agua presentes aun en el CO₂, y después comprimir el CO₂ saliente para después almacenarlo en el tanque de CO₂. Al llenarse el tanque se extrae del automóvil se almacena externamente.

Este diseño fue incorporado virtualmente en un vehículo automotor para estimar el espacio ocupado, como se muestra en la Figura 3, donde todos los componentes están integrados.

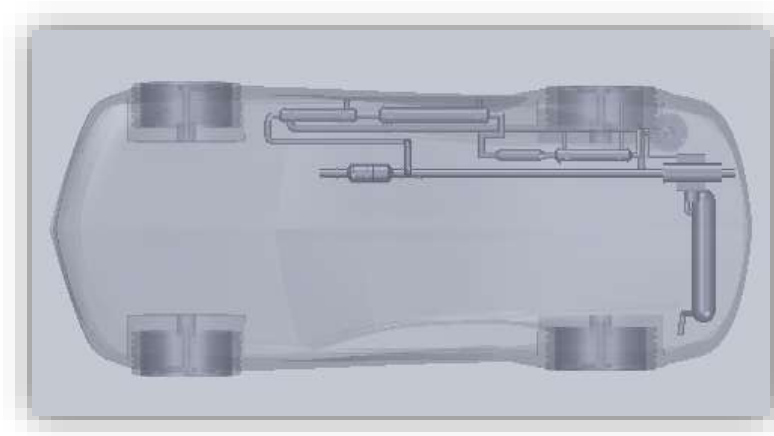


Figura 3. Diseño conceptual de un dispositivo separador de CO₂; estimación de instalación en un vehículo automotor.

Varias investigaciones han demostrado que el transporte en todo el mundo es una fuente importante de emisiones de CO₂. En México, de las emisiones totales de CO₂, alrededor del 16% proviene de los automóviles. Estos datos indican que tomar CO₂ de los automóviles podría ser una oportunidad para contribuir positivamente a la recuperación del medio ambiente, además de reutilizar el CO₂ capturado en otros procesos productivos como materia prima.

Capítulo 1 Fundamentos Teóricos Generales

1.1 Calentamiento Global

Los gases de efecto invernadero son generados de forma natural y antropogénicamente absorben y emiten radiación dentro del rango del infrarrojo, en la atmósfera y en las nubes de tierra. Basado en datos de satélite de diez años, la NASA ilustra el balance energético de la Tierra. La mayor parte de la luz incidente se refleja, en el espacio y la energía que llega a la tierra se divide en dos partes: i) la primera parte es absorbida por el suelo, los árboles y todo lo que está presente, ii) la segunda parte se refleja entre otras cosas por el hielo y la nieve, de nuevo al espacio. La energía absorbida se libera como calor y la mayor parte del calor emitido por la superficie terrestre es absorbido por las nubes y los gases de efecto invernadero, algunos de los cuales regresan a la tierra, manteniéndola caliente.

Los gases de efecto invernadero en la atmósfera son el ozono (O_3), el vapor de agua (H_2O), el dióxido de carbono (CO_2), el óxido nitroso (N_2O), el metano (CH_4) gases antropogénicos tales como los clorofluorocarbonos (CFC). Debido a que los gases juegan un papel importante en mantener alta la temperatura de la tierra, la creciente cantidad de gases de efecto invernadero puede destruir el equilibrio original del presupuesto de energía de la tierra y conducir al calentamiento global. El CO_2 ha aumentado en un 45% de 278 ppm en 1750 a 401,85 ppm en 2014.

Debido a las emisiones de carbono provenientes de la combustión de combustibles fósiles y la producción de cemento. La creciente concentración de CO_2 en la atmósfera desde 1750 contribuye bastante al forzamiento radiactivo total. El crecimiento de la concentración de CO_2 desde 1958 muestra un comportamiento exponencial. El informe del Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC) de 2013 indica que la certeza de que la actividad humana es la causa principal del calentamiento global observado desde mediados del siglo XX es del 95%. Esto resulta en el aumento de la temperatura de la atmósfera y los océanos, la disminución de la nieve y el hielo, el aumento del nivel del mar, así como mayores concentraciones de gases de efecto invernadero. La concentración atmosférica de CO_2 de 350 ppm debe ser un objetivo inicial propuesto por algunos científicos. [1]

1.2 Emisiones de CO₂ del autotransporte en México

El autotransporte contribuyó en 2011 con dos terceras partes de las emisiones del transporte, y ha sido el principal responsable de su acelerado crecimiento (52 % en el periodo 1990-2011). De acuerdo con estimaciones propias sustentadas en la metodología del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), en el año 2012 el transporte en México representó 39% de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) asociadas a la producción y uso de la energía. A pesar de que, de acuerdo con el Balance Nacional de Energía (BNE) (SENER 2012), el autotransporte representa 92 % del consumo del sector, no existen datos oficiales acerca de la demanda de combustibles por sub modos del autotransporte (transporte de carga o de pasajeros, público o particular, urbano e interurbano, etc.). Algunos estudios relacionados con la mitigación de GEI (Gases de Efecto Invernadero) en México, Chávez y Sheinbaum (2014), Jazcilevich et al. (2011), García et al. (2011), Lozada et al. (2010), Solís y Sheinbaum (2013) presentaron alternativas para la mitigación de los GEI provocados por el autotransporte, tales como automóviles híbridos, bio-gasolinas, entre otros.

En el año 2012 el transporte representó en México 39 % de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) asociadas a la producción y uso de la energía, de las cuales, el autotransporte contribuyó con 92 %. Con base en un modelo de “abajo hacia arriba”, este artículo presenta escenarios base y de mitigación de emisiones de CO₂ para el año 2050. Se analiza la mejora en rendimiento de combustible de los vehículos y la sustitución de viajes de transporte privado por transporte público como medidas de mitigación, entre otras. Sin embargo, para lograr una disminución significativa en la tasa de crecimiento de emisiones, el uso del automóvil deberá reducirse. [2]

1.3 Tecnologías de captura y separación de CO₂

La separación del CO₂ de post combustión se realiza de los gases de escape que se han producido durante la combustión de carbón, petróleo y gas natural con aire. Hoy en día, los sistemas más avanzados emplean disolventes basados en aminas para la captura de CO₂, mientras que otros procesos en etapas más tempranas de desarrollo usan una variedad de nuevos disolventes, adsorbentes sólidos y membranas para la captura y separación de CO₂ [3]. En la Figura 4 se resumen las técnicas más importantes.

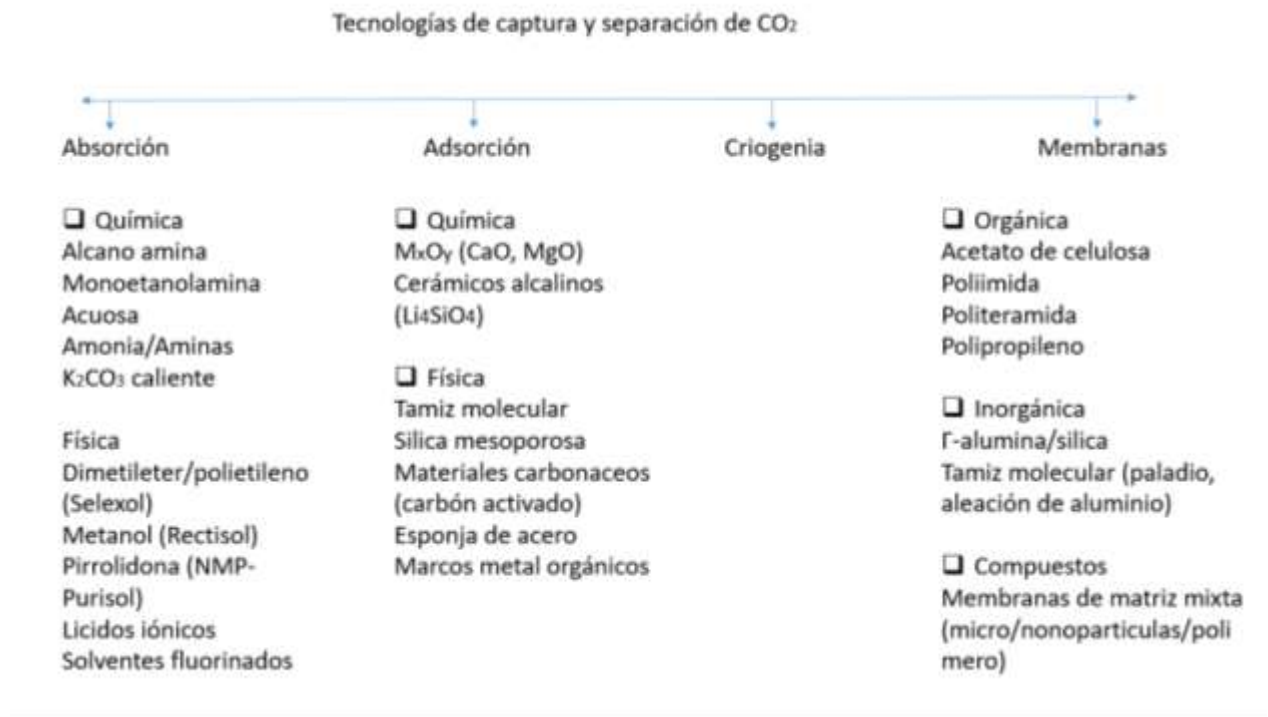


Figura 4. Tecnologías de captura de CO₂ y ejemplos.

Las técnicas de interés para este trabajo son la adsorción química y física por la utilización del material base CaO y dopantes, sin dejar de mencionar las membranas, la técnica de adsorción y absorción debido a antecedentes previos usados para el desarrollo de este trabajo [I], que se describirán a continuación.

1.3.1 Purificación con membranas

Las membranas son materiales porosos que pueden usarse para separar selectivamente CO₂ de otros componentes de una corriente de gas, y actúan como filtros permitiendo sólo el paso de CO₂. La fuerza impulsora en este proceso es la diferencia de presión a través de la membrana, bien comprimiendo el gas a un lado del material o creando vacío en el lado opuesto, por lo que se precisa de altas presiones, de lo contrario (baja presión) la fuerza impulsora sería muy baja. La principal desventaja de esta técnica es que requiere altas concentraciones de dióxido de carbono en la corriente de gas y elevadas presiones para que la separación sea eficiente, por lo que de momento es ineficiente frente a la absorción química. En cuanto a las ventajas que presenta, pueden mencionarse:

- Los flujos de gas y líquido son independientes, lo que evita problemas en las columnas ya sea de inundación o de espumado.
- No se necesita un lavado posterior del absorbente para recuperar líquido de absorción que es sacado hacia el exterior.
- La operación se realiza en condiciones termodinámicamente óptimas, no condicionadas por las condiciones hidrodinámicas del equipo de contacto.
- El equipamiento es compacto a través del uso de fibra porosa como membrana. Para optimizar el uso de las membranas, éstas deben presentar una serie de características,
- La permeabilidad determinará el área de la membrana necesaria para el proceso
- La selectividad determinará la pureza del producto final. A menor selectividad, podrían ser necesarios procesos posteriores de reciclaje
- La permeabilidad y la selectividad de la membrana están correlacionadas negativamente, por lo que se necesita encontrar un compromiso intermedio óptimo.
- La estabilidad es un tema importante para este proceso, por lo que una solución para ello son los soportes porosos.

Las membranas pueden clasificarse en orgánicas (poliméricas) e inorgánicas (membranas metálicas, microporosas, transportadoras de iones), destacando que las membranas orgánicas son menos resistentes a altas temperaturas que las inorgánicas.

Esta técnica fue utilizada en una referencia [I] base para el presente trabajo.

1.3.2 Absorción / Adsorción

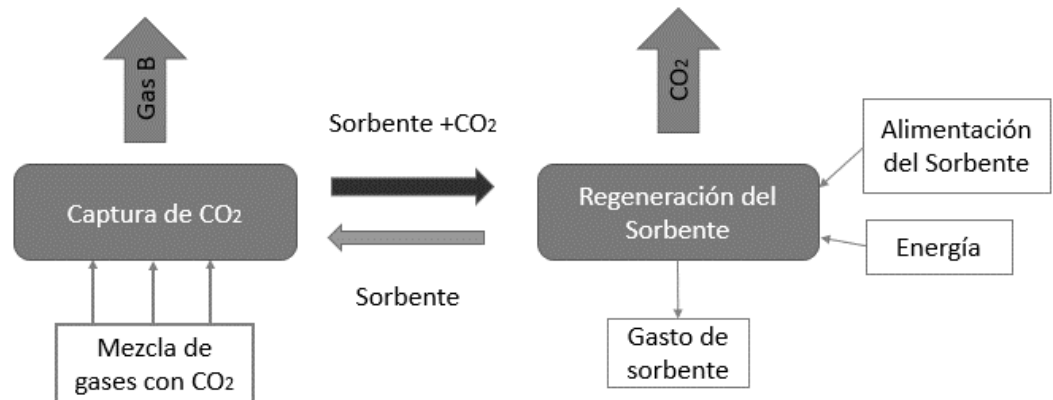


Figura 5. Esquema adsorción/absorción.

La absorción es un proceso maduro para la captura y separación de CO₂ [4]. La cual consiste en disolver una sustancia en una fase absorbente por un agente en un proceso físico o químico. El procedimiento general se demuestra en la Figura 5, incluyendo la absorción de CO₂ y su separación con transferencia de masa por variación de temperatura o presurización. Las ventajas de la absorción, son su alta eficiencia de captura de CO₂ (> 90%), su flexibilidad y madurez técnica [4, 5]. Los inconvenientes son: la degradación del absorbente, el alto consumo de energía para la regeneración y la corrosión de las instalaciones [4, 5].

El uso de alcanolaminas como disolventes alcalinos se remonta a 1930. El amoníaco acuoso y aminas son los absorbentes químicos tradicionales, y algunas producciones comerciales como Dimetiléter / polietilenglicol (Selextol), metanol (Rectisol) y N-metil-2-pirrolidona (Purisol) son absorbentes físicos. Algunos disolventes no acuosos han sido desarrollados, tales como sililaminas para superar los inconvenientes. Shudong Zheng et al [6] utilizó trietilentetramina no acuosa (TETA) / etanol como disolvente de captura de CO₂, que produjo un precipitado sólido TETA-carbamato después de la absorción, y este en fase sólida que podía descomponerse a menos de 90°C. Los líquidos son otra clase nueva de la física absorbente, debido a su estabilidad térmica, a la buena relación con el medio ambiente, a la selectividad del CO₂ y la interacción multi-sitio con el CO₂ [7].

La adsorción es un proceso donde las moléculas aterrizan y se acumulan en la superficie del adsorbente a través de fuerzas físicas o químicas. A diferencia del procedimiento de absorción, que utiliza un absorbente líquido, un sólido sorbente se selecciona normalmente para el proceso de adsorción para mantener CO₂ en su superficie. Los principales criterios para la selección de un adsorbente son: gran superficie, alta capacidad de captura de CO₂, selectividad y capacidad de regeneración, estabilidad química, rápida adsorción y desorción. De acuerdo a la temperatura, los sorbentes se clasifican en tres tipos: i) de baja temperatura (<200 ° C); ii) de temperatura intermedia (200 ° C - 400 ° C); iii) y de alta temperatura (> 400 ° C). Las oscilaciones de presión y temperatura constituyen las principales tecnologías en adsorción y operaciones de desorción cíclicas. La adsorción de oscilación de temperatura (TSA) y adsorción oscilante eléctrica (ESA) son tecnologías alternativas de reciclaje de adsorbentes, al disminuir la capacidad de equilibrio de los materiales con temperatura cambiante.

Se han desarrollado varios adsorbentes para la captura de CO₂, incluidos tamices moleculares, materiales basados en carbono, sílicio, MOF (marcos metal orgánicos), óxido de metal, cerámica alcalina, así como hidrotalcita, etc. (Figura 1.2). Entre estos materiales, el tamiz molecular con el uso de zeolitas, gel de sílicio y carbón activado ya se comercializan para la fisisorción de CO₂ debido a su gran área de superficie. Las deficiencias de estos materiales son la baja capacidad de captura de CO₂, la selectividad, así como la alta sensibilidad en temperatura y humedad. Por lo tanto, se han realizado más esfuerzos para fabricar diferentes estructuras de tamaño de poro con un área de superficie mejorada, o grupos alcalinos de injerto (como la amina) para aumentar la selectividad, y así mejorar el rendimiento de los adsorbentes físicos en funcionamiento húmedo, Nhung T.T. Nguyen et al. [8] ha sintetizado en estructuras de imidazolato zeolítico de tipo chabacita hidrofóbica, que no presentó pérdida de propiedades de separación de CO₂ / N₂ en condiciones húmedas. Los MOF funcionalizante covalente interno con amina primaria puede conducir a la captura de CO₂, a 65% de humedad relativa, con una preservación completa de la estructura de los MOF [9].

Los adsorbentes químicos como los óxidos metálicos, las cerámicas alcalinas y las hidrotalcitas son prometedores materiales de captura de CO₂, con una alta capacidad de adsorción, de retención, y una selectividad superior. Los materiales basados en litio y calcio son ampliamente investigados para la captura y separación de CO₂: el ortosilicato de litio (Li₄SiO₄) y zirconato de litio (Li₂ZrO₃) poseen una alta eficiencia de adsorción y velocidad, que se puede aplicar en

alta temperatura y ambiente de baja concentración de CO₂. Algunos óxidos de metales, como el óxido de calcio (CaO) y el óxido de magnesio (MgO) se adsorben y liberan CO₂ formando iones; también se injertan en otros materiales para mejorar la afinidad del CO₂ y la capacidad de adsorción. Además, Sengupta S. et al [9] se han centrado en la introducción de carbonatos de metales alcalinos en el óxido metálico, para mejorar las propiedades de adsorción de CO₂. La hidrotalcita es el preferido por algunos investigadores por su bajo costo [10].

1.3.2.1 Absorción con líquidos

El proceso de absorción química se ha utilizado industrialmente desde hace varias décadas. Este proceso separa el CO₂ de los gases de escape producidos por la combustión del combustible primario en el aire, cuyo componente principal es el nitrógeno. Los disolventes líquidos (normalmente una mezcla de una base con agua) absorben CO₂ de forma selectiva mediante contacto directo con la corriente de gas de combustión (que contiene del 3 al 15 % de CO₂ en volumen). La formación de grupos carbonato a partir de aminas primarias o secundarias determinan el proceso de absorción, teniendo lugar a una temperatura de 40-60°C; la regeneración del disolvente se lleva a cabo a temperaturas superiores (120-140°C) y presiones no mayores a la presión atmosférica, obteniéndose CO₂ de gran pureza. Los disolventes más usados en estos procesos son alcanolaminas del tipo mono-, di-, o tri-etanolamina.

Las alcanolaminas se han usado ampliamente como adsorbentes para la captura de CO₂, siendo las más frecuente usadas la monoetanolamina (MEA), la dietanolamina (DEA) y la N-metildietanolamina (MDEA). Dentro de las alcanolaminas tenemos aminas primarias (MEA), secundarias (DEA) y terciarias (MDEA), conteniendo al menos un grupo -OH. La reactividad de las aminas hacia el CO₂ sigue el orden primaria > secundaria > terciaria; por ejemplo, las constantes de reacción con el CO₂ son 7000, 1200 y 3.5 m³/s K mol para MEA, DEA y MDEA, respectivamente [3-5] Las aminas primarias y secundarias reaccionan con el CO₂, dando lugar al “zwitterion” primero para formar el carbonato después. En cuanto a las terciarias, éstas reaccionan con el CO₂ dando lugar al bicarbonato, pero no reaccionan dando carbonato [6-8]. La tecnología de absorción química ha sido comercializada durante décadas, aunque no para la captura de CO₂ proveniente de plantas energéticas.

Otra amina que está recibiendo atención recientemente es la piperazina (PZ), una diamina cíclica que ya ha sido usada, por que presenta cinéticas aún más rápidas [11], menor degradación térmica, así como menor requerimientos energéticos en la regeneración que la MEA. Las propiedades térmicas de la PZ, tales como la solubilidad, la volatilidad y la capacidad calorífica han sido ya reportadas en la literatura [12-14]. Freeman y su grupo en el 2010 [11], propusieron la PZ como resistente a la degradación térmica en presencia de oxígeno por encima, incluso, de 150 °C, lo que es una ventaja adicional frente a los disolventes usados comúnmente. Sin

embargo la solubilidad de la PZ en agua es limitada (14% en peso a 20 °C), lo que implica que la absorción de CO₂ en PZ se lleve a cabo a altas temperaturas.

Este método de eliminación de CO₂ tiene la ventaja de tratarse de una tecnología madura y desarrollada, pero también presenta serios inconvenientes, tales como:

- Elevado consumo energético para la regeneración del disolvente.
- Uso de inhibidores para controlar la corrosión y degradación por oxígeno.
- Degradación del absorbente en presencia de NO_x y SO_x por la elevada sensibilidad de las aminas ante estas sustancias.
- Gran tamaño de instalación [14,15].

Por estos motivos, el uso de adsorbentes sólidos fácilmente regenerables, que puedan trabajar a temperaturas cercanas a las de salida de los gases de chimenea, es una buena alternativa para los sistemas de captura de CO₂ en postcombustión.

1.3.2.2 Adsorción con sólidos regenerables

Los adsorbentes sólidos capturan el CO₂ sobre su superficie. Estos adsorbentes presentan importantes ahorros de energía con respecto a los disolventes líquidos, debido a que con su empleo se evita el calentamiento y enfriamiento de grandes cantidades de agua, la cual es necesaria para la regeneración en procesos de absorción con líquidos. Además estos sólidos poseen menor capacidad calorífica que los líquidos empleados en los procesos de adsorción, lo que implica menor energía para modificar su temperatura. Los investigadores están tratando de identificar y diseñar adsorbentes con propiedades texturales adecuadas para la captura de CO₂.

Un buen sólido adsorbente debe tener las siguientes propiedades [16]:

- Cinéticas de adsorción y desorción rápidas.
- Alta capacidad de adsorción.
- Alta selectividad hacia el CO₂.
- Regenerables y estable a multi-ciclos.
- Estable frente a componentes y/o contaminantes: H₂O (8-10 %), SO_x (<150ppm), NO_x (<900 ppm)
- Amplio rango de operación en adsorción y desorción.

- Bajo costo.

Debido a las características mencionadas los sólidos como el CaO, TiO₂, PET y carbón activado son unos candidatos ideales para la adsorción de CO₂ por lo cual se consideraron en este trabajo, serán mencionadas sus características en las siguientes secciones.

1.4 Óxido de calcio extraído de la cáscara del huevo

CaO es un adsorbente muy prometedor, debido a su rápida cinética de captura de CO₂ y regeneración, bajo costo y fuentes más abundantes, como la caliza en la naturaleza y alta capacidad de captura de CO₂ de 17,8 moles / kg (teórica). Sin embargo, la capacidad de captura de CO₂ durante el experimento cíclico puede verse afectado debido al sinterizado térmico y de los cambios morfológicos. La introducción de dopantes o alta temperatura, es un enfoque que se está desarrollando para estabilizar la captura cíclica del CO₂. Algunos materiales inertes que incluyen SiO, MgO, Al₂O₃, ZrO₂, entre otros, se incorporan en CaO para sintetizar dopantes que han demostrado mejorar el CO₂ a diferentes niveles [17-30].

Hoy en día, el reciclaje y la sostenibilidad son conceptos predominantes. Por lo tanto, los adsorbentes de CO₂ de los materiales de desecho se convierten en un tema interesante. Uno de los materiales de desecho es la cáscara de huevo. La producción anual mundial de huevos, ha llegado a 67,0 millones de toneladas en 2013. La cáscara de huevo es un residuo de la comida de casas y de la industria. La forma común de producir CaO es la descomposición térmica de CaCO₃ y se convierte en una elección adecuada. Thongthai Witoon [31] comparó las propiedades de adsorción de CO₂ de CaO obtenido a partir de cáscara de huevo y CaCO₃ comercial y señaló que los derivados de la cáscara del huevo exhibieron la conversión más alta de carbonatación. Algunas modificaciones, como pretratamiento con ácido acético u óxido metálico dopante (TiO₂, Al₂O₃, CuO y ZrO₂), han sido investigados para mejorar los sorbentes CaO derivados de la cáscara del huevo. En la sección 3.2 se describe el procedimiento de síntesis del CaO de la cáscara de huevo realizada en el presente trabajo.

Capítulo 2 Teorías de Fisisorción y Quimisorción

2.1 Fisisorción

2.1.1 Isotermas de adsorción

La fisisorción (adsorción física) se basa en las fuerzas de van der Waals (fuerzas intermoleculares) entre el gas y el sorbente / gas, que no conducen a un cambio significativo en los patrones orbitales electrónicos del gas y el sorbente [32]. Los sorbentes se pueden regenerar fácilmente cambiando la temperatura o la presión. La cantidad de gas adsorbido en un adsorbente es proporcional a la masa m de la muestra. Además, también depende de la temperatura T y de la presión p del gas, así como de las propiedades primitivas del adsorbente y el adsorbato. Por lo tanto, el número de moles del gas adsorbido por gramo de sólido puede ser descrito por la ecuación 2.1 [33]:

$$n = f(p, T, \text{gas}, \text{sólido}) \quad (2.1)$$

La ecuación 2.1 puede ser simplificada para un sólido específico y un gas a cierta temperatura:

$$n = f(p)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad (2.2)$$

En 1834, Émile Clapeyron declaró por primera vez la ley de los gases ideales, combinando la ley de Boyle y la ley de Charles [34]. De acuerdo con la ley de los gases ideales, el volumen molar de un gas ideal a la temperatura (T_{STP} : 273,15 K) y la presión (P_{STP} : 1 atm) es de 22414 cm^3 / mol , y el número de moles n se puede calcular como:

$$n = \frac{v}{22414} \text{ (mol)} \quad (2.3)$$

Por lo tanto, el volumen estándar V_{STP} también puede evaluar la cantidad de gas. Sin embargo, en realidad, el gas es diferente al gas ideal. Teniendo en cuenta la compresibilidad, las fuerzas de Van der Waals, la capacidad de calor específica, los efectos termodinámicos y las interacciones, la ley de los gases ideales no puede describir realmente el comportamiento de un gas [35]. Loebenstein [36] calculó y comparó las correcciones de gases no ideales y propuso una corrección aplicada a la ley de los gases ideales:

$$n = \left(\frac{pV}{RT} \right) (1 + \alpha p) \quad (2.4)$$

p y V son presión y volumen del gas respectivamente, R es la constante del gas ideal ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) y T es la temperatura, α es un factor de corrección para un gas no ideal, que es exclusivo de un gas específico a una temperatura específica.

La isoterma se basa en la teoría de la ley del gas, que también es la información original para extraer la información del área de superficie, tamaño de poro, distribución de tamaño de poro y otras. Hay dos ramas en una isoterma: adsorción y desorción, y no tienen que ser idénticas. La adsorción es el proceso donde la concentración de moléculas (gas o líquido fase) aumenta al difundirse a una superficie adsorbente, interactuando con el sorbente y construyendo capas sobre la superficie sólida, como se muestra en la Figura 6 [36, 41].

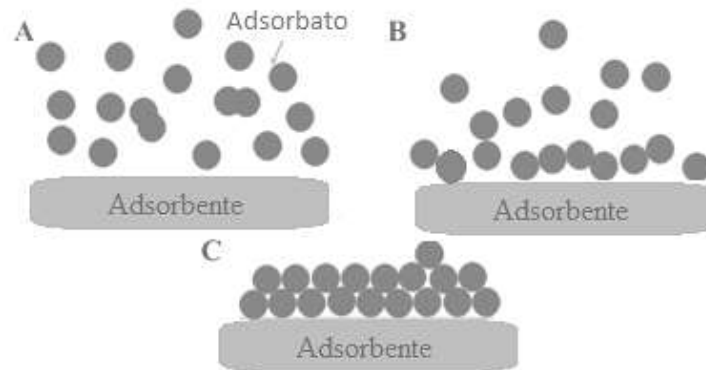


Figura 6. Esquema del proceso de adsorción.

Por el contrario, el proceso inverso de adsorción, donde las moléculas adsorbidas escapan de una superficie sorbente se llama desorción.

La desorción se acelera calentando y bajando la presión [36]. La isoterma presenta la relación adsorbido volumen / presión a una temperatura constante. De acuerdo con las características de la isoterma, puede dividirse en seis tipos (Figura 7); los primeros cinco tipos de isotermas de adsorción se originan del trabajo de Stephen Brunauer [42], y el último fue agregado recientemente por Leslie G. Joyner [43]). La isoterma tipo I presenta una adsorción inicial rápida a bajas presiones, con una cantidad límite a altas presiones (región plana); la isoterma es reversible en algunos casos. Esta isoterma normalmente aparece en polvos microporosos (poro de tamaño inferior a 2 nm), que tienen tamaños de poro de algunos diámetros de la molécula adsorbato. Por lo tanto, el límite de la cantidad adsorbida se rige por la cantidad de espacios ocupados en los espacios de los microporos.

- La isoterma Tipo I: Representada por la ecuación de la isoterma de Langmuir, puede ser debida a la existencia de quimisorción, adsorción en microporos, adsorción en disolución, o adsorción física en superficies muy homogéneas. La cantidad

adsorbida tiende a un valor asintótico que depende del volumen de microporos accesible al adsorbato. Tipo Ia representa materiales con microporos muy estrechos (< 1 nm); Tipo Ib es una variante donde los microporos son microporos anchos y, por ello, la concavidad es mucho más marcada en este caso que en el anterior, llegando igualmente a alcanzar una meseta de adsorción.

- La isoterma tipo II, se identifican los macro poros (tamaño de poro mayor a 50 nm). En este tipo de sistemas se da la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie cuando las presiones relativas son bajas. A medida que se incrementa la presión relativa, se origina la formación de una multicapa. Tipo IIa es frecuente en sólidos meso y macroporosos, que presentan heterogeneidad superficial. Se caracteriza porque la isoterma de desorción se superpone exactamente sobre la de adsorción; la adsorción-desorción es totalmente reversible. Tipo IIb es típica de agregados no-rígidos, como cementos o pigmentos. La desorción origina un ciclo de histéresis, a presiones relativas altas y aparece un bucle tipo H, generalmente debido a condensación intra-particular.
- La isoterma tipo III es tipo convexa, representativa de sistemas en los cuales las interacciones adsorbato/adsorbente son muy débiles. Característica de sólidos macroporosos o no porosos.
- La isoterma tipo IVa, es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un ciclo de histéresis debido a la condensación capilar en los mesoporos. Tipo IVb, por el contrario, no presenta bucle de histéresis sino un único escalón en la adsorción y en la desorción. Se obtiene en sólidos mesoporosos ordenados.
- La isoterma tipo V, Al igual que el Tipo III, representan interacciones débiles adsorbente/adsorbato
- La isoterma tipo VI, está asociada a una adsorción capa a capa sobre superficies uniformes. Se trata de procesos de adsorción cooperativa, en la que cada capa contribuye positivamente a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas. No es muy habitual

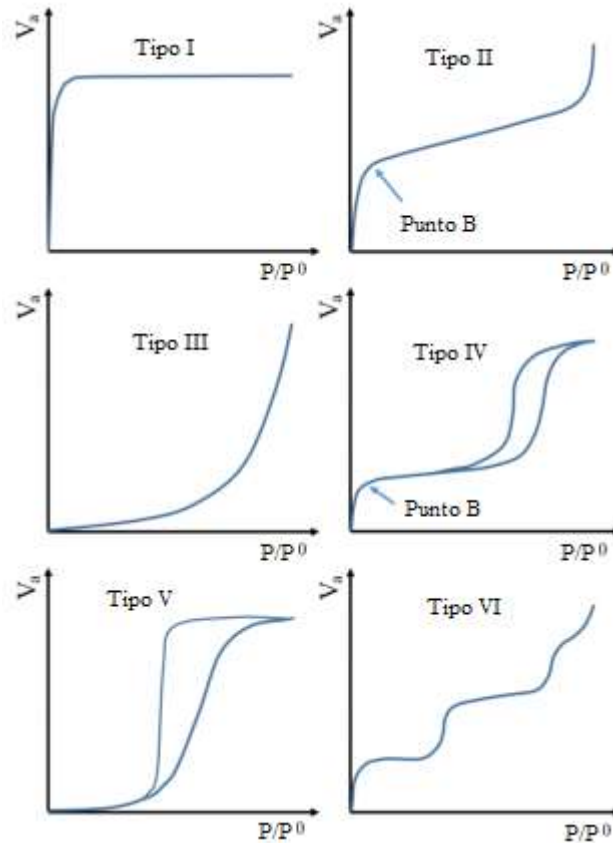


Figura 7. Los seis tipos de isothermas de fisisorción.

La mayoría de las isothermas de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC (Figura 8) como isothermas tipo H1, H2 y H3 se propusieron por primera vez por de Boer [44, 45] como isothermas tipo A, E y B respectivamente.

- La H1 presenta un ciclo estrecho, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. Esta isoterma se obtiene de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy estrechos, como los materiales poros cilíndricos abiertos y cerrados o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes.
- La tipo H2 se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un *plateau* pronunciado. La mayoría de los óxidos inorgánicos (geles de sílice) producen la isoterma tipo H2, que por cierto, es la más común.
- Las tipo H3 y H4 no presentan un *plateau* a presiones altas, por lo que a veces es dificultoso determinar la rama de desorción. La tipo H3 se obtienen al trabajar con de poros de placas paralelas (forma de la abertura), como lo son las arcillas pilareadas.

La tipo H4 también es característica de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos. La geometría y el tamaño de los poros afectan a la forma de la isoterma. Esto nos lleva a que, a grandes rasgos se puede clasificar a un material según la isoterma que se obtiene, y esto es justamente de lo que se trata la caracterización de materiales.

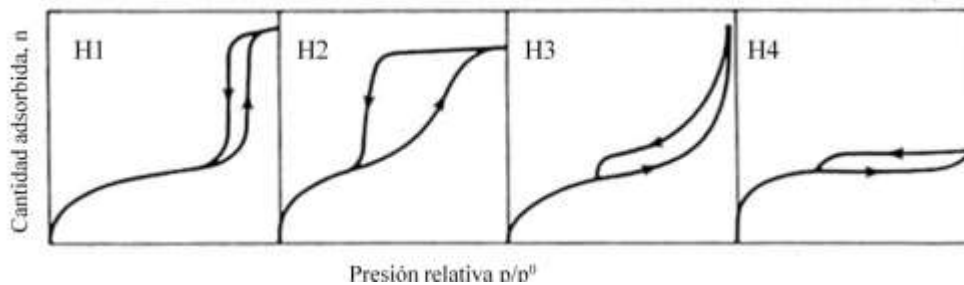


Figura 8. Tipos de histéresis en isothermas de fisiorción.

2.1.2 Modelos para describir el equilibrio de adsorción de gases puros

2.1.2.1 Ley de Henry.

Las moléculas adsorbidas sobre la superficie de un sólido pueden considerarse una fase distinta en sentido termodinámico. Las leyes termodinámicas rigen el equilibrio con el gas que lo envuelve. La adsorción física es un proceso exotérmico que se ve favorecido por las bajas temperaturas, al contrario que la desorción, que se favorece con el incremento de la temperatura. Cuando se trata de concentraciones lo suficientemente bajas, la relación de equilibrio tiende a una forma lineal (Ley de Henry):

$$q = K'P \quad (2.5)$$

siendo q la concentración adsorbida, P la presión parcial del adsorbato y K' es la constante de proporcionalidad, también llamada constante de Henry. Esta constante de Henry es la constante de equilibrio de adsorción, y su dependencia con la temperatura se puede estimar a partir de la ecuación de Van't Hoff:

$$K' = K'_o e^{-\Delta H/RT} \quad (2.6)$$

dónde $\Delta H = \Delta U - RT$, siendo ΔH la variación de entalpía en el proceso de adsorción. En un proceso exotérmico tanto ΔH como ΔU son negativas, por lo que la constante de Henry tiende a disminuir con la temperatura.

Existen diversos modelos para tratar de describir las isothermas de adsorción, tanto teóricos como empíricos. La mayoría de las ecuaciones con un fundamento teórico, que representan al sistema real con diferentes grados de exactitud, se basan en alguno de los siguientes modelos.

2.1.2.2 Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir, que tiene una base cinética, se basa en la suposición de que en el equilibrio las velocidades de adsorción y desorción son iguales, de manera que la cantidad adsorbida neta no varía. Supone que la adsorción tiene lugar sobre una superficie energéticamente homogénea y que no se produce interacción entre las moléculas del adsorbato. Este modelo describe la adsorción física en monocapa, con superposiciones i) de las moléculas que adsorben en un número fijo de centros activos bien definidos y localizados.

La isoterma de Langmuir viene dada por la ecuación;

$$V_a = \frac{V_m b p}{1 + b p} \quad (2.7)$$

donde b es una constante empírica. V_a y V_m metro son los volúmenes del gas adsorbido las moléculas completan completamente una monocapa a presión p .

En la formulación original de la teoría de Langmuir, el límite de saturación coincide con el momento en el que todos los centros activos de la superficie del adsorbente están ocupados, por lo que este parámetro sería independiente de la temperatura. Realmente se observa una pequeña disminución del límite de saturación con la temperatura, de lo que se deduce que este parámetro está relacionado con el llenado de los microporos.

Con el modelo de Langmuir es posible describir con exactitud el comportamiento de ciertos sistemas reales, aunque en muchos casos el comportamiento es parecido sin llegar a ser igual, por lo que su uso es frecuente. Además, el modelo presenta ciertas ventajas, a bajas presiones se reduce a la ley de Henry, mientras que a elevadas presiones predice una capacidad de adsorción finita.

2.1.2.3 Isoterma de BET

Brunauer, Emmet y Teller propusieron la teoría BET en 1938 [46]. Se basaron en las mismas suposiciones que el modelo de Langmuir (1916): la superficie es energéticamente homogénea (la energía de adsorción no varía conforme avanza la adsorción en una misma capa), y no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas. También, según esta teoría, una vez alcanzado el equilibrio las velocidades de adsorción y desorción son iguales, por lo que es un modelo con base cinética [47].

La diferencia principal con el modelo de Langmuir, es que en el modelo BET se tiene en cuenta la adsorción en multicapa. La ecuación que representa el modelo de BET es:

$$\frac{q}{q_s} = \frac{b\left(\frac{p}{p_s}\right)}{\left(1-\frac{p}{p_s}\right)\left(1-\frac{p}{p_s}+b\frac{p}{p_s}\right)} \quad (2.8)$$

Siendo q la cantidad adsorbida, q_s la cantidad adsorbida correspondiente a la saturación, b es un parámetro del modelo, p la presión parcial del gas y p_s la presión de saturación del gas.

El modelo de BET se utiliza frecuentemente para la medida del área superficial mediante adsorción de nitrógeno a baja temperatura. Por ello es necesario identificar la formación de la monocapa, y conociendo la cantidad de nitrógeno adsorbido en ese momento y el tamaño de la molécula, se consigue estimar el área superficial del sólido poroso.

Además de estos modelos existen otros, tales como el modelo termodinámico de Gibbs y la teoría potencial de Polanyi. Brevemente mencionar que el primero se basa en la existencia de tres fases que se encuentran en equilibrio (gas, fase adsorbida y adsorbente), entre las que se distribuyen las moléculas del compuesto que se adsorbe [48]. A partir del modelo termodinámico de Gibbs se obtiene la teoría de la fase adsorbida (Ideal Adsorbed Solution Theory, IAST), la cual se emplea para la predicción del equilibrio de adsorción de mezclas. La teoría potencial de Polanyi parte de la suposición de que existe un volumen de adsorción en el adsorbente sobre el que actúan las fuerzas de atracción del mismo, que define por medio de un potencial de adsorción [49]; es especialmente útil para describir el equilibrio de adsorción de vapores condensables sobre adsorbentes microporosos.

En muchos casos, los modelos teóricos no son capaces de describir con exactitud los datos experimentales, por lo que no son válidos para describir cuantitativamente los resultados, debido a la complejidad del adsorbente y a las interacciones adsorbente-adsorbato y adsorbato-adsorbato, variables que, sobre todo, afectan a la heterogeneidad energética del adsorbente. Para afrontar este problema se puede optar por dos enfoques diferentes:

- Utilizar modelos empíricos que permitan reproducir los datos experimentales con ecuaciones relativamente sencillas, pero sin un fundamento físico.
- Proponer un modelo que describa la heterogeneidad energética del adsorbente, cuyos parámetros se puedan estimar a partir de alguna propiedad del adsorbente, como, por ejemplo, la distribución volumétrica de tamaños de poro. A partir de este modelo se deduce una ecuación para la isoterma de adsorción, que suele ser bastante compleja o no se puede resolver de manera explícita.

Los modelos empíricos presentes en la bibliografía son muy numerosos, pero Freundlich [49], Sips [50, 53] y Toth [51, 52] destacan por su sencillez y capacidad a la hora de ajustar los datos experimentales.

2.1.2.4 Isotherma de Freundlich

Desarrollada por el matemático, físico y astrónomo alemán Erwin Finlay Freundlich en 1926, la isoterma es conocida como la primera y mejor ecuación empírica.

$$q = Kp^{1/n} \tag{2.9}$$

donde q es la cantidad adsorbida a una presión parcial p del gas. K y n son los parámetros de Freundlich, que pueden asociarse a la capacidad de adsorción y a la intensidad de adsorción (heterogeneidad de la superficie), respectivamente. Un valor por encima de 1 para $1/n$ muestra interacciones débiles adsorbente-adsorbato, y valores inferiores a 1 representan interacciones más fuertes.

2.1.2.5 Modelo Sips (Langmuir-Freundlich)

Fue propuesta por Robert Sips en 1948 [53]. Es una combinación de las isothermas de Langmuir y Freundlich. Este modelo al igual que el de Freundlich no se reduce a la ley de Henry para el límite de presión cero [54]. La ecuación del modelo es:

$$q = \frac{q_{max}(KP)^b}{1+(KP)^b} \quad (2.10)$$

Donde K y b son constantes empíricas. El parámetro $b=1/n$ varía con el grado de heterogeneidad de la superficie del adsorbente. Cuando n es mayor que 1 se establece el fenómeno de cooperación positiva entre el adsorbente y el adsorbato, mientras que para un valor menor que 1 esta cooperación positiva no existe; un valor igual a 1 asume un comportamiento tipo Langmuir [55]. La isoterma de Sips tiene la ventaja que se reduce a la isoterma de Freundlich a bajas presiones, y aproxima la capacidad de la monocapa a altas presiones de forma similar a la isoterma de Langmuir.

2.1.2.6 Modelo de Toth

Otro modelo empírico es la ecuación de Toth (1971):

$$q = \frac{q_{max}b_1P}{[1+(b_1P)^n]^{1/n}} \quad (2.11)$$

Esta ecuación contiene tres parámetros ajustables (q_{max} , b_1 y n) y cumple con los límites requeridos tanto para $p \rightarrow 0$ como para $p \rightarrow \infty$. Aunque fue originalmente propuesta para adsorción en monocapa [56], la ecuación actualmente tiene una mayor aplicabilidad, especialmente cuando es aplicada en isothermas de tipo I [57].

2.1.3 Área de superficie

Las capas adsorbidas se pueden dividir en dos tipos: monocapas (adsorción de Langmuir) y multicapas. Langmuir [58, 59] desarrolló un enfoque cinético para describir la isoterma tipo I que se aplica más apropiadamente a la quimisorción. Langmuir trabajó en varios supuestos: i) solo una capa molecular formada en la superficie adsorbente (adsorción monocapa), ii) superficie adsorbente homogénea (dieciséis sitios idénticamente energéticos) y iii) ninguna interacción entre las moléculas de gas adsorbidas. La ecuación de Langmuir es:

$$V_a = \frac{V_m b p}{1 + b p} \quad (2.12)$$

Más tarde Stephen Brunauer, P.H. Emmett y Edward Teller estudiaron la adsorción de gas en capas multi-moleculares, y generaron una ecuación universal de adsorción multicapa basada en el concepto Langmuir, que se conoce como teoría BET [60]. Hay varios supuestos para aplicar el concepto de Langmuir a la adsorción multicapa: i) energía equivalente para cada capa adsorbida, ii) un número infinito de capas de adsorción, iii) ninguna interacción entre cada capa de adsorción, iv) tasa igual de condensación molecular de gas en una capa adsorbida en comparación con la velocidad de evaporación de esta capa adsorbida. Después sumando el volumen de cada capa adsorbida mediante la aplicación de la teoría de Langmuir, una nueva expresión se puede derivar:

$$V_a = \frac{V_m C p}{(p_0 - p) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_0} \right]} \quad (2.13)$$

Aquí p_0 es la presión del gas de saturación y C es la constante BET, y está relacionada con el calor (E_1) de la primera capa y el calor (E_L) de licuefacción del adsorbato [61]:

$$C \propto \exp \frac{E_1 - E_L}{RT} \quad (2.14)$$

R es la constante del gas. De acuerdo con la ecuación 2.6, la isoterma posee una curva en forma de “s” y dos regiones cuando $p < p_0$ (región de baja presión), se convierte en la ecuación 2.15

$$V_a = \frac{V_m C \left(\frac{P}{P_0} \right)}{1 + C \left(\frac{P}{P_0} \right)} \quad (mol) \quad (2.15)$$

Donde $\frac{P}{P_0}$ se llama presión relativa. La isoterma se vuelve cóncava hacia el eje de presión.

En la región de alta presión ($p \rightarrow p_0$), la isoterma tiende a ser convexa hacia el eje de presión.

Por lo tanto, hay un Punto B en la isoterma (Figura 7).

Para un cálculo conveniente, la ecuación 2.13 se puede reorganizar en forma lineal:

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.16)$$

Con la aplicación de la ecuación 2.16, los valores de $p / [V_a (p_0 - p)]$ se trazan contra p / p_0 , que puede producir una línea recta con la intersección $1 / V_m C$ y la pendiente $(C - 1) / V_m C$.

Con base en esta línea recta o una línea de regresión, los valores para V_m y C puede ser calculado.

El área de superficie específica S_{BET} del adsorbente por gramo se calcula a partir de V_m con la ecuación.

$$S_{BET} = \frac{V_m \sigma N_A}{m V_0} \quad (2.17)$$

$$\sigma = 4 \times 0.866 \times \left[\frac{M}{4(2N_A \rho)^{1/2}} \right] \quad (2.18)$$

donde σ es el área superficial ocupada por una molécula de adsorción que está de acuerdo con la suposición de un empaquetado cerrado en una superficie, N_A es la constante de Avogadro, m es la masa del adsorbente, V_0 es el volumen molar de adsorbente, M y ρ son el peso molecular y la densidad en fase líquida. El valor de σ para nitrógeno (N_2) es 16.2 \AA^2 , calculado por Stephen Brunauer, P.H. Emmett y Edward Teller.

2.1.4 Tamaño de poro y volumen de poro

Los poros se clasifican en tres grupos, según los distintos rangos de tamaño de poro: i) microporos: $< 2 \text{ nm}$, ii) mesoporos: $2 \text{ nm} - 50 \text{ nm}$, iii) macroporos: $> 50 \text{ nm}$. Las fuerzas atractivas se potencian cuando las moléculas de adsorbato se adhieren a la pared, y estas fuerzas conducen al comienzo de la condensación del gas. La condensación sólo ocurre en poros relativamente grandes, y muy comúnmente en mesoporos. Normalmente, la ecuación de Kelvin [62] se aplica para derivar tamaño de poro y distribuciones de tamaño de poro, conectando las presiones de condensación críticas y los tamaños de poro:

$$\ln \left(\frac{p_v}{p_0} \right) = - \frac{2\gamma V_L \cos \theta}{RT r_k} \quad (2.19)$$

Aquí p_v y p_0 son las presiones de vapor de equilibrio del condensado (presión de condensación crítica) en un poro y la presión de equilibrio del mismo adsorbato en una superficie plana, respectivamente. Los términos γ y V_L son la tensión superficial del líquido y el volumen molar del condensado, respectivamente. r_k y θ son el radio medio de curvatura del menisco líquido y el ángulo de contacto del condensado/sustrato (Figura 9. , respectivamente.

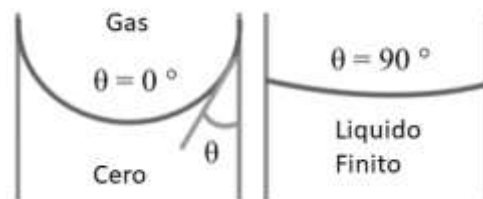


Figura 9. Figura del ángulo de contacto.

De acuerdo con la Ecuación 2.19 la condensación depende del ángulo de contacto y el radio de los poros a una temperatura determinada entre el líquido y el sólido en cuestión. El gas se condensa en un poro, cuando el ángulo de contacto es menor que 90° , y el proceso continúa mientras la presión de adsorción es mayor que p_v . La condensación ocurre primero en poros pequeños en lugar de en poros grandes. Existen diferentes geometrías de estructuras de poro, tales como cilindros, ranuras, esferas y otros. En general, los materiales porosos contienen no sólo una geometría específica de poro, sino una combinación de varias geometrías de poro que es demasiado complicada para una descripción y cálculo matemáticos. Por lo tanto, la forma más común es asumir un modelo de poro cilíndrico, y la ecuación 2.19 se convierte en la ecuación aplicada para el análisis del tamaño de poro con la rama de adsorción:

$$\ln \left(\frac{p_v}{p_0} \right) = - \frac{2\gamma V_L}{r_k RT} \quad (2.20)$$

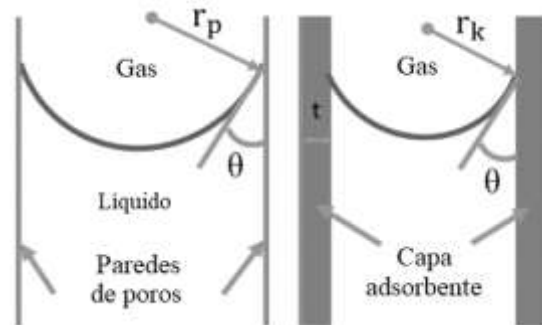


Figura 10. Demostración de tamaño de poro.

Sin embargo, la condensación ocurre después de la adsorción de la multicapa, que significa que el diámetro de poro obtenido a partir de la ecuación de Kelvin es el tamaño del condensado núcleo líquido. El tamaño de poro real (r_p) debe incluir el espesor (t) del adsorbido multicapa. Por lo tanto, el tamaño de poro real es:

$$r_p = r_k + t \quad (2.21)$$

Las ecuaciones empleadas con más frecuencia para el espesor de la capa adsorbida son de investigaciones de Halsey [63] y de Harkins y Jura [64]. Harkins y Jura derivaron una expresión sin el área de la molécula para determinar el área de superficie de un adsorbente basado en una suposición de condensación en una superficie plana (Ecuación 2.22).

$$\log \left(\frac{p}{p_0} \right) = B - \frac{A}{v_a^2} \quad (2.22)$$

Esta ecuación conduce a una región lineal con A y B como pendiente e intersección, respectivamente. Por lo tanto, el espesor estadístico de la capa condensada adsorbida puede estar relacionado con la cantidad de gas adsorbido [65]:

$$t = \left[\frac{A}{B - \log_{10} \left(\frac{p}{p_0} \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.23)$$

Los valores A y B son empíricos y están disponibles para los absorbentes y adsorbentes probados. En varios trabajos, el N₂ se ha usado como gas de operación para fisisorción y los valores para A y B son 13.99 y 0.034, respectivamente.

Otra descripción del espesor de una película condensada en una superficie plana se llama t-plot, que se correlaciona con el grosor y el volumen adsorbido [66].

$$t = t_m \left[\frac{V_a}{V_m} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.24)$$

t_m es el espesor de la monocapa de adsorbato y se toma un valor de 3.54 para el N₂. Típicamente, la expresión se presenta mediante la ecuación de Halsey [63] para N₂ en la siguiente forma:

$$t = 3.54 \left[\frac{-5.00}{\ln \left(\frac{p}{p_0} \right)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.25)$$

El valor 5 es empírico, y el exponente 1/3 se obtiene de la aplicación de la ecuación potencial de Lennard-Jones [67]. Esta forma de cálculo de espesor tiende a analizar una isoterma en la región multicapa (área de presión más alta).

Después de analizar el tamaño de poro, la teoría de la ecuación de Kelvin también es empleado para el cálculo de distribuciones de tamaño de poro. Durante el manejo matemático, se puede seguir la adsorción o la rama de desorción de la isoterma.

Una situación que se debe considerar es que los poros deben estar completamente llenos, y esto solicita una presión relativa (p / p_0) alrededor de 0.995. Un enfoque de cálculo común es el trabajo de Elliott P. Barrett, Leslie G. Joyner y Paul P. Halenda [68], llamado método BJH. Mediante una disminución gradual de la presión, tal como de 0,99 a 0,95, 0,91, etc., la pérdida de cantidad de adsorbato en cada etapa es igual al volumen del núcleo de gas condensado en el poro. El resto de las moléculas adsorbidas todavía se consideran como el espesor t en la pared del poro y este grosor se puede calcular mediante la ecuación 2.23 o la ecuación 2.25.

Luego correlacionando la ecuación de Kelvin con la Ecuación 2.21, el tamaño de poro real r_p puede calcularse lo que corresponde al volumen de poro en este punto de la presión relativa.

El volumen total del de poro (V_{tp}) es la suma de cada volumen de poro (V_w) con ancho de poro W .

$$V_{tp} = \sum w V_w \quad (2.26)$$

2.2 Quimisorción

La teoría de Langmuir es más adecuada para quimisorción. De acuerdo con la teoría cinética de los gases, la tasa de adsorción en cualquier segundo es una función del número de moléculas que colisionan a un área unitaria por segundo, lo que significa una función de presión p . Suponiendo que el número total de sitios de adsorción accesibles es N_m , el número de sitios ocupados es N_a y la cobertura de la monocapa es θ . La ecuación de Langmuir es entonces:

$$\theta = \frac{N_a}{N_m} = \frac{bp}{1+bp} \quad (2.27)$$

o,

$$\frac{p}{N_a} = \frac{1}{N_m b} + \frac{p}{N_m} \quad (2.28)$$

donde b es una constante empírica que presenta la energía de adsorción E_a . La cobertura θ se puede expresar como,

$$\theta = \frac{V_a}{V_m} \quad (2.29)$$

Combinando la ecuación 2.27 y la ecuación 2.29, la forma lineal de la ecuación incluye variantes de volumen y presión,

$$\frac{p}{V_a} = \frac{1}{V_m b} + \frac{p}{V_m} \quad (2.30)$$

A presión ultra baja, el valor de b_p en la ecuación 2.27 es mucho menor que 1. Por lo tanto, la ecuación 2.27 se puede escribir como,

$$\theta = \frac{N_a}{N_m} = b_p \quad (2.31)$$

Esto significa que la cantidad de moléculas adsorbidas es proporcional a la presión y esta región se llama región de la ley de Henry. A alta presión, el término b_p es mucho mayor que 1. Entonces la ecuación 2.27 se puede expresar como,

$$\theta = \frac{N_a}{N_m} = 1 \quad (2.32)$$

que indica la ocupación completa de los sitios de adsorción activos.

2.3 Comparación de la fisisorción y la quimisorción.

Algunas teorías se han discutido anteriormente sobre la física y la quimisorción. Debido a los diferentes comportamientos de conexión gas-sólido, varias teorías han sido desarrolladas para describir y comprender la adsorción de gas en superficies sólidas.

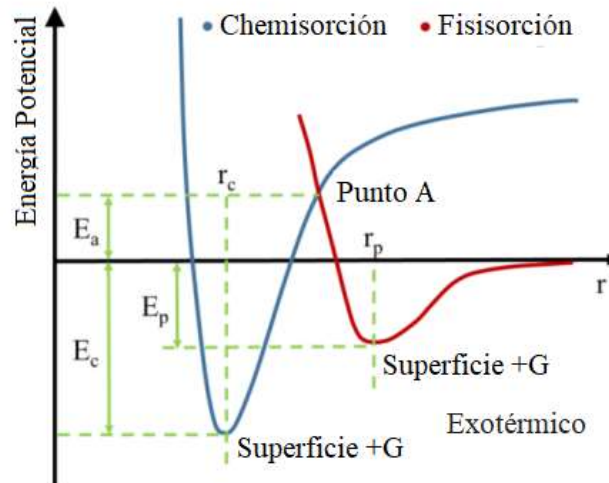


Figura 11. Figura de la relación de la energía potencial de fisisorción y quimisorción.

La Figura 11 muestra las tendencias potenciales de energía y la relación de energía durante el proceso de adsorción [69, 70]. Una molécula de gas (G) se moviliza hacia la superficie sólida a lo largo del eje r (la distancia). La fisisorción ocurre primero y llega al equilibrio (Superficie + G). Este proceso es exotérmico y proporciona energía de fisisorción E_p . Si el gas se acerca más a r_c , debe inyectarse energía extra E_a en el sistema para activar el proceso y el punto A es un punto de transición de la fisisorción a la quimisorción. Después de la disociación de las moléculas de gas en la superficie del adsorbente, la adsorción química se aproxima al equilibrio (superficie-G) en la posición r_c ($<r_p$) debido a la superposición orbital con núcleos más cercanos y la energía química es E_c . Este proceso de activación da como resultado el comportamiento preferible de la quimisorción a alta temperatura y la fisisorción a baja temperatura. La Tabla 1 compara la fisisorción y la quimisorción del mecanismo de unión con los modelos de adsorción. La interacción de adsorbato/adsorbente para fisisorción es una fuerza de Van der Waals que es débil y de largo alcance, mientras que el enlace covalente o iónico es el enlace químico para quimisorción que es fuerte y de corto alcance. En fisisorción, una molécula de gas se conecta en cualquier sitio de la superficie. Por el contrario, una molécula de gas tiene una muy alta

selectividad en la superficie adsorbente en quimisorción. Debido al procedimiento de activación, la energía para la quimisorción normalmente es más alta que la energía necesaria para fisisorción. En general, la adsorción adicional ocurre después de la finalización de la primera capa con fisisorción y el adsorbato se extiende en la monocapa de gas condensado para formar una multicapa. Por lo tanto, la teoría BET está adaptada para la fisisorción. Sin embargo, para quimisorción: el adsorbato reacciona con el adsorbente y forma una monocapa. Es difícil para llegar a una multicapa en esta situación debido a la alta temperatura requerida.

Propiedades	Fisisorción	Quimisorción
Enlace	Van der Waals: débil, unión de enlace largo.	Enlace químico: Fuerte y corto enlace.
Superficie específica	No: en cualquier superficie con baja temperatura	Si: CO ₂ en CaO pero no en oro o mercurio.
Entropía	$\Delta H_{ads} = (5 \sim 50) \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{ads} = (50 \sim 500) \text{ kJ mol}^{-1}$
Activado	No: equilibrio de logro rápido y reducir la cobertura de la superficie con el aumento de la temperatura	Sí: equilibrio lento y la adsorción mejorada con aumento de temperatura
Superficie de reacción	No	Si
Capa de Adsorción	Multicapa	Monocapa
Modelo de Adsorción	Isoterma BET	Isoterma de Langmuir

Tabla 1. Propiedades de la Fisisorción y Quimisorción.

2.4 Estabilidad de adsorción de CO₂

Un buen adsorbente debería proporcionar una alta capacidad de adsorción de CO₂, corta separación de CO₂ tiempo y estabilidad química. Para el estudio de la estabilidad de adsorción de CO₂, los siguientes la ecuación se usa para calcular la captación de CO₂ adsorbido.

$$C_{CO_2}^n = \frac{n_{CO_2}^n}{M} (\text{mol/kg}) \quad (2.33)$$

$C_{CO_2}^n$ es la capacidad del CO₂ en mol/kg en el n^{th} ciclo, $n_{CO_2}^n$ es la cantidad de CO₂ que reaccionó en mol en el n^{th} ciclo, y M es la masa de la muestra en kg. La conversión de carbonatación es aplicada para evaluar la estabilidad de la quimisorción y se calcula con la siguiente formula:

$$X_n = \frac{n_{CO_2}^n}{MY/56} X 100\% \quad (2.34)$$

X_n es la carbonatación del CaO después de n ciclos, Y es el porcentaje de CaO en la muestra, $n_{CO_2}^n$ y M es la misma que la ecuación 2.33.

2.5 Adsorbentes

2.5.1 Propiedades físicas y capacidades de captura de diferentes adsorbentes.

2.5.1.1 Adsorbente CaO

El CaO es un material adsorbente utilizado en varias referencias años atrás obtenido de la dolomita, recientes investigaciones como se mencionan en la Tabla 2 se muestran referencias de la cáscara de huevo para otros fines distintos al presente trabajo, de modo que no hay evidencia que actualmente se haya realizado un trabajo similar a la que se realiza en esta tesis.

Por su parte, Thongthai Witoon (2011) la referencia base del presente trabajo, obtuvo el CaO de la cáscara de huevo, la sintetizó y realizó pruebas de adsorción de CO₂. Otro autor, Risfidian Mohadi (2016) preparó CaO de la cáscara de huevo, y la descompuso a varias temperaturas, algunas de las cuales estuvieron en el rango de 600°C a 1000°C, mostrando propiedades del CaO al ser sometido a estas temperaturas.

Otros autores como Eric Scia (2016) realizó la síntesis de CaO de la cáscara de huevo para otras aplicaciones, Erika Zamora (2014) utilizó el CaO y carbón activado para observar su cinética de adsorción.

Sorbente base				
Autor	Año	Título	Sorbente	Comentarios
Thongthai Witoon	2011	Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO ₂ sorbent.	CaO de cáscara de huevo	Absorción de CO ₂ utilizando CaO de la cáscara de huevo con absorción de 0.5% wt a 900°C mediante TGA .
Risfidian Mohadi	2016	Preparation Calcium Oxide (CaO) from Chicken Eggshells		CaO de cáscaras de huevo optima temperatura de preparación a 900°C
Eric Ryan Scia	2009	Synthesis and regeneration of enhanced eggshell sorbents for clean coal applications		Preparación de la cáscara de huevo

Erika Zamora-Villafranco	2014	Adsorption Kinetics of Matter Contained in a Leachate Using Eggshell and Activated Carbon	CaO de la cascara de huevo como adsorbente para el estudio de su cinética de adsorción para líquidos de relleno sanitario.
Laetitia Vieill	2010	Improvements of calcium oxide based sorbents for multiple CO ₂ capture cycles	Cáscara de huevo dopada con etóxido de titanio

Tabla 2. Bibliografía de materiales sorbentes.

El adsorbente base del presente trabajo es el CaO por su alta capacidad de adsorción muy cercano al valor teórico, recientes investigaciones como lo trabajos de la Tabla 3 se muestra que el CaO de la cáscara de huevo es un adsorbente prometedor para la captura del CO₂.

2.5.1.2 Dopantes TiO₂, Carbón activado y PET.

Las siguientes cuatro referencias descritas a continuación permitieron desarrollar el CaO adsorbente base y los dopantes por medio de los procedimientos de síntesis y obtención de los materiales así como guía para realizar las mezclas adsorbentes que se muestran en la Tabla 3.

El CaO de la cáscara de huevo se utilizó como base la información descrita por Thongthai Witoon (2011). El trabajo de A. M. Kalinkin (2006) se utilizó para la obtención de la mezcla de CaO con TiO₂, la cual fue sinterizada mecánica y químicamente mediante un molino de alta energía para obtener titanato de calcio. El trabajo de Sulaiman 2013, contribuyó a la presente tesis como base para la mezcla de CaO con carbón activado, utilizando el proceso de síntesis ahí descrito. También realizó la absorción de CO₂ utilizando carbón activado de cáscara de palma y CaCO₃ a diferentes porcentajes, usando columna de absorción hasta 950°C.

La adsorción de CaO con PET que se realizó en este trabajo se basa en el trabajo de Jacek Przepiorski (2013) aquí fuente de CaO que utiliza es dolomita para realizar su mezcla dopante CaO-PET.

Dopantes				
Autor	Año	Título	Dopante	Comentarios
Thongthai Witoon	2011	Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO ₂ sorbent.	CaO de cáscara de huevo	Absorción de CO ₂ utilizando CaO de la cáscara de huevo con absorción de 0.5%wt a 900°C mediante TGA.
A. M. Kalinkin	2006	Mechanosorption of Carbon Dioxide by CaTiO ₃ Perovskite: Structure-Chemical Changes	TiO ₂	Absorción de CO ₂ utilizando CaCO ₃ y dióxido de titanio mecánica y químicamente sinterizados mediante un molino planetario para obtener titanato de calcio. Equipo de absorción TG, DTA, DTG a 800°C
Mahmood Sulaiman	2013	Oil-Palm Shell Activated Carbon Production Using CO ₂ Emission from CaCO ₃ Calcination	Carbón Activado	Absorción de CO ₂ utilizando carbón activado de cáscara de palma y CaCO ₃ a diferentes porcentajes. Usando columna de absorción hasta 950°C.
Przepiorski Jared	2013	MgO/CaO- loaded porous carbons for carbon dioxide capture	PET, MgO	Absorción de CO ₂ utilizando CaO y MgO de dolomita natural y PET como dopante de proveedor en TG a 900°C.

Tabla 3. Bibliografía de materiales dopantes.

2.5.1.2.1. Carbón activado

Los carbonos activados pueden revelar diferencias en la estructura de los poros y área de superficie específica, que son unos de los factores clave que influyen en la adsorción. Por ejemplo, carbonos microporosos, por lo general, adsorbe efectivamente contaminantes de un pequeño tamaño molecular, y mesoporosos son eficientes para la adsorción de grandes moléculas [71, 72]. Además de la porosidad, la presencia de diferentes grupos funcionales

superficiales que contienen oxígeno da características específicas a los carbones activados, tales como la selectividad mejorada hacia ciertos adsorbatos.

Existen distintas fuentes de carbón activado, los cuales pueden ser sintéticas o sustentables. Algunas fuentes de materia prima sustentable para la obtención de carbón activado, por mencionar algunos son: el tereftalato de polietileno (PET), la cáscara de coco y la cáscara de arroz. En el presente trabajo se utilizara el PET de desecho de los refrescos o bebidas para la obtención de carbón activado así como también carbón activado de un proveedor.

Las propiedades físicas más importantes para caracterizar adsorbentes sólidos incluyen el área superficial BET (Brunauer-Emmet-Teller) y el volumen de poro. Por lo general, el área BET varía entre 5 y 1300 m²/g y el volumen de poro entre 0,02 y 1,1 cm³/g. Grandes áreas superficiales y volúmenes de poro han sido durante mucho tiempo considerados como propiedades clave de los adsorbentes. Sin embargo, las propiedades químicas también son importantes. Así, por ejemplo, el zirconato de litio (Li₂ZrO₃) a pesar de su baja área superficial (5 m²/g) y volumen de poro (0,02 cm³/g) posee una alta capacidad de adsorción de CO₂ (0,29 g CO₂/g adsorbente).

Los valores normales de capacidad de adsorción para adsorbentes sólidos convencionales son del orden de 100 mg CO₂/g adsorbente. Con el fin de alcanzar el objetivo de 150 mg CO₂/g adsorbente, se han desarrollado muchos trabajos para modificar estos adsorbentes con el fin de aumentar la capacidad de adsorción de CO₂, ya sea mediante aumento del área específica, de la afinidad por el CO₂ y/o desarrollando adsorbentes con capacidad de formar enlaces covalentes con el adsorbato [73-76].

Las estructuras carbonosas micro o mesoporosas de los carbones activos son ampliamente consideradas como uno de los más importantes tamices moleculares debido a sus buenas propiedades adsorbentes, resultantes de su potencialmente alta área superficial y gran volumen de poro.

La activación física o química de materia prima carbonosa amorfa como madera, turba o lignito, da lugar a un material carbonoso muy poroso (por encima de 1000 m²/g y de volumen de poro superior a 0,6 cm³/g).

El carbón activado [77, 78] presenta algunas ventajas sobre otros materiales adsorbentes ya que tiene bajo costo y alta estabilidad térmica.

La superficie de los carbones es apolar, por lo que al actuar como adsorbente presenta carácter hidrófobo y organofílico, por ello son más estables al agua que las zeolitas. Con respecto a la regeneración, los carbones activados son fácilmente regenerables, permitiendo su uso en PSA (pressure swing adsorption). Cuentan con cinéticas de adsorción y desorción rápidas, similares a las zeolitas, pero peor capacidad de adsorción que éstas a temperaturas moderadas y bajas presiones. Estos materiales son interesantes para la eliminación de CO₂ solamente en condiciones de altas presiones y baja temperatura.

Las propiedades de adsorción de los carbones activados no solamente vienen definidas por la estructura porosa sino también por la química superficial. La presencia de heteroátomos en la superficie del carbón (oxígeno, nitrógeno, azufre...) permite modificar las propiedades de acidez o basicidad del mismo.

2.5.1.2.2 Dióxido de Titanio

Otro adsorbente utilizado como dopante para el presente trabajo es el óxido de titanio (TiO₂) ya que su alta temperatura de Tammann que maneja y los puntos de fusión para son 1843 °C y 1980°C, respectivamente. Lo cual es apto para las temperaturas en los cuales el CaO adsorbe el CO₂ cerca de los 800°C. Ching-Tsung Yu et al [79], menciona que adsorbentess basados en CaO con marco CaTiO₃ evita el efecto de sinterización sobre las partículas de CaO y estabiliza la eficiencia de captura de CO₂ durante la reacción cíclica.

El TiO₂, al mezclarse con el CaO_{huevo}, funciona como una capa inerte que separa las partículas de CaO, permitiendo que el CO₂ pase a través y reaccione con el CaO para la obtención de CaTiO₃. Así, en la superficie de las partículas de CaTiO₃, pueden tomar lugar dos posibles reacciones químicas:



Es posible que la capacidad de adsorción de CO₂ dependa de la reacción del CaO con el TiO₂ en donde la capa de CaTiO₃ permita que haya unos espacios por donde el CO₂ pase y reaccione con el CaO como ya se mencionó.

2.5.1.2.3 Óxidos metálicos

La naturaleza ácida del dióxido de carbono favorece su adsorción en los sitios básicos de algunos óxidos metálicos (Na_2O , K_2O , CaO , MgO , etc), especialmente en aquellos con baja razón carga/radio.

En el caso de los óxidos de metales alcalinotérreos, un mol del óxido puede adsorber químicamente un mol de CO_2 , según la estequiometría, para formar el carbonato del metal:

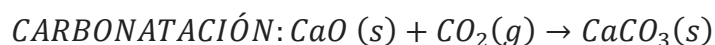


En la naturaleza el calcio se encuentra en forma de carbonatos como caliza y dolomita, que al tratarse a altas temperaturas liberan CO_2 y generan óxidos de calcio.



De esta forma, los óxidos de calcio resultan ser buenos adsorbentes de CO_2 .

De esta forma, el siguiente par de reacciones se consideran una técnica efectiva para la eliminación de CO_2 en muchas aplicaciones que requieren temperaturas relativamente altas.



Exotérmica 650 – 700°C



La capacidad de adsorción teórica es muy alta, en torno a 17,8 mmol CO_2/g CaO , pero tras la regeneración se produce una pérdida de la capacidad de adsorción (25 % de la inicial) con los ciclos, por bloqueo de poros y sinterización. Estos materiales son ventajosos si se comparan con otros adsorbentes, por su bajo costo y amplia disponibilidad.

En comparación con los minerales alcalinotérreos, los materiales de metales alcalinos generalmente dan menor capacidad de adsorción y requieren mayor energía para la carbonatación y calcinación. Sin embargo, un tipo de óxido basado en litio (Li_2ZrO_3) resulta un adsorbente prometedor a altas temperaturas (400-800°C), debido a su estabilidad térmica, a su elevada capacidad de captura (más de 4,5 mmol/g) y a su buena estabilidad tras varios ciclos de regeneración. Además, tiene alta selectividad por el CO_2 y baja afinidad hacia el N_2 [80].

Capítulo 3 Experimentos

3.1 Materiales

- CaO de la cáscara de huevo de desecho domestico del estado de Querétaro, México.
- CaO de origen sintético de la marca “Oxical”.
- TiO₂, de origen sintético de la marca “Sigma Aldrich”.
- Carbón activado, de origen sintético de la marca “Sigma Aldrich”.
- PET, proveniente de la ralladura de botellas de refresco de desecho.

3.2 CaO extraído de la cáscara de huevo.

El óxido de calcio (CaO) se conoce como sorbente rentable, con alta capacidad de adsorción como se describirá en otras referencias descritas más adelante. Recientes investigaciones demostraron que el CaO derivado de la cáscara de huevo es un prometedor sorbente para la captura de CO₂. Olivares-Marín et al. [83] estudio la influencia de la morfología de partículas, la porosidad y la estructura cristalina de varios CaCO₃ sorbentes de origen natural y sintético, y encontró que después de CaO comercial, el CaO derivado de la cáscara de huevo captura más CO₂. En otra investigación llevada por Ives et al. [81], en donde la capacidad de los sorbentes de CaO obtenidos se compararon: la cáscara de huevo, concha de mejillón y piedra caliza para capturar CO₂ de los gases de combustión. Los resultados mostraron que la disminución en la capacidad de captura de CO₂ fue más lenta para la cáscara de huevo, seguido por la caliza y concha de mejillón.

La absorción de CO₂ utilizando materiales sostenibles basados en CaO ha sido reportada extensamente.

3.2.1 Propiedades y síntesis de la Cáscara de huevo

El material CaO se obtiene de la materia prima de la cáscara de huevo proveniente de los residuos caseros y es conocido como un sorbente de bajo costo con alta capacidad de adsorción. Recientes investigaciones muestran que el CaO derivado de la cáscara de huevo es un sorbente prometedor para la captura del CO₂.

En la Figura 12 se muestra la síntesis para la obtención del CaO de la cáscara de huevo que se describe a continuación:

1. Las cáscaras de huevo se lavaron con agua desionizada 10 veces para eliminar residuos como polvo o excremento del ave.
2. Posteriormente, se dejaron reposar tres días en una mezcla de agua desionizada con ácido acético para la separación de la membrana.

El ácido acético actúa en las cáscaras de huevo rompiendo los cristales de carbonato de calcio de la cáscara del huevo, separando las partes de calcio y de carbonato con el subproducto de agua. La parte de calcio toma la forma de iones de calcio, suspendido en el ácido acético y el agua. Los iones de calcio son átomos que son despojados de dos electrones. El par de electrones desprendidos se enlazan con los dos iones de hidrógeno en el ácido acético del vinagre para formar dos átomos de hidrógeno que, a su vez, se unen con un átomo de oxígeno de la parte de carbonato de calcio para formar una molécula de agua. Los otros dos átomos de oxígeno de la parte de carbonato permanecen unidos al átomo de carbono de la parte de carbonato para formar una molécula de gas de dióxido de carbono. Las reacciones químicas con una base ácida se caracterizan por el intercambio de pares de electrones entre el donador de electrones (la base) y el receptor de electrones (el ácido). La reacción química es:



3. La parte de carbonato toma la forma de dióxido de carbono gaseoso que burbujea a medida que la cáscara del huevo se disuelve.
4. Después de que la cáscara de huevo es disuelta en el ácido acético, las membranas de la cáscara de huevo que permanecieron en la solución se filtran para eliminarlas.
5. La solución que contiene la cáscara de huevo disuelta se evapora varias veces a 200°C, para así obtener el CaCO_3
6. El CaCO_3 obtenido se calcinó 2 horas para obtener el adsorbente de CO_2 .

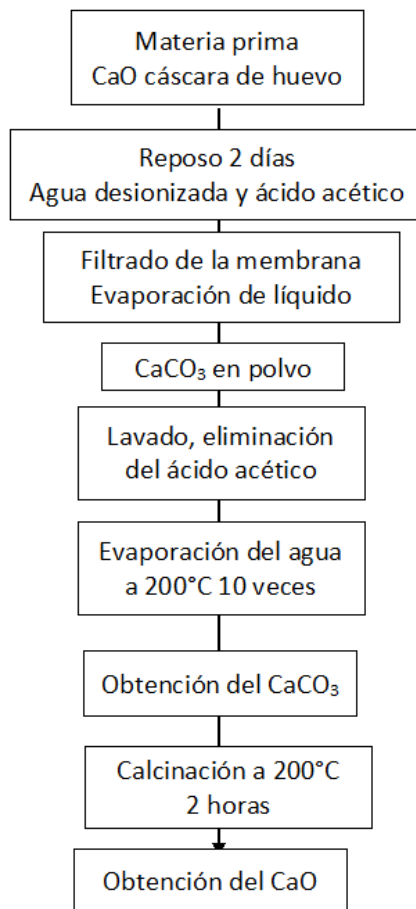


Figura 12. Síntesis del Óxido de Calcio.

Las muestras fueron calcinadas a 800°C por 2 horas; en este proceso de calentamiento una reacción química de descomposición tiene lugar y es llamada descarbonatación, desorción o regeneración del adsorbente.



Con base en la reacción química anterior, la pérdida de peso en los materiales después de ser expuestos a alta temperatura es calculada por la siguiente ecuación:

$$L_w = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \cdot 100\% \quad (3.3)$$

donde L_w y W_l son el porcentaje de la pérdida de peso de la muestra después del proceso de calentamiento a cierta temperatura y el tiempo específico, específico. W_0 es el peso original de la muestra antes del proceso de calentamiento. [31]

3.3 Mezclas

3.3.1 Obtención de dopantes

Los dopantes se obtuvieron de proveedores y de materiales reciclados, tal como se describe a continuación:

- El TiO_2 se obtuvo del proveedor Sigma Aldrich con tamaño de partícula alrededor de 135 nm.
- El PET fue obtenido manualmente al rayar botellas de refresco de desecho, y posteriormente se molieron en mortero de cerámica por 30 minutos.
- El carbón activado se obtiene del proveedor Sigma Aldrich, el cual se lavó con agua desionizada varias veces y se secó a 150°C por 4 horas y se redujo el tamaño de partícula al molerlo en un molino de alta energía por 3 horas, hasta alcanzar un tamaño de $5\mu\text{m}$.
- El CaCO_3 proveniente de proveedor con tamaño de partícula de hasta 266nm, para la comparación se realizó la molienda en molino de alta energía por 3 horas, obteniendo un tamaño de partícula de 133nm.

3.3.2 Molienda de muestras

Las muestras adsorbentes se sometieron a molienda en un molino de alta energía, esto para reducir el tamaño de partícula y obtener mayor adsorción de CO_2 en los materiales base CaO de la cascara de huevo, el CaO sintético y los dopantes. Se utilizó un contenedor de acero inoxidable en donde se depositan las mezclas, así como bolas de acero inoxidable para la trituración de las muestras. El molino de alta energía funciona, aproximadamente, a 1080 ciclos por minuto (60 Hz).

En la Tabla 4, se muestran algunas dimensiones de las partículas del CaO base y de los dopantes resultantes de mediciones de imágenes en el microscopio electrónico de barrido (*SEM-Scanning Electron Microscope*)

Se realizaron varias moliendas al adsorbente CaO_{huevo} en donde se puede observar que a medida que el tiempo de molienda incrementa, disminuye el tamaño de partícula, hasta que la molienda se realiza a 3 horas obteniendo un tamaño de partícula es menor. Investigaciones recientes como Abel Granados (2017), llevo a cabo la molienda en molino de alta energía de nitrato de calcio como precursor del CaO y moliéndolo por 2.5 horas y 10 horas, en donde se demostró que no hay refinamiento significativo del CaO, a las 10 horas sin mayor reducción del tamaño de partícula. Este mismo autor reportó que el área superficial disminuyo de 2,5 horas con 50.73 m²/g a 10 horas con 3.87 m²/g. Con lo anterior mencionado se puede constatar con la experimentación llevada a cabo en este trabajo y la literatura, el tiempo de molienda de 3 horas se realizó adecuadamente como lo reportó Abel Granados (2017).

La molienda del CaO resulta en la obtención de tamaños de partícula nanométricos y disminución de aglomeraciones resultantes de la síntesis.

Adsorbente	Molienda en Molino de Alta Energía	Tamaño de partícula (nm), [µm]	Max (nm)	Min (nm)	Media \bar{x} (nm)	Desviación estándar s (nm)
CaO (Cáscara de huevo)	Inicial	1382, 2150, 3059, 2144, 4097, 2237, 2020, 1764, 5809, 2188, 2000, 1769, 3376, 3033	5809	1382	2644	1169
	10 min	344, 472, 524, 429, 364, 378, 266, 322, 422, 566, 508, 356, 204, 272	556	204	387	105
	20min	331, 245, 370, 198, 305, 376, 311, 401, 300, 214, 210, 272, 340, 232, 220, 209	401	198	283	67
	30 min	222, 230, 382, 289, 266, 240, 180, 266, 229, 241, 266, 230, 170, 322, 219, 255, 204, 177, 228, 330, 215	382	170	247	53
	1 hora	253, 198, 231, 188, 175, 172, 242, 262	262	172	215	36
	3 horas	174, 206, 135, 129, 152, 133, 114, 97	206	97	149	31
CaO (del proveedor)	Inicial	400, 179, 239, 266, 272, 251, 246, 251, 267, 297, 392, 247, 230, 225, 392, 247, 297, 225, 230, 392, 297, 247, 230, 225	400	266	272	61.36
	10min	344, 472, 524, 429, 364, 378, 266, 422, 322, 508, 566, 204, 356, 272	566	204	387	105
	20min	331, 245, 370, 198, 305, 376, 311, 401, 214, 300,	401	198	283	67

		210, 209, 272, 232, 340, 220				
	30min	322,230,170,219, 204, 177, 228, 330, 215, 222, 230, 382, 289, 263, 240, 241, 229, 266, 180, 266	382	170	245	53
	1hora	188, 231, 253, 198, 172, 175, 242, 262	262	172	215	36
	3 horas	191, 236, 187, 169, 133, 209, 181	236	133	192	34
PET	15min	[106], [552], [139], [128], [561], [944], [82], [264], [435], [41]	944	41	325	291
Carbón activado	30min	977,1608, 4143, 724, 2065, 794, 1083, 1533, 1737, 974, 621, 1166, 3698, 546, 1816	4143	546	1506	1055
	1 hora	1154, 1138, 1865, 862, 2209, 1215, 2322, 1131, 1098, 2322, 1063, 3242, 3808, 878, 1255, 1330, 4278, 2188, 1256, 1246, 1593, 3398, 810, 932, 612, 2523, 1793, 2292, 1825, 1093, 667, 1382, 953	4278	612	1696	942
	3 horas	133, 180, 198, 135, 196, 253, 078, 139, 196, 140, 158, 112, 221, 130, 199, 123	253	78	161	46
TiO ₂	30min	184, 193, 155, 143, 123, 105, 125, 125, 168, 169, 136, 147, 212, 133103, 124, 140, 113, 113, 74, 82,	212	74	136	34
	3 horas	130, 143, 100, 126, 075, 147, 167, 161, 137, 161, 79, 82, 80, 62	167	62	117	36

Tabla 4. Molienda en el Molino de Alta Energía de las muestras.

El CaO sintético, al ser molido 3 horas, se muestra un tamaño de partícula mínimo de 133 nm y un máximo de 236 nm, y una desviación estándar menor que las demás moliendas de 34 nm.

En el caso del dopante PET, debido a que es obtenido mediante ralladura de botellas de refresco, no es posible obtener molienda por medio del molino de alta energía, ya a que la ralladura no fue homogénea y se obtuvieron trozos de tamaños en milímetros.

El carbón activado se obtuvo de un proveedor a tamaño milimétrico. Posterior al secado del mismo se hizo molienda por 30 min, 1 hora y 3 horas; en la molienda de 3 horas se tiene un

tamaño mínimo de partícula de 78 nm y un máximo de 212 nm, la desviación estándar es de 46 nm, mostrando más homogeneidad que los otros dopantes en el tamaño de partícula.

3.3.3 Realización de mezclas

Se realizaron las mezclas de $\text{CaO}_{\text{huevo}}$ como material base dopado con PET, carbón activado y con TiO_2 , a diversos porcentajes de sorbente base CaO y dopantes. Las mezclas se prepararon con el CaCO_3 del proveedor, con fines de comparación, como se muestra en el listado con la identificación de las mezclas, en la Tabla 5 y mientras que en la Figura 13 se observa el diseño de experimentos para las mezclas.

No. Mezcla	%%	Mezcla
1	100/0	$\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{TiO}_2$
2	75/25	
3	50/50	
4	25/75	
5	0/100	
6	90/10	
7	100/0	$\text{CaO}_{\text{sintético}}/\text{TiO}_2$
8	75/25	
9	50/50	
10	25/75	
11	75/25	$\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{CA}$
12	50/50	
13	25/75	
14	0/100	
15	90/10	
16	75/25	$\text{CaO}_{\text{sintético}}/\text{CA}$
17	50/50	
18	25/75	
19	75/25	$\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{PET}$
20	50/50	
21	25/75	
22	0/100	
23	90/10	
24	75/25	$\text{CaO}_{\text{sintético}}/\text{PET}$
25	50/50	
26	25/75	

Tabla 5. Identificación de las mezclas dopadas.

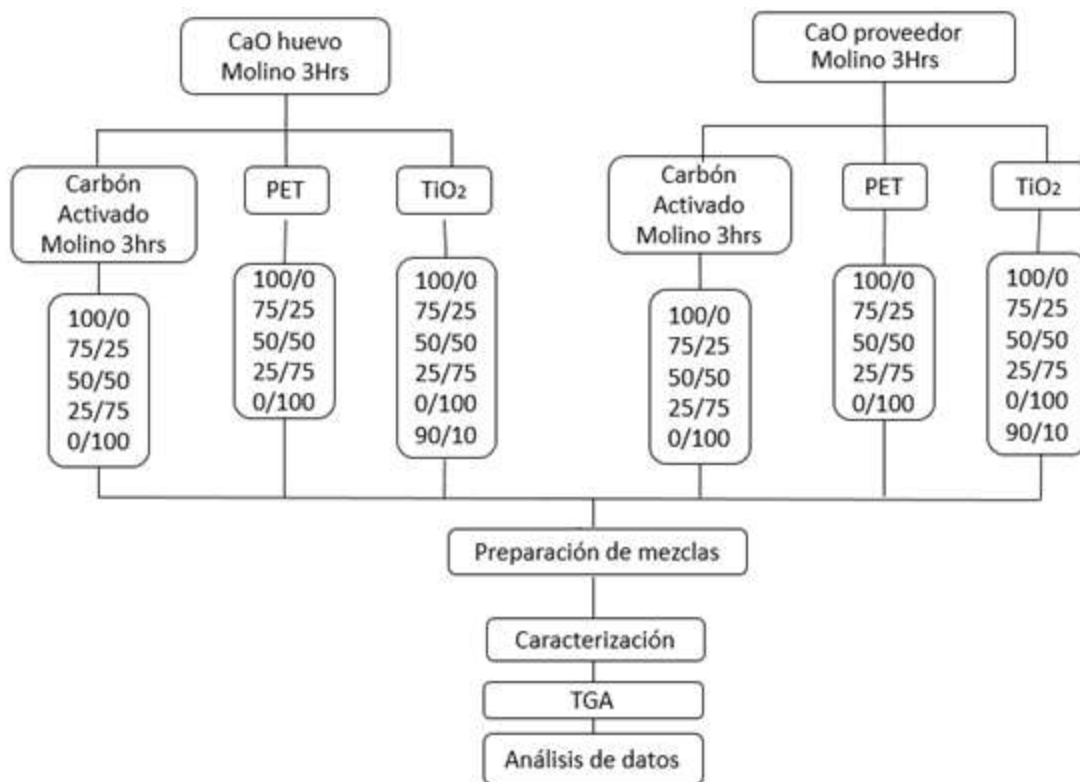


Figura 13. Planeación de mezclas.

Para obtener mezclas de $\text{CaO}_{\text{huevo}}$ con PET y carbón activado, así como $\text{CaO}_{\text{sintético}}$ con PET y carbón activado, se procedió a realizar la mezcla a mano en un mortero de cerámica por 30 minutos. Después, la mezcla se calcinó en un horno a 900°C , y la molienda en un molino de alta energía.

Las mezclas de $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{TiO}_2$, y de $\text{CaO}_{\text{sintético}}/\text{TiO}_2$, se realizaron con el siguiente procedimiento: el CaCO_3 , se agrega en agua destilada, y agitando la mezcla de agua con CaCO_3 por métodos ultrasónicos durante 30min, después se agrega TiO_2 y se sigue agitando por par de minutos más. La mezcla resultante se calcina a 850°C por 1 hora y se hace la molienda en un molino de alta energía por 1 hr, para eliminar aglomeraciones del material. En seguida se molió de forma manual la mezcla en un mortero por 15 min. Posteriormente, la mezcla se calcinó en un horno a 900°C esto para desechar cualquier molécula no deseado y adsorbido durante la preparación del sorbente base y dopantes por separado por 1 hora y se hizo la molienda de la mezcla en un molino de alta energía por 1 hora como se muestra en la Figura 13.

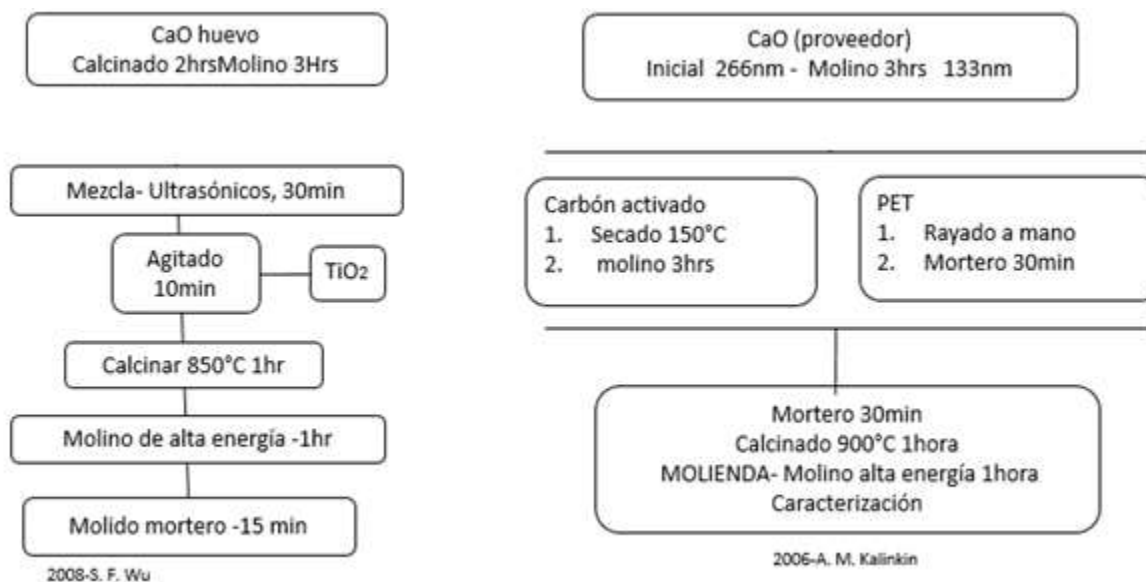


Figura 14. Síntesis de mezclas con Carbón Activado y PET.

El carbón activado se obtiene directamente del proveedor con tamaño de partículas milimétricas, su preparación consiste en un secado para la eliminación del agua contenida. La molienda en molino de alta energía a 800°C por 3 horas para obtener partículas de tamaño nanométrico. Posteriormente, ambos dopantes PET y carbón activado se molieron en un mortero por 15 minutos, para romper aglomeraciones de las mezclas ocasionadas por la molienda en el molino de alta energía.

3.4 Aparatos y Técnica Experimental

3.4.1 Aparatos

En el presente trabajo se utilizaron los siguientes aparatos:

- Microscopio electrónico de barrido (SEM) Jeol modelo 6610lv, para analizar imágenes obtenidas con alta resolución de la superficie de las muestras utilizando las interacciones de los electrones con la materia de la muestra.
- Espectroscopia de energía dispersiva (EDS), integrado al equipo SEM, es utilizado para determinar la composición química de los materiales
- Difractómetro de rayos X (XRD), modelo D8 advance. Utilizado para la identificación de estructuras cristalinas y la identificación de las moléculas presentes.

- Analizador Termogravimétrico (TGA) modelo TA Q600, usado para la determinación del CO₂ adsorbido por las mezclas, Figura 15.

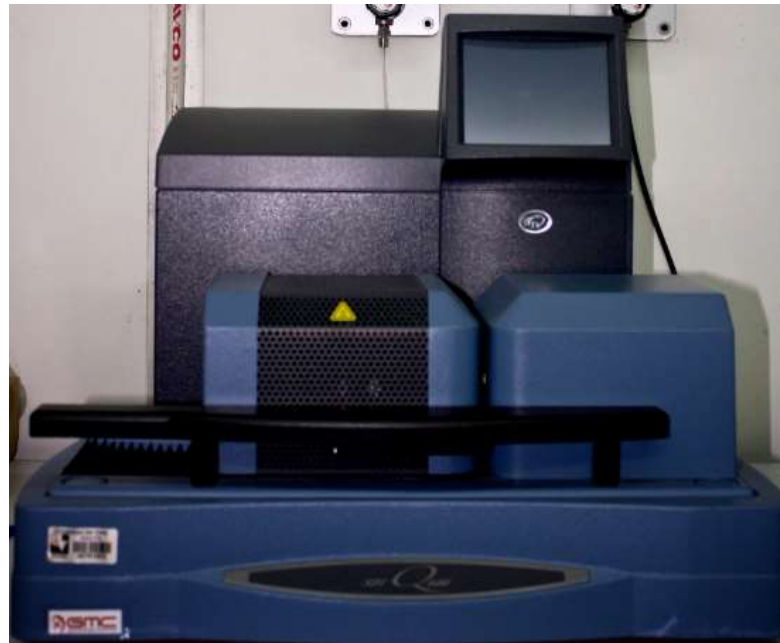


Figura 15. Analizador Termogravimétrico TA Q600.

- Analizador Termogravimétrico (TGA) modelo TA Instruments Q500 vertical, ver Figura 2016.



Figura 16. Analizador Termogravimétrico TA Instruments Q500 (UAQ).

- Analizador Termogravimétrico (TGA) TGA/DSC Mettler Toledo, ver Figura 17

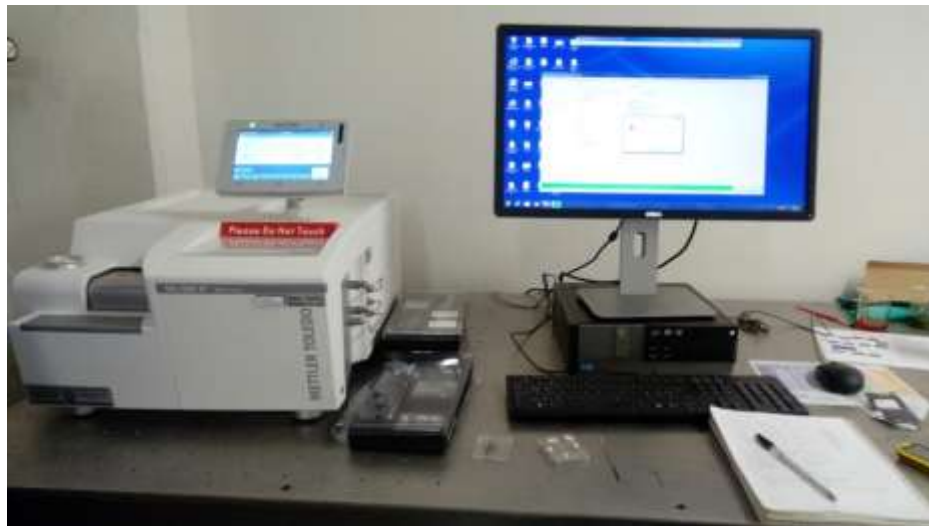


Figura 17. Analizador Termogravimétrico TGA/DSC Mettler Toledo.

- Molino de Alta Energía, SPEX Sample Prep 800, usado para la molienda de las muestras.



Figura 18. Molino de alta energía SPEX.

3.5 Caracterización

3.5.1 Caracterización de CaO de la cáscara de huevo

Se caracterizó el adsorbente $\text{CaO}_{\text{huevo}}$ descrita en la sección 2.5.1.1, en la Figura 19 y Figura 20 se muestra la composición química, el porcentaje en peso y el porcentaje atómico contenido. En esta composición química se observa al alto contenido de Ca, 65.54 wt% y Oxígeno con 29.67 wt%. Los tamaños de partícula que se pudieron encontrar son de 149 nm, y hasta 142 nm, como se muestra en la Figura 20, se observan unas partículas y aglomeraciones de CaO.

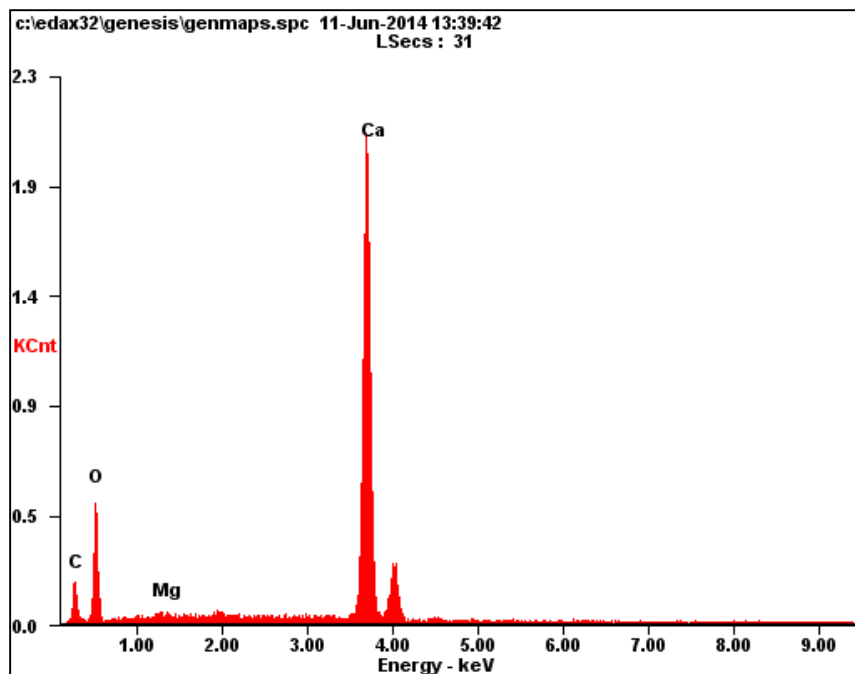


Figura 19. EDS de la cáscara de huevo.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	04.34	09.34
<i>OK</i>	29.67	47.92
<i>MgK</i>	00.45	00.48
<i>CaK</i>	65.54	42.26
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura 20. Composición química de la cáscara de huevo.

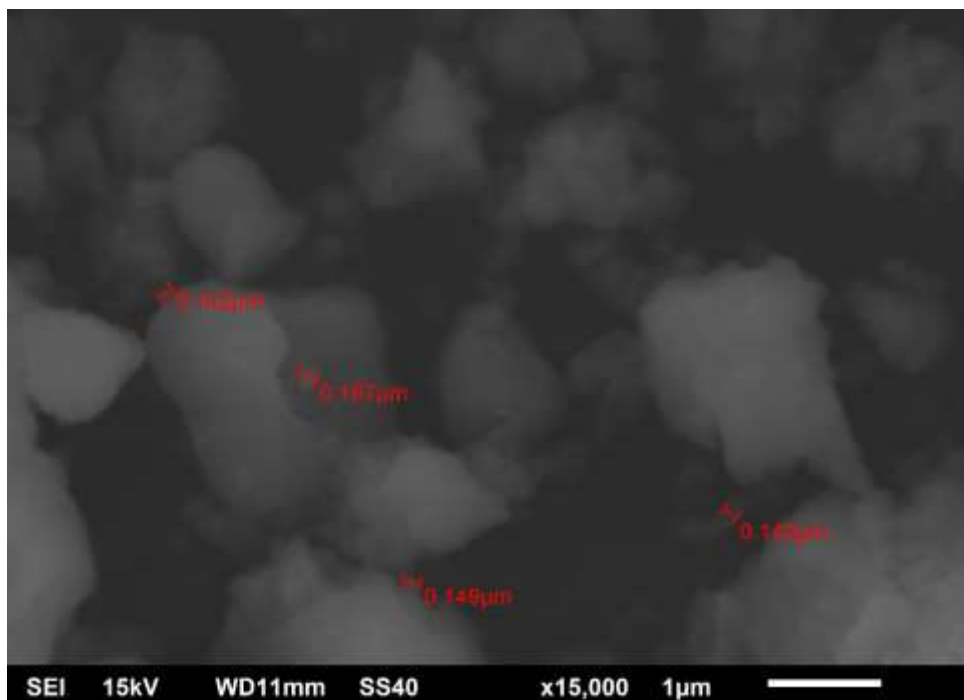


Figura 21. SEM CaO de la cáscara de huevo.

3.5.2 Caracterización de dopantes

Se realizó la caracterización con SEM, EDS y XRD de todas muestras dopantes obtenidas descritos en la sección de manera individual el TiO₂, carbón activado y PET. Toda la información obtenida de la caracterización de las mezclas, así como la adsorción se encuentran en el ANEXO A (gráficas, tablas, y figuras).

3.5.3 Caracterización de mezclas

Se realizó la caracterización SEM y EDS temperatura ambiente (25°C).

Los patrones de difracción fueron analizados usando el *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*. El tamaño de cristal fue calculado usando la ecuación de Scherrer, seleccionando el pico más intenso en cierta mezcla, como se muestra a continuación:

$$d = \frac{0.89\lambda}{B \cos\theta} \times \frac{180^\circ}{\pi} \quad (3.4)$$

en donde d es la media del diámetro del cristal, λ es la longitud de la onda de los rayos X y B es la anchura a media altura (FWHM; *Full width half Maximum*).

Un resumen de la caracterización de las mezclas en la Tabla 6 se observa el tamaño menor de partícula encontrado en el SEM, resultados EDS y XRD.

%	Mezcla	Tamaño mínimo de partícula (SEM)	Composición química (EDS)	Moléculas en la muestra (XRD)
100/0	CaO _{huevo} /TiO ₂	101 nm	C, O, Mg, Ca	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂ ,
75/25		136 nm	C, O, Mg, Ca, Si, Ti	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂ , TiO ₂ , CaTiO ₃
50/50		110 nm	C, O, Mg, Ca, Si, Ti	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂ , TiO ₂ , CaTiO ₃
25/75		120 nm	C, O, Mg, Ca, Ti	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂ , TiO ₂ , CaTiO ₃
0/100		96 nm	O, Ti	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂ , TiO ₂ , CaTiO ₃
90/10		100 nm	C, O, Mg, Ca, Ti	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂ , TiO ₂ , CaTiO ₃
100/0		CaO _{sintético} /TiO ₂	126 nm	C, O, Mg, Ca
75/25	107 nm		C, O, Mg, Ca, Ti,	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂ , TiO ₂ , CaTiO ₃
50/50	103 nm		C, O, Mg, Ca, Si, Ti	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂ , TiO ₂ , CaTiO ₃
25/75	96 nm		C, O, Mg, Ca, Si, Ti	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂ , TiO ₂
75/25	CaO _{huevo} /CA	119 nm	C, O, Mg, Na, Al, P, S, Fe, Ca, Si, Ti	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂
50/50		163 nm	C, O, Mg, Na, Al, P, S, Fe, Ca, Si, Ti	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂
25/75		144 nm	C, O, Mg, Na, Al, P, S, Fe, Ca, Si, Ti	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂
0/100		128 nm	C, O, Mg, Na, Al, P, S, Fe, Ca, Si, Ti	Grafito (C)
90/10		***		
75/25	CaO _{sintético} /CA	136 nm	C, O, Mg, Al, Si, S, Ca,	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂
50/50		79 nm	C, O, Mg, Al, Si, S, Ca	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂
25/75		114 nm	C, O, Na, Mg, Al, Si, Ca	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂
75/25	CaO _{huevo} /PET	163 nm	C, O, Mg, Na, Al, Si, P, Ca	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂
50/50		123 nm	C, O, Mg, Na, Al, Si, P, Ca	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂
25/75		123 nm	C, O, Mg, Na, Al, Si, P, Ca	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂
0/100		140 nm	C, O, Mg, Ca	
90/10	***			
75/25	CaO _{sintético} /PET	126 nm	C, O, Mg, Ca	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂
50/50		107 nm	C, O, Mg, Ca	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂
25/75		104 nm	C, O, Mg, Ca	CaCO ₃ , Ca(OH) ₂

Tabla 6. Caracterización de mezclas CaO de la cáscara de huevo y sintético como base.

3.6 Adsorción TGA

Una vez obtenidas las mezclas de CaO dopadas listadas en la Tabla 5, se realizó la adsorción de CO₂ para determinar su capacidad de adsorción, y así poder evaluar qué mezcla presentó la mayor adsorción de CO₂. El equipo TGA se utilizó para medir la masa de las muestra debido a cambios de temperatura en una atmósfera de CO₂ y N₂. El procedimiento para la adsorción de CO₂ en las mezclas se describirá en las sección 3.6, primero se realizará el procedimiento de adsorción para una muestra de CaO_{huevo} calcinada 2 horas sin moler (sección 3.2) y posteriormente las mezclas sintetizadas mencionadas en la Tabla 5 en la sección 3.3.1.

3.6.1 Adsorción del CaO

Se realizó una prueba de absorción preliminar utilizando CaO_{huevo} para observar su capacidad de absorción.

La experimentación en TGA (ver) se realizó bajo las siguientes condiciones:

- La cantidad de $\approx 13\text{mg CaCO}_3$ lavado y calcinado por 2 horas.
- Un flujo de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de N₂ a temperatura de 990°C . Se mantiene una condición isoterma por 5min, en esta etapa se realiza la eliminación de otros componentes en la muestra para obtener el sorbente CaO.
- Se disminuye la temperatura a 700°C , y se cambia el flujo de N₂ a CO₂ para comenzar el proceso de adsorción de CaO, manteniendo una isoterma por 150min.
- En la etapa de adsorción se observa la carbonatación de CaO, al estar expuesto al flujo de CO₂.
- El peso inicial del CaO fue de 20 mg, el cual incremento un 30% wt debido a la adsorción de CO₂, teniendo un incremento a 26 mg de masa del CaO de la cáscara de huevo calcinado a 800°C por 2 horas.

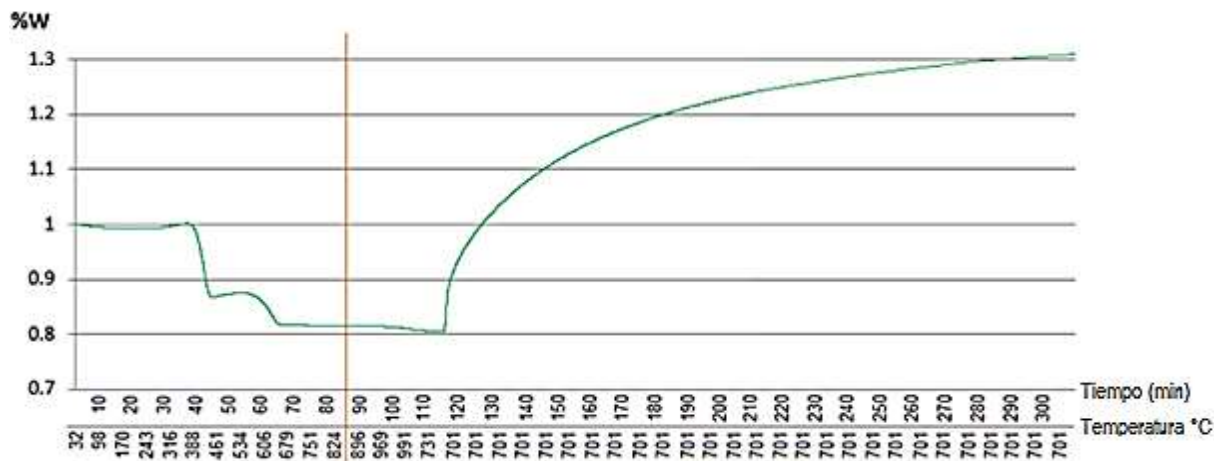


Figura 22. Gráfica de adsorción CaO.

En la Figura 22 se observa en el intervalo de 0 s a 120 segundos está la etapa de limpieza donde los compuestos orgánicos y moléculas de agua son removidos obteniendo un peso de 80% wt. Posteriormente, comienza la adsorción observándose un aumento desde 80% wt hasta un 130% wt con una diferencia de 50% wt.

3.6.2 Adsorción de CO₂ en mezclas.

La adsorción de mezclas ya sintetizadas, como se describió en la Figura 16 con una base de CaO_{huevo} y CaO_{sintético}, se realizó con el siguiente procedimiento similar al publicado por Thongthai Witoon (2011).

La adsorción de mezclas en TGA comienza con la etapa de activación en donde el CaO se activa al ser sometido a un flujo de N₂ a 20 °C /min a una temperatura de 900 °C, se mantiene a 900 °C hasta obtener una masa constante, en la cual se eliminan que se puedan encontrar en las sustancias, obteniendo así el CaO dopado.

Durante la etapa de adsorción se cambia el flujo de N₂ a CO₂ con una rampa de temperatura de 20 °C /min y se reduce la temperatura de 900 °C a 700 °C, manteniéndola por 150 minutos, Hasta que toma lugar la carbonatación del CaO y se produce a CaCO₃.

La etapa final es cambiar el flujo de CO₂ a N₂ a 20 °C /min y se reduce la temperatura de 700 °C a temperatura ambiente (25 °C).

Este procedimiento se realiza en cada muestra listada anteriormente y los resultados de la adsorción se ven resumidas en la Tabla 7.

No. mezcla	%	Mezcla	Adsorción wt%
1	100/0	CaO _{huevo} /TiO ₂	169
2	75/25		122.7
3	50/50		103.3
4	25/75		100.2
5	0/100		100
6	90/10		150
7	100/0	CaO _{sintético} /TiO ₂	112.5
8	75/25		100
9	50/50		91
10	25/75		89
11	75/25	CaO _{huevo} /CA	152.5
12	50/50		152
13	25/75		131 (15 min), 125 (120 min)
14	0/100		68
15	90/10		67
16	75/25	CaO _{sintético} /CA	102.5
17	50/50		90
18	25/75		52
19	75/25	CaO _{huevo} /PET	115
20	50/50		105
21	25/75		102.5
22	0/100		*
23	90/10		*
24	75/25	CaO _{sintético} /PET	102.5
25	50/50		100
26	25/75		110

Tabla 7. Resultados porcentaje de masa en la adsorción de CO₂ de las mezclas.

Como se puede observar en la Tabla 7 las mezclas de CaO_{huevo} tuvieron mayor adsorción que las mezclas de CaO_{sintético} (la capacidad de adsorción de estos componentes se puede observar en las gráficas de adsorción que se encuentran en el ANEXO D) debido a que los materiales a base de CaO presentan una saturación de CO₂ más lenta, permitiendo mejor acomodo de las moléculas en la superficie de las partículas acomodándose de manera más ordenada.

Las gráficas de adsorción de las mezclas se encuentran en el ANEXO A. Para la adsorción de estas mezclas se utilizaron dos tipos de equipos TGA: Figura 16, y Figura 17.

Capítulo 4 Análisis de resultados

4.1 CaO sintético “Oxical” 100%

La gráfica TGA del CaO sintético (Figura 23) muestra en la etapa de limpieza del CaCO_3 para la obtención del CaO una masa de 56% wt, y en la etapa de adsorción de 112.5% wt. Al incrementarse la temperatura en la adsorción, podemos ver que la muestra adsorbió CO_2 rápidamente hasta llegar a una masa de 112.5% wt.

Lo reportado por Abel Granados (2017) ha demostrado que la adsorción del CaO sintético en su investigación es de 23% wt, en donde el CaO fue obtenido por el método de solución de combustión.

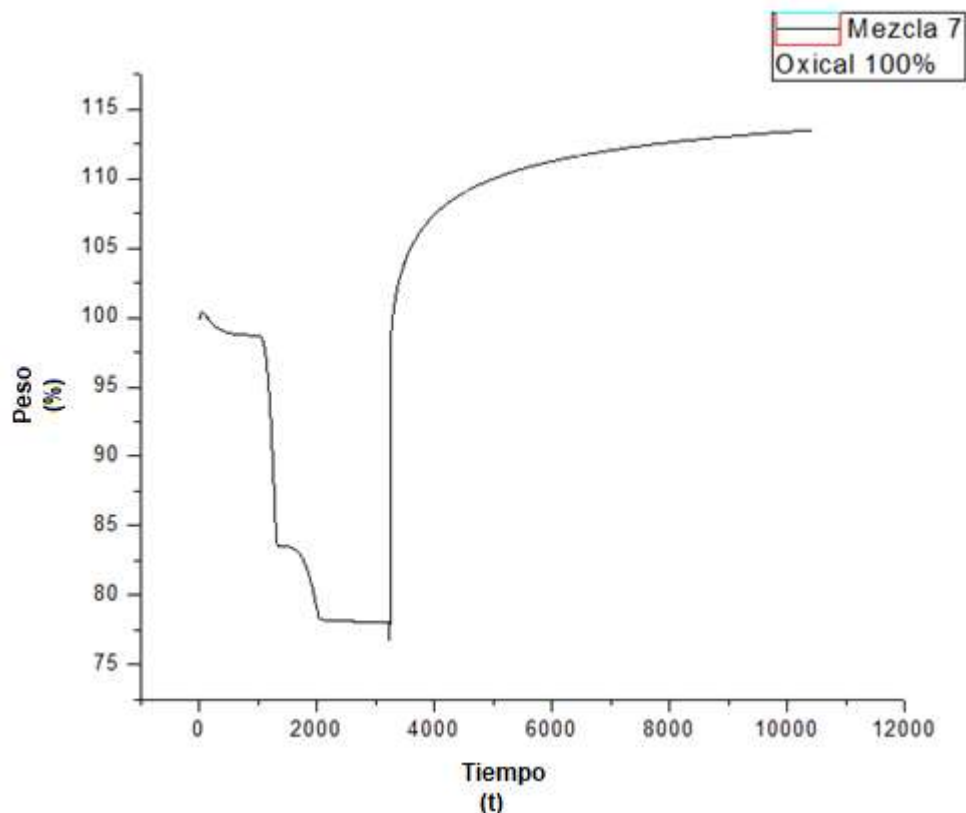


Figura 23. Gráfica TGA limpieza-adsorción CaO sintético.

Las imágenes del SEM en la (Figura 24) muestran un tamaño de partícula de cerca de los 133 nm. La morfología del CaO muestra partículas aglomeradas, es debido al incremento de la temperatura en las etapas de activación y de carbonatación. La composición química del CaO sintético, determinada por medio de EDS, indican los siguientes elementos: Carbono, Magnesio,

Aluminio, Silicio, Azufre, Calcio (70% wt) y Oxígeno (26% wt). Lo que se observa que el Calcio y el Oxígeno son los elementos de mayor presencia.

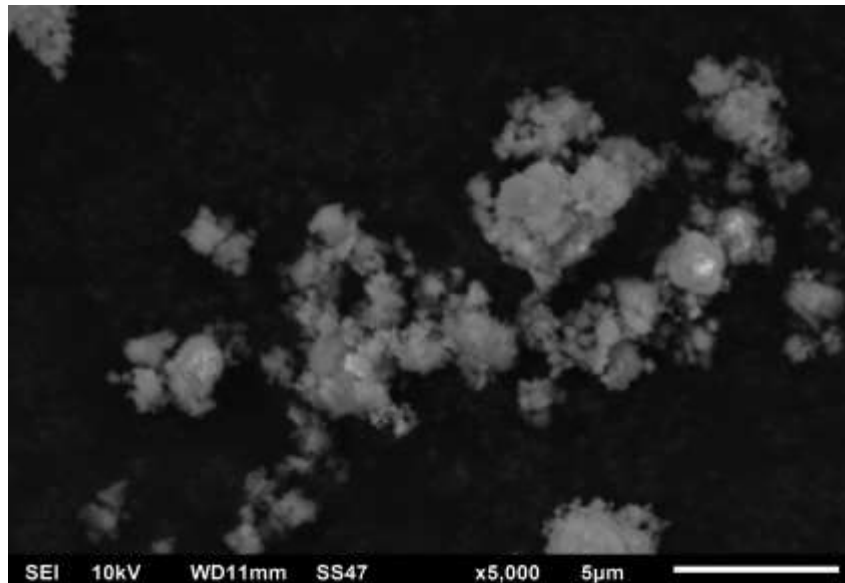


Figura 24. Imagen SEM $\text{CaO}_{\text{sintético}}$.

Los resultados de la difracción de rayos X se observaron los compuestos: Calcita (CaCO_3) e hidróxido de Calcio (Ca(OH)_2), la formación de estas moléculas puede atribuirse al hecho de que la muestra de CaO al ser expuesta al medio ambiente, esto es, al momento de ser colocada en los equipos de caracterización, adsorbe una porción del CO_2 y H_2O , teniendo como resultado el carbonato de calcio y el hidróxido de calcio.

4.2 Mezclas dopadas.

Las mezclas $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{PET}$ (75/25) % (19), $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{CA}$ (75/25) % (11) y $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{TiO}_2$ (75/25) % (2) mostraron mayor porcentaje de peso en el proceso de adsorción de 117.5 % wt, 153% wt y 150.5 % wt, respectivamente en comparación con el resto de las mezclas dopadas.

Las mezclas 11 y 19 mencionadas, están listados en la Tabla 6, donde se muestran resultados de XRD con presencia de Calcita (CaCO_3) e Hidróxido de Calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), debido a las reacciones químicas del CaO con el CO_2 y el H_2O . Los tamaños de partícula obtenidos son a nivel nanométrico, de 119 nm a 163 nm.

Mezcla	Porcentaje de la mezcla (% / %)	Adsorción (% wt)	SEM (nm)	EDS (Elementos)	XRD (Compuestos)
$\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{PET}$	(75/25)%	117.5	163	C (4.8%), O (40%), Na, Mg, Al, Si, P, Ca (52%)	Calcita (CaCO_3) Hidróxido de Calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
$\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{CA}$	(75/25)%	153	119	C, O (34.85%), Na, Mg, Al, Si, P, S, Ca (59.34%)	Calcita (CaCO_3) Hidróxido de Calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
$\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{TiO}_2$	(90/10)%	150.4	100	C, O, Mg, Ca, Ti	Calcita (CaCO_3) Hidróxido de Calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) Anatasa (TiO_2) Pervoskita (CaTiO_3)

Tabla 8. Resultados de adsorción de CO_2 , SEM, EDS y XRD para las mezclas CaO de huevo con los dopantes PET, CA y TiO_2 .

La mezcla $\text{CaO}_{\text{huevo}}$ dopado con PET (75/25) % se muestra en la Figura 25 con un peso mayor de la adsorción en TGA de 117.5 %wt, en comparación con otras mezclas de distintos contenidos de PET. La etapa de limpieza muestra una disminución de peso a 87.5 % wt al estar libre de impurezas el sorbente comienza la adsorción de CO_2 después de 3250 s (arriba de 54 minutos) a una temperatura de 700 °C, incrementando rápidamente hasta llegar a un peso de 117.5% wt.

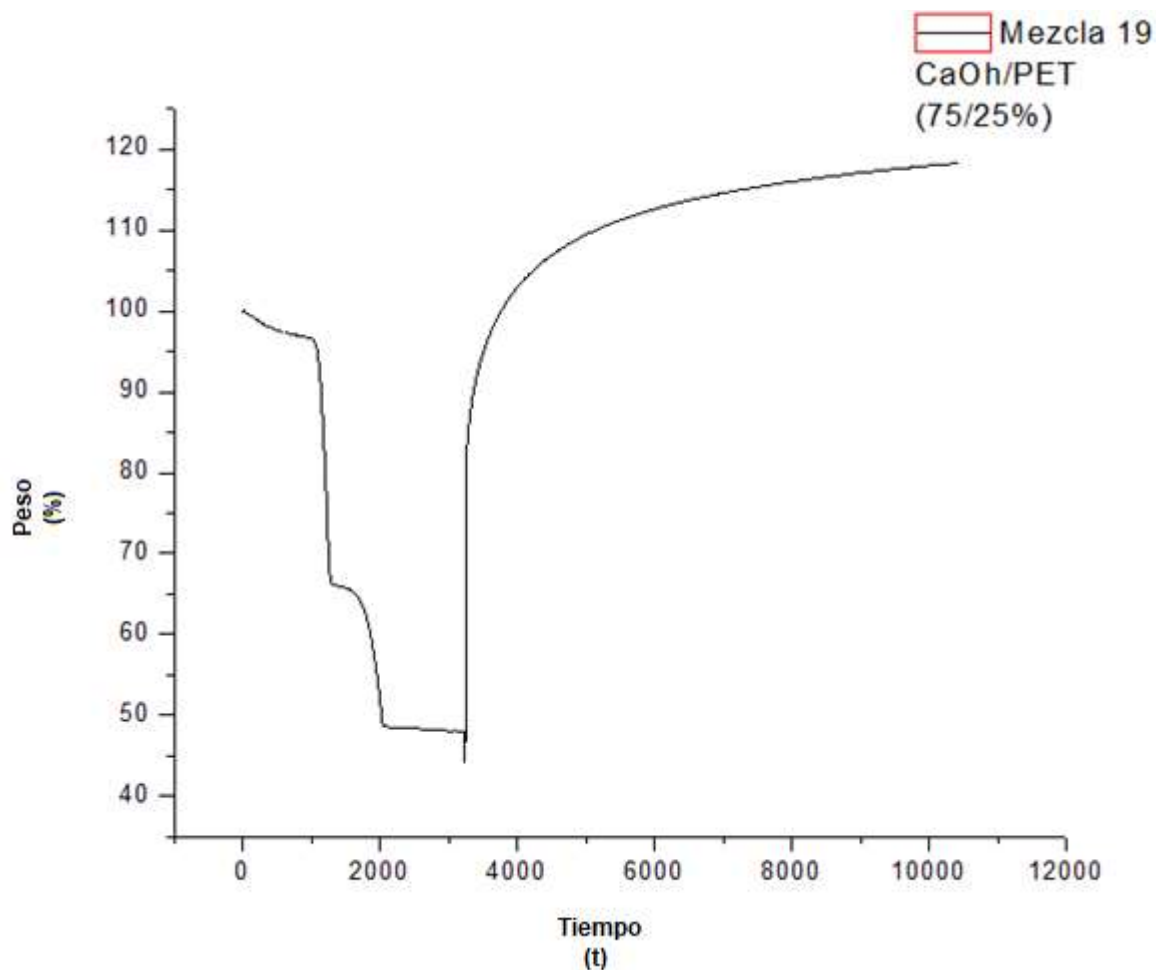


Figura 25. Gráfica TGA Limpieza-adsorción CaO_{huevo}-PET (75/25) %.

En la etapa de limpieza de la mezcla CaO_{huevo}-CA (75/25) % (Figura 26) se observa la remoción de componentes no deseados, en donde hay una pequeña disminución de peso hasta 97.5% wt, entre los 5 y 15 minutos, a una temperatura mayor a 400 °C, en donde toma lugar la descomposición del carbón activado. En la temperatura de 550 °C, el CaCO₃ comienza la descomposición y un incremento de peso de 108.5% wt entre los 1500 s y 2100 s (25min a 35min). Posteriormente, ocurre la conversión del CaO dopado y se obtiene la obtención de la mezcla CaO_{huevo}-CA a los 700 °C.

Finalmente, la adsorción del CO₂ comienza a 700°C, y aumenta rápidamente hasta que la mezcla tiene un peso de 105% wt como se muestra en la Figura 27.

La Figura 27, CaO huevo dopado con carbón activado (75/25) % en se observa peso de 153% wt resultado de la adsorción en TGA.

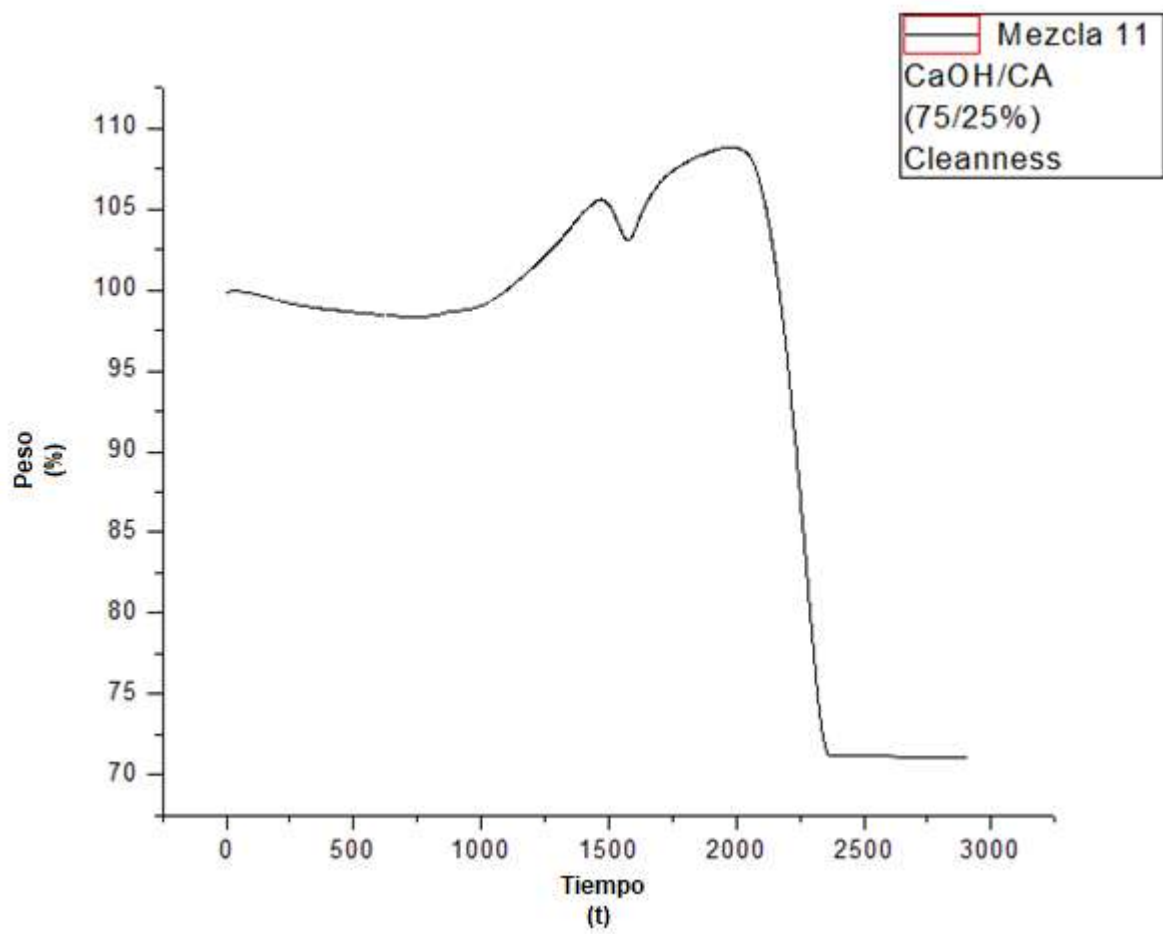


Figura 26. Gráfica TGA Limpieza $\text{CaO}_{\text{huevo}}$ -CA (75/25) %.

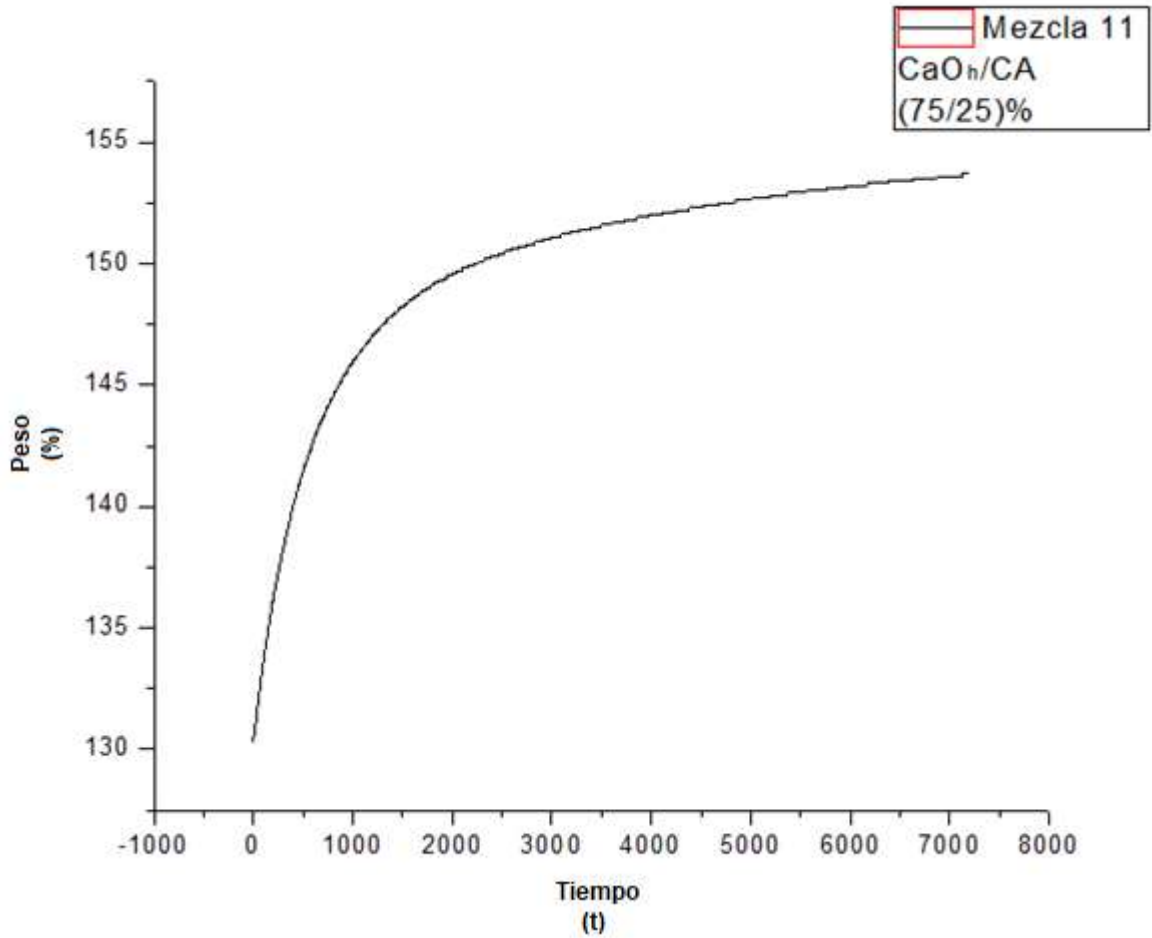


Figura 27. Gráfica TGA adsorción CaO_{huevo}-CA (75/25) %.

La mezcla de CaO_{huevo}-TiO₂ (90/10) % fue sometida a la adsorción en el TGA, observándose dos etapas de descomposición del TiO₂ del CaO_{huevo} a los 450 °C y a los 650 °C la. Posterior a la descomposición del CaCO₃, la descarbonatación toma lugar liberando el CO₂ e impurezas, para obtener el CaO, como se muestra en la Figura 28.

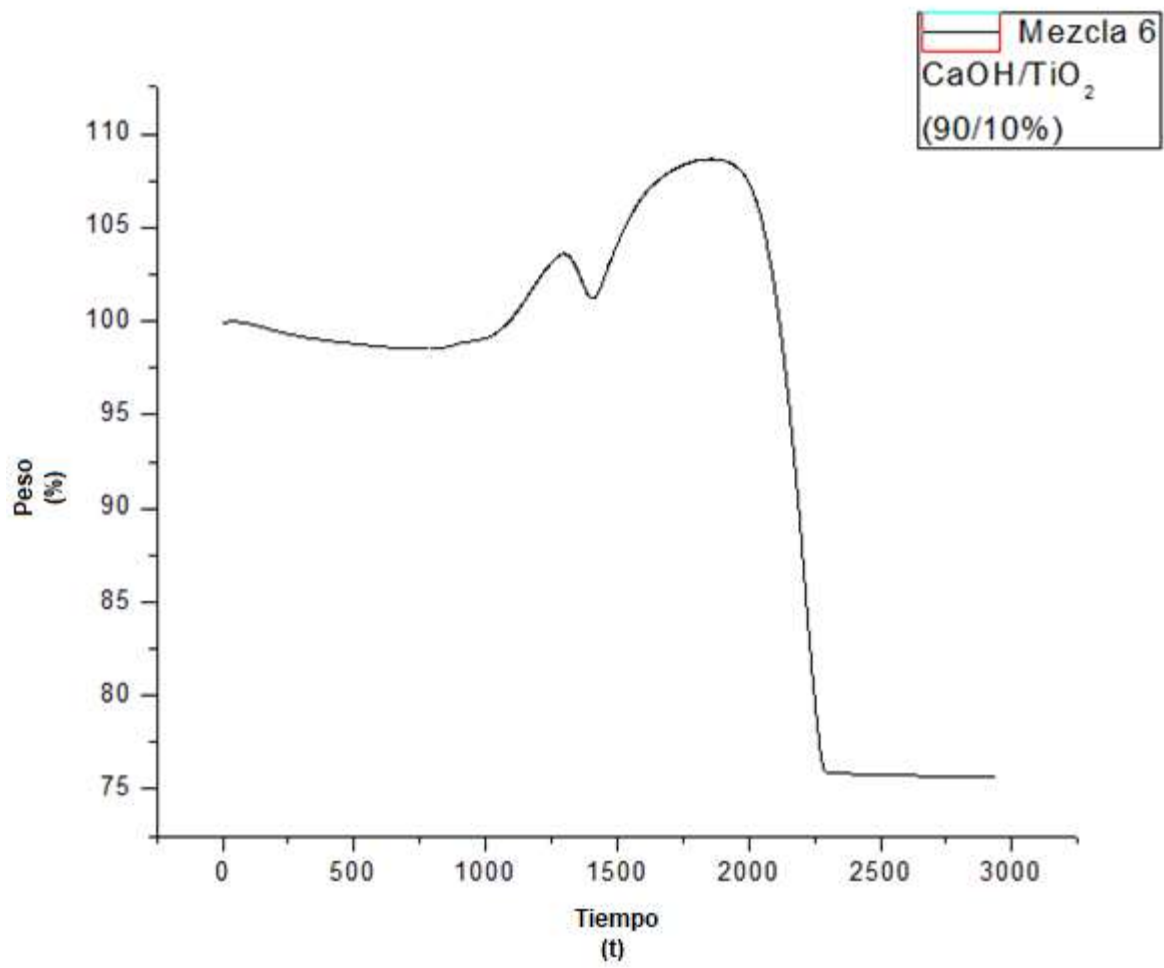


Figura 28. Gráfica TGA adsorción CaO_{huevo}-TiO₂ (90/10) %.

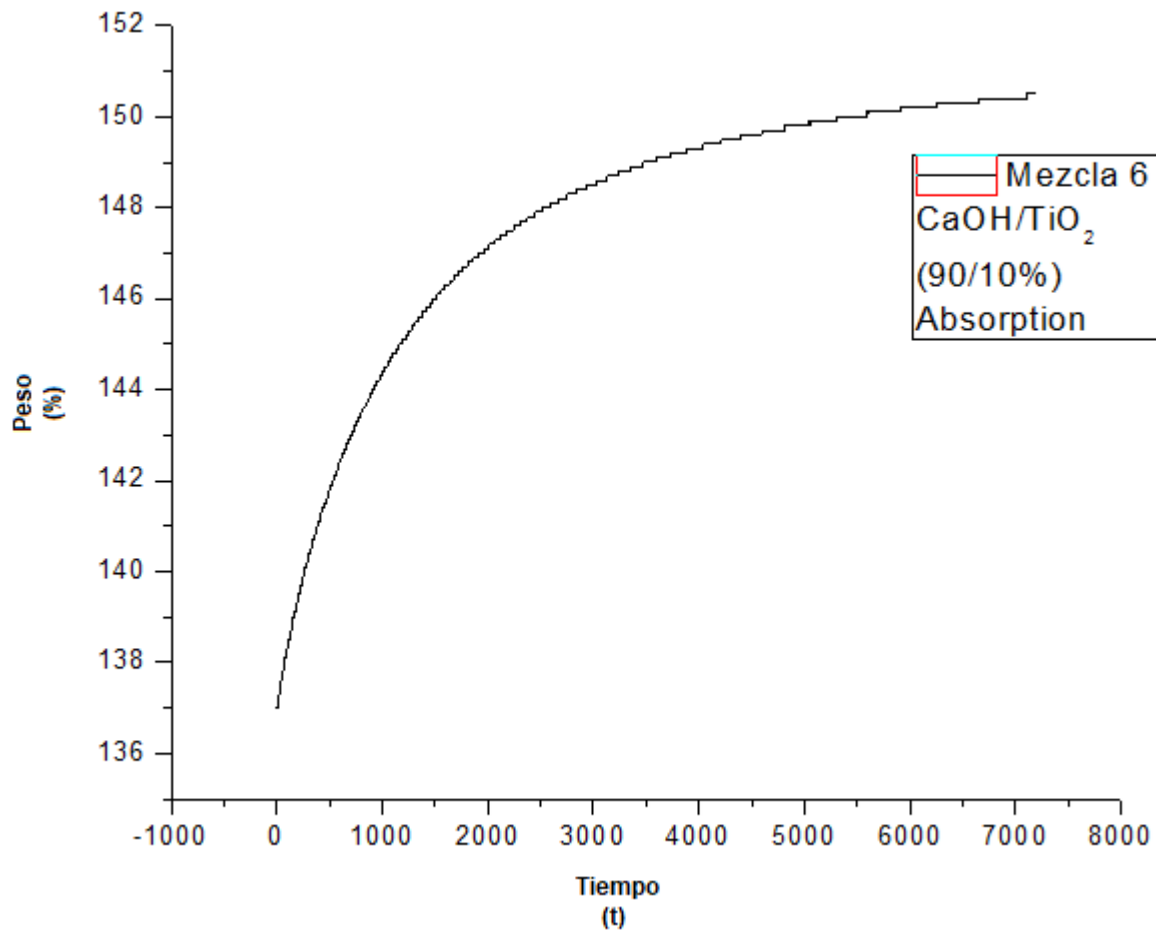
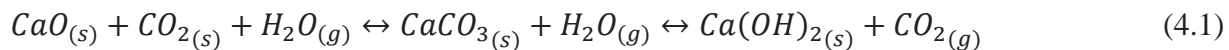


Figura 29. Gráfica TGA adsorción $\text{CaO}_{\text{huevo}}\text{-TiO}_2$ (90/10) %.

Como se observa en la Figura 29, la gráfica de adsorción de la mezcla $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{TiO}_2$ (90/10) % muestra un aumento de peso gradual al ser adsorbidas las moléculas de CO_2 en la superficie de las partículas. Al pasar 150 minutos de adsorción se obtuvo un peso de 150.4% wt, siendo esta mezcla la que obtuvo el mayor peso ganado, de entre todas las demás mezclas dopadas con TiO_2 .

4.3 CaO de la cáscara de huevo sintetizada

Como ya se explicó antes, el CaO por sus propiedades adsorbentes, al instante de estar en contacto con el ambiente, adsorbe CO_2 y vapor de agua, reaccionando de acuerdo a la reacción:



El sorbente base, $\text{CaO}_{\text{huevo}}$ fue molido en molino de alta energía utilizando bolas de acero inoxidable, variando el tiempo de duración de las mismas: 10min, 20min, 30min, 1 hora y hasta 3 horas, para observar el tamaño de partícula. En la Tabla 4 se observa que el tamaño de partícula tiene una relación inversa con el tiempo de molienda. Para el CaO , sin moler, el tamaño de partícula mínimo es de 1382 nm, con una desviación estándar de 1169 nm que indica poca homogeneidad, ver Figura 30.

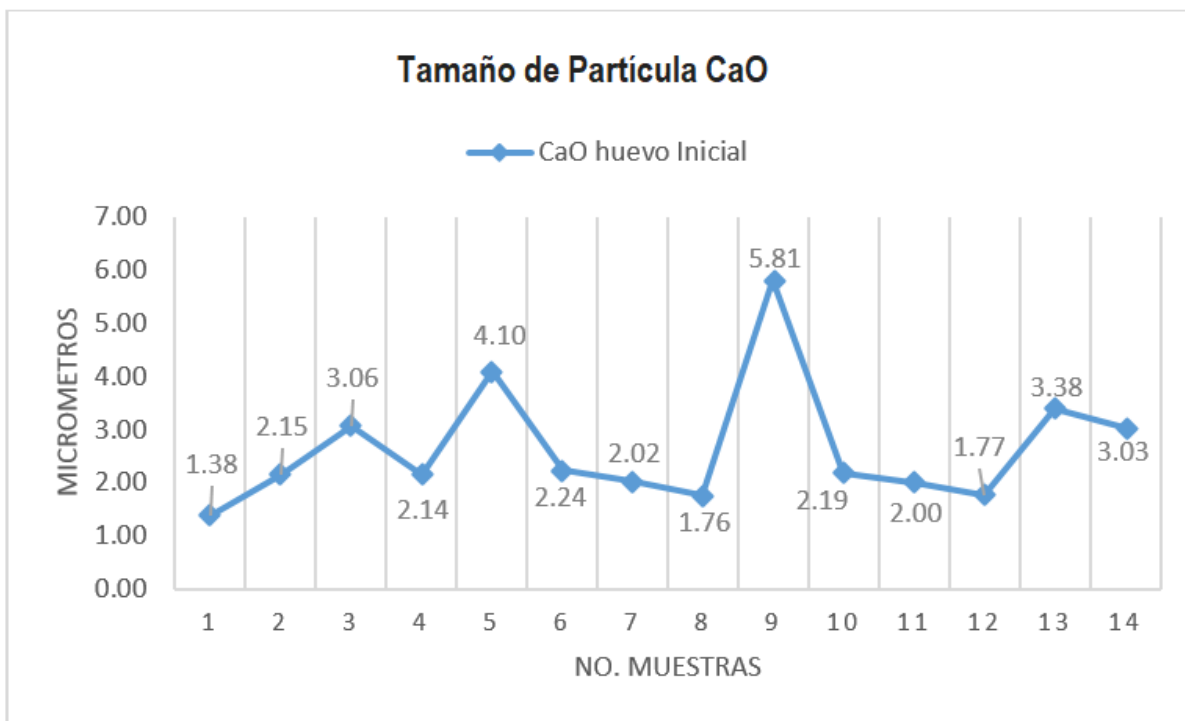


Figura 30. Gráfica del tamaño de partícula del $\text{CaO}_{\text{huevo}}$ inicial (sin moler).

La muestra de $\text{CaO}_{\text{huevo}}$ fue moliendo en el molino de alta energía, como ya se mencionó (Tabla 4) con tiempos de duración de 10 min, 20 min y 30 min. Se observan tamaños de partícula mínimos de 204nm, 198nm y 170nm y se calcularon desviaciones estándar de 105, 67 y 53 respectivamente. Notemos que al aumentar el tiempo de molienda la desviación estándar disminuye, resultando un tamaño de partícula mucho más uniforme.

Para los procesos de molienda de 1 hora y 3 horas, en la Tabla 4 se observa que se obtuvieron tamaños de partícula mínima de 172 nm y 133 nm, respectivamente con una desviación estándar de 36 nm y 34 nm respectivamente. En la siguiente figura se identifica la muestra de CaO molido

3 horas en color café, con tamaños de partícula más uniformes debido a que el tiempo de molienda largo tuvo como efecto la ruptura de las partículas grandes, así como de aglomeraciones que pudieran estar presentes en la muestra. Con base en estos resultados y literatura ya mencionada Abel Granados (2017), se confirma que la molienda de 3 horas como para sintetizar las muestras dopadas fue adecuada.

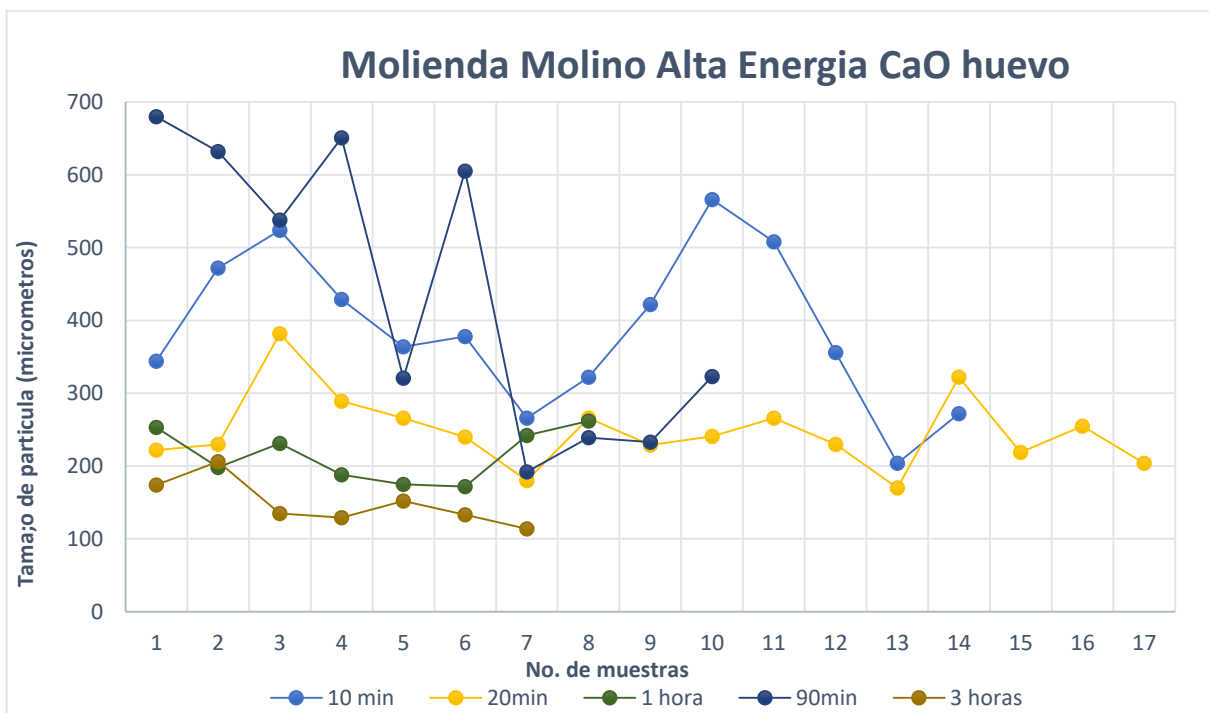


Figura 31. Tamaño de partícula del CaO obtenido según el tiempo de molienda: 10min, 20min, 30min, 1 hr., 90min, 3 hrs.

La molienda del CaO en el molino de alta energía contribuyó a determinar que la molienda de 3 horas es adecuada debido a que la cristalinidad del material puede ser afectado notablemente, aunque el CaO se un nanocrystal de fase simple a los 2.5 horas de acuerdo con Abel Granados (2017), también comentó que al prolongar a molienda hasta 10 horas el CaO, se presenta una reducción de la cristalinidad observada en XRD, así como la disminución del área superficie y mayor aglomeraciones del material. También esta literatura comprueba que al exponer el CaO a tiempos prolongados de molienda, puede fracturar la cristalinidad del adsorbente, además que

se tiene una gran influencia en la eficiencia de la adsorción del CO₂, factores como tamaño de partícula y morfología, los cuales son determinantes.

Después de la molienda del CaO_{huevo} se realizó la síntesis para la obtención de mezclas siguiendo el procedimiento descrito en la Figura 14. La agitación ultrasónica permite la dispersión de las partículas de la sustancia; la calcinación posterior a 850 °C por 1 hora eliminando sustancias adsorbidas (incluyendo el CO₂). Finalmente la molienda en molino de alta energía y en mortero contribuyen a la disminución de aglomeraciones.

Con el fin de examinar los cambios de masa resultantes debido al calentamiento de la muestra, se realizaron mediciones en el TGA, en una atmosfera de Nitrógeno. Los cambios en la masa de CaO se ilustran en la Figura 34. La ganancia de masa observada, probablemente se deba a la formación del CaCO₃ a temperaturas desde 340 °C hasta llegar a los 680 °C, cuando comienza la descarbonatación como ya se ha mencionado (3.7), la reacción exotérmica se produce con una entalpia de $\Delta H^{\circ}_{700\text{ }^{\circ}\text{C}} = -171.2\text{KJmol}^{-1}$.

Al llegar a los 700 °C, una vez liberados los residuos, el sorbente CaO comienza a estabilizarse, como se observa en la línea recta de la gráfica a los 2250 a 2750 segundos.

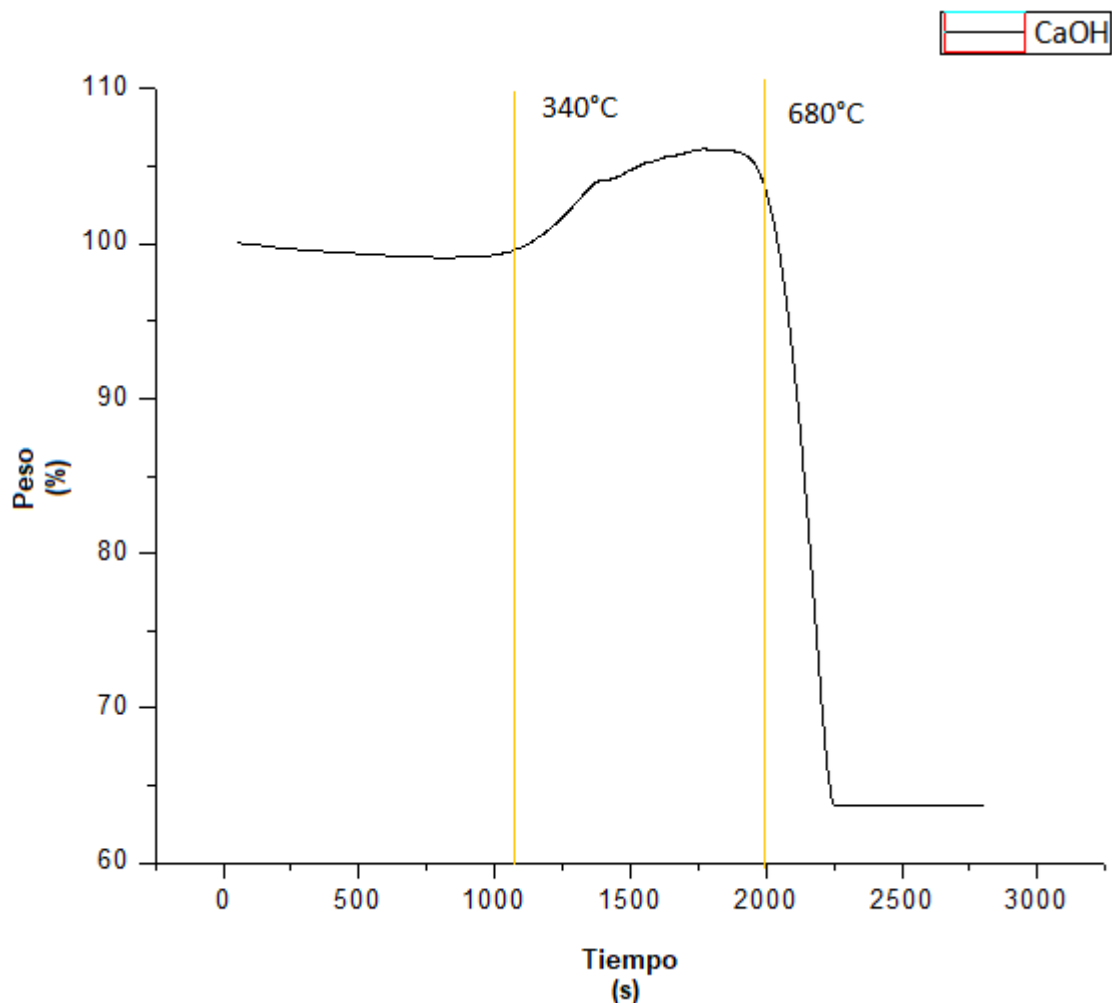


Figura 32. Gráfica TGA limpieza CaO_{huevo} 100% sintetizada.

El CaO_{huevo} 100% muestra una adsorción a 700 °C a presión de 1 atm, comenzando la adhesión de las moléculas de CO₂ en la superficie de las partículas de CaO, con un comportamiento del modelo de Langmuir de la formación de una monocapa en donde las moléculas de CO₂ que se van adheriendo a la superficie del CaO_{huevo} como describe Federico Sandoval (2015). A partir de 7000 segundos inicia la estabilidad en la adsorción, terminando con una masa de 169% wt siendo esta la muestra con mayor masa resultante, observada en las gráficas de TGA. En esta gráfica se puede observar que inicia la adsorción cuando la muestra está en 152 wt% por el cambio de gas N₂, para la limpieza y el cambio a CO₂ por ello la captura de datos comenzó a partir del peso 152 wt% en cero segundos.

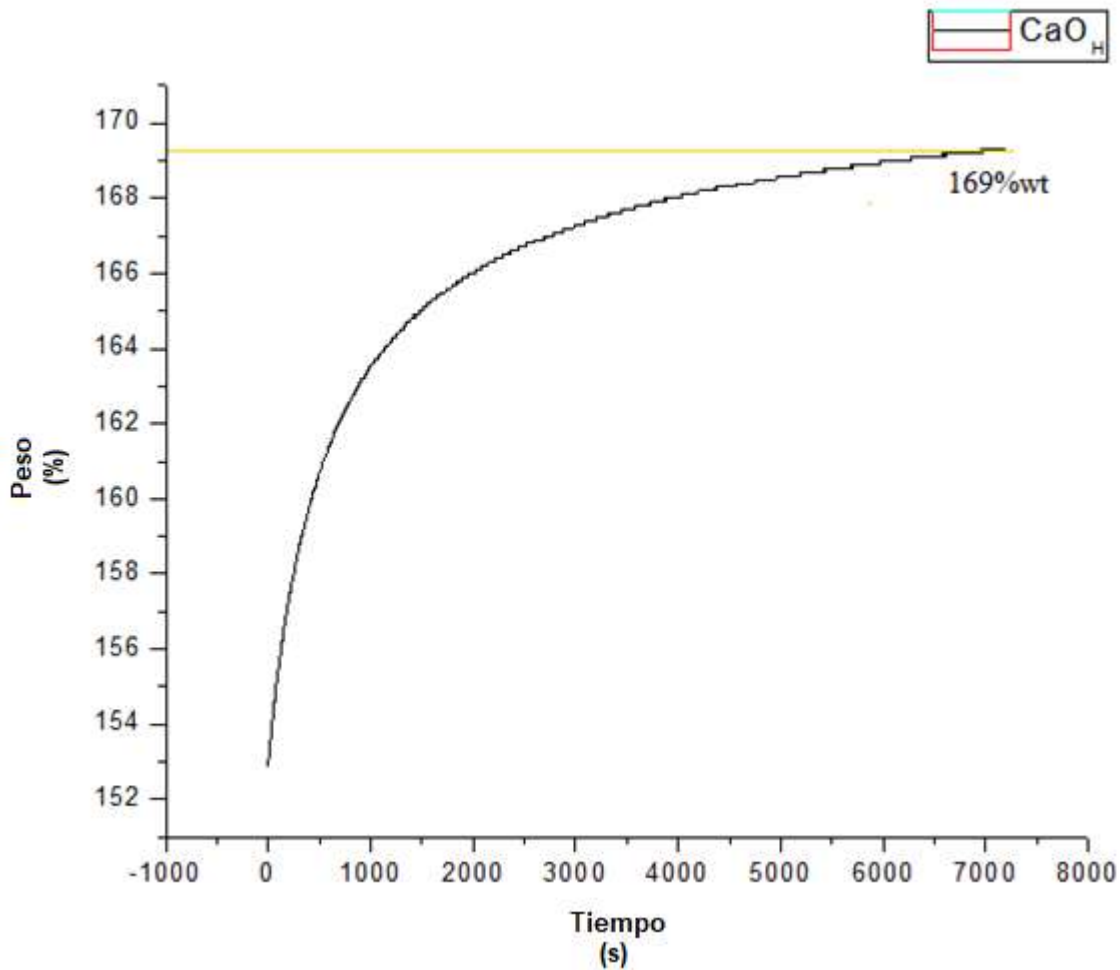


Figura 33. Gráfica. TGA adsorción CaO_{huevo} 100% sintetizada.

Durante este proceso de adsorción se puede calcular el porcentaje de conversión de las partículas de CaO resultante por medio de la reacción de carbonatación como sigue:

$$X_n = \frac{m_{carb}^n - m_{cal}^n}{m_0 a} \cdot \frac{W_{CaO}}{W_{CO_2}} \quad (4.2)$$

Donde X_n es la conversión del sorbente después de n ciclos. (En este trabajo solo se realiza un ciclo de adsorción, por lo que $n=1$), m_0 es la masa inicial del adsorbente, a es el contenido de CaO en el sorbente inicial, m_{carb}^n es la masa del sorbente carbonatado después de n ciclos, m_{cal}^n es la masa de la muestra calcinada después de n ciclos W_{CaO} y W_{CO_2} son las masas molares del CaO y CO₂, respectivamente.

De la ecuación anterior se obtienen los datos correspondientes basados en las características de la adsorción.

$$m_{cal}^n = 12mg \text{ a } t = 0;$$

$$m_{carb}^n = 20.28mg \text{ a } t = 120;$$

$$m_0a = 12mg \text{ a } t = 0;$$

$$W_{CaO} = 56; W_{CO_2} = 44.$$

Una vez sustituyendo los valores anteriores podemos observar la conversión del adsorbente en un ciclo de adsorción:

$$X_n = X_1 = 0.87$$

Esto significa que el 87% de las partículas de CaO reaccionaron a CaCO₃ durante el proceso de adsorción y la carbonatación fue mayormente completada adsorbiendo el material adsorbente a su mayor capacidad.

En la Figura 34 se reportan los resultados de la caracterización de XRD, en donde se observa la presencia de CaCO₃ y Ca(OH)₂ como las fases predominantes. La presencia de CaCO₃ se puede atribuir a la adsorción de CO₂ por parte de la muestra de CaO_{huevo}, a partir del ambiente.

Del mismo modo, el hidróxido de calcio encontrado puede ser resultado de la hidratación del CaO que, por su comportamiento higroscópico, estaría adsorbiendo humedad presente en la atmosfera.

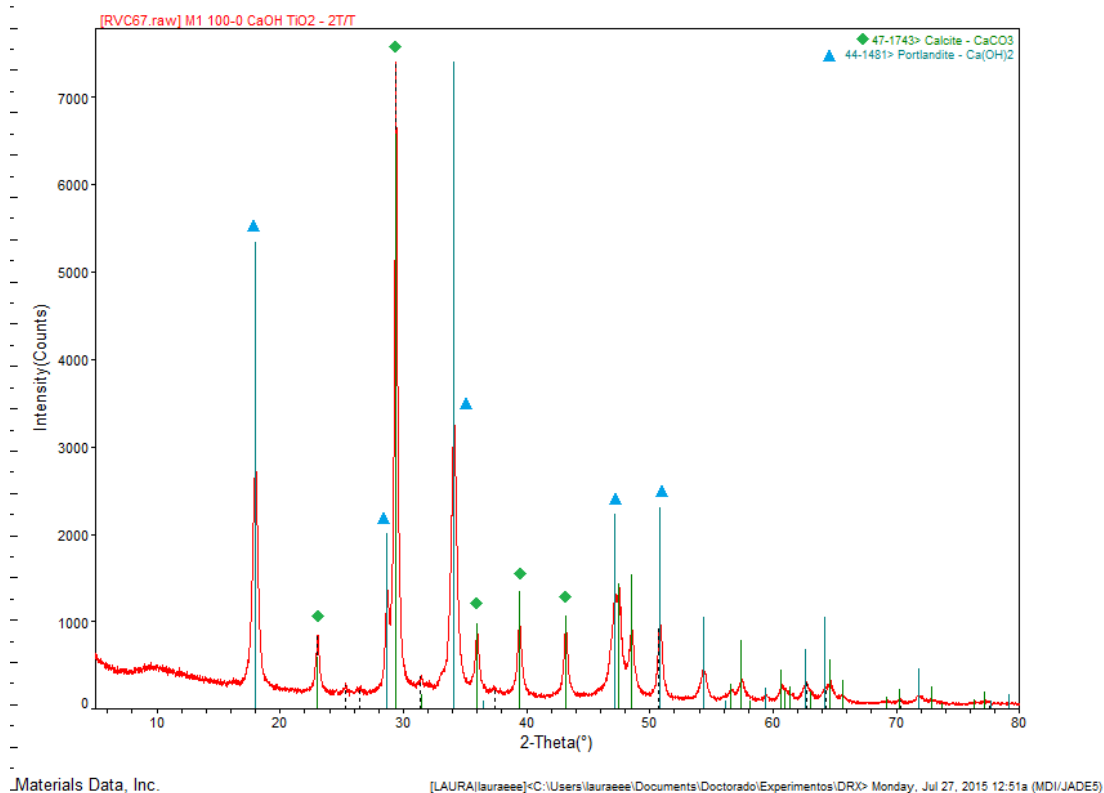


Figura 34. Patrón XRD de CaO_{huevo} 100%, sintetizada.

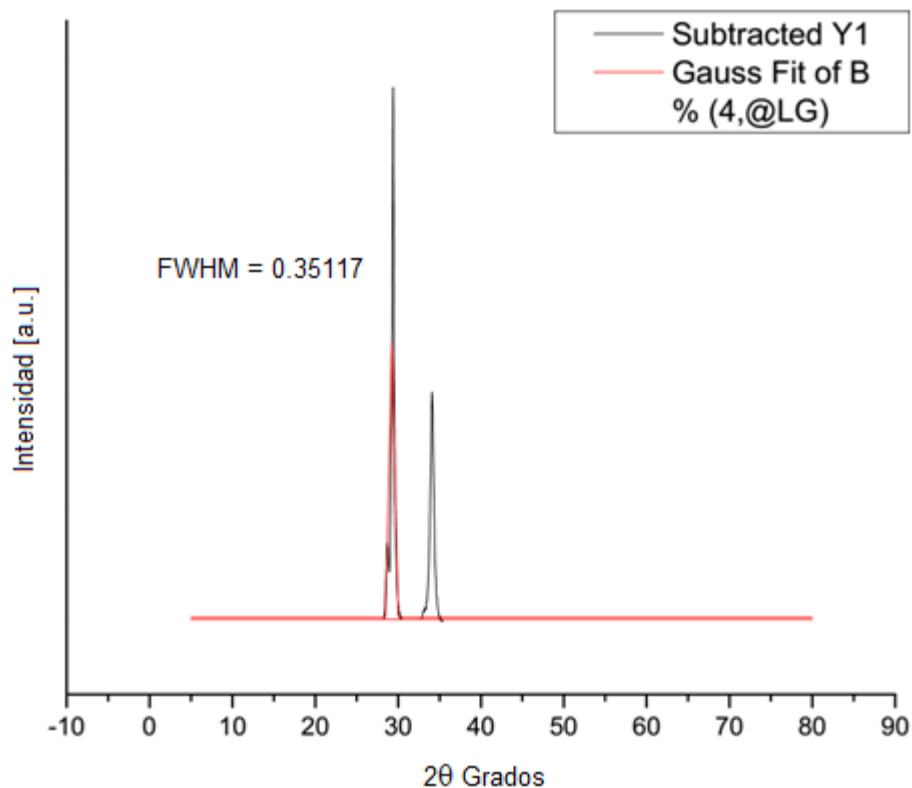
El pico mayor encontrado a $2\theta = 29.39^\circ$ corresponde al CaCO_3 , el cual es la fase mayoritaria del adsorbente proveniente de la cáscara de huevo.

El tamaño de cristal se puede obtener por medio de la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{d \cos \theta} \quad (4.3)$$

donde D es la media del tamaño de cristal (nm), K es el factor de forma del cristal, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es el ancho a media altura (FWHM), en radianes de los rayos X y θ es el ángulo de Bragg en grados.

La anchura a media altura (FWHM) se obtiene mediante el programa Origin Pro, tomando el pico más alto de calcita a $2\theta = 29.39^\circ$



Equation	$y=y_0+(A/(w*\sqrt{PI2}))*\exp(-2*((x-xc)/w^2))$		
Adj. R. Square	0.71446	0	
		Value	Standard error
Subtracted Y1	y0	32.20225	3.70981
Subtracted Y1	xc	29.39245	0.00217
Subtracted Y1	w	0.29825	0.00435
Subtracted Y1	A	2259.35745	28.61319
Subtracted Y1	sigma	0.14913	
Subtracted Y1	FWHM	0.35117	
Subtracted Y1	Height	6044.21496	

Figura 35 Origin FWHM de CaO_{huevo} 100% sintetizada.

Los valores de la ecuación son los siguientes: con longitud de onda de $\lambda = 1.38654 \text{ \AA}$, $K = 0.9$ (en el caso de filamento de cobre Cu Ka1), $2\theta = 29.39^\circ$, $\text{FWHM} = 0.35117$ el tamaño de cristal es de 21.45nm para el CaCO_3 , con un sistema cristalográfico trigonal.

Tomando otro pico de menor intensidad, con un $\text{FWHM} = 0.30261$ se obtiene un tamaño de cristal de 25.22nm.

Mientras el pico sea más estrecho y más alto, se tiene un tamaño de cristal mayor, lo cual se debe a la periodicidad de los dominios de cristalito en fase que refuerzan la difracción del rayo X, resultando en un pico alto y estrecho.

Otros trabajos como el de Abel Granados (2017) han reportado el tamaño del cristal de 18.61 nm CaO sintético producto de una solución de combustión y molido en molino de alta energía por 2.5 horas, concluye que el tamaño de partícula si disminuye considerablemente con la molienda realizada sin formación de una nueva fase. También mencionó que los picos que se observan mediante XRD se pueden reducir y desaparecer al ser el material adsorbente molido por largos periodos de tiempo, debido a los defectos estructurales creados durante el proceso de molienda con bolas.

Las imágenes de SEM en la Figura 36, muestran el carbonato de calcio lavado sin calcinar. La morfología es en forma de espigas, con tamaño de 1.65 μm a 0.62 μm , algunas de las cuales son de tamaño nanométrico, que no han pasado por la etapa de calcinación o activación, para la liberación de sustancias no deseadas.

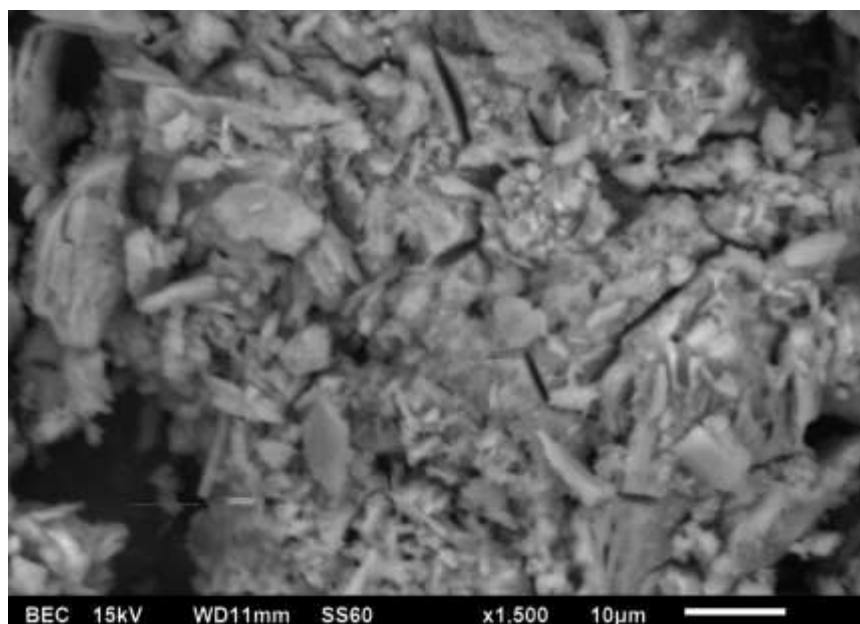


Figura 36. Imágenes de SEM de CaCO_3 lavado sin calcinar.

La Figura 37 muestra una micrografía de SEM obtenida para el CaO molido por 3 horas, antes de estar expuesto al proceso de adsorción; algunas partículas están aglomeradas y algunas dispersas de tamaño nanométrico.

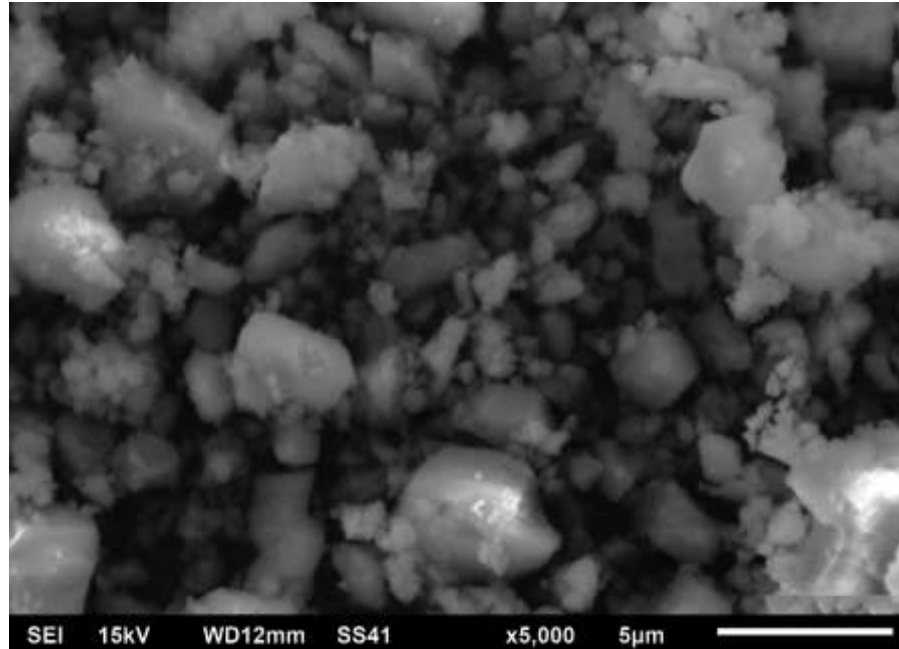


Figura 37. Imagen de SEM de CaO_{huevo} 100% sintetizada.

En la Figura 38 se ilustra la morfología de la muestra de la cáscara de huevo sintetizada, con un aumento de X1000, donde se encuentran partículas pequeñas de hasta 97 nm, relativamente homogéneas (y aglomeraciones de las mismas), debido al calentamiento utilizado durante el proceso de adsorción.

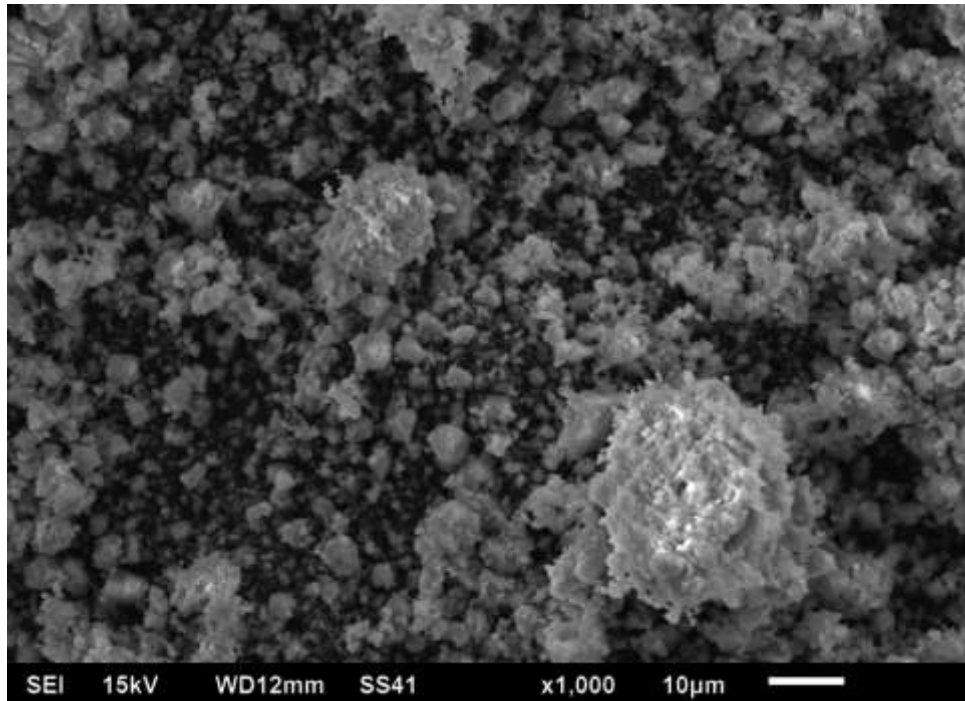


Figura 38. Imagen de SEM de CaO huevo 100% sintetizada.

Las partículas de CaO en la imagen SEM de X1,000 las partículas presentes tienen tamaño nanométrico, de forma esférica en su mayoría, algunas de ellas unidas por efecto de la adsorción.

5. Conclusiones

El CaO proveniente de la cáscara de huevo, es el material que se seleccionó en este presente trabajo por la mayor adsorción de CO₂ resultante de todas las mezclas realizadas descritas en la Tabla 5.

La utilización de CaO de la cáscara de huevo fue motivada para disminuir desechos arrojados al medio ambiente, como lo es el PET (de los refrescos). Y así contribuir a la mitigación del cambio climático con la captura de una porción del CO₂ que es emitido a la atmósfera por los automóviles.

El CaO fue también dopado con carbón activado, TiO₂ y PET, para buscar alternativas y aumentar la capacidad de adsorción del CO₂.

En este trabajo se desarrolló un procedimiento innovador no reportado para la síntesis de las mezclas (Figura 14), donde la preparación del CaO de la cáscara de huevo fue basado en la síntesis que realizó Thongthai Witoon (2011) en donde él utilizó la cáscara de huevo para la adsorción del CO₂ con tamaño de partícula de 500 nm (sin molienda realizada) y tamaño de cristal de 44.3 nm, y con la guía de lo reportado por Risfidian Mohadi (2016). En comparación con el CaO_{huevo} obtenido en esta tesis, un tamaño de partícula de hasta 97 nm y un tamaño de cristal de 21.45 nm, lo cual son mucho menores que las referencias ya mencionadas.

En esta tesis se llevó a cabo molienda de CaO a hasta 3 horas obteniendo resultados de tamaño de partícula menores, confirmado por Abel Granados (2017), que llevó a cabo la molienda en molino de alta energía utilizando nitrato de calcio como precursor del CaO y moliéndolo en por 2.5 horas y 10 horas, en donde se demostró que no hay refinamiento significativo, es decir, reducción del tamaño de partícula del CaO cuando es molido por 10 horas. Este mismo autor reportó que el área superficial disminuyó de 2,5 horas con 50.73 m²/g a 10 horas con 3.87 m²/g. Con lo anterior mencionado, se puede constatar con la experimentación llevada a cabo en este trabajo y la literatura, el tiempo de molienda adecuado para las muestras adsorbentes es de 3 horas. Otro aspecto importante en esta aportación de Abel Granados (2017), fue que la larga exposición del material a moliendas a tiempos prolongados como fue de 10 horas, la cristalinidad del material puede ser afectada notablemente.

La molienda del CaO a 3 horas resulta en la obtención de tamaños de partícula nanométricos y disminución de aglomeraciones resultantes de la síntesis. Los dos factores más importantes para la adsorción de CO₂ en una muestra son el tamaño de partícula y la morfología constatado por Abel Granados (2017).

Posteriormente el CaO_{huevo} se calcinó nuevamente para eliminar impurezas, y posteriormente, se hizo la molienda por 1 hora, para la reducción del tamaño de partícula, eliminación de aglomeraciones y homogenizando el tamaño de partícula del CaO al ser molido nuevamente.

Un factor importante para la mayor adsorción es que la cáscara de huevo al ser calcinada su estructura cristalina cambió, de una estructura de cristal irregular, a una estructura conectada regular del cristal, también la creación de mesoporos ayuda a la adsorción, en donde pequeños poros se unieron para formar poros más grandes permitiendo que mayor CO₂ sea adsorbido.

La alta adsorción también se atribuye a una saturación de CO₂ más lenta al final de la adsorción, permitiendo mejor acomodo de las moléculas en la superficie de las partículas, acomodándose de manera más ordenada en la curva de adsorción de CO₂, de acuerdo a la evidencia de Thongthai Witton (2011).

Una vez concluida la adsorción en TGA y calculando la conversión de las partículas de CaO de la cáscara de huevo en un sólo ciclo de adsorción se obtiene que el 87 % de las partículas de CaO reaccionaron a CaCO₃ durante el proceso de adsorción, teniendo un resultado de adsorción del 87% del total del adsorbente.

En el resto de las mezclas dopadas, se realizó igualmente la adsorción de CO₂ con TGA cuyos resultados se observan en la Tabla 7, donde el CaO de la cáscara de huevo sin ningún dopante y ha tenido mayor adsorción de CO₂ con 169%wt de la masa inicial 21 mg, esto debido a que el tamaño de partícula es menor y como ya se mencionó tiene mayor área superficial, en donde todos los sitios disponibles son ocupados por las moléculas de CO₂, obteniendo una monocapa cubierta en el material de adsorción (ver sección 2.1.2.2) y en la etapa de activación se crearon poros que al unirse con otros crearon mesoporos que alojaron más moléculas CO₂. En comparación con T. Witoon (2011) que su muestra adsorbió cerca de 140%wt, con tamaño de partícula mayor.

En el caso del $\text{CaO}_{\text{huevo}}$ dopado con PET, que al mezclarse con el CaO sin moler, creó microporosidades y posiblemente sólo pequeñas cantidades de CO_2 se fijaron en el material como lo comentó Jacek Przepiórski (2012), y como se muestra en las pruebas de adsorción de la Tabla 6.

La mezcla dopada de $\text{CaO}_{\text{huevo}}$ con TiO_2 presentó una adsorción alta de 150.4%wt, a una cantidad de 10% en la mezcla, en donde el TiO_2 reacciona con el CO_2 creando una pequeña barrera estable para las temperaturas de activación, permitiendo que el restante CaO reaccione con el CO_2 presente durante la prueba como lo menciona S.F. Wu (2008). La barrera estable que se creó en esta mezcla no adsorbe CO_2 y lo cual reduce la capacidad de adsorción de esta mezcla.

En el caso de la mezcla $\text{CaO}_{\text{huevo}}$ dopado con carbón activado que adsorbió 153 %wt, ya que el carbón activado por sí mismo depende de la temperatura de activación, donde se modifica la porosidad y textura de la mezcla ya que estos poros actúan como sitios activos durante el proceso de adsorción como comenta Nor Adilla Rashidi (2012).

Se puede concluir que los dopantes en el material $\text{CaO}_{\text{huevo}}$ disminuyeron la capacidad de adsorción de CO_2 por lo descrito anteriormente.

La síntesis del CaO sintético del proveedor “Oxical” y los dopantes se realizó basado en otras referencias y la combinación de las mismas mostradas en la Tabla 2 y Tabla 3.

El procedimiento innovador de la síntesis de las mezclas y materiales no está reportado en la literatura hoy en día. La contribución a escribir una posible patente con este procedimiento de síntesis modificado y diferenciado de los procedimientos de las referencias durante el desarrollo y experimentación. De igual manera la apertura a trabajos futuros para materiales para la adsorción del CO_2 .

La presente tesis contribuye en un trabajo futuro de la posibilidad de realizar 3 patentes:

- La síntesis CaO, de la cáscara de huevo, material adsorbente de CO_2 .
- El material adsorbente de CO_2 desarrollado en este trabajo.

- La implementación y adaptación del sistema de adsorción de CO₂ en vehículos automotores.

Los cuales no han sido desarrollados y reportados en la actualidad y también la contribución al medio ambiente.

6. Trabajo a futuro - Dispositivo de adsorción

El material sorbente de CO₂ seleccionado de las mezclas realizadas en el presente trabajo, se desarrolló inspirado en la tesis de maestría [I] previamente realizada, en el cual el material adsorbente que se seleccionó de la investigación de doctorado, se implementará en el sistema de adsorción de la Figura 39, en lugar de la membrana polimérica separadora de CO₂.

El diseño del sistema de separación de CO₂ desarrollado en maestría y adaptándolo al material CaO adsorbente, es el siguiente:

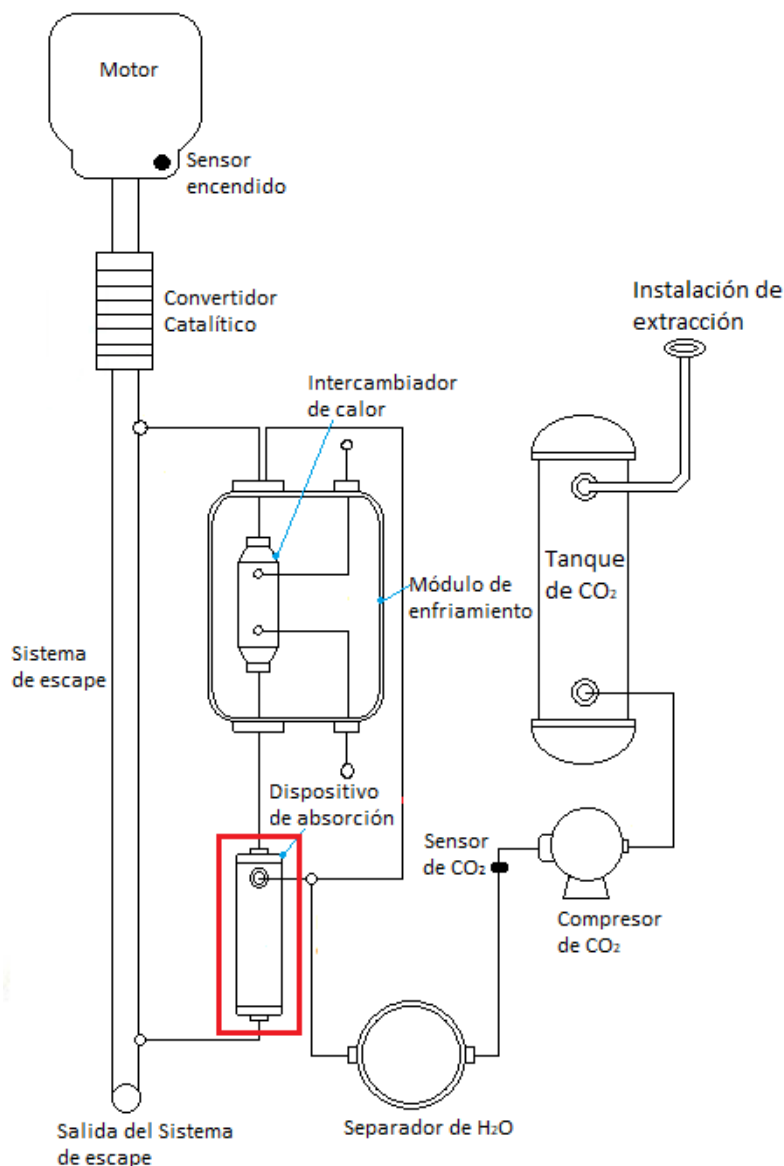


Figura 39. Sistema de adsorción de CO₂ desarrollado y presentado para patente.

En la Figura 39, el sistema de adsorción está compuesto por un intercambiador de calor que circulan los gases de escape y los enfría a la temperatura de trabajo de la membrana separadora, del coalescedor y del compresor. Siguiendo el mismo sistema propuesto en la tesis de maestría [I], se simplifican los intercambiadores de calor por un sistema de circulación y enfriamiento, más compacto, de menor peso.

El dispositivo de la Figura 40, contendrá el adsorbente seleccionado en la presente tesis, y se propone implementarlo en el sistema de la Figura 39.

El dispositivo de CO₂, alojara el material adsorbente seleccionado en forma de películas delgadas obtenidas por medio de la técnica de la deposición de baño químico (DBQ).

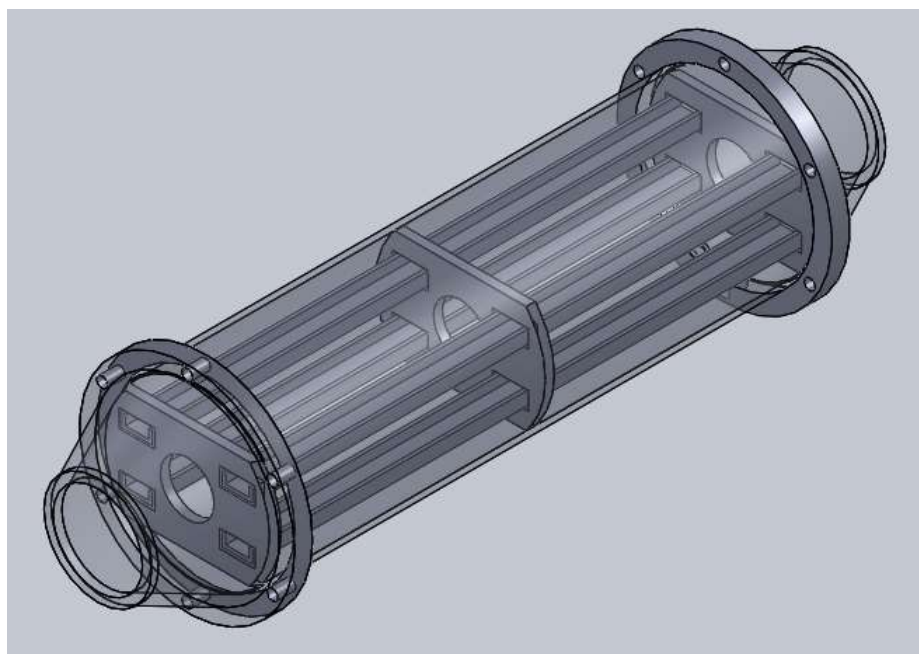


Figura 40. Dispositivo de sorción de CO₂.

Con la técnica DBQ se propone preparar las películas delgadas del adsorbente CaO de la cáscara de huevo seleccionado; esta preparación se realiza a presión atmosférica y a una temperatura determinada, fabricando láminas a bajo costo utilizando sustratos. Como se muestra en la Figura 41, el adsorbente se disolverá en una solución con precursor, el cual girará para obtener la película delgada. Las películas delgadas obtenidas con la técnica DBQ serán colocadas en las placas metálicas dentro del dispositivo de adsorción; estas películas adsorberán el CO₂ con el que estén en contacto, provenientes de los gases de escape, y al saturarse podrán ser extraídas del sistema y remplazarse por láminas regeneradas.

El espesor de la película delgada depende de factores como: la reacción del sustrato con la solución, la saturación, la temperatura, entre otras características propias de la prueba según B. A. Ezekoye (2013).

Autores como Nirmala, P.N, (2013) han ya han utilizado esta técnica para obtener películas delgadas de CaO, utilizando un agente de tres sustancias y un sustrato de vidrio que fue inmerso en ácido nítrico para su preparación. El sustrato fue inmerso en la solución y a temperatura

ambiente se formaron las películas delgadas, con un posterior tratamiento térmico a temperaturas hasta 400°C, con el objetivo de preparar películas de CaO y observar sus propiedades ópticas. El espesor de las películas delgadas no fue reportado por el autor.

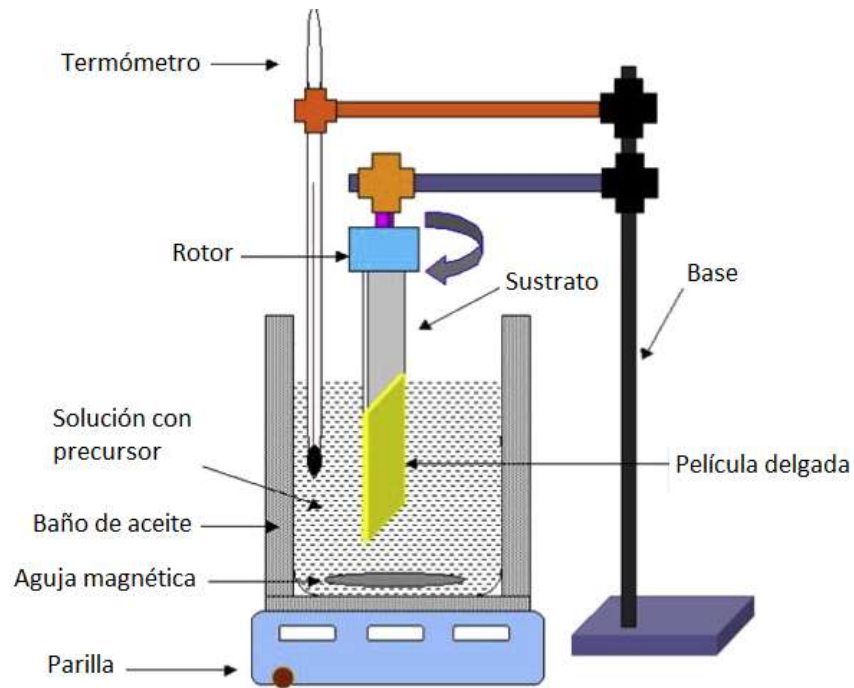


Figura 41. Equipo y proceso de deposición de baño químico.

La película delgada del adsorbente CaO se adherirá en el sustrato de dimensiones 12.8 mm de ancho 90 mm de longitud y espesor de 1.88 mm, que serán colocadas en el dispositivo de adsorción de la Figura 40.

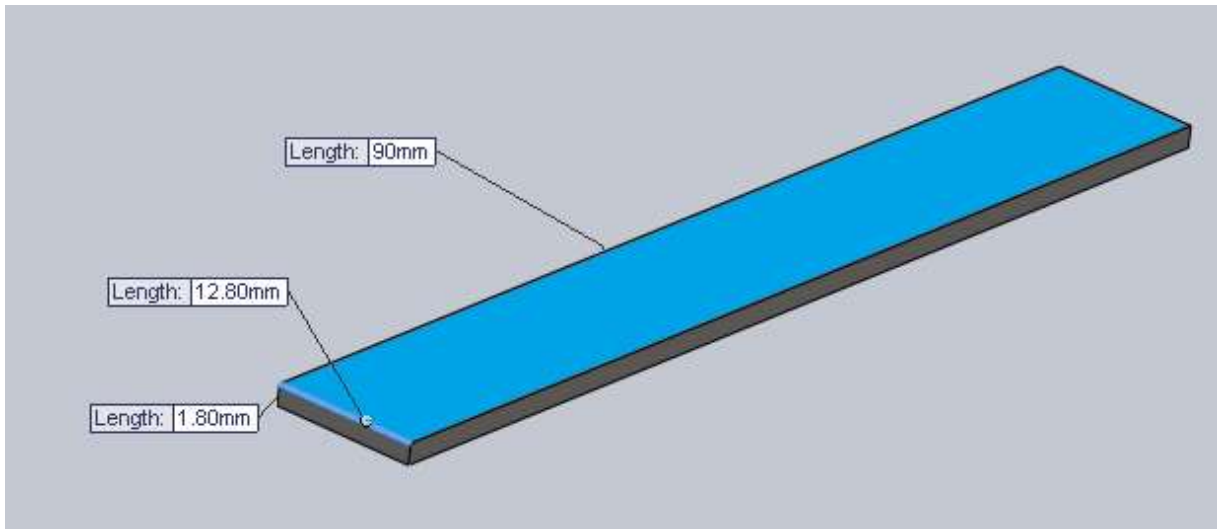


Figura 42. Sustrato.

El dispositivo de adsorción de CO₂ de la Figura 43 es propuesto y puede ser presentado para desarrollo de una nueva patente, que integre el material adsorbente desarrollado, así como el dispositivo que aloja el material adsorbente.

La patente a reclamar sería el diseño del dispositivo innovador en el cual se depositarían las películas delgadas de CaO, el cual no está reportado hoy en día, siendo esta la contribución científica resultante de la investigación del desarrollado del material sorbente CaO y su aplicación en un sistema integrado en los automóviles.

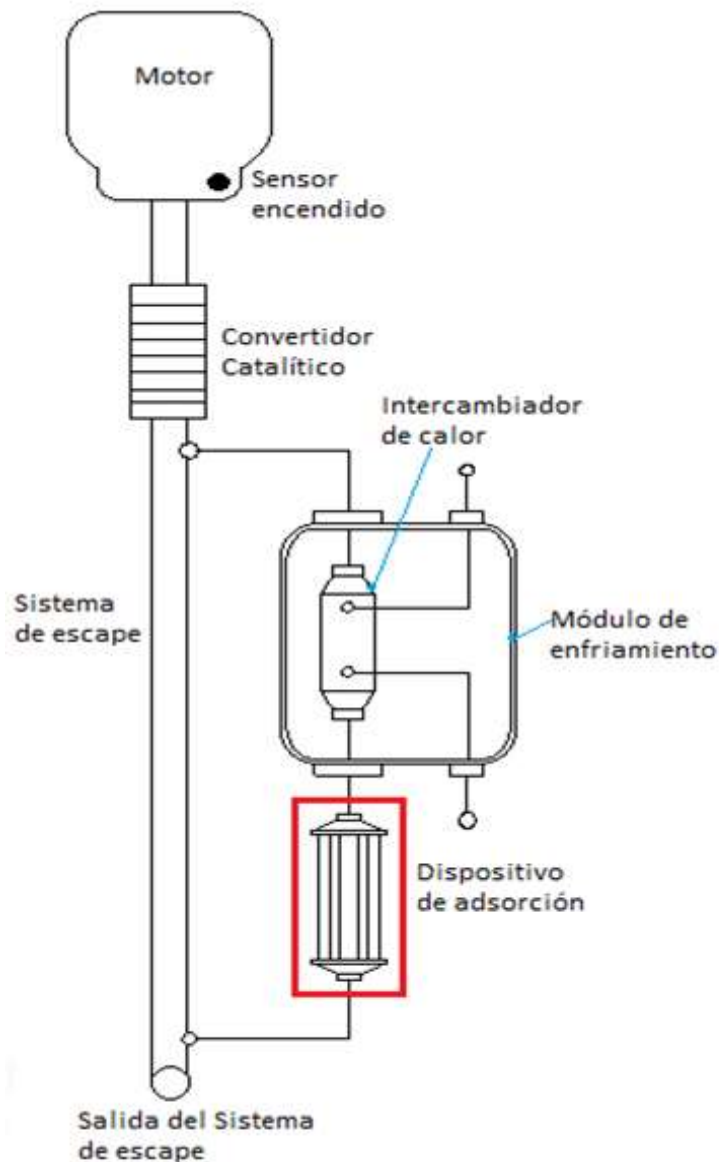


Figura 43. Sistema de adsorción de CO₂ con material adsorbente.

En el sistema anterior se propone, un el módulo de enfriamiento para los gases de escape, reduciendo el espacio, la cantidad de componentes y peso, y el dispositivo adsorbente de CO₂. La reducción de componentes de este sistema, en comparación con el sistema de patente (Figura 39), permite tener mayor oportunidad de incorporarse a los vehículos, y constituyen una vertiente de negocio. La capacidad de adsorción del sistema es determinada en función de la cantidad de material sorbente que se encuentra en las placas, y una vez que el material adsorbente sea saturado es remplazado por láminas nuevas o regeneradas.

Referencias Bibliográficas

- [I] L. Cabello, "CO₂ capture device research and concept development for motorized vehicle applications", Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial, 2011.
- [1] Qingqing Xu, Materials for carbon dioxide separation. Tesis de Doctorado. Universidad de Rostock, Alemania, 2014.
- [2] J. C. Solis Avila, Consumo de energía y emisiones de CO₂ del autotransporte en México y escenarios de mitigación, *Rev. Int. Contam. Ambie.* 32 (1) 7-23, 2016
- [3] Kalkuhl M, Edenhofer O, Lessmann K. The Role of Carbon Capture and Sequestration Policies for Climate Change Mitigation. *Environmental and Resource Economics.* 2014.
- [4] Leung DY, Caramanna G, Maroto-Valer MM. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2014;39:426-43. [3] E. Sada, H. Kumazawa, M.A. Butt. *Can J. Chem. Eng.*, 54 (1976) 421-424.
- [5] Songolzadeh M, Soleimani M, Ravanchi MT, Songolzadeh R. Carbon Dioxide Separation from Flue Gases: A Technological Review Emphasizing Reduction in Greenhouse Gas Emissions. *Sci World J.* 201
- [6] Zheng S, Tao M, Liu Q, Ning L, He Y, Shi Y. Capturing CO₂ into the Precipitate of a Phase-Changing Solvent after Absorption. *Environmental science & technology.* 2014;48:8905-10
- [7] Luo X, Guo Y, Ding F, Zhao H, Cui G, Li H, et al. Significant improvements in CO₂ capture by pyridine-containing anion-functionalized ionic liquids through multiple-site cooperative interactions. *Angewandte Chemie.* 2014;53:7053-7.
- [8] T. Nguyen, M- Hilliard, G.T. Rochelle. *Int.J. Greenh. Gas Con.*,4 (2010) 707-715.
- [9] Sengupta S, Reddy SA, Dongara R, Das AK, Bhunia H, Bajpai PK. Improvement in Regeneration Properties and Multicycle Stability for K₂CO₃/Al₂O₃ Adsorbents for CO₂ Removal from Flue Gas. *Energy & Fuels.* 2014;28:5354-62
- [10] K.Y. Foo, B.H. Hameed. *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2-10.
- [11] S.A. Freeman, J. Davis, G.T. Rochelle. *Int. J. Greenh. Gas Con.*, 4 (2010) 119-124
- [11] P. Chowdhury, S. Mekala, F. Dreisbach, S. Gumma. *Micropor. Mesopor. Mat.*,
- [12] R. Dugas, G.T. Rochelle. *Energy Procedia*, 1 (2009) 1163-1169.
- [13] K.P. Resnik. *Int. J. Environ. Technol. Manage*, 4 (2004) 89-104.

- [14] R.S. Haszeldine. *Science*, 325 (2009) 1647-1651.
- [15] V. Ermatchkov, A.P.S. Kamps, G. Maurer. *J. Chem.Eng. Data.*, 51 (2006) 1788-1796.
- [16] E.Villaraza Garcia, *Desarrollo de materiales para adsorción*. Tesis doctoral, Universidad de Malaga, España, 2014.
- [17] Z. Yong, V. Mata, A.E. Rodrigues. *Sep. Purif. Technol.*, 26 (2002) 195-205.
- [18] An-Hui Lu SD. *Porous Materials for Carbon Dioxide Capture*. Springer Heidelberg New York Dordrecht London: Springer; 2014.
- [19] Khalili S, Ghoreyshi A, Jahanshahi M. Carbon dioxide captured by multi-walled carbon nanotube and activated charcoal: A comparative study. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*. 2013;19:153-64.
- [20] Casco ME, Morelos-Gómez A, Vega-Daíz SM, Cruz-Silva R, Tristán-López F, Muramatsu H, et al. CO₂ adsorption on crystalline graphitic nanostructures. *Journal of CO₂ Utilization*. 2014;5:60-5.
- [21] Liu W, An H, Qin C, Yin J, Wang G, Feng B, et al. Performance Enhancement of Calcium Oxide Sorbents for Cyclic CO₂ Capture—A Review. *Energy & Fuels*. 2012;26:2751-67.
- [22] Valverde JM. Ca-based synthetic materials with enhanced CO₂ capture efficiency. *J Mater Chem A*. 2013;1:447.
- [23] Valverde JM, Perejon A, Perez-Maqueda LA. Enhancement of fast CO₂ capture by a nano-SiO₂/CaO composite at Ca-looping conditions. *Environmental science & technology*. 2012;46:6401-8.
- [24] Wang F, Kuzuya T, Hirai S. Improvement of CO₂ Absorption Properties of Limestone Ore by the Addition of Reagent Grade-SiO₂ and Natural Diatomite. *Mater Trans*. 2011;52:2211-5.
- [25] Lan PQ, Wu SF. Synthesis of a Porous Nano-CaO/MgO-Based CO₂ Adsorbent. *Chemical Engineering & Technology*. 2014;37:580-6.
- [26] Broda M, Kierzkowska AM, Müller CR. Development of Highly Effective CaO based, MgO-stabilized CO₂ Sorbents via a Scalable “One-Pot” Recrystallization Technique. *Advanced Functional Materials*. 2014;24:5753-61.
- [27] Yu CT, Chen WC. Hydrothermal preparation of calcium-aluminum carbonate sorbent for high-temperature CO₂ capture in fixed-bed reactor. *Fuel*. 2014;122:179-85.

- [28] Lee MS, Yogi Goswami D, Kothurkar N, Stefanakos EK. Development and Evaluation of Calcium Oxide Absorbent Immobilized on Fibrous Ceramic Fabrics for High Temperature Carbon Dioxide Capture. *Powder Technology*. 2014.
- [29] Reddy GK, Quillin S, Smirniotis P. Influence of the Synthesis Method on the Structure and CO₂ Adsorption Properties of Ca/Zr Sorbents. *Energy & Fuels*. 2014;28:3292-9.
- [30] Koirala R, Reddy GK, Lee JY, Smirniotis PG. Influence of Foreign Metal Dopants on the Durability and Performance of Zr/Ca Sorbents during High Temperature CO₂ Capture. *Separation Science And Technology*. 2014;49:47-54.
- [31] Witoon T. Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO₂ sorbent. *Ceramics International*. 2011;37:3291-8
- [32] A.D. McNaught AW. IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*. 2nd ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications; 1997.
- [33] S. J. Gregg KSW. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd ed. London: Academic Press INC.; 1982.
- [34] Clapeyron É. Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur. Paris: *Journal de l'École polytechnique XIV*; 1834.
- [35] Walter Greiner LN, Horst Stöcker. *Thermodynamics and statistical mechanics*: Springer-Verlag New York Berlin Heidelberg; 1994.
- [36] A.D. McNaught AW. IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*. 2nd ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications; 1997.
- [37] S. J. Gregg KSW. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd ed. London: Academic Press INC.; 1982.
- [38] Clapeyron É. Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur. Paris: *Journal de l'École polytechnique XIV*; 1834.
- [39] Walter Greiner LN, Horst Stöcker. *Thermodynamics and statistical mechanics*: Springer-Verlag New York Berlin Heidelberg; 1994.
- [40] Loebenstein WV. Calculations and comparisons of nonideal gas corrections for use in gas adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1971;36:397-400.
- [41] S.Lowell JES. *Powder Surface Area and Porosity*. 2nd ed. New York: Chapman and Hall; 1984..

- [42] Brunauer S. The Adsorption of Gases and Vapors. Vol. I, Physical Adsorption. USA: Princeton University Press; 1943.
- [43] Joyner LG, Weinberger EB, Montgomery CW. Surface Area Measurements of Activated Carbons, Silica Gel and other Adsorbents. J Am Chem Soc. 1945;67:2182-8.
- [44] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i. solids. J Am Chem Soc. 1916;38:2221-95.
- [45] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J Am Chem Soc. 1918;40:1361-403.
- [46] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309-319.
- [47] D.D. Do. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Imperial College Press, Singapur. 1998.
- [48] D.M. Ruthven. Principles of adsorption and adsorption process. John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [49] R.T. Yang. Adsorbents: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, New Jersey, 2003.
- [50] S. Pakseresht, M. Kazemeini, M.M. Akbarnejad. Sep. Purif. Technol., 28 (2002) 53-60.
- [51] C. Garnier, G. Fingueneisel, T. Zimmy, Z. Pokryszka, S. Lafortune, P.D.C. Defóssez, E.C. Gaucher. Int. J. Coal Geol., 87 (2011) 80-86.
- [52] J. Tóth. Adv Colloid Interfac., 55 (1995) 1-239.
- [53] R. Sips, On the structure of a catalyst surface, The Journal of Chemical Physics, 16 (1948) 490-49
- [54] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.W.S. Sing. Adsorption by Powders and Porous Solids. Academic Press. Pp 51-92. 1999.
- [55] .T. Yang. Adsorbents: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, New Jersey, 2003.
- [56] J. Toth. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 35 (1962) 416.
- [57] W. Rudzinski, D.H. Everett. Academic Press, London. 1992.
- [58] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part I. solids. J Am Chem Soc. 1916;38:2221-95
- [59] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J Am Chem Soc. 1918;40:1361-403.

- [60] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J Am Chem Soc. 1938;60:309-19.
- [61] Halsey G. Physical Adsorption on Non -Uniform Surfaces. The Journal of Chemical Physics. 1948;16:931-7.
- [62] Harkins WD, Jura G. Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid. J Am Chem Soc. 1944;66:1366-73.
- [63] Halsey G. Physical Adsorption on Non -Uniform Surfaces. The Journal of Chemical Physics. 1948;16:931-7.
- [64] Harkins WD, Jura G. Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid. J Am Chem Soc. 1944;66:1366-73
- [65] Yunes Pawcorwcjpoys. Analytical Methods in Fine Particle Technology. USA: Micromeritics Instrument Corporation; 1997
- [66] Lippens BC, Linsen BG, Boer JHd. Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation. Journal of Catalysis. 1964;3:32 -7.
- [67] Jones JE. On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas. Proceedings of the Royal Society of London Series A. 1924;106:463-77.
- [68] Barrett EP, Joyner LG, Halenda PP. The Determination Of Pore Volume And Area Distributions In Porous Substances .1. Computations From Nitrogen Isotherms. J Am Chem Soc. 1951;73:373-80.
- [69] S.Lowell JES. Powder Surface Area and Porosity. 2nd ed. New York: Chapman and Hall; 1984
- [70] Yunes Pawcorwcjpoys. Analytical Methods in Fine Particle Technology. USA: Micromeritics Instrument Corporation; 1997
- [71] Valverde JM, Perejon A, Perez-Maqueda LA. Enhancement of fast CO₂ capture by a nano-SiO₂/CaO composite at Ca-looping conditions. Environmental science & technology. 2012;46:6401-8.

- [72] Wang F, Kuzuya T, Hirai S. Improvement of CO₂ Absorption Properties of Limestone Ore by the Addition of Reagent Grade-SiO₂ and Natural Diatomite. *Mater Trans.* 2011;52:2211-5.
- [73] Lippens BC, Linsen BG, Boer JHd. Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation. *Journal of Catalysis.* 1964;3:32 -7.
- [74] Jones JE. On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas. *Proceedings of the Royal Society of London Series A.* 1924;106:463-77.55-104
- [75] K.S. Walton, A.R. Millward, D. Dubbeldam, H. Frost, J.J. Low, O.M. Yagui. *J. Am Chem Soc.*, 130 (2008) 406-407.
- [76] Y. Seo, S.H. Jo, H.J. Ryu, D.H. Bae, C.K. Ryu, C.K. Yi. *Korean J. Chem. Eng.*, 24 (2007) 457-460.
- [77] M.L. Gray, K.J. Champagne, D. Fauth, J. P. Baltrus, H. Pennline. *Int. J. Greenh. Gas Con.*, 2 (2008) 3-8.
- [78] K.S. Walton, A.R. Millward, D. Dubbeldam, H. Frost, J.J. Low, O.M. Yagui. *J. Am Chem Soc.*, 130 (2008) 406-407.
- [79] Yu C-T, Chen W-C. Preparation, characterization of Ca/Al carbonate pellets with TiO₂ binder and CO₂ sorption at elevated-temperature conditions. *Powder Technology.* 2013;239:492-
- [80] S.F. Wu YQZ. Behavior of CaTiO₃/Nano-CaO as a CO₂ Reactive Adsorbent. *Industrial&Engineering Chemistry Research.* 2010;49:2701-076.
- [81] M. Ives, R.C. Mundy, P.S. Fennell, J.F. Davidson, J.S. Dennis, A.N. Hayhurst, Comparison of different natural sorbents for removing CO₂ from combustion gases, as studied in a bench-scale fluidized bed, *Energy Fuels* 22 (2008) 3852–3857.
- [82] Karatepe N, Orbak I, Yavuz R, Ozyuguran A. Sulfur dioxide adsorption by activated carbons having different textural and chemical properties. *Fuel.* 2008;87:3207–15.
- [83] Thomson W. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. *Philosophical Magazine Series 4.* 1871;42:448-52.
- [84] Elliott P. Barrett, Leslie G. Joyner y Paul P. Halenda
- [85] Hsieh CT, Teng H. Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions. *Carbon.* 2000;38:863–9.
- [86] J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso. *Bol. Grupo Español Carbón.* 24 (2012) 2-6.

- [87] S. Sircar, T. C. Golden, M. B. Rao. *Carbon*. 34 (1996) 1-12.
- [88] S. Kwon, M. Fan, H. F.M. DaCosta, A. G. Russell, K. A. Berchtold, M. K. Dubey. *Coal Gasification and Its Applications*, 10 (2011) 293-339.
- [89] M. Olivares-Marin, E.M. Cuerda-Correa, A. Nieto-Sanchez, S. Garcia, C. Pevida, S. Roman, Influence of morphology, porosity and crystal structure of CaCO₃ precursors on the CO₂ capture performance of CaO-derived sorbents, *Chem. Eng. J.* 217 (2013) 71–81.
- [90] Z. Yong, V. Mata, A.E. Rodriguez. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 204-209 [81] Vilarrasa Garcia
- [91] W. Rudzinski, D.H. Everett. Academic Press, London. 1992.
- [92] Valverde JM, Perejon A, Perez-Maqueda LA. Enhancement of fast CO₂ capture by a nano-SiO₂/CaO composite at Ca-looping conditions. *Environmental science & technology*. 2012;46:6401-8.
- [93] Wang F, Kuzuya T, Hirai S. Improvement of CO₂ Absorption Properties of Limestone Ore by the Addition of Reagent Grade-SiO₂ and Natural Diatomite. *Mater Trans*. 2011;52:2211-5.
- [94] Lan PQ, Wu SF. Synthesis of a Porous Nano -CaO/MgO-Based CO₂ Adsorbent. *Chemical Engineering & Technology*. 2014;37:580-6
- [95] Broda M, Kierzkowska AM, Müller CR. Development of Highly Effective CaO based, gO-stabilized CO₂ Sorbents via a Scalable “One-Pot” Recrystallization Technique. *Advanced Functional Materials*. 2014;24:5753-61
- [96] Yu CT, Chen WC. Hydrothermal preparation of calcium-aluminum carbonate sorbent for high-temperature CO₂ capture in fixed-bed reactor. *Fuel*. 2014;122:179-85
- [97] Lee MS, Yogi Goswami D, Kothurkar N, Stefanakos EK. Development and Evaluation of Calcium Oxide Absorbent Immobilized on Fibrous Ceramic Fabrics for High Temperature Carbon Dioxide Capture. *Powder Technology*. 2014.
- [98] Reddy GK, Quillin S, Smirniotis P. Influence of the Synthesis Method on the Structure and CO₂ Adsorption Properties of Ca/Zr Sorbents. *Energy & Fuels*. 2014;28:3292-9
- [99] Koirala R, Reddy GK, Lee JY, Smirniotis PG. Influence of Foreign Metal Dopants on the Durability and Performance of Zr/Ca Sorbents during High Temperature CO₂ Capture. *Separation Science And Technology*. 2014;49:47-54.

- [100] Zhao C, Zhou Z, Cheng Z. Sol-gel-Derived Synthetic CaO-Based CO₂ Sorbents Incorporated with Different Inert Materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014;140829133149007.
- [101] Yu C-T, Chen W-C. Preparation, characterization of Ca/Al carbonate pellets with TiO₂ binder and CO₂ sorption at elevated-temperature conditions. *Powder Technology*. 2013;239:492-8
- [102] Varga D. SHELLBRANE Report Summary. 2014
- [103] Oliveira DA, Benelli P, Amante ER. A literature review on adding value to solid residues: egg shells. *Journal of Cleaner Production*. 2013;46:42 -7
- [104] K.S.W. Sing DHE, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl Chem*.1985;57:603-19.
- [105] Allen T. Particle Size Measurement. 5 ed. London, UK: Chapman & Hall; 1997.
- [106] Cohan LH. Sorption hysteresis and the vapor pressure of concave surfaces. *J Am Chem Soc*. 1938;60:433-5.
- [107] Gargiulo N, Peluso A, Aprea P, Pepe F, Caputo D. CO₂ Adsorption on Polyethylenimine-Functionalized SBA-15 Mesoporous Silica: Isotherms and Modeling. *J Chem Eng Data*. 2014;59:896-902.
- [108] Feng X, Hu G, Hu X, Xie G, Xie Y, Lu J, et al. Tetraethylenepentamine-Modified Siliceous Mesocellular Foam (MCF) for CO₂ Capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013;52:4221-8.
- [109] Han SJ, Bang Y, Kwon HJ, Lee HC, Hiremath V, Song IK, et al. Elevated temperature CO₂ capture on nano-structured MgO-Al₂O₃ aerogel: Effect of Mg/Al molar ratio. *Chem Eng J*. 2014;242:357-63.
- [110] Lee DW, Jin MH, Lee CB, Oh D, Ryi SK, Park JS, et al. Facile synthesis of mesoporous silica and titania supraparticles by a meniscus templating route on a superhydrophobic surface and their application to adsorbents. *Nanoscale*. 2014;6:3483-7.
- [111] Woodward RT, Stevens LA, Dawson R, Vijayaraghavan M, Hasell T, Silverwood IP, et al. Swellable, Water- and Acid-Tolerant Polymer Sponges for Chemoselective Carbon Dioxide Capture. *J Am Chem Soc*. 2014;136:9028-35.

- [112] Xu ZH, Yu JG, Low JX, Jaroniec M. Microemulsion-Assisted Synthesis of Mesoporous Aluminum Oxyhydroxide Nanoflakes for Efficient Removal of Gaseous Formaldehyde. *Acs Appl Mater Inter.* 2014;6:2111-7.
- [113] Todan L, Dascalescu T, Preda S, Andronescu C, Munteanu C, Culita DC, et al. Porous nanosized oxide powders in the MgO-TiO₂ binary system obtained by sol-gel method. *Ceramics International.* 2014
- [114] Lee SY, Park SJ. Isothermal exfoliation of graphene oxide by a new carbon dioxide pressure swing method. *Carbon.* 2014;68:112-7.
- [115] K.Y. Foo, B.H. Hameed. *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2-10.
- [116] Z. Yong, V. Mata, A.E. Rodriguez. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 204-209[81] Vilarrasa Garcia
- [117] J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso. *Bol. Grupo Español Carbón.* 24 (2012) 2-6.
- [118] S. Sircar, T. C. Golden, M. B. Rao. *Carbon.* 34 (1996) 1-12.
- [119] S. Castilho, A. Kiennemann, M.F. Costa Pereira, A.P. Soares Dias, Sorbents for CO₂ capture from biogenesis calcium wastes, *Chem. Eng. J.* 226 (2013) 146–153.
- [120] S.K. Bhatia, D.D. Perlmutter, Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction, *AIChE J.* 29 (1983) 79–86.
- [121] G. Grasa, R. Murillo, M. Alonso, J.C. Abanades, Application of the random pore model to the carbonation cyclic reaction, *AIChE J.* 55 (2009) 1246–1255.
- [122] Z. Li, H. Sun, N. Cai, Rate equation theory for the carbonation reaction of CaO with CO₂, *Energy Fuels* 26 (2012) 4607–4616.
- [123] K. Johnsen, J.R. Grace, S.S.E.H. Elnashaie, L. Kolbeinsen, D. Eriksen, Modeling of sorption-enhanced steam reforming in a dual fluidized bubbling bed reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4133–4144.
- [124] B. Dou, Y. Song, Y. Liu, C. Feng, High temperature CO₂ capture using calcium oxide sorbent in a fixed-bed reactor, *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 759–765.
- [125] E. Mostafavi, M.H. Sedghkerdar, N. Mahinpey, Thermodynamic and kinetic study of CO₂ capture with calcium based sorbents: experiments and modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 4725–4733.

- [126] A.M. Lopez-Periago, J. Fraile, P. Lopez-Aranguren, L.F. Vega, C. Domingo, CO capture efficiency and carbonation/calcination kinetics of micro and nanosized particles of supercritically precipitated calcium carbonate, *Chem. Eng. J.* 226(2013) 357–366.
- [127] M. Mohammadi et al. / *Chemical Engineering Journal* 243 (2014) 455–464
- [128] Przepiorski J. Activated carbon filters and their industrial applications. In: Bandosz TJ, editor. *Activated carbon surfaces in environmental remediation*. New York: Academic Press; 2006. p. 421–74.
- [129] Zhao XS, Cai GY, Wang ZZ, Wang QX, Yang YH, Luo JS Influences of surface functional groups on catalytic activity over activated carbon catalysts for sulfur dioxide removal from flue gases. *Appl Catal B.* 1994;3:229–38.
- [130] Shafeeyan MS, Ashri Wan Daud WM, Houshmand A, Shamiri A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *J Anal Appl Pyrol.* 2010;89:143–51.
- [131] Mourao PAM, Laginhas C, Custodio F, Nabais JMV, Carrott PJM, Ribeiro Carrott MML. Influence of oxidation process on the adsorption capacity of activated carbons from lignocellulosic precursors. *Fuel Process Technol.* 2011;92:241–6.
- [132] S.F. Wu, Y.Q. Zhu, Behavior of CaTiO_3 /nano-CaO as a CO_2 reactive adsorbent, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 2701–2706.
- [133] Su F. Wu, “Formation of a $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ Nanolayer and Its Effect on the Attrition Behavior of CO_2 –Adsorbent Microspheres Composed of CaO Nanoparticles” *Ind. Eng. Chem. Res.* (2010) 49, 12269–12275
- [134] Liang-Shih Fan, “High Temperature Capture Using Engineered Eggshells: A Route to Carbon Management“, 2010, US 7,678,351, B2, Ohio, Estados Unidos.
- [135] Jacek Przepiorski , “MgO/CaO-loaded porous carbons for carbon dioxide capture”, *J Therm Anal Calorim* (2013) 111:357–364.
- [136] A. M. Kalinkin, The Kinetics of Sorption of CO_2 by Perovskite CaTiO_3 and the Degree of Perovskite Decomposition with Nitric Acid after Its Mechanical Activation, 2008.
- [137] M. Sulaiman, Oil-palm shell activated carbon production using CO_2 emission from CaCO_3 calcination, *Journal of Sustainability Science and Management* Volume 8 Number 2, December 2013: 150-16.

- [138] Nor Adilla Rashidi, Kinetic Studies on Carbon Dioxide Capture using Activated Carbon, Chemical Engineering Transactions, 35, 361-366 2013.
- [139] Maedeh Mohammadi, "Refractory dopant-incorporated CaO from waste eggshell as sustainable sorbent for CO₂ capture: Experimental and Kinetic studies", Chemical engineering journal 243 (2014) 455-464.
- [140] J. C. Solis Avila, Consumo de energía y emisiones de CO₂ del autotransporte en México y escenarios de mitigación, Rev. Int. Contam. Ambie. 32 (1) 7-23, 2016
- [141] S.P. Reynolds, A.D.Ebner, J.A. Ritter. Environ. Prog., 25 (2006) 334-342.
- [142] C.H. Liao and M.H. Li. Chem. Eng. Sci., 57 (2002) 4569-4582
152 (2012) 246-252.

ANEXO A– Resultados de caracterización por Rayos X

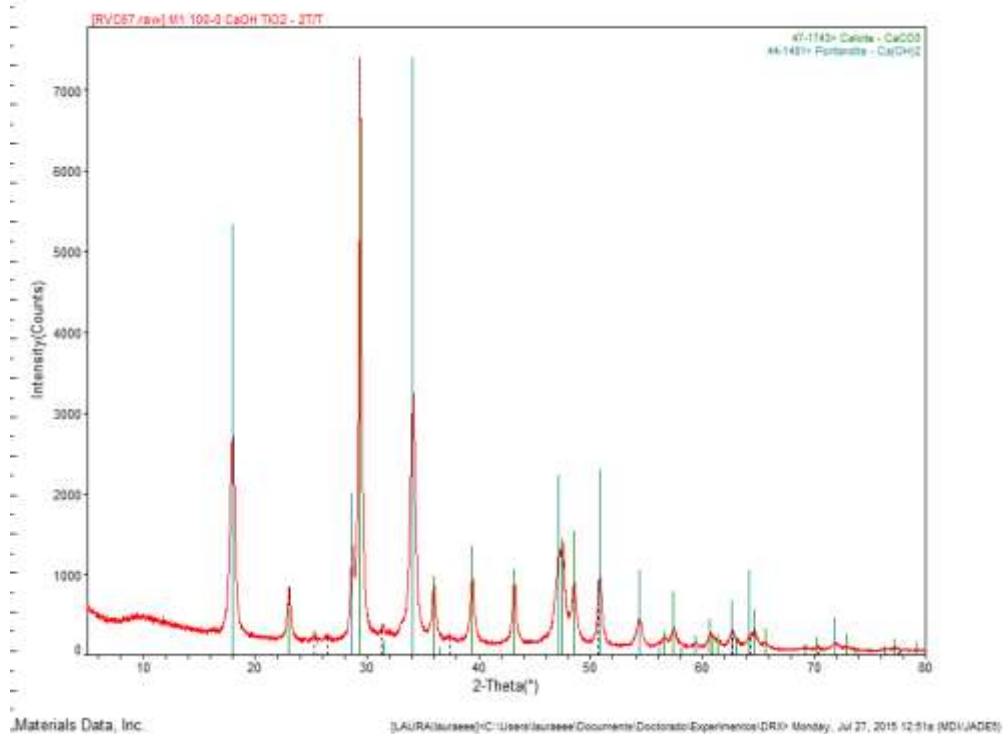


Figura A1. Gráfica XRD, mezcla 1, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{TiO}_2$, (100-0) %.

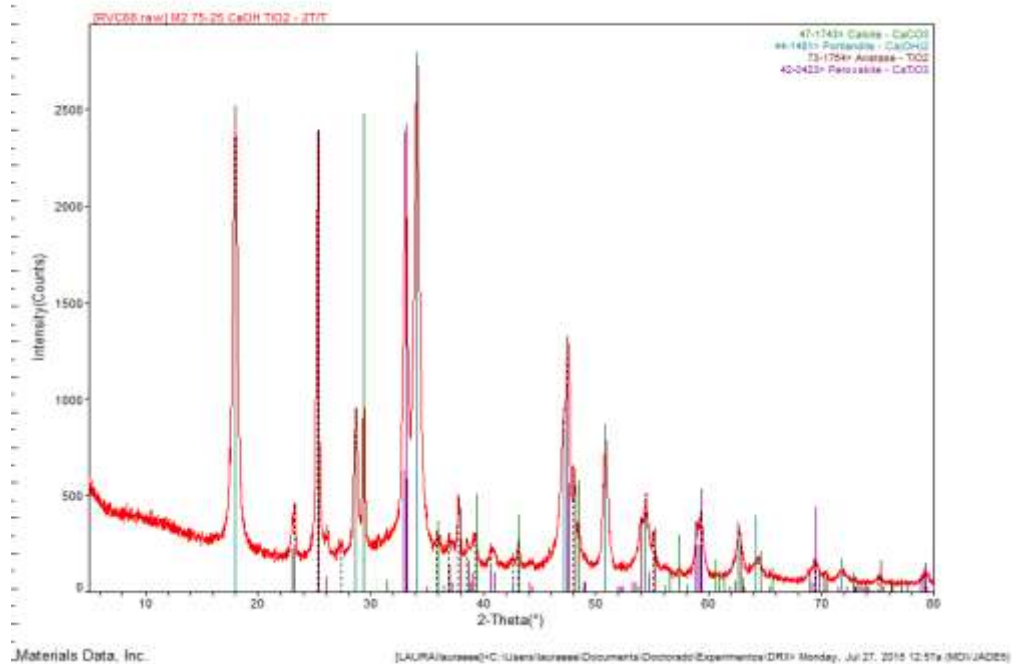


Figura A2. Gráfica XRD, mezcla 2, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{TiO}_2$, (75-25) %.

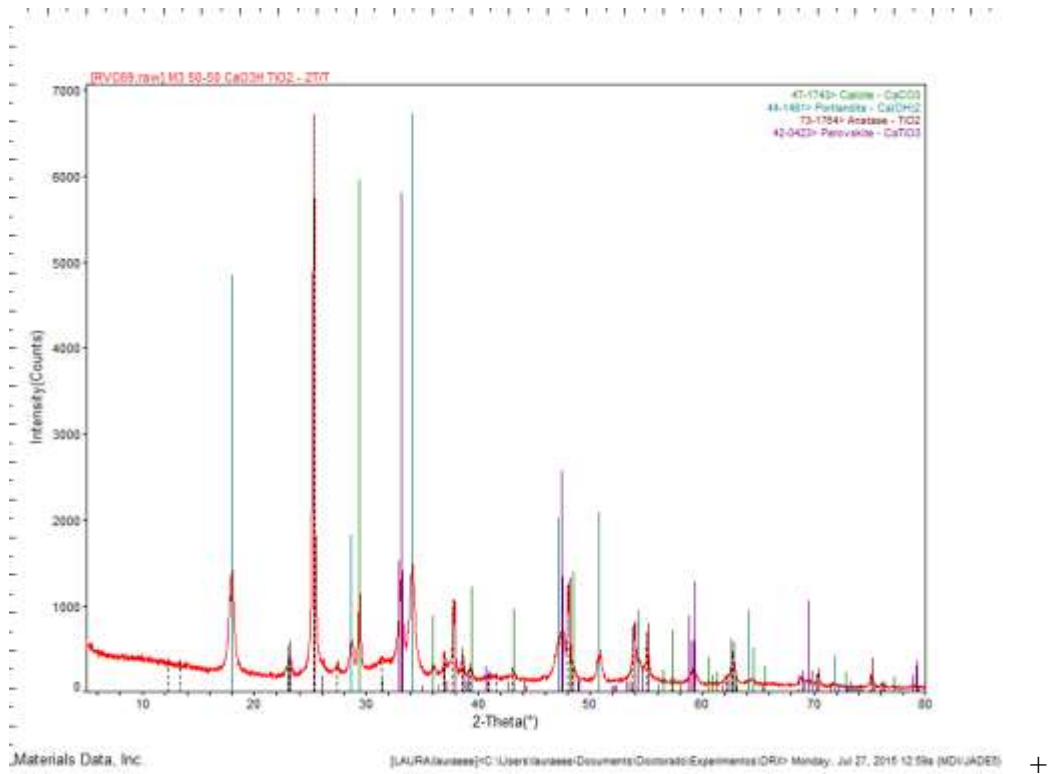


Figura A3. Gráfica XRD, mezcla 3, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{TiO}_2$, (50-50) %.

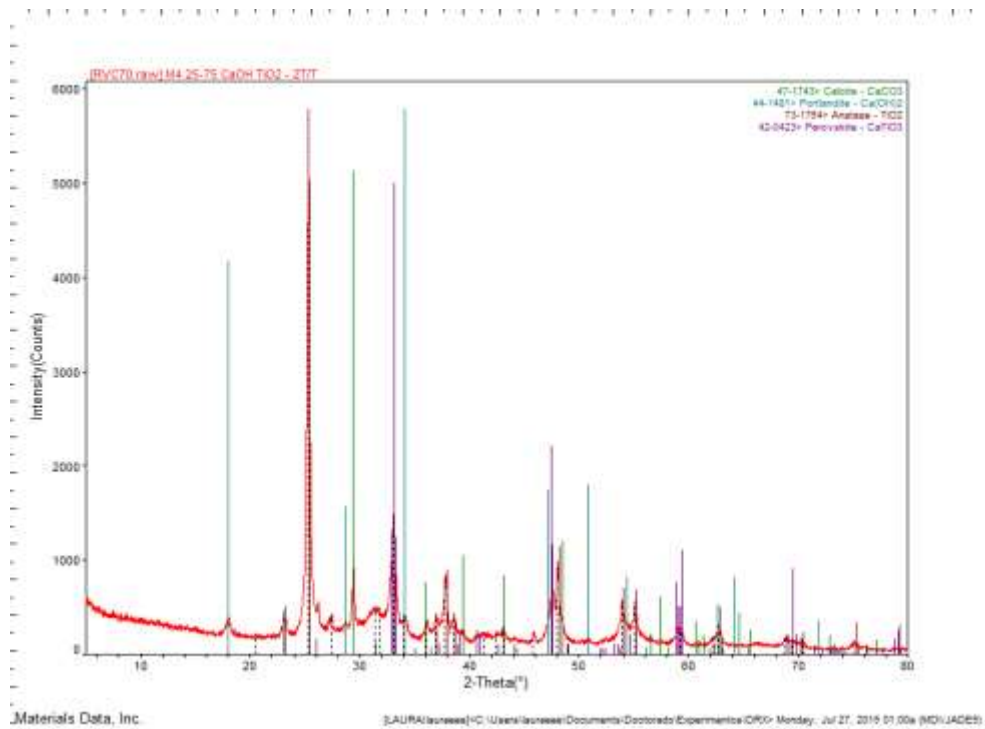


Figura A4. Gráfica XRD, mezcla 4, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{TiO}_2$, (25-75) %

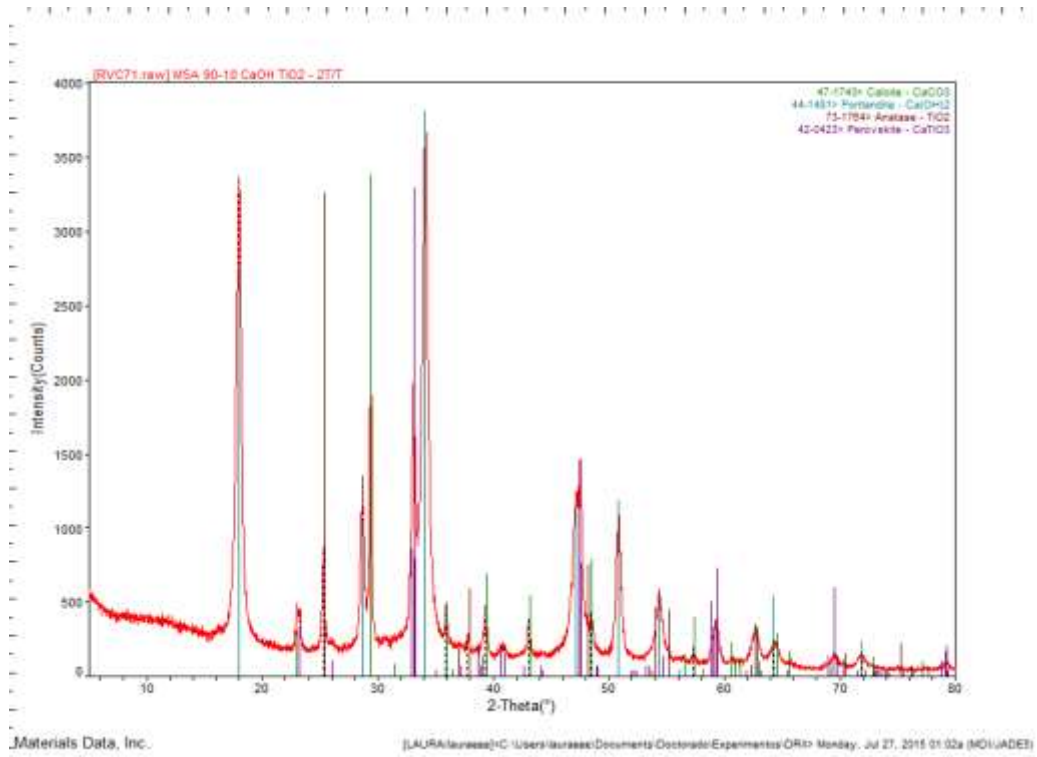


Figura A5. Grafica XRD, mezcla 6, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{TiO}_2$, (90-10) %.

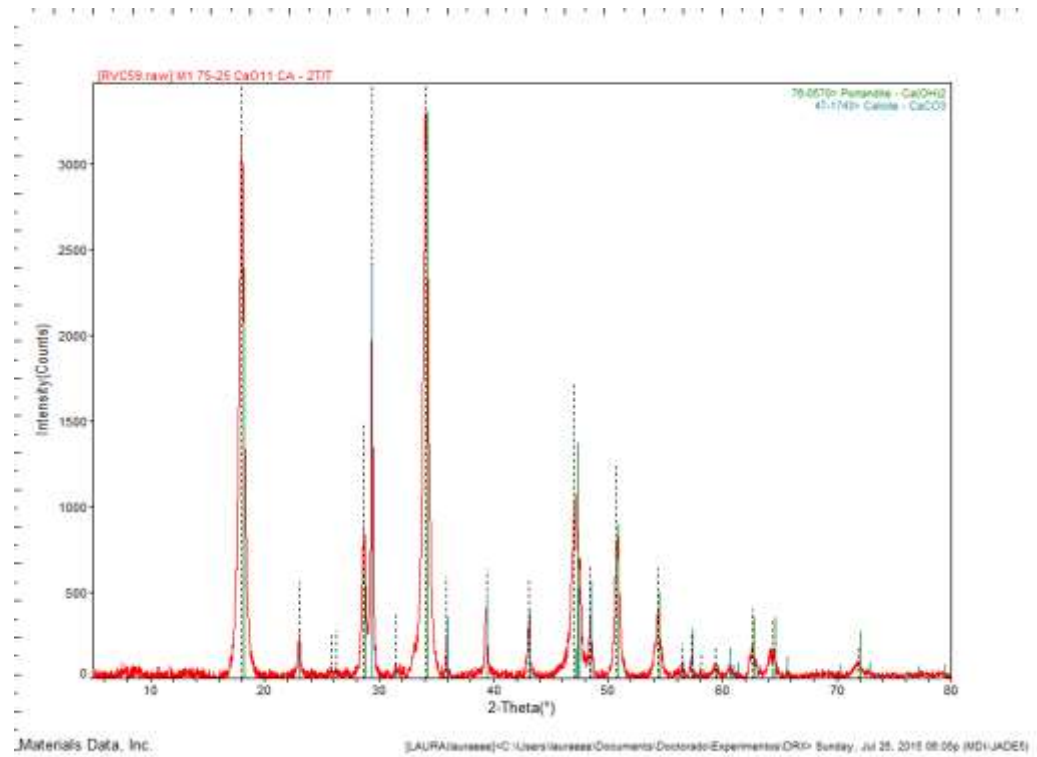


Figura A6. Grafica XRD, mezcla 1, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{CA}$, (75-25) %.

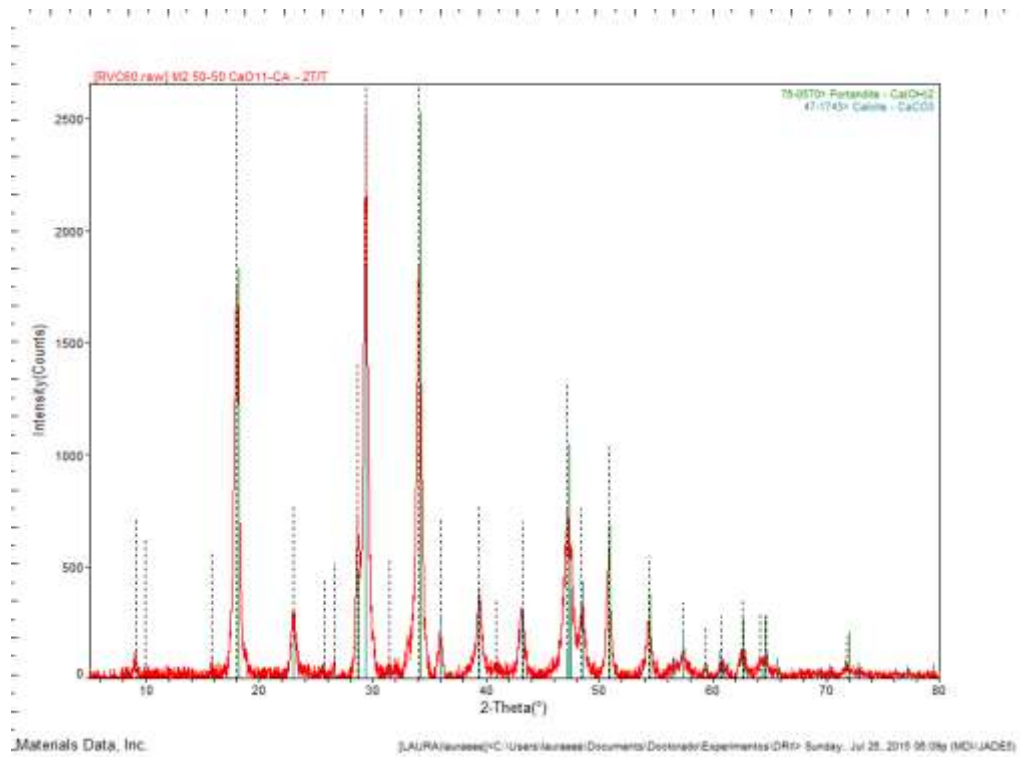


Figura A7. Gráfica XRD, mezcla 2, CaO_{huevo}/CA, (50-50) %.

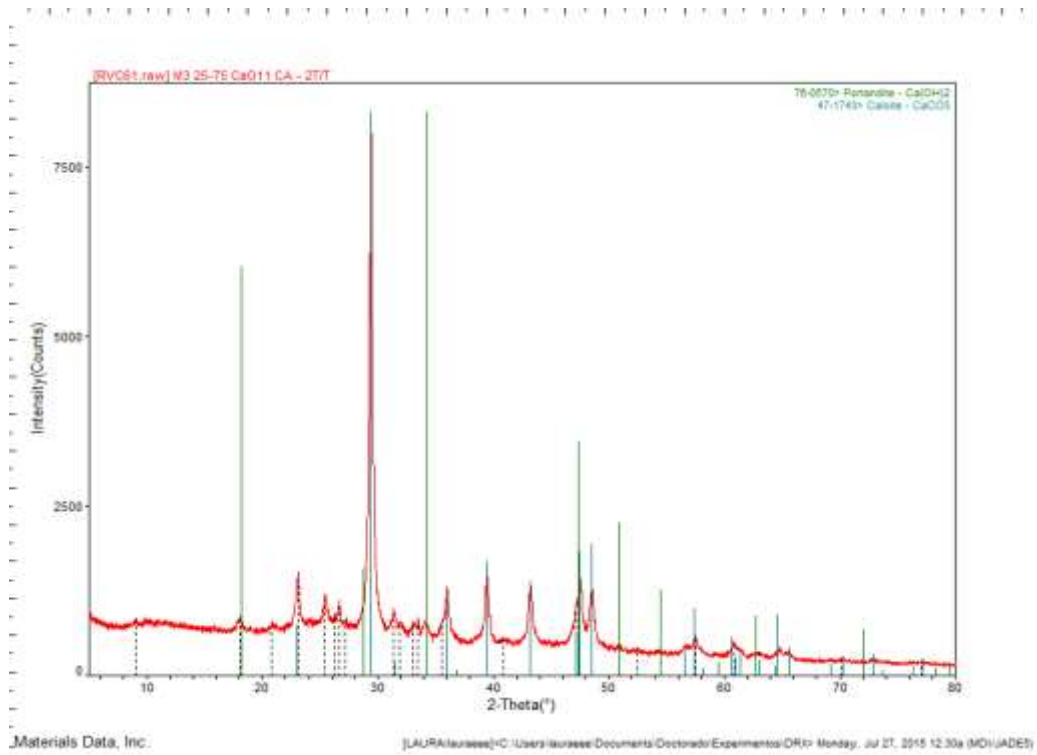


Figura A8. Gráfica XRD, mezcla 13, CaO_{huevo}/CA, (25-75) %.

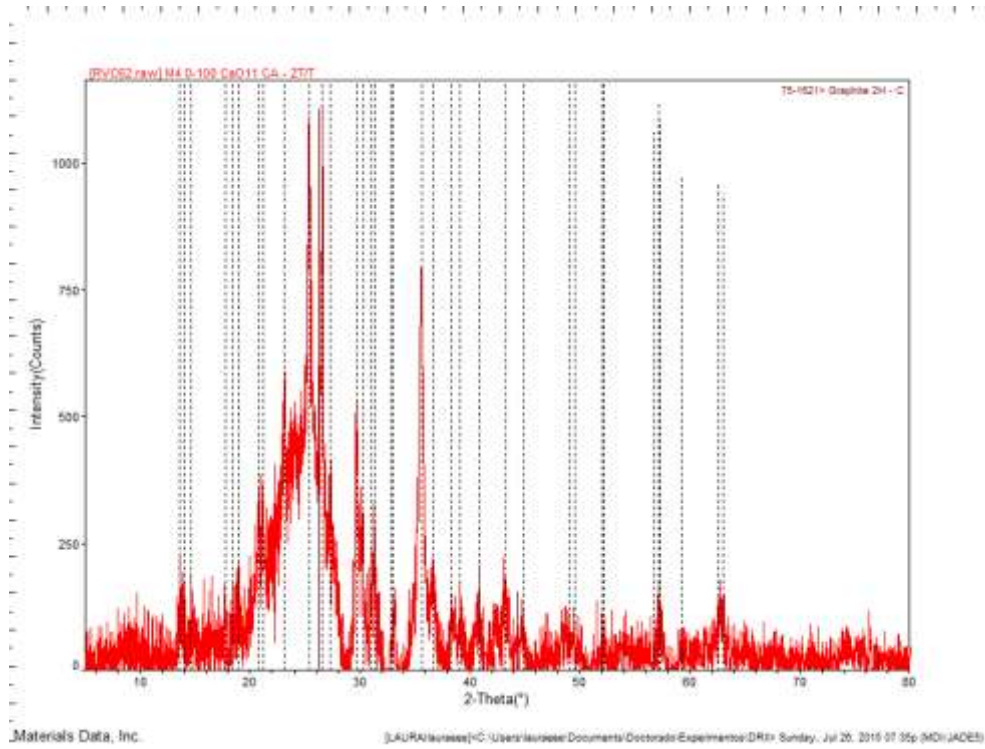


Figura A9. Gráfica XRD, mezcla 14, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{CA}$, (0-100) %.

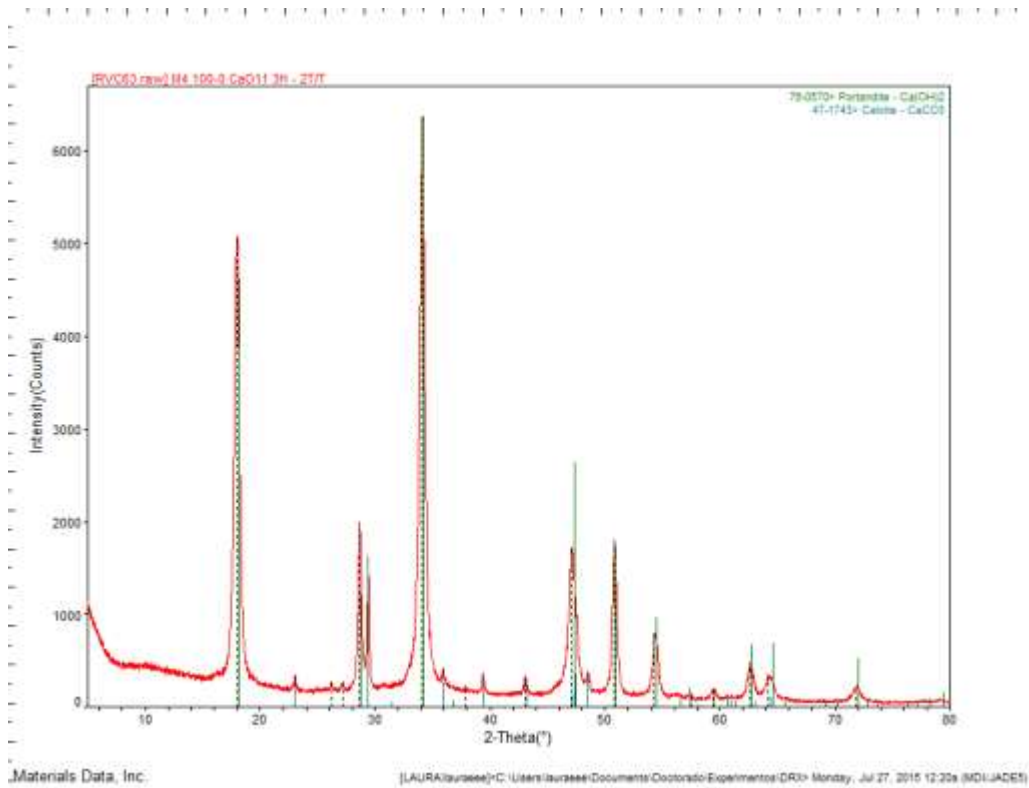


Figura A10. Gráfica XRD, mezcla 4, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{PET}$ (100-0) %.

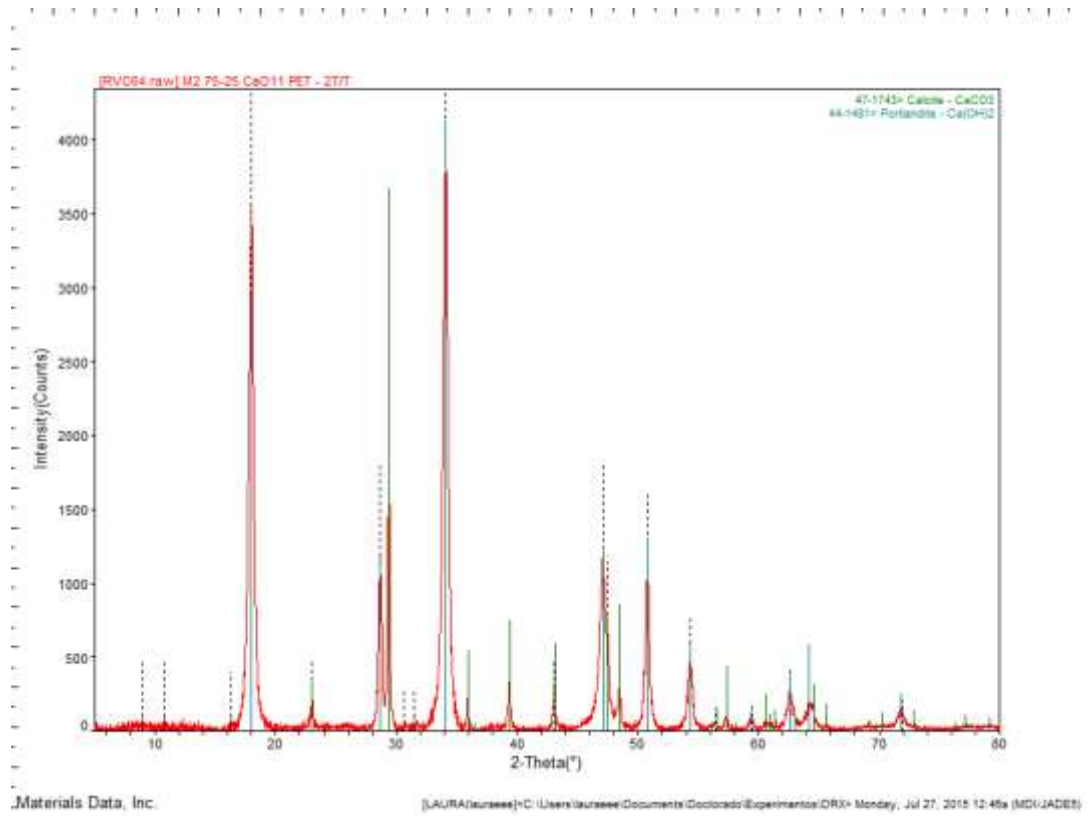


Figura A11. Gráfica XRD, mezcla 2, CaO_{huevo}/PET (75-25) %.

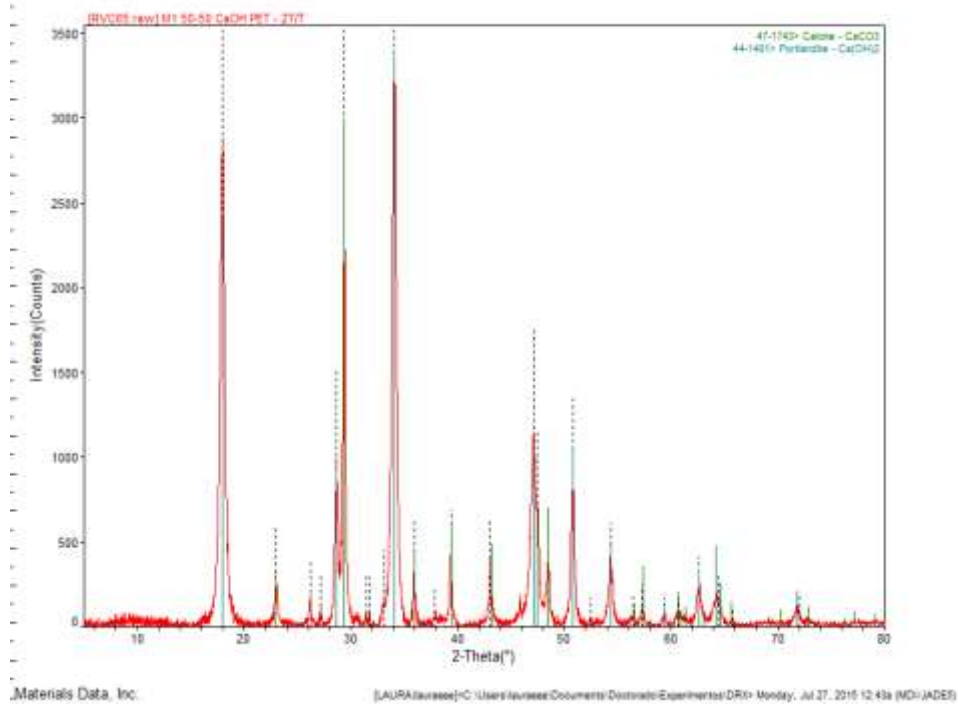


Figura A12. Gráfica XRD, mezcla 1, CaO_{huevo}/PET (50-50) %.

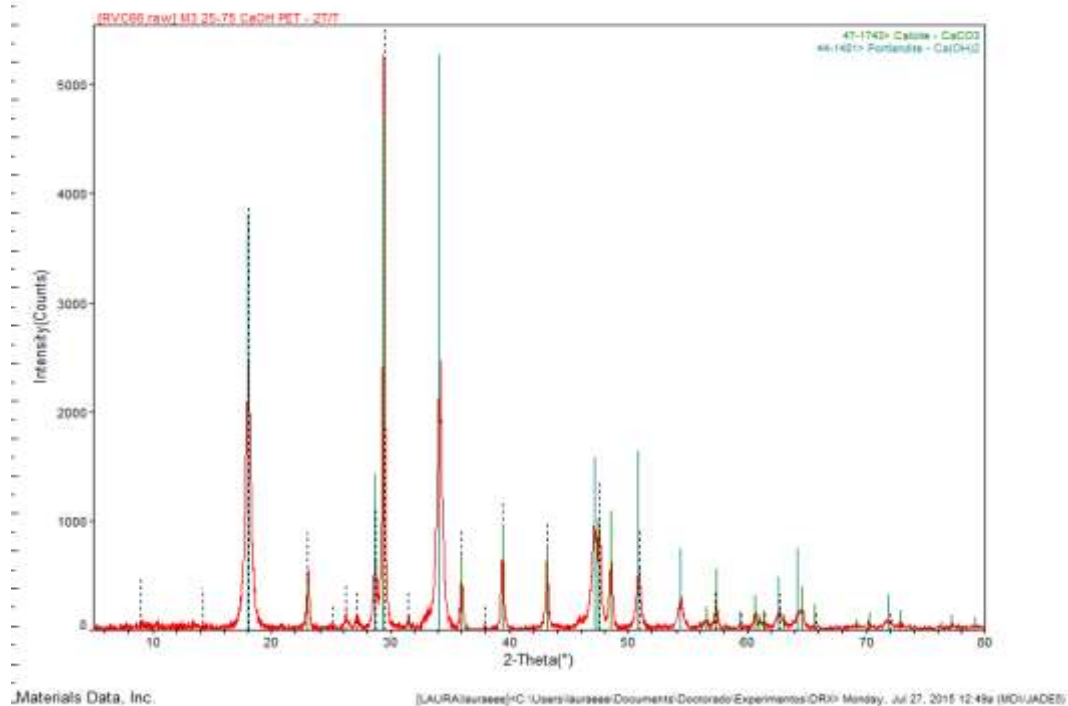


Figura A13. Gráfica XRD, mezcla 21, CaO_{huevo}/PET (25-75) %.

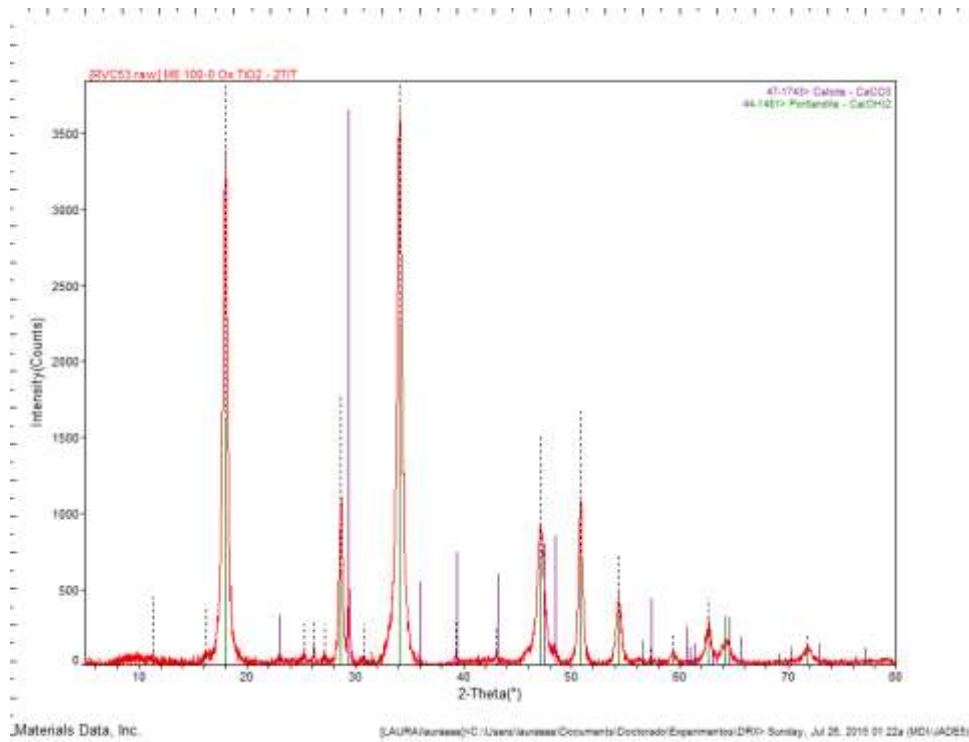


Figura A14. Gráfica XRD, mezcla 6, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{PET}$ (100-0) %.

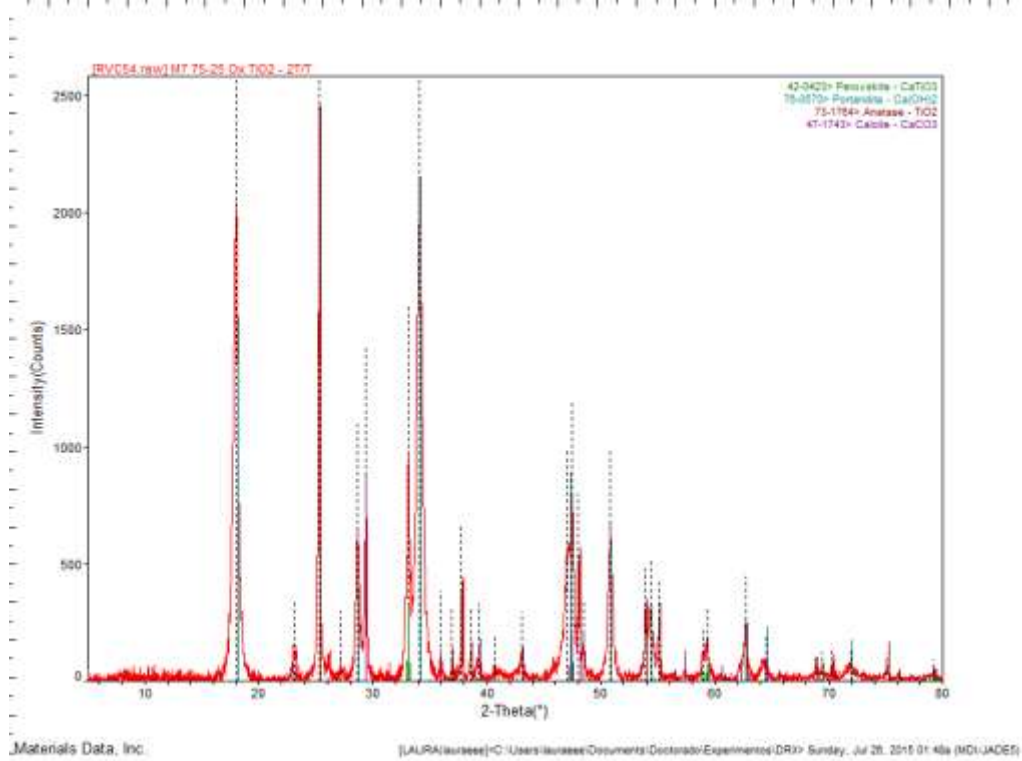


Figura A15. Gráfica XRD, mezcla 8, $\text{CaO}_{\text{oxical}}/\text{TiO}_2$ (75-25) %.

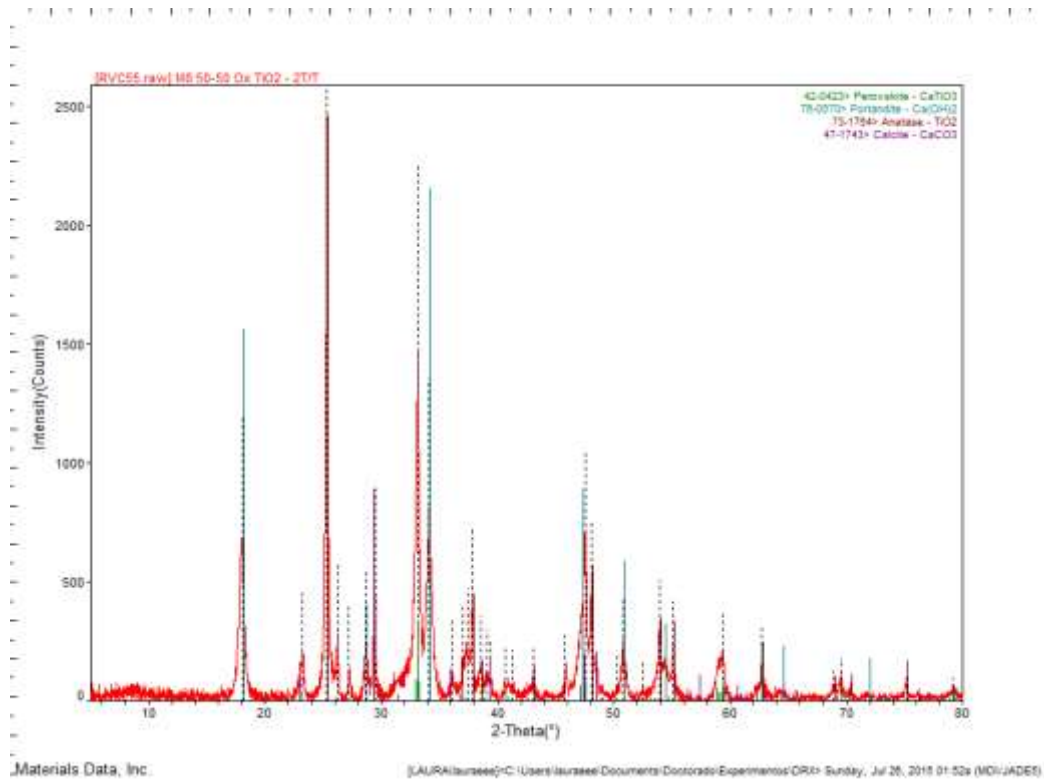


Figura A16. Gráfica XRD, mezcla 9, CaO_{xical}/TiO₂ (50-50) %.

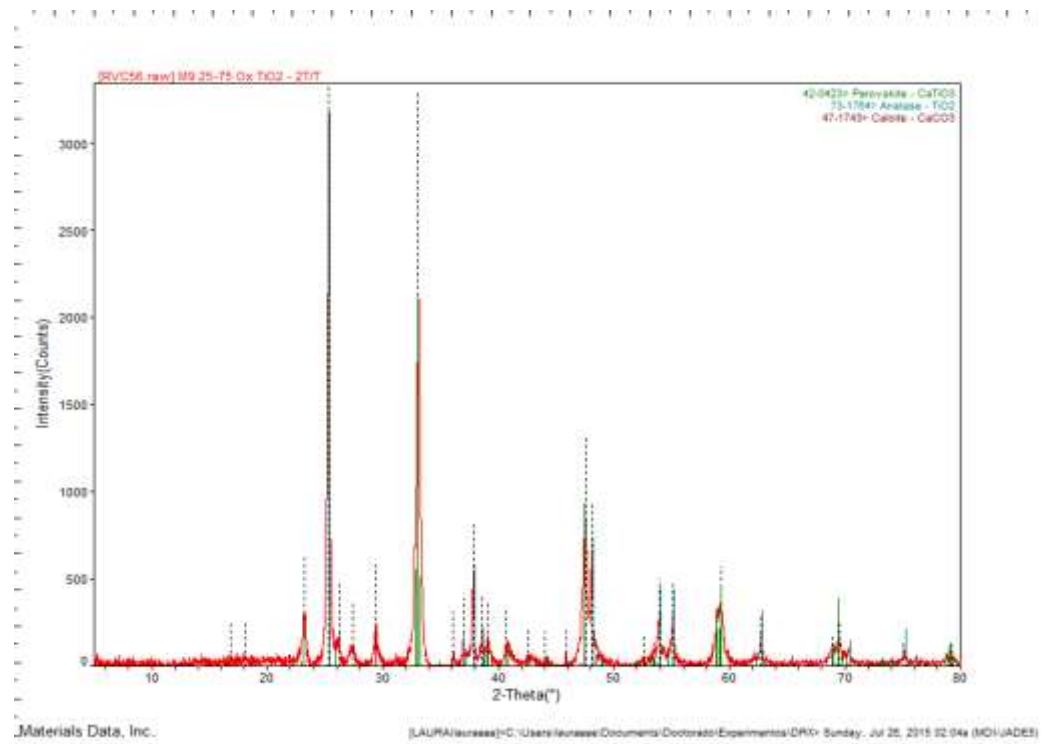


Figura A17. Gráfica XRD, mezcla 9, CaO_{xical} /TiO₂ (25-75) %.

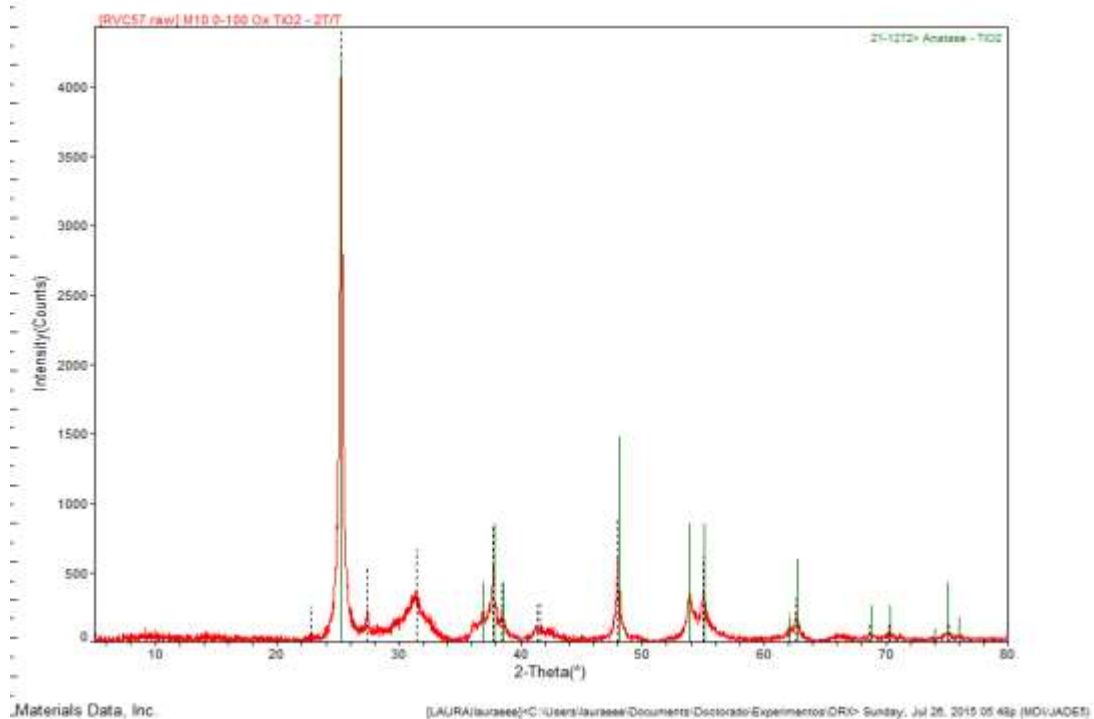


Figura A18. Gráfica XRD, mezcla 5, CaO_{Oxical} /TiO₂ (0-100) %.

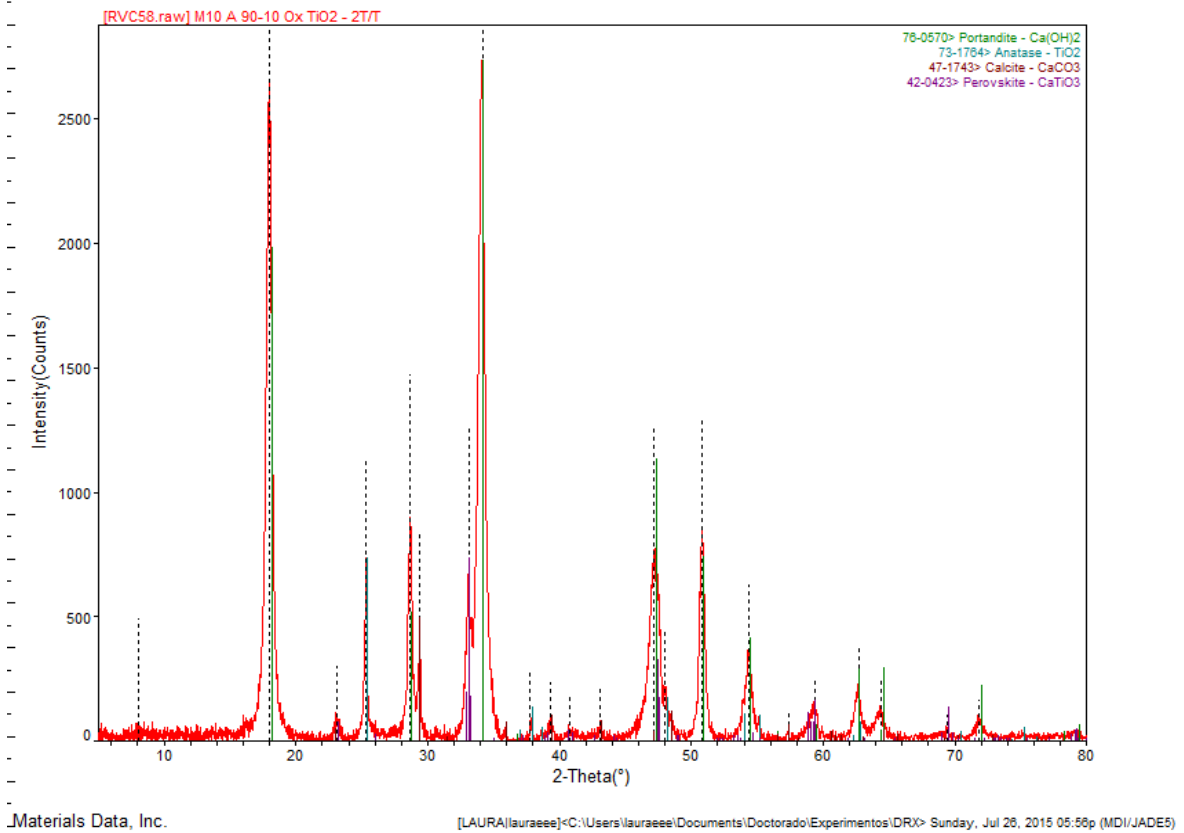


Figura A19. Gráfica XRD, mezcla 6, $\text{CaO}_{\text{Oxical}} / \text{TiO}_2$ (90-10) %.

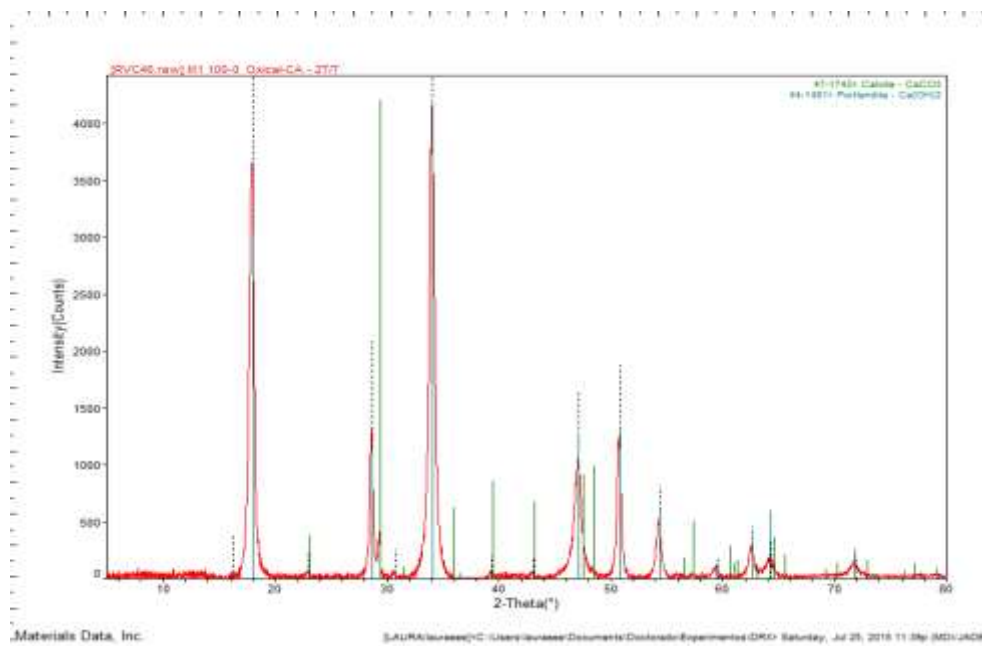


Figura A20. Gráfica XRD mezcla 1, $\text{CaO}_{\text{Oxical}} / \text{CA}$ (100-0) %.

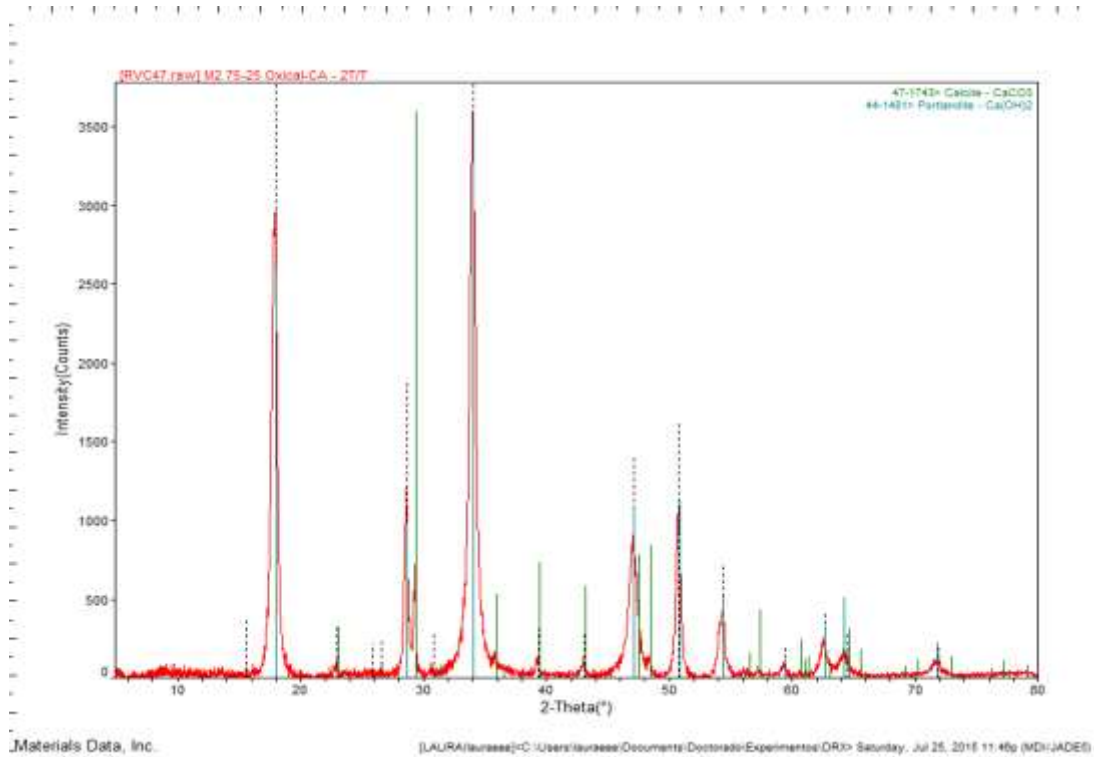


Figura A21. Gráfica XRD mezcla 2, CaO_{Oxical}/CA (75-25) %.

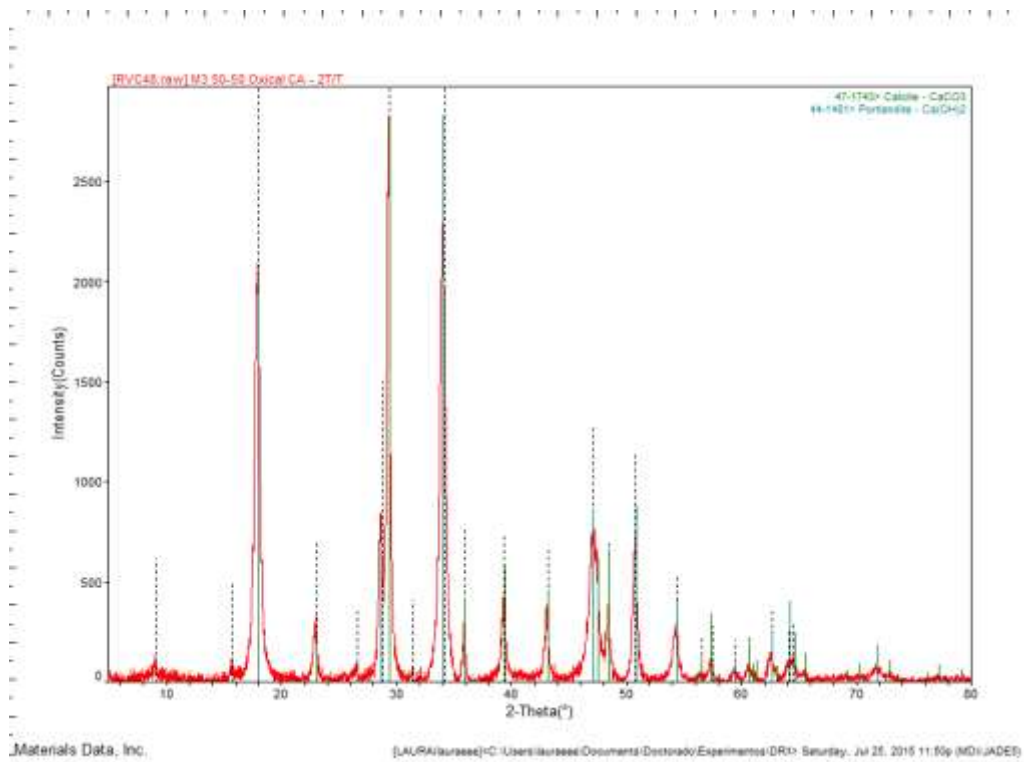


Figura A22. Gráfica XRD mezcla 3, CaO_{Oxical} /CA (50-50) %.

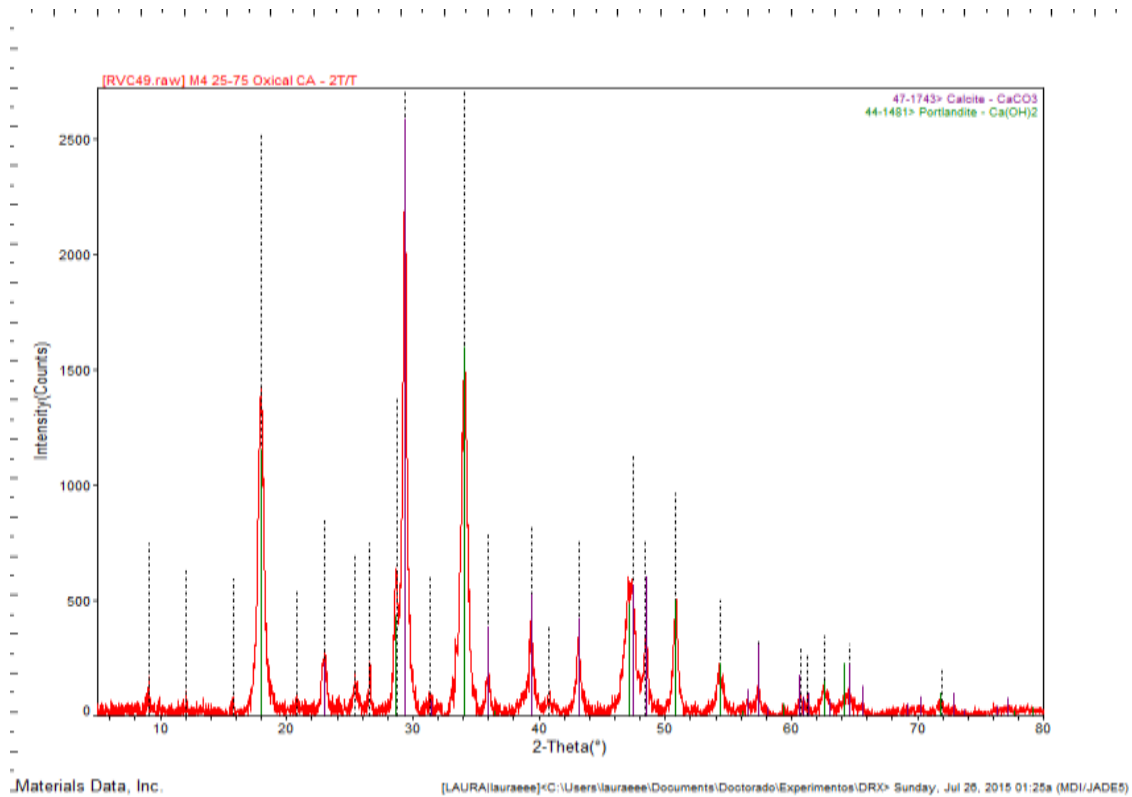


Figura A23. Gráfica XRD mezcla 3, CaO_{oxical}/CA (25-75) %.

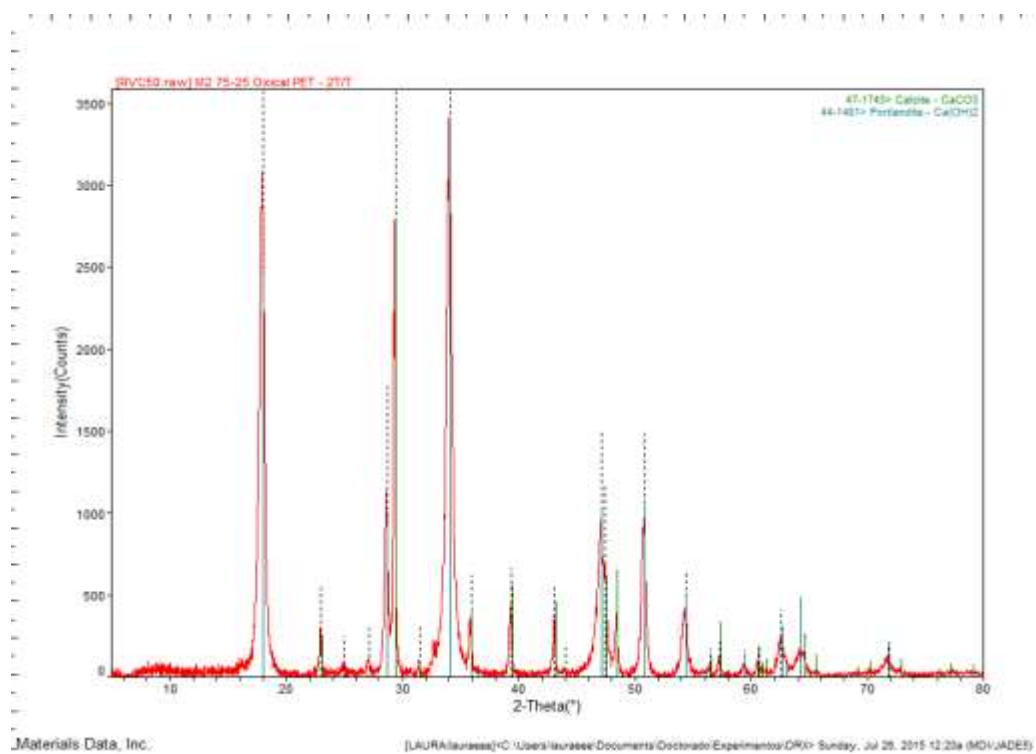


Figura A24. Gráfica XRD mezcla 2, CaO_{oxical} /PET (75-25) %.

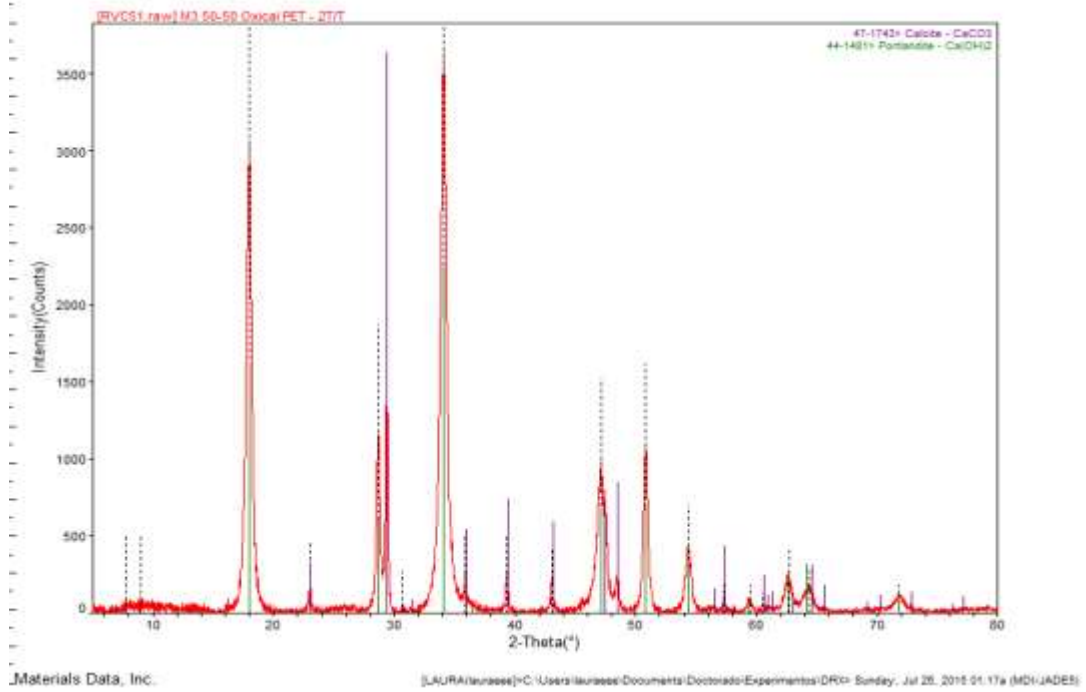


Figura A25. Gráfica EDS mezcla 3, CaO_{oxical} /PET (50-50) %.

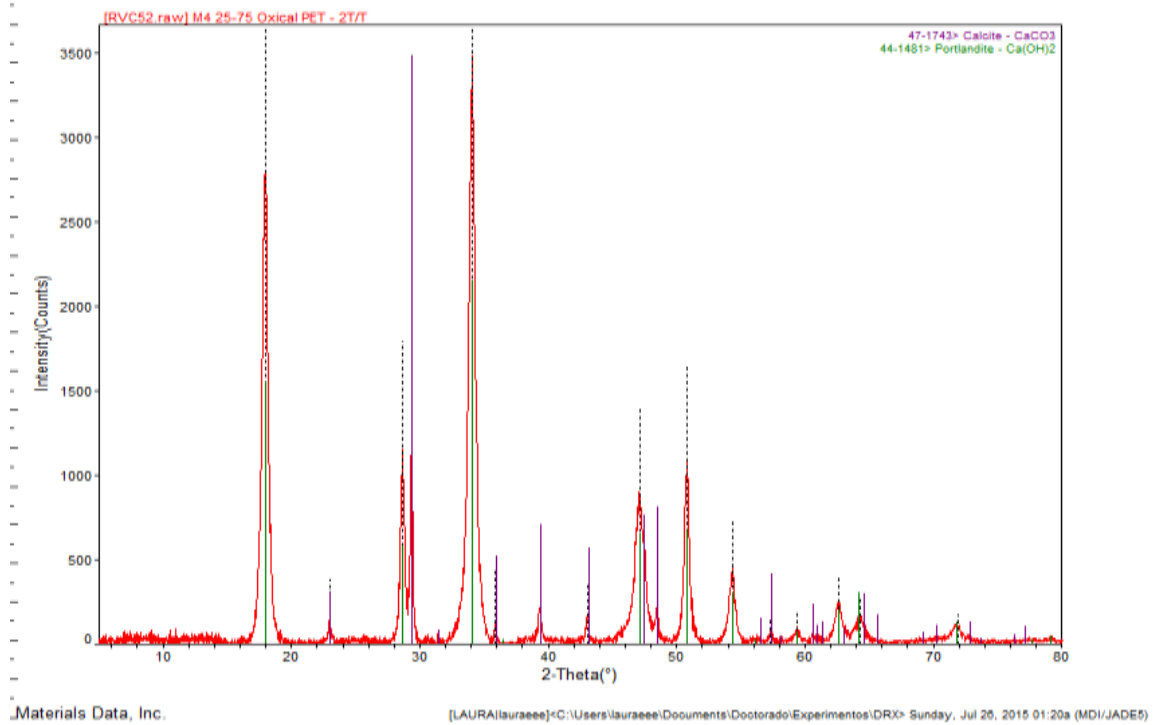


Figura A26. Gráfica XRD mezcla 4, CaO_{oxical} /PET (25-75) %.

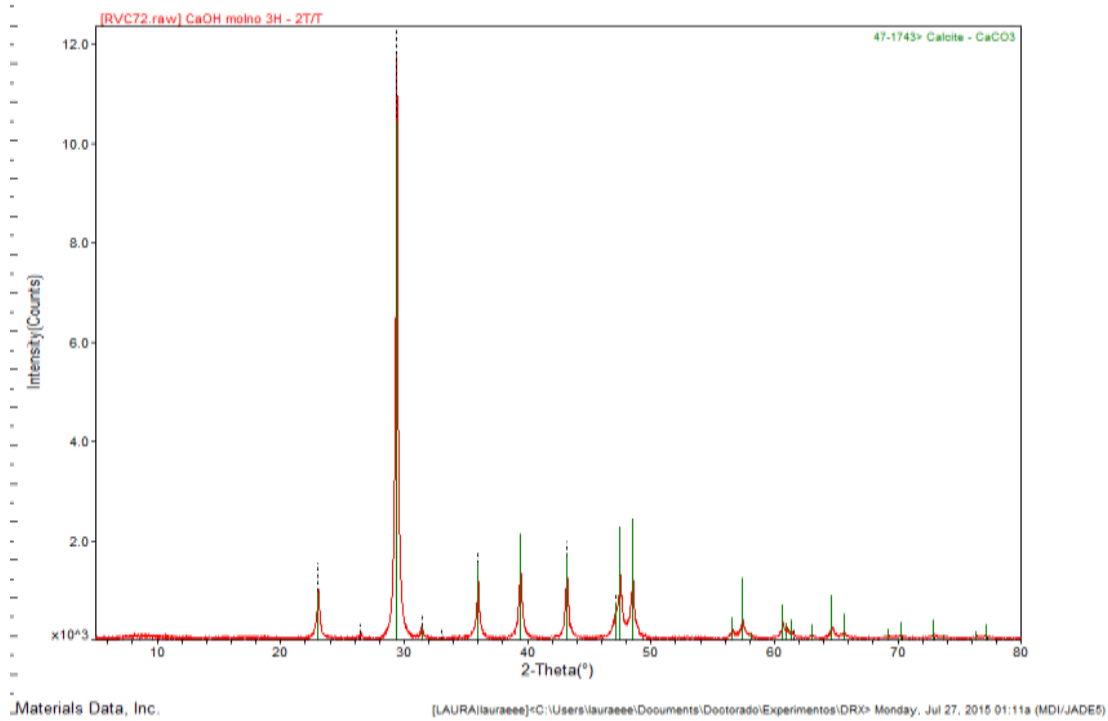


Figura A27. Gráfica XRD CaO_{huevo} molido 3 horas.

ANEXO B – Resultados de caracterización por SEM

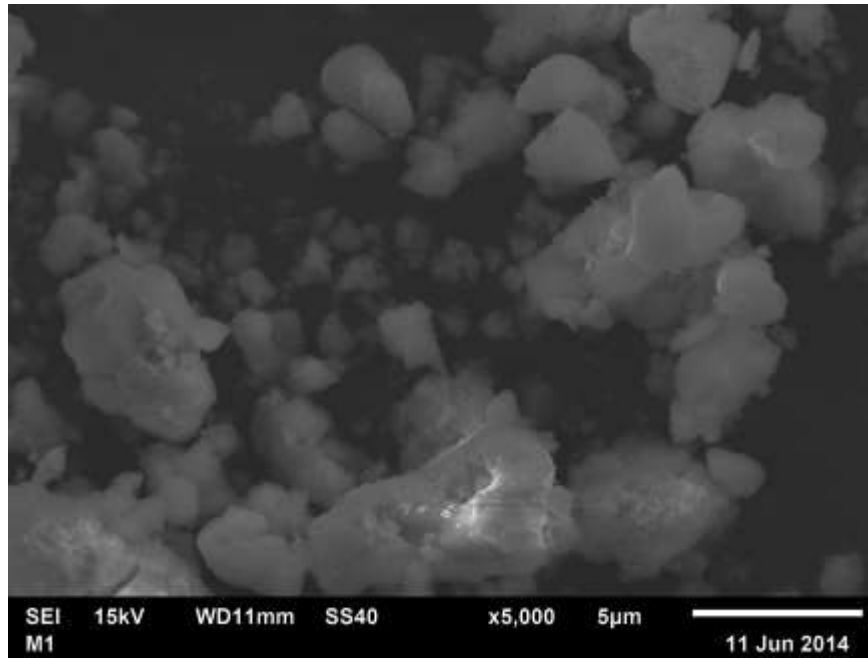


Figura B1. Gráfica SEM, mezcla 1, CaO_{huevo}/TiO₂, (100-0) %.

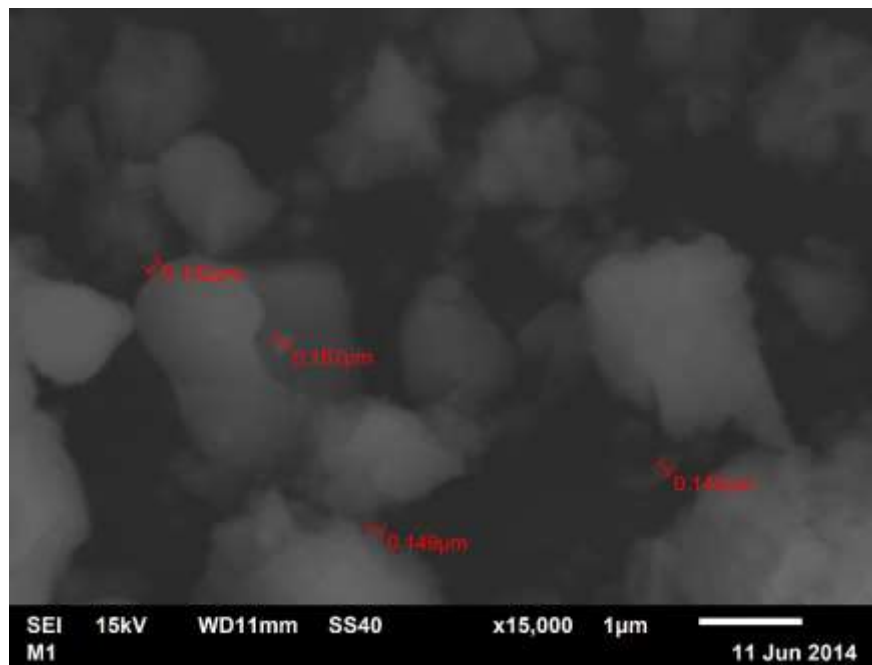


Figura B2. Gráfica SEM, mezcla 1, CaO_{huevo}/TiO₂, (100-0) %.

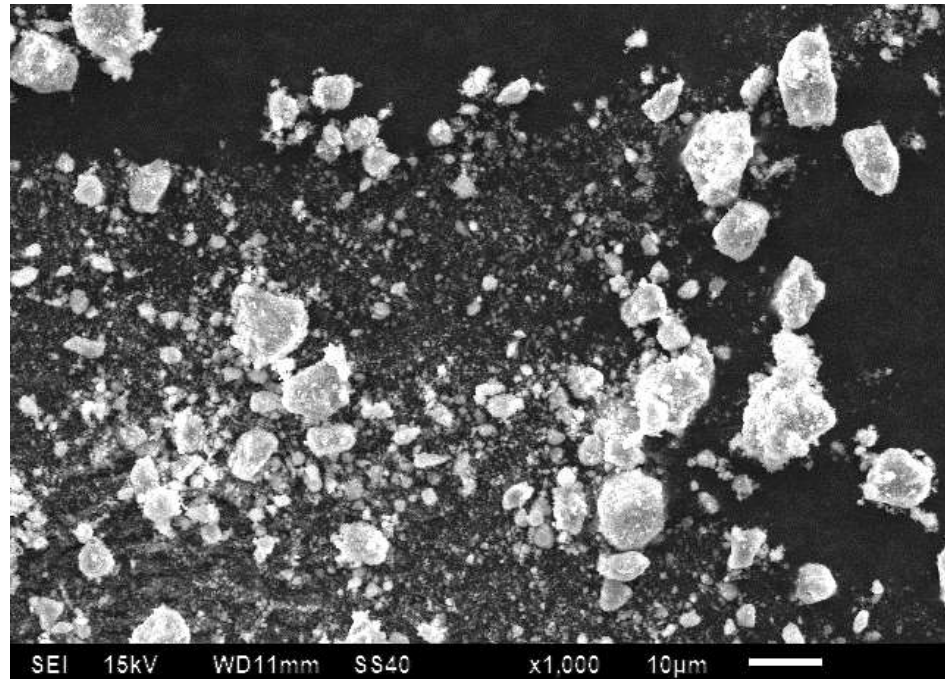


Figura B3. Gráfica SEM, mezcla 2, CaO_{huevo}/TiO₂, (75-25) %.

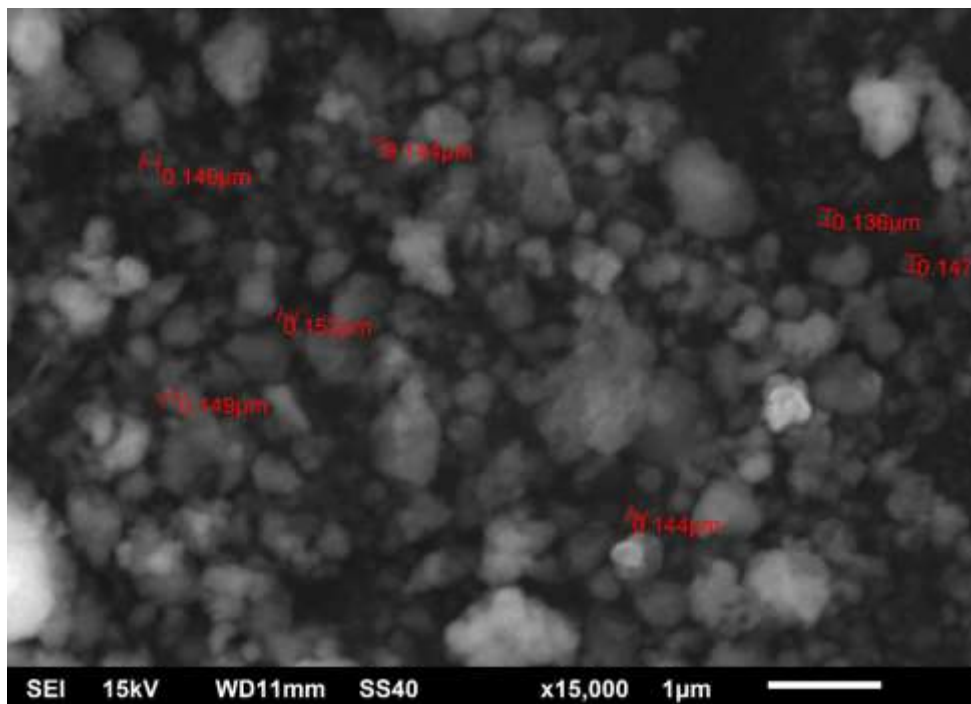


Figura B4. Gráfica SEM, mezcla 2, CaO_{huevo}/TiO₂, (75-25) %.

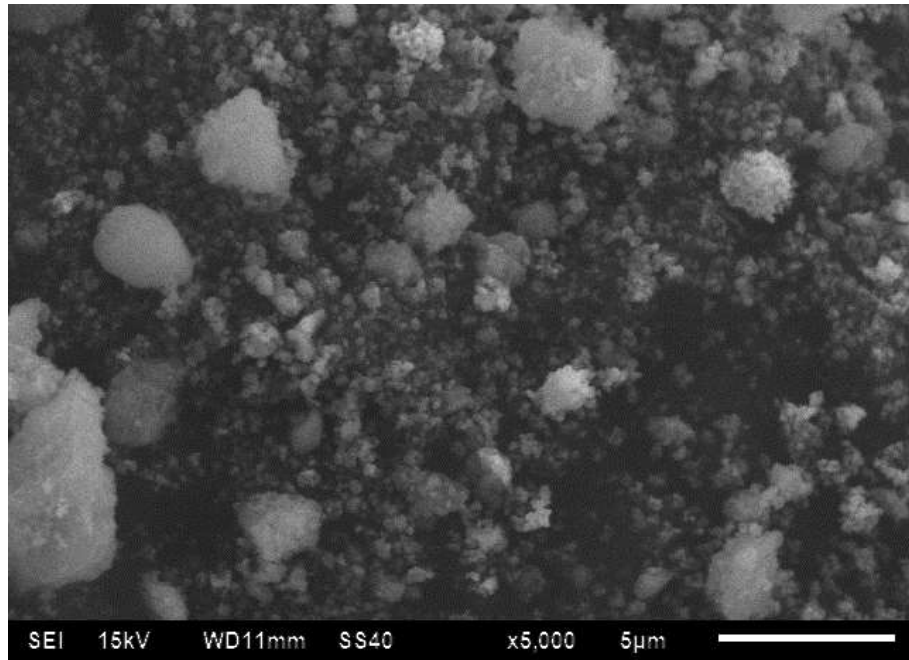


Figura B5. Gráfica SEM, mezcla 3, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{TiO}_2$, (50-50) %.

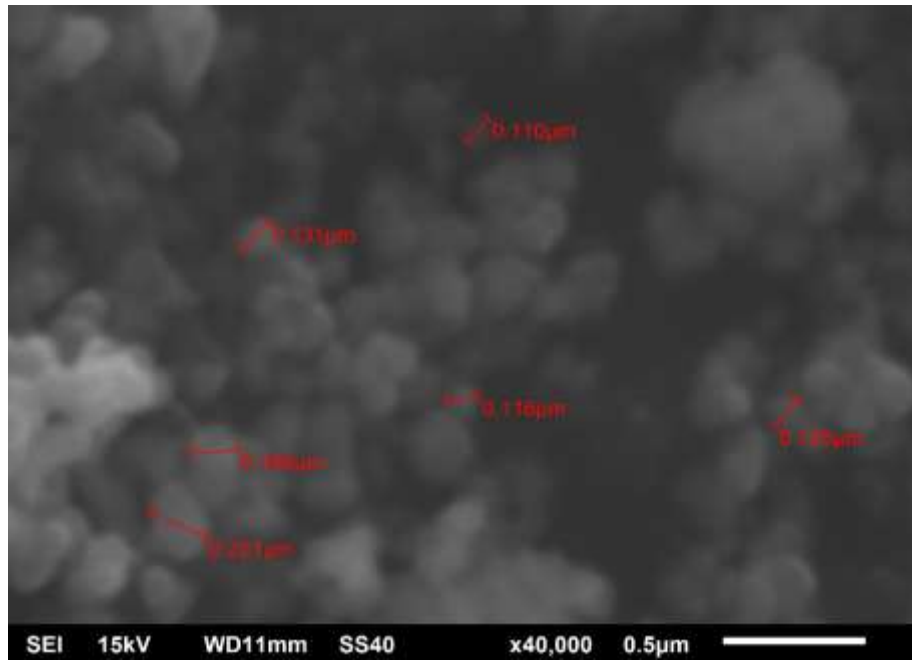


Figura B6. Gráfica SEM, mezcla 3, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{TiO}_2$, (50-50) %.

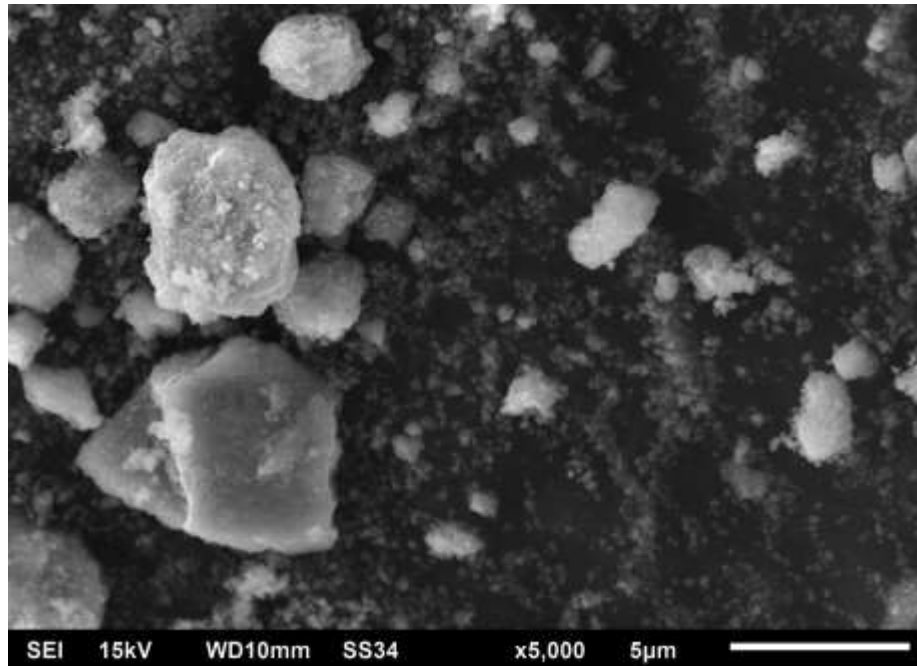


Figura B7. Grafica SEM, mezcla 4, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{TiO}_2$, (25-75) %.

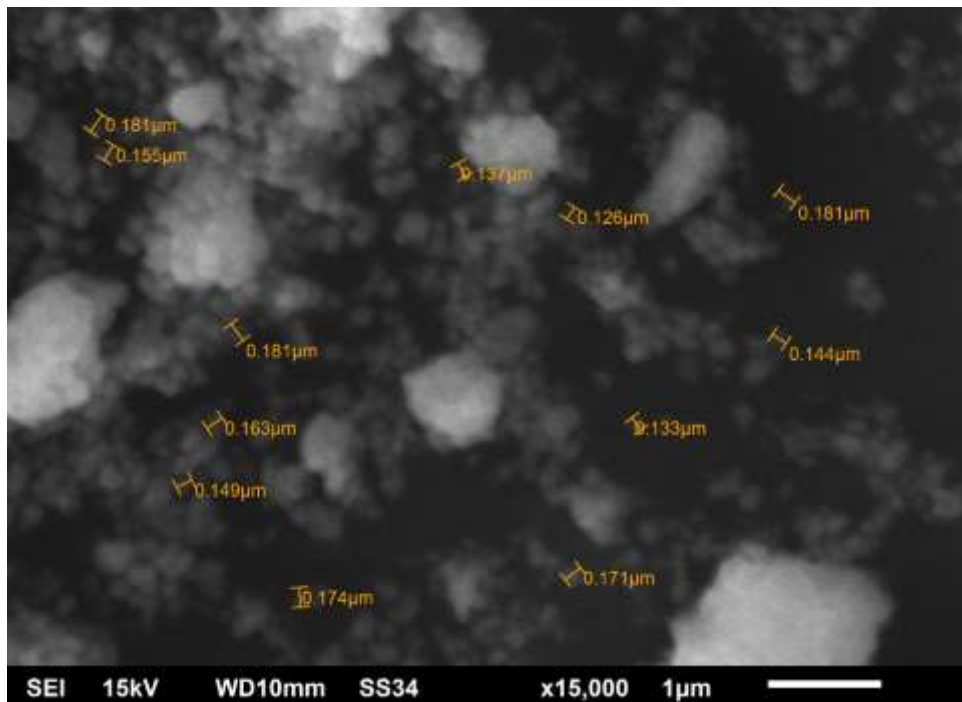


Figura B8. Grafica SEM, mezcla 4, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{TiO}_2$, (25-75) %.

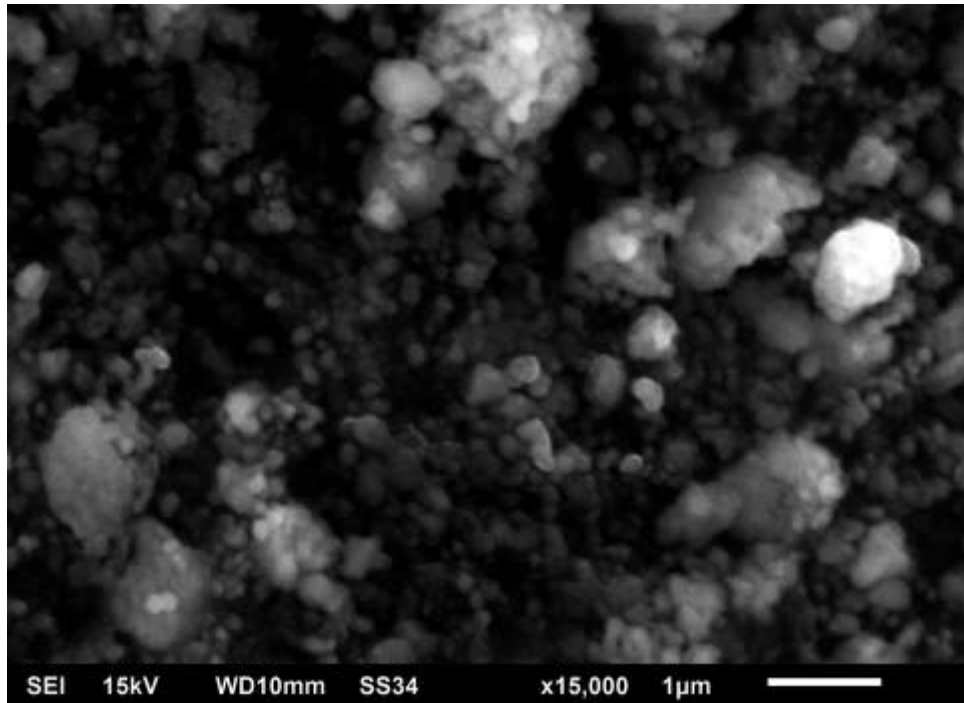


Figura B9. Grafica SEM, mezcla 6, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{TiO}_2$, (90-10) %.

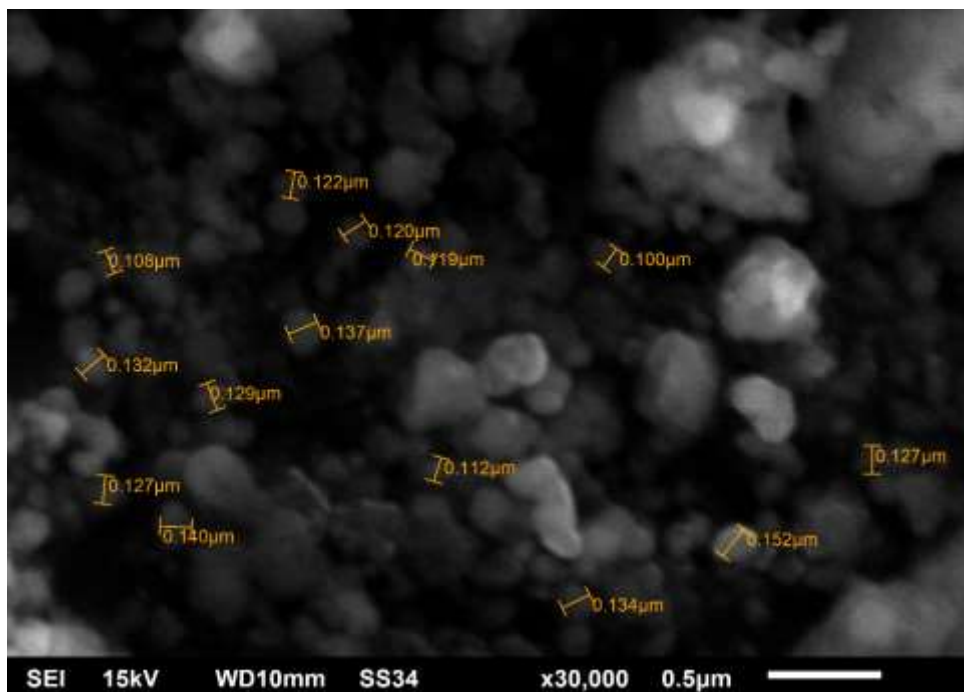


Figura B10. Grafica SEM, mezcla 6, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{TiO}_2$, (90-10) %.

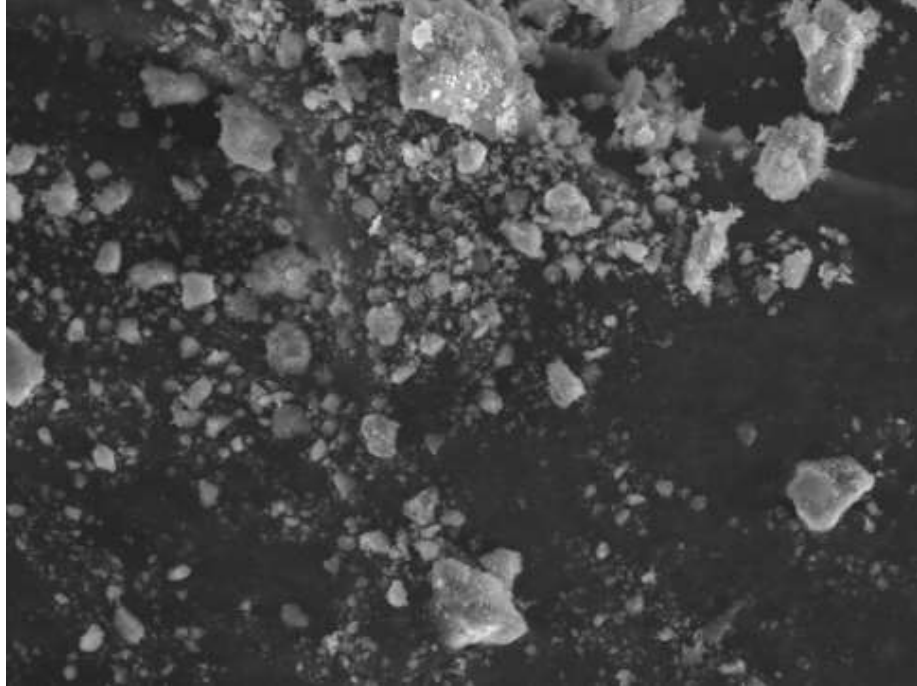


Figura B11. Grafica SEM, mezcla 1, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{CA}$, (75-25) %.

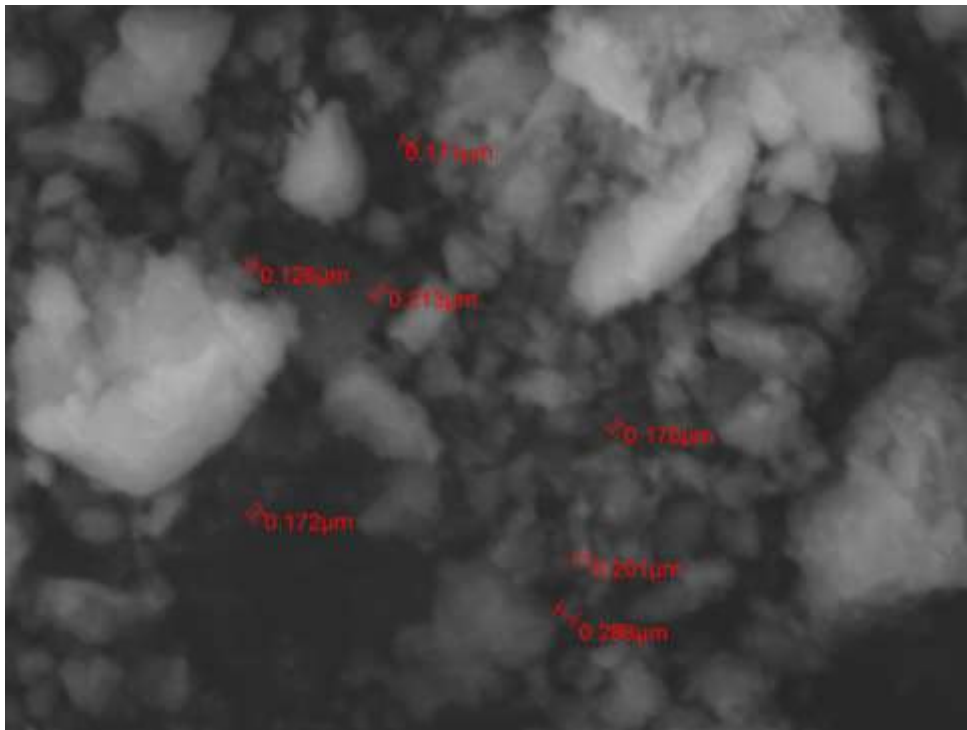


Figura B12. Grafica SEM, mezcla 1, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{CA}$, (75-25) %.

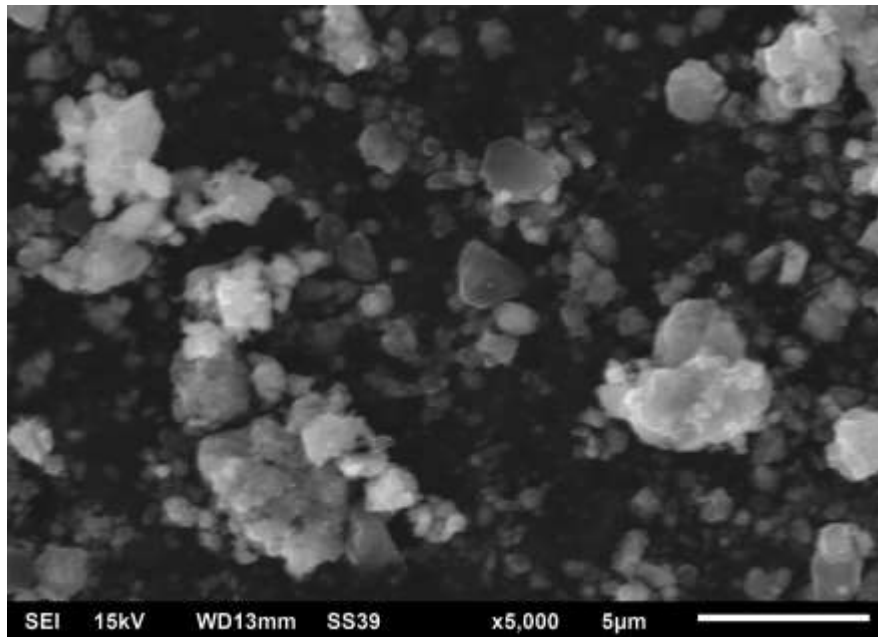


Figura B13. Gráfica SEM, mezcla 2, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{CA}$, (50-50) %.

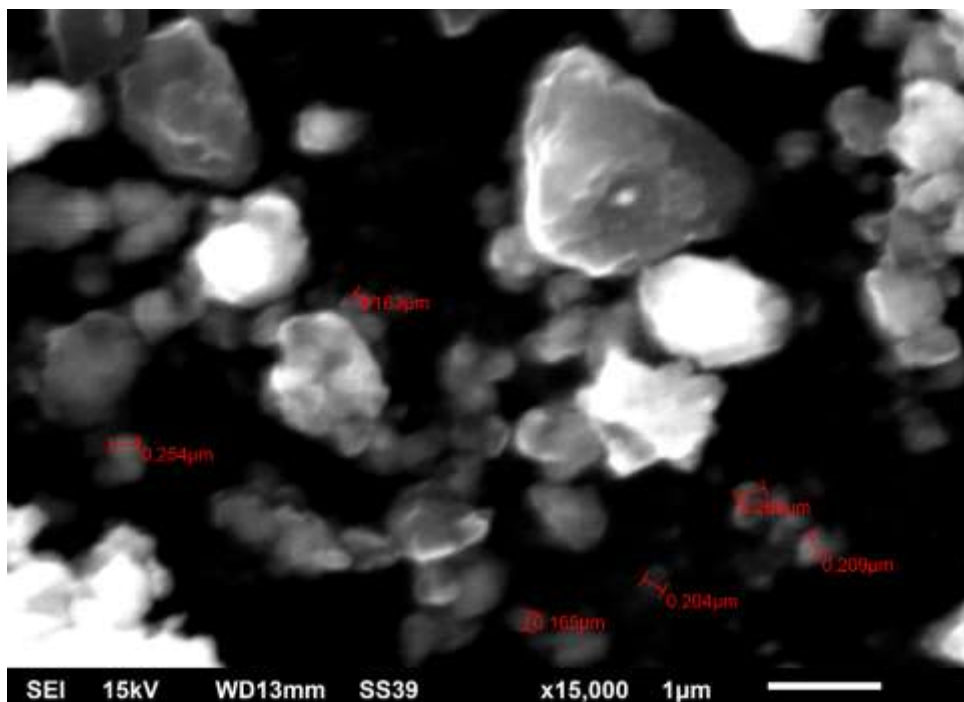


Figura B14. Gráfica SEM, mezcla 2, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{CA}$, (50-50) %.

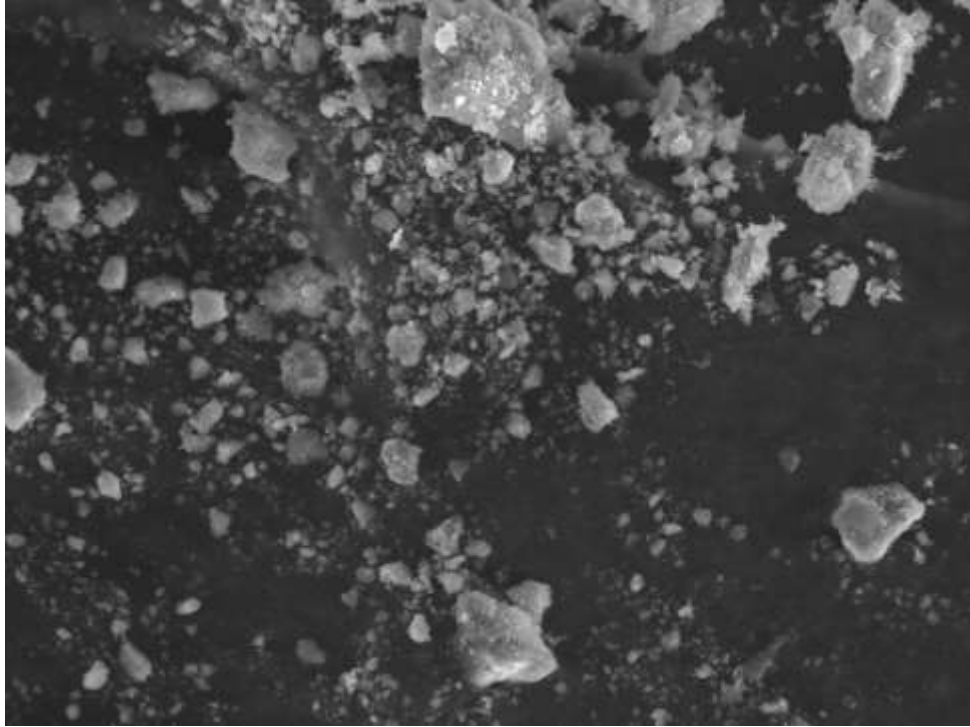


Figura B15. Gráfica SEM, mezcla 13, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{CA}$, (25-75) %.

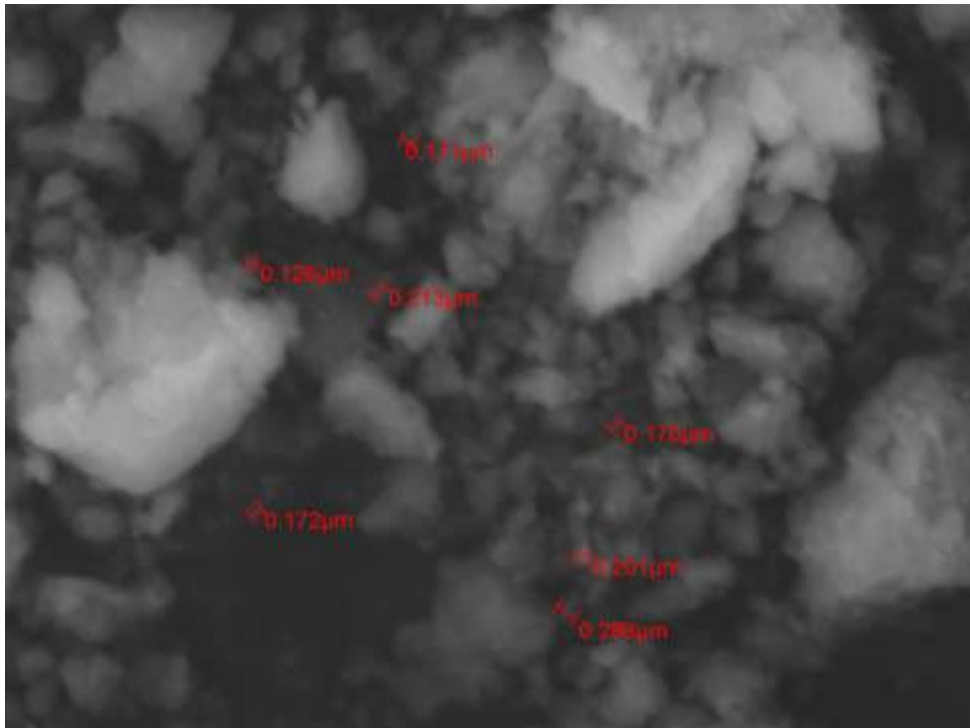


Figura B16. Gráfica SEM, mezcla 13, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{CA}$, (25-75) %.

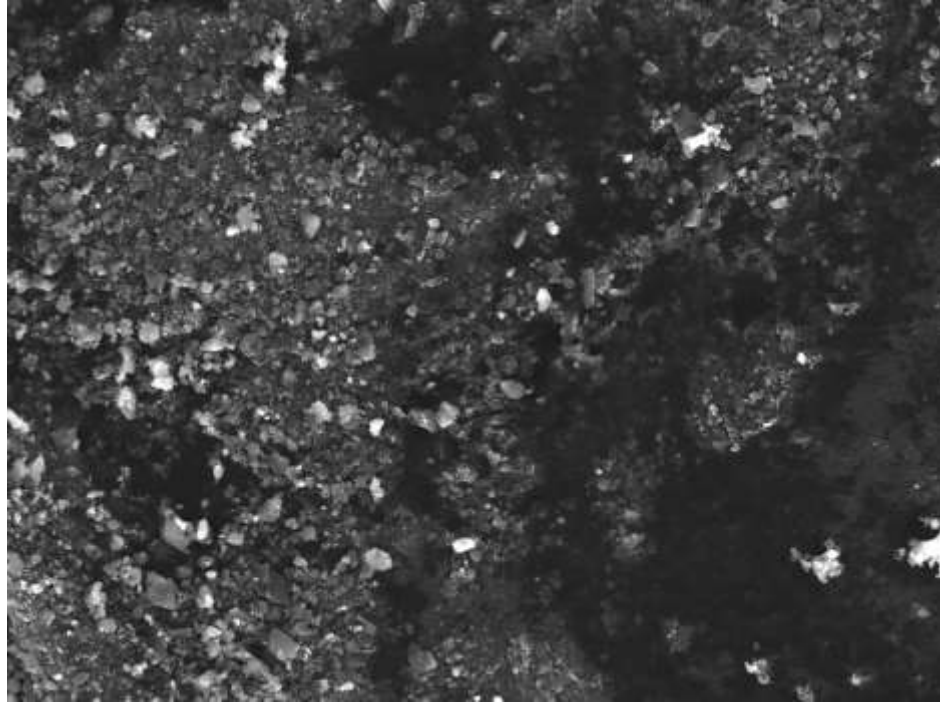


Figura B17. Gráfica SEM, mezcla 14, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{CA}$, (0-100) %.

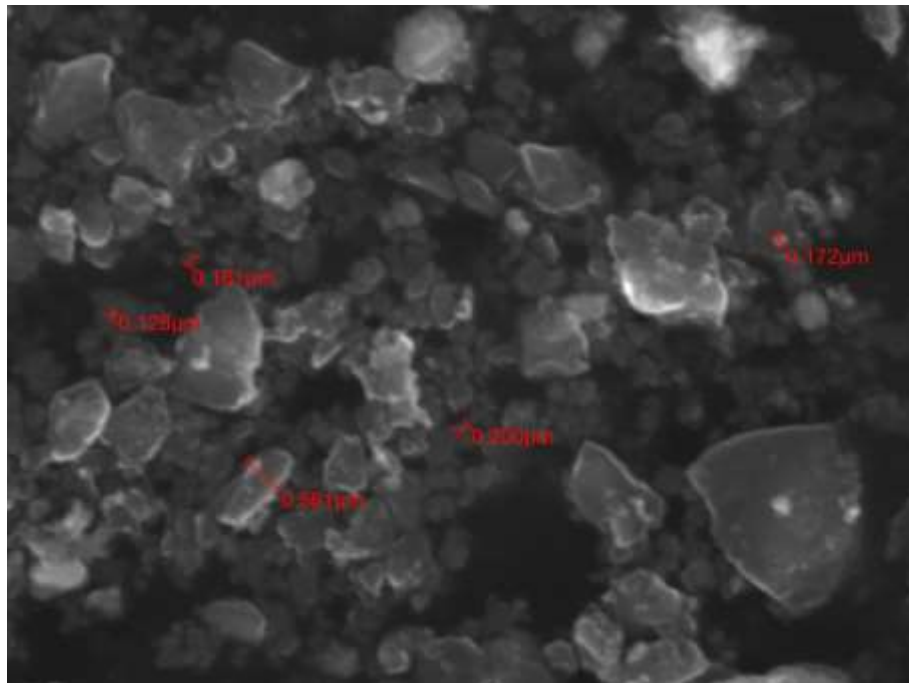


Figura B18. Gráfica SEM, mezcla 14, $\text{CaO}_{\text{huevo}}/\text{CA}$, (0-100) %.

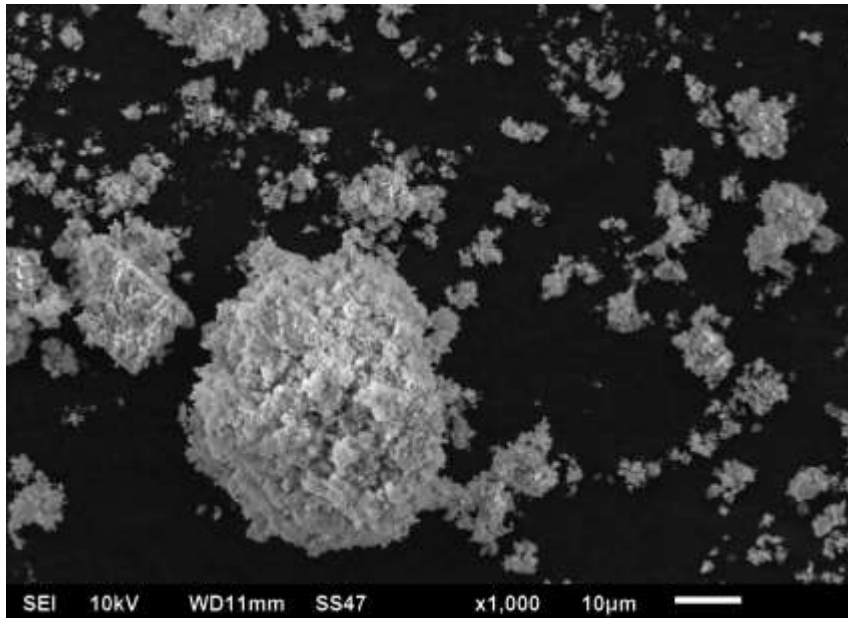


Figura B19. Gráfica SEM, mezcla 4, CaO_{huevo}/PET (100-0) %.

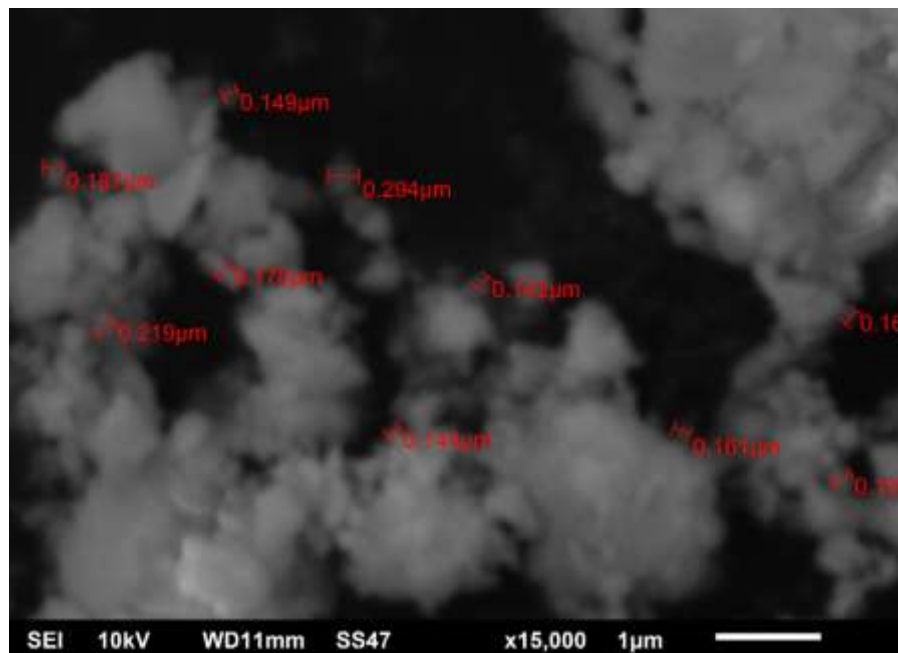


Figura B20. Gráfica SEM, mezcla 4, CaO_{huevo}/PET (100-0) %.

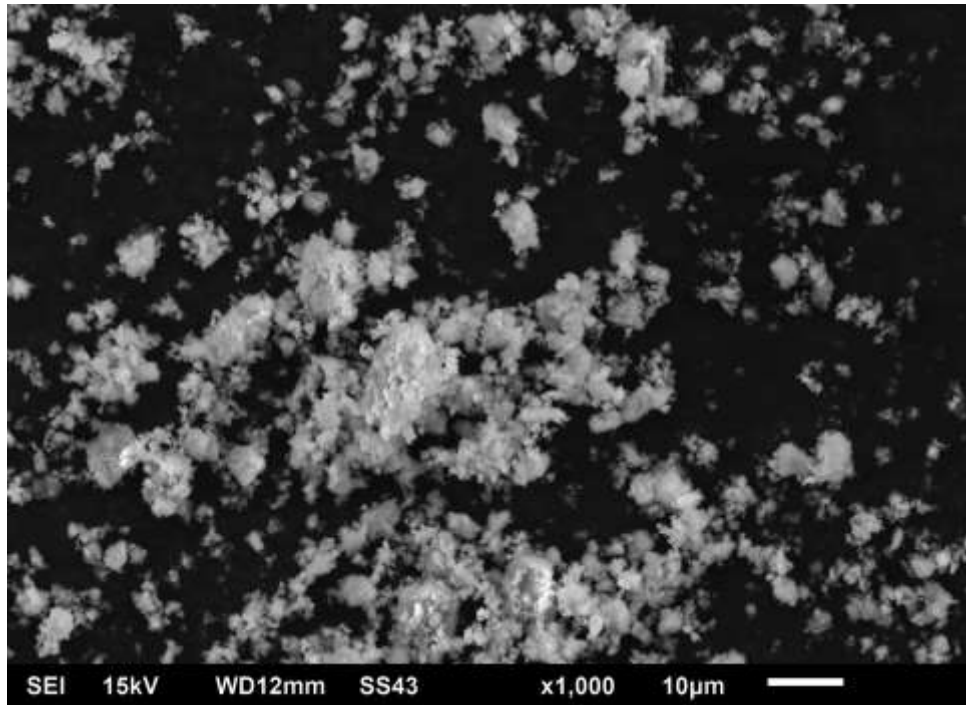


Figura B21. Gráfica SEM, mezcla 2, CaO_{huevo}/PET (75-25) %.

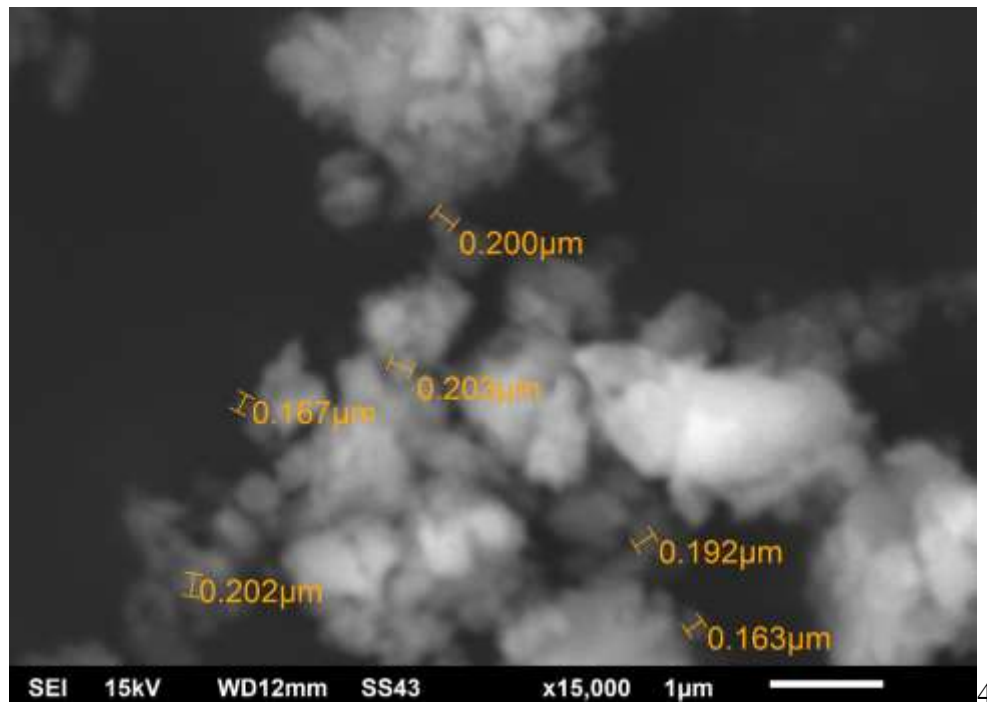


Figura B22. Gráfica SEM, mezcla 2, CaO_{huevo}/PET (75-25) %.

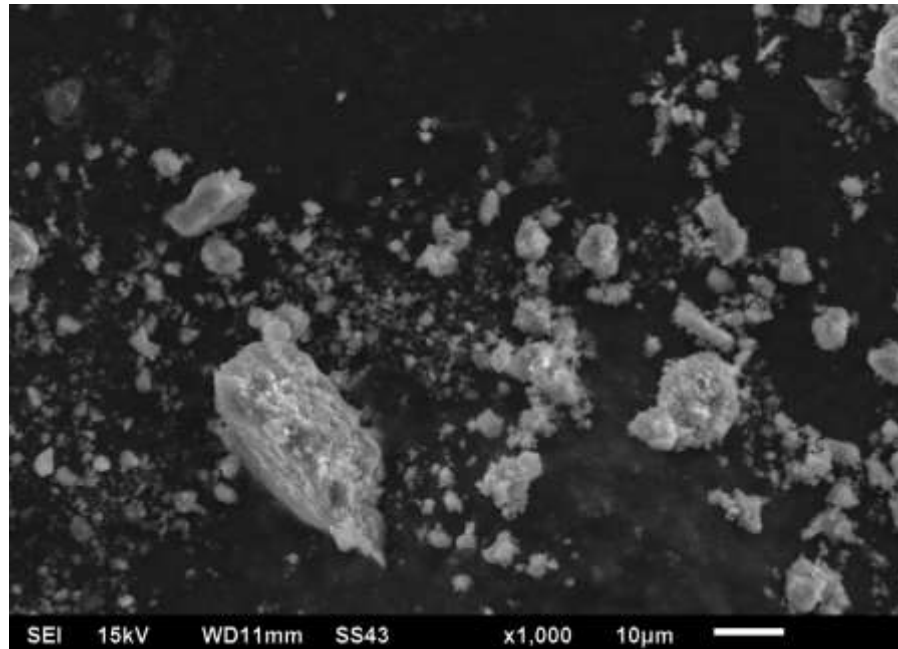


Figura B23. Gráfica SEM, mezcla 1, CaO_{huevo}/PET (50-50) %.

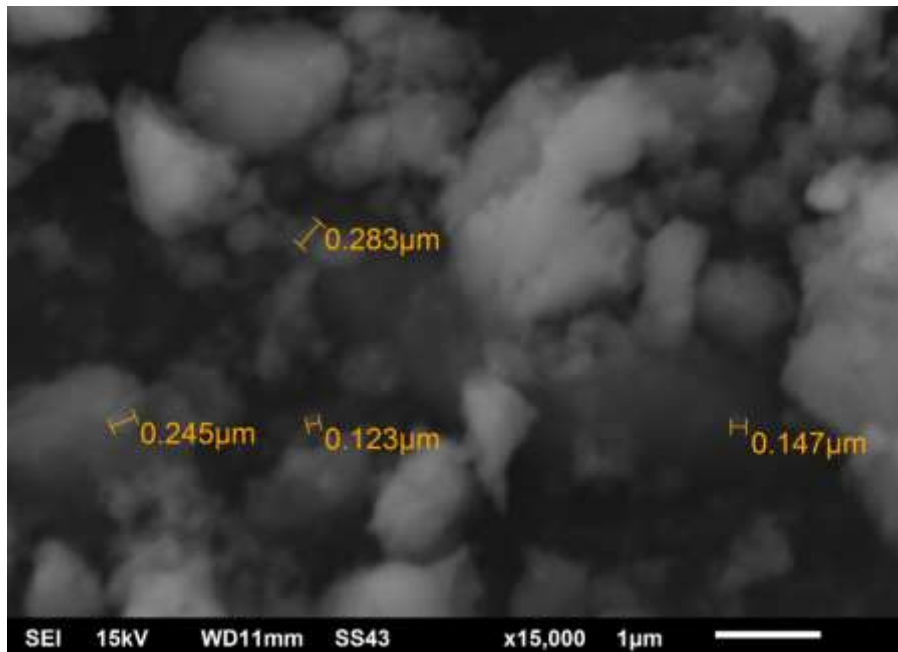


Figura B24. Gráfica SEM, mezcla 1, CaO_{huevo}/PET (50-50) %.

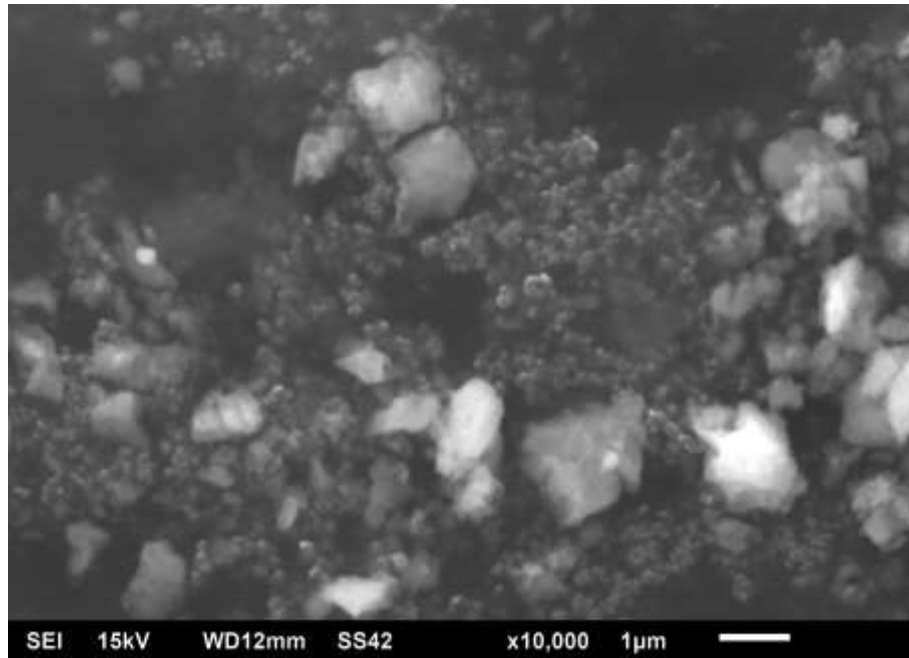


Figura B25. Gráfica SEM, mezcla 21, CaO_{huevo}/PET (25-75) %.

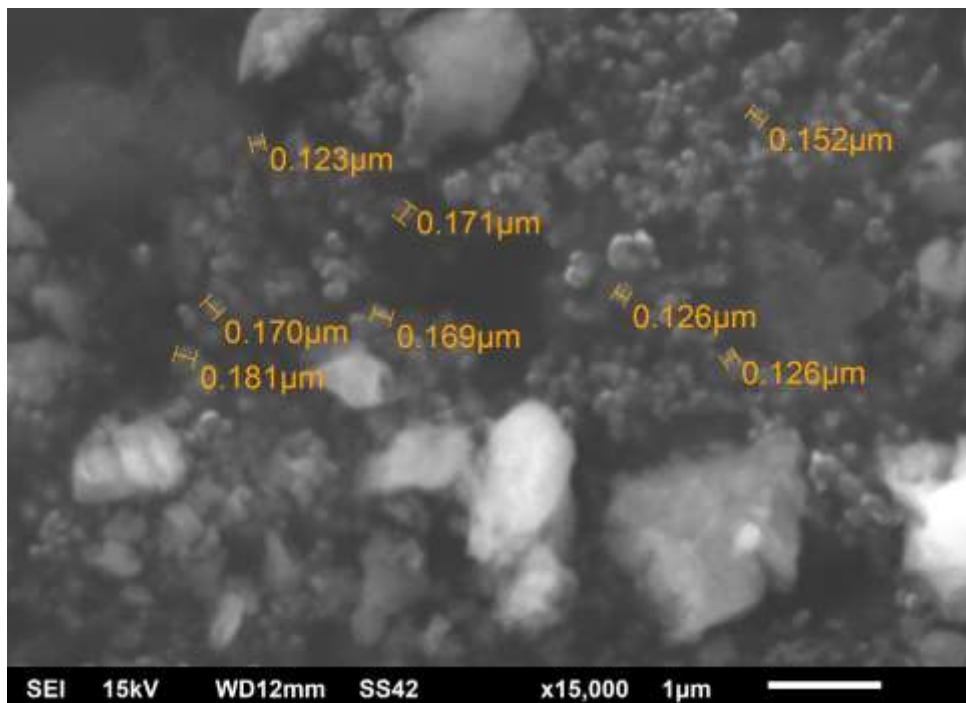


Figura B26. Gráfica SEM, mezcla 21, CaO_{huevo}/PET (25-75) %.

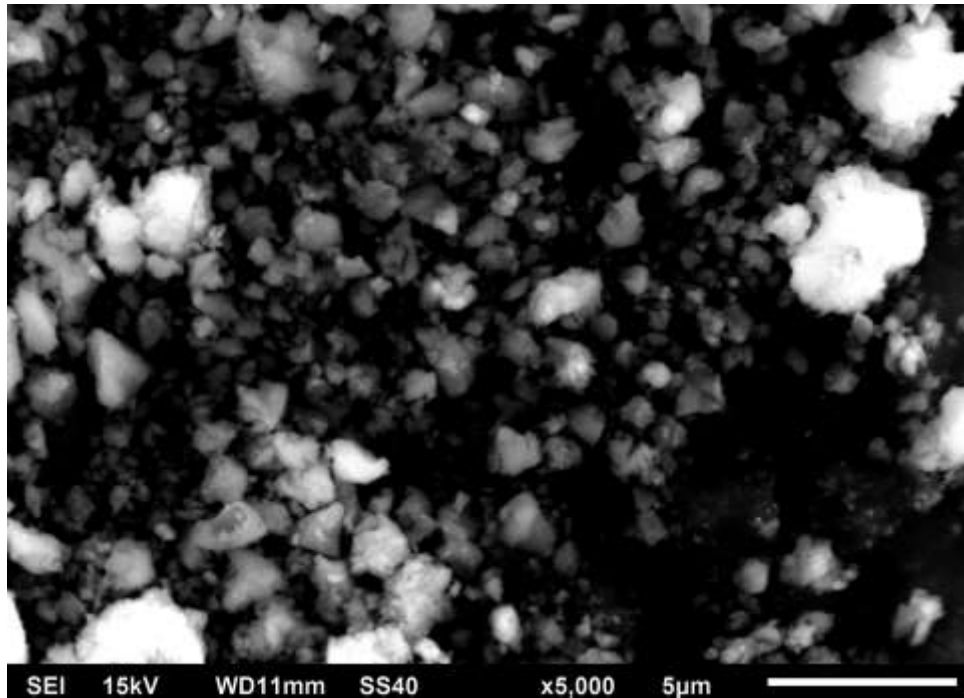


Figura B27. Gráfica SEM, mezcla 6, CaO_{huevo}/PET (100-0) %.

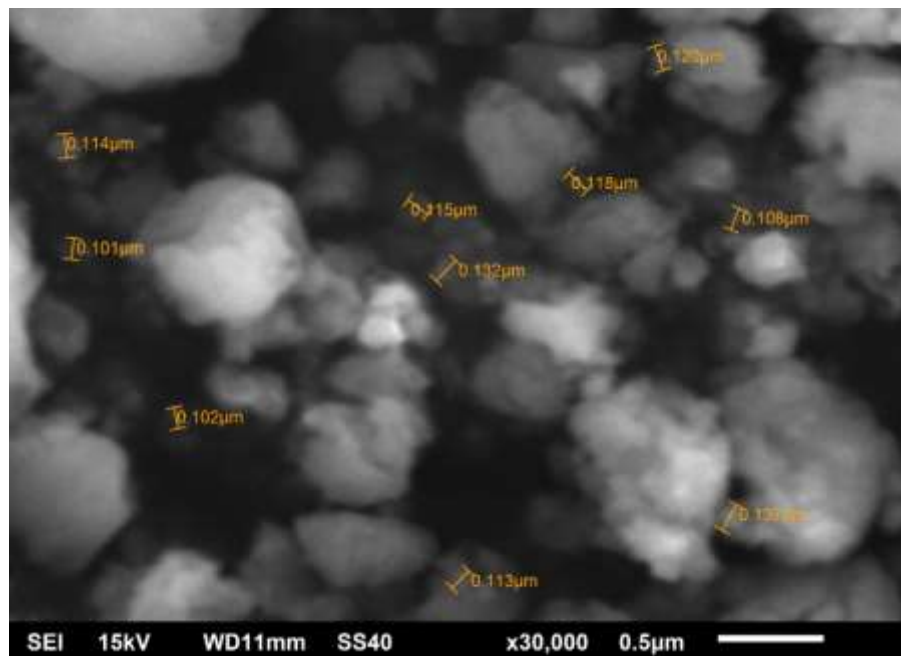


Figura B28. Gráfica SEM, mezcla 6, CaO_{huevo}/PET (100-0) %.

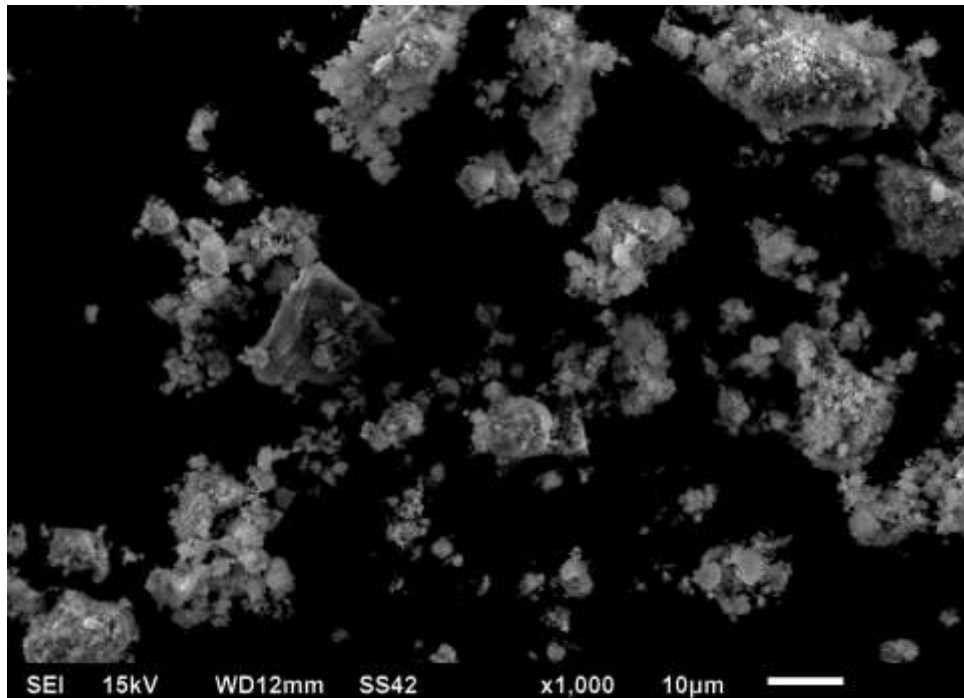


Figura B29. Gráfica SEM, mezcla 8, $\text{CaO}_{\text{Oxical}}/\text{TiO}_2$ (75-25) %.

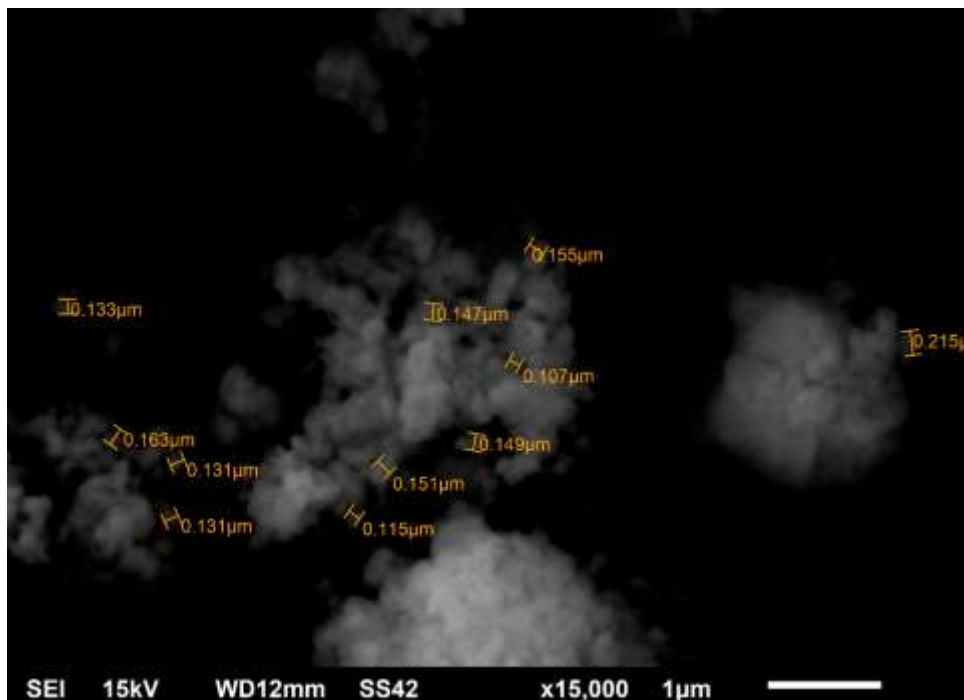


Figura B30. Gráfica SEM, mezcla 8, $\text{CaO}_{\text{Oxical}}/\text{TiO}_2$ (75-25) %.

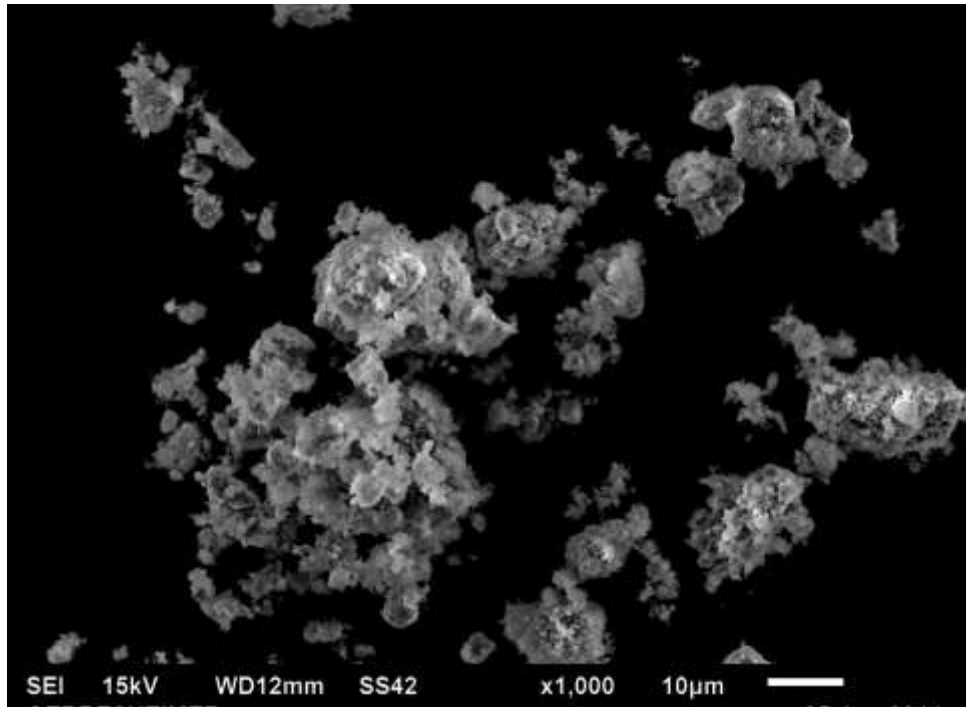


Figura B31. Gráfica SEM, mezcla 9, CaO_{Oxical}/TiO₂ (50-50) %.

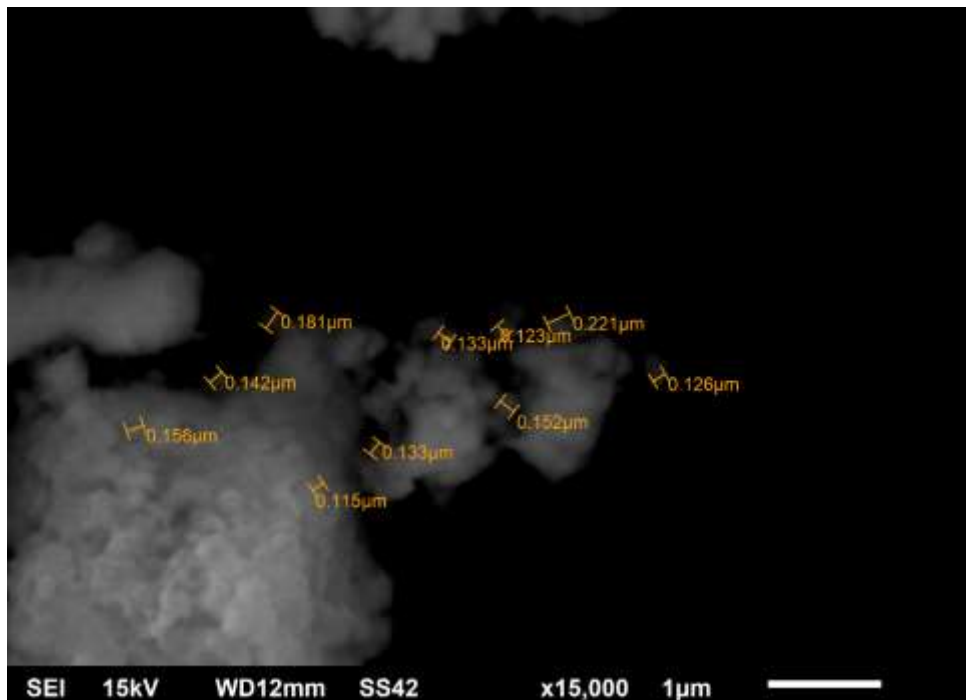


Figura B32. Gráfica SEM, mezcla 9, CaO_{Oxical}/TiO₂ (50-50) %.

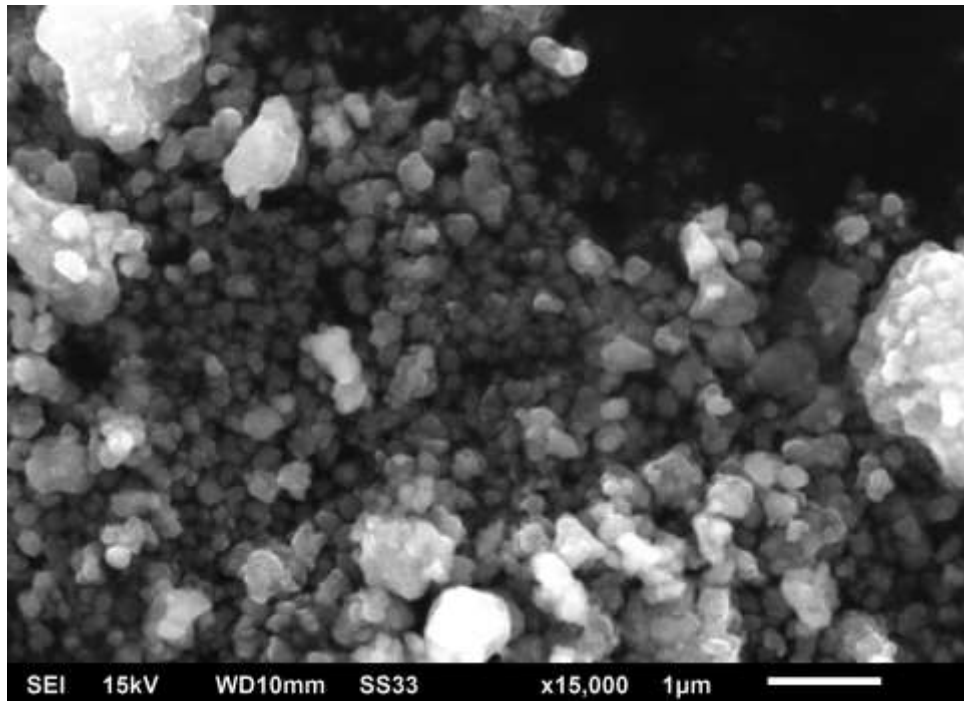


Figura B33. Gráfica SEM, mezcla 9, $\text{CaO}_{\text{Oxical}}/\text{TiO}_2$ (25-75) %.

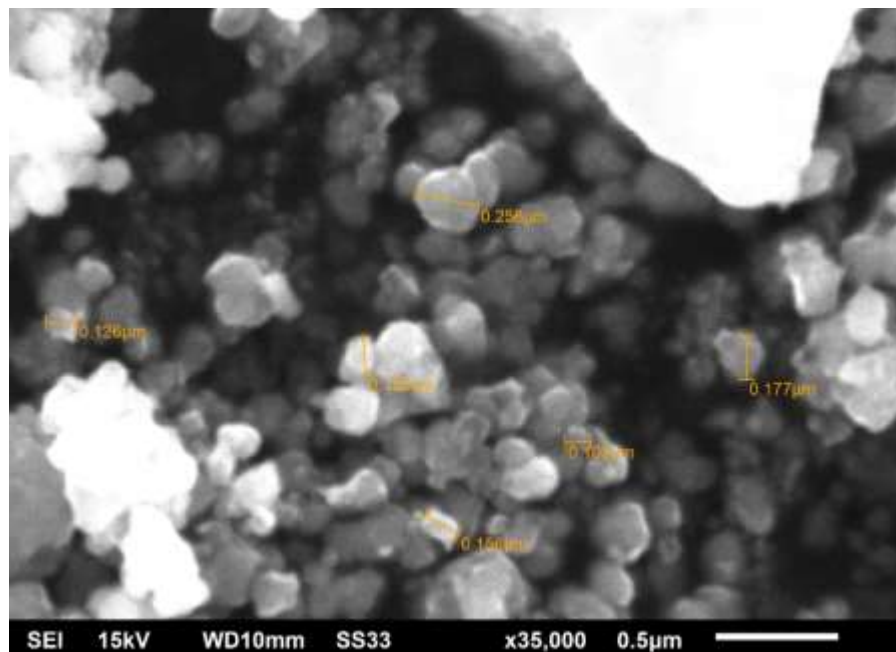


Figura B34. Gráfica SEM, mezcla 9, $\text{CaO}_{\text{Oxical}}/\text{TiO}_2$ (25-75) %.

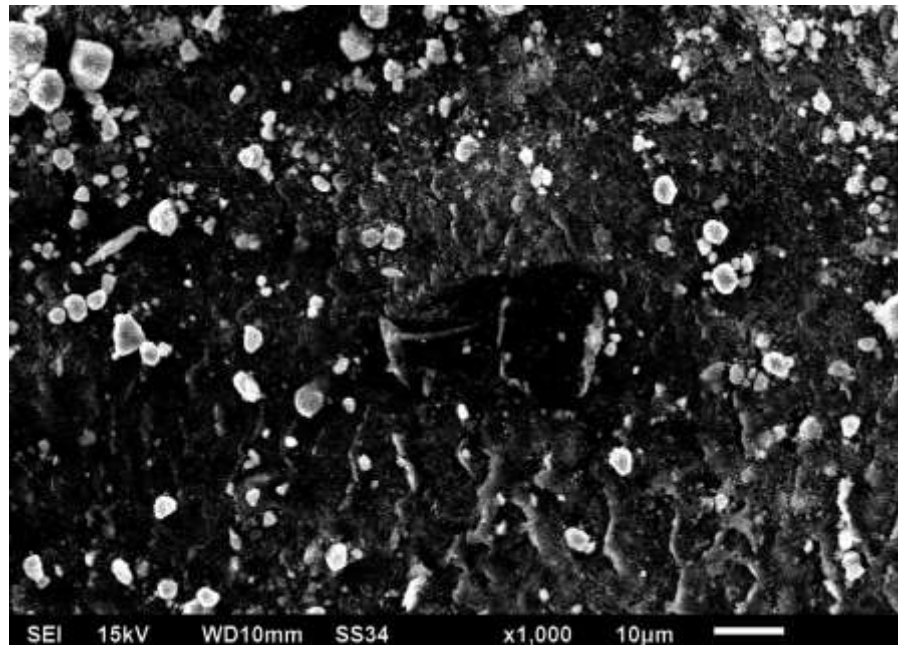


Figura B35. Gráfica SEM, mezcla 5, $\text{CaO}_{\text{Oxical}} / \text{TiO}_2$ (0-100) %.

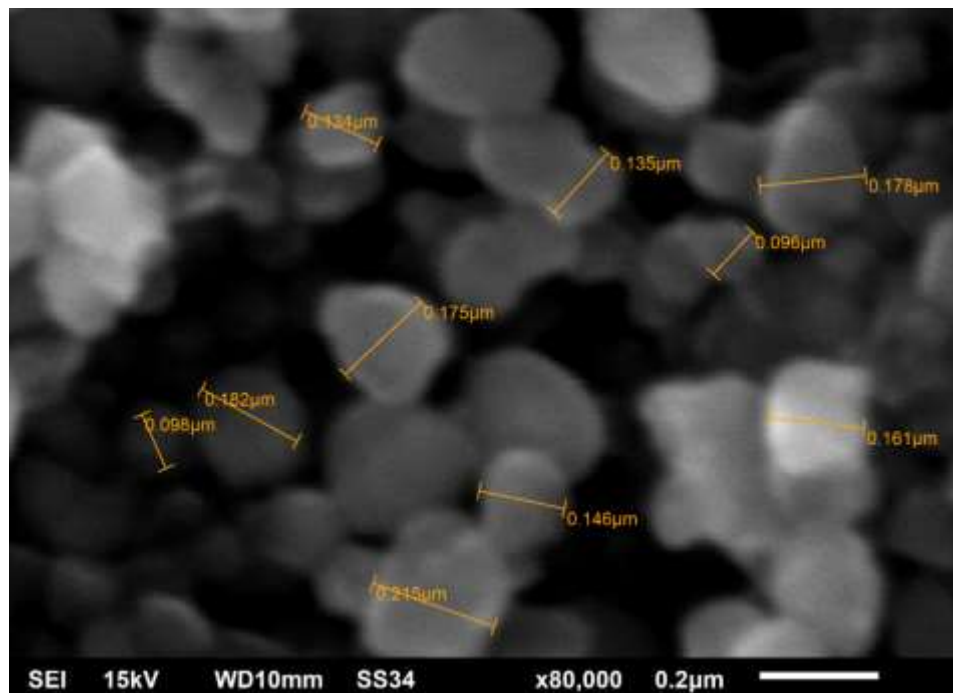


Figura B36. Gráfica SEM, mezcla 5, $\text{CaO}_{\text{Oxical}} / \text{TiO}_2$ (0-100) %.

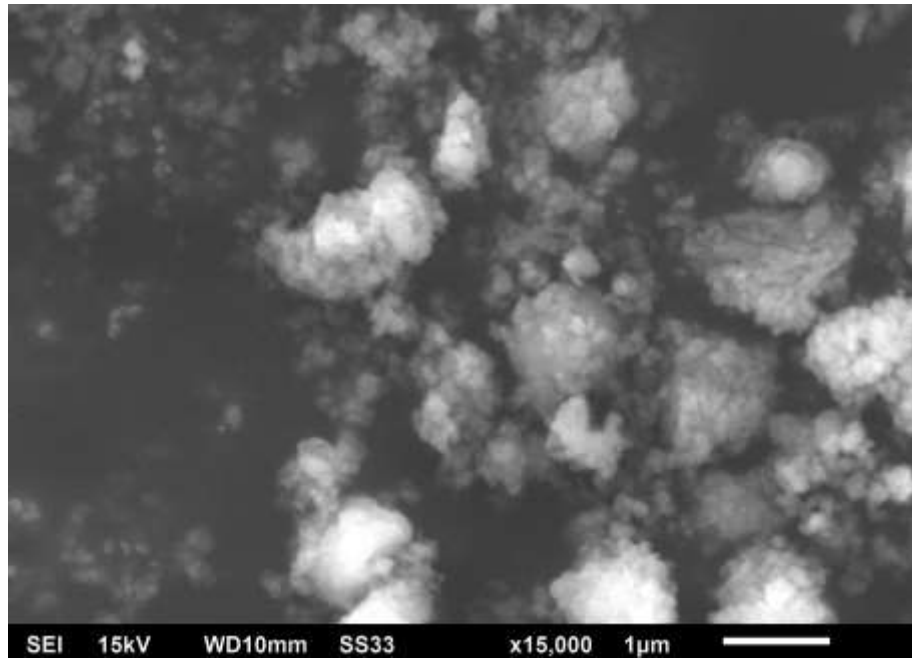


Figura B37. Gráfica SEM, mezcla 6, CaO_{oxical} /TiO₂ (90-10) %.

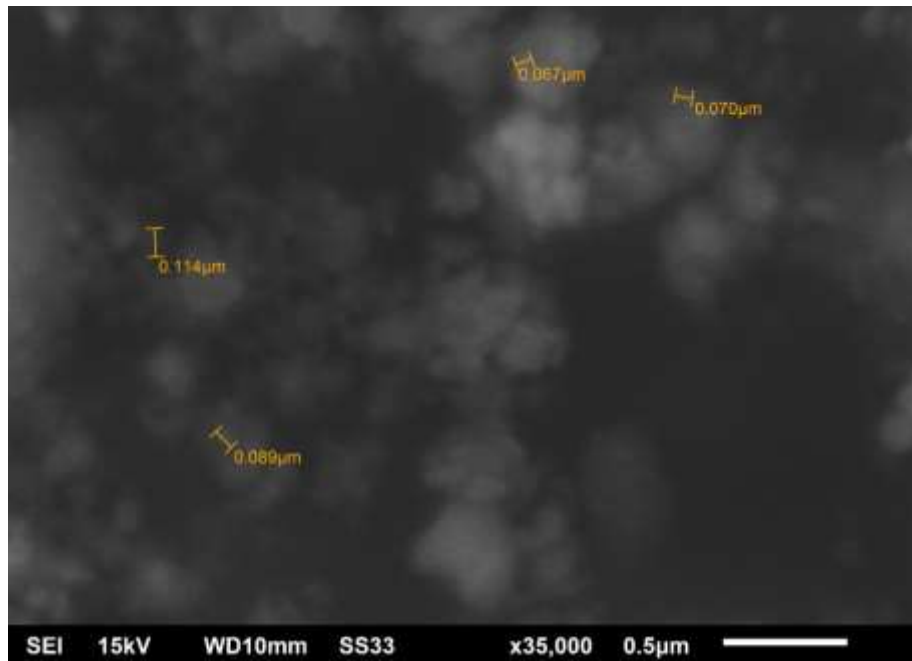


Figura B38. Gráfica SEM, mezcla 6, CaO_{oxical} /TiO₂ (90-10) %.

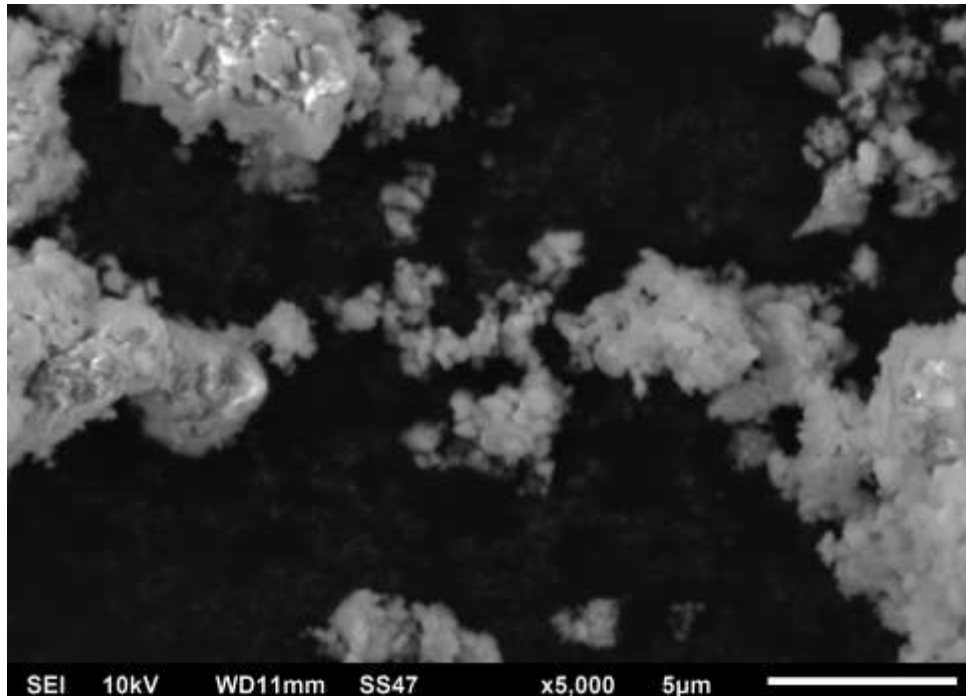


Figura B39. Gráfica SEM mezcla 2, CaO_{Oxical} /CA (75-25) %.

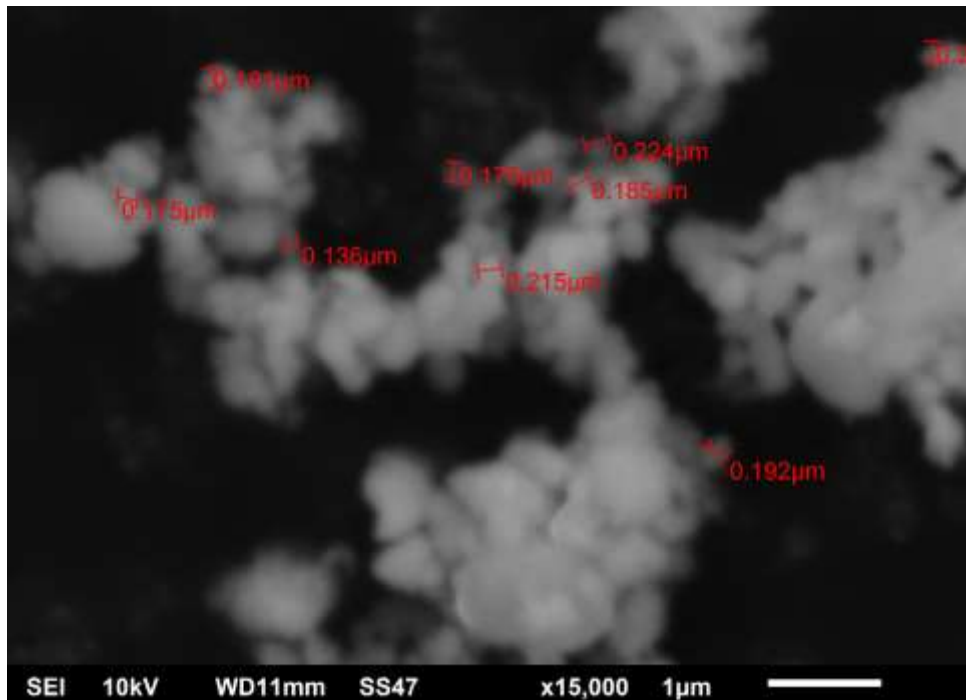


Figura B40. Gráfica SEM mezcla 2, CaO_{Oxical} /CA (75-25) %.

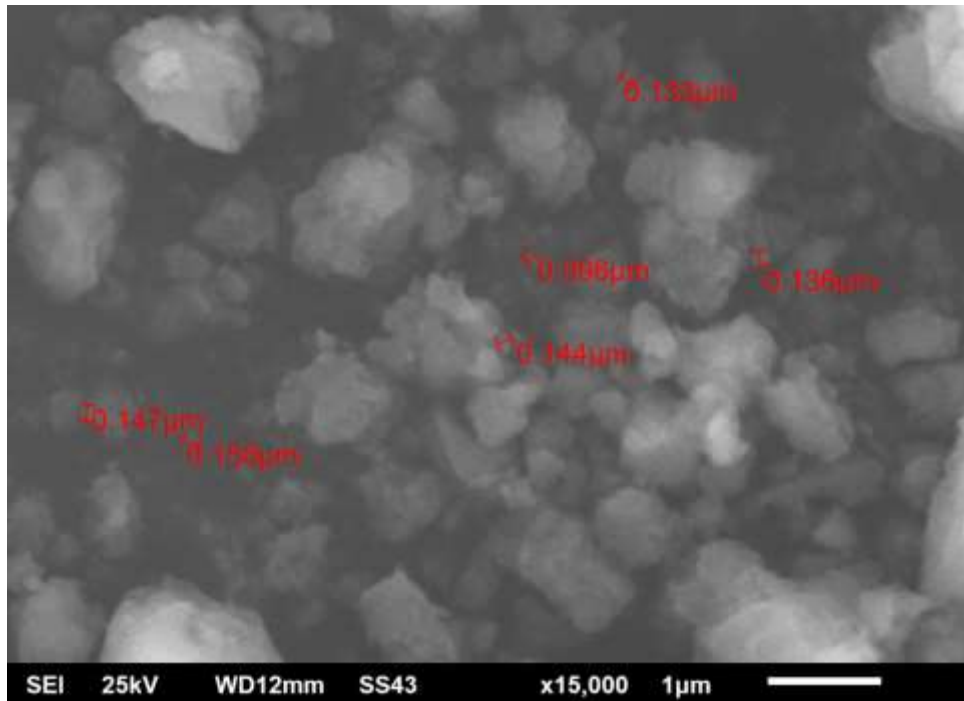


Figura B41. Gráfica SEM mezcla 3, CaO_{Oxical} /CA (50-50) %.

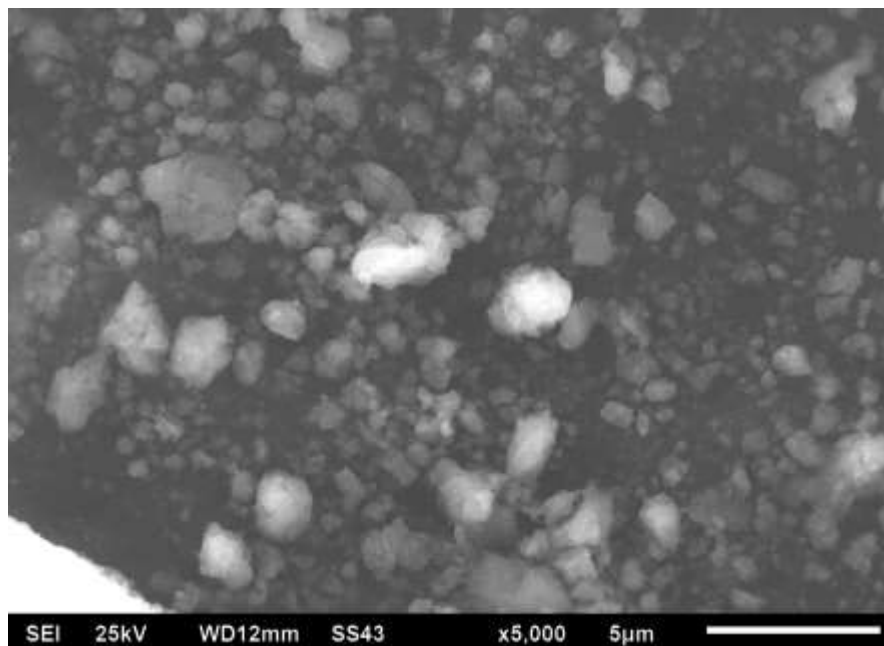


Figura B42. Gráfica SEM mezcla 3, CaO_{Oxical} /CA (50-50) %.

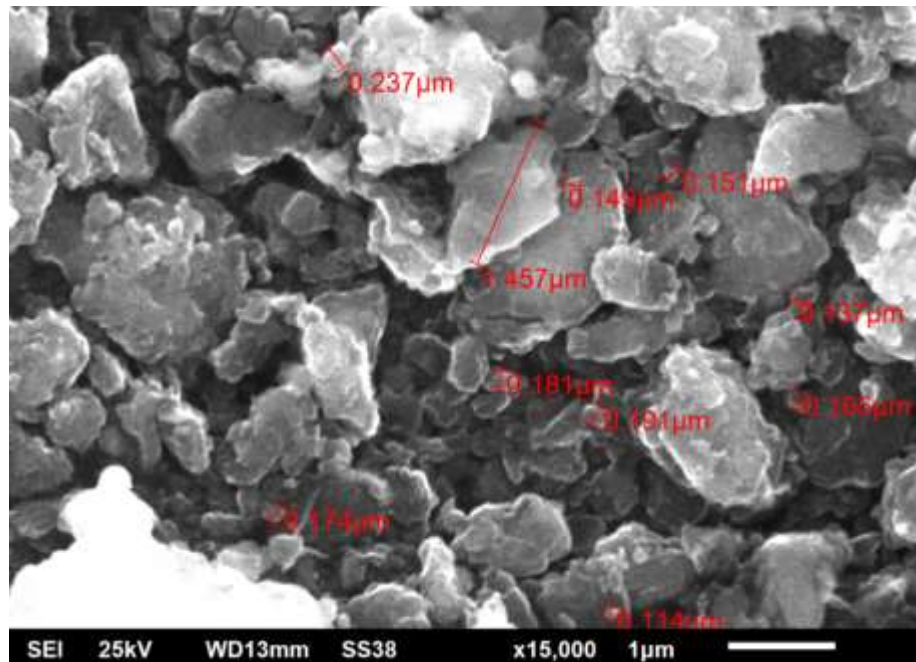


Figura B43. Gráfica SEM mezcla 3, CaO_{Oxical} /CA (25-75) %.

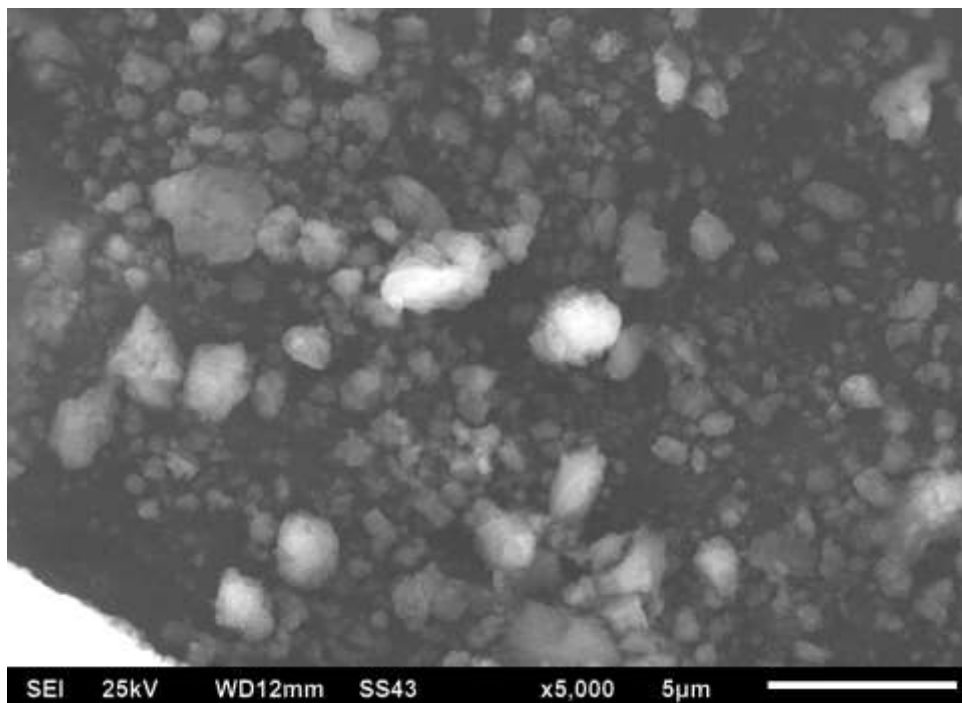


Figura B44. Gráfica SEM mezcla 3, CaO_{Oxical} /CA (25-75) %.

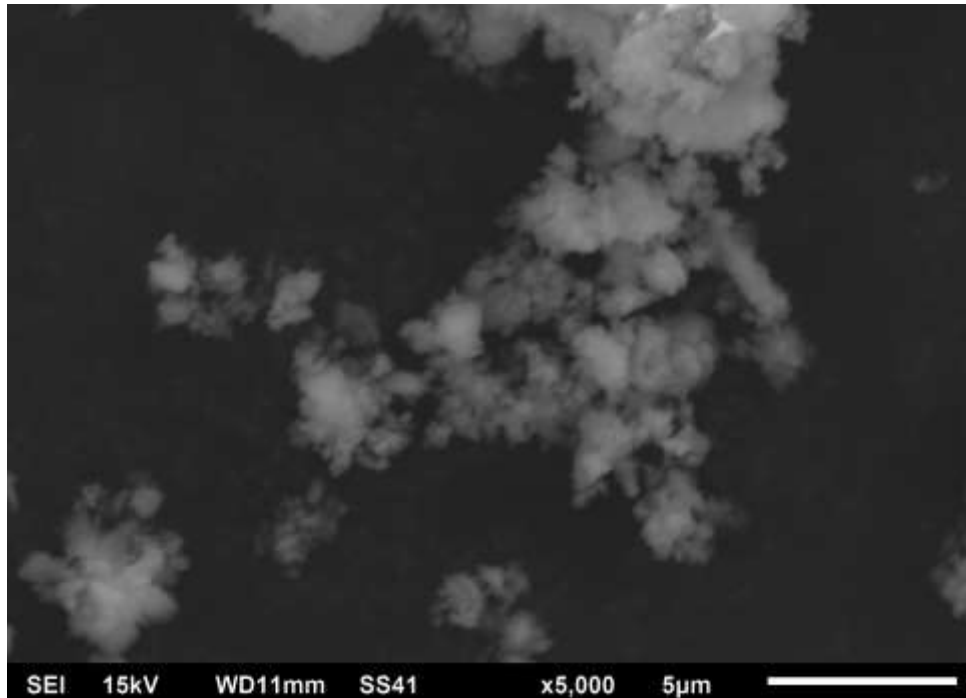


Figura B45. Gráfica SEM mezcla 2, CaO_{Oxical} /PET (75-25) %.

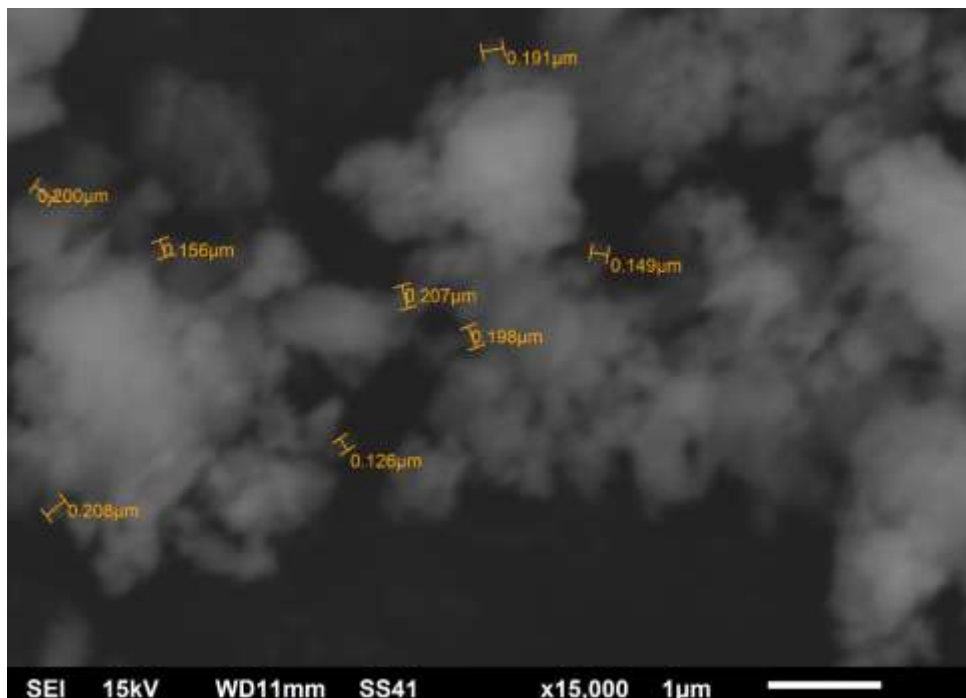


Figura B46. Gráfica SEM mezcla 2, CaO_{Oxical} /PET (75-25) %.

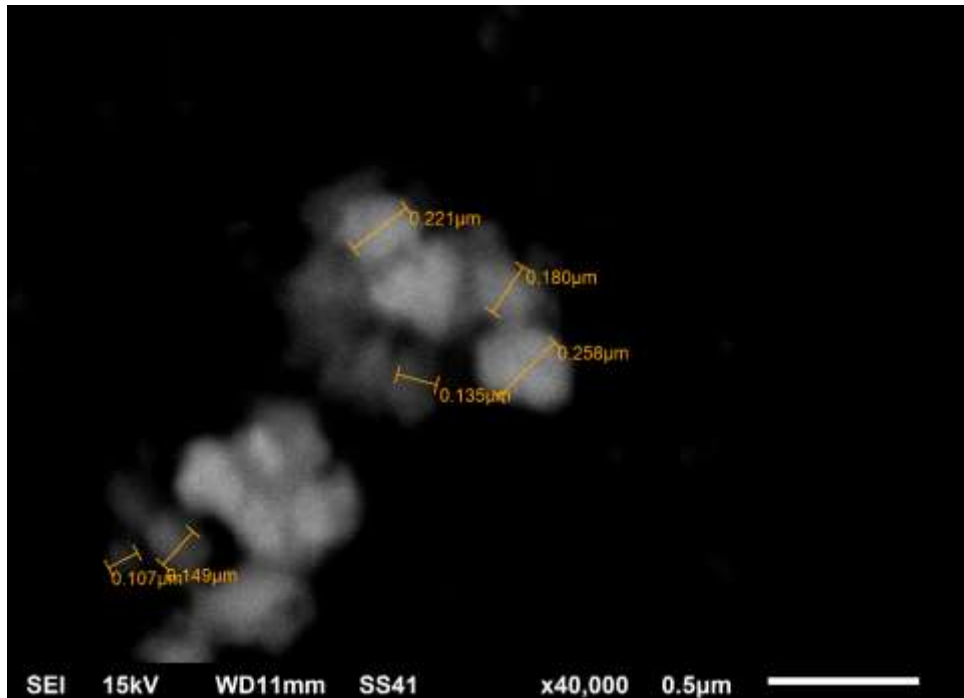


Figura B47. Gráfica SEM mezcla 3, CaO_{Oxical} /PET (50-50) %.

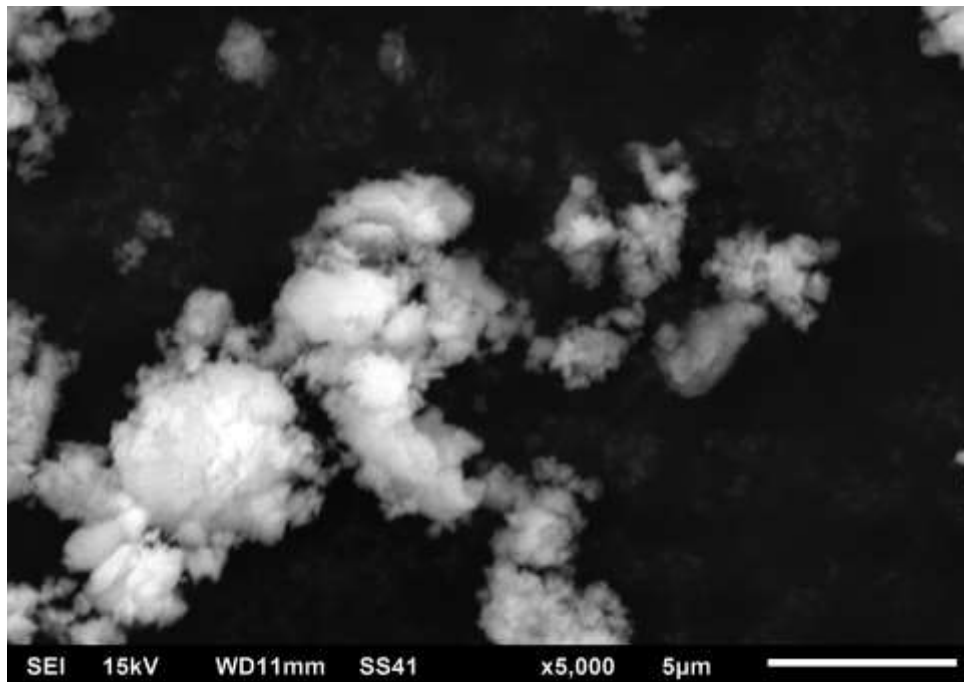


Figura B48. Gráfica SEM mezcla 3, CaO_{Oxical} /PET (50-50) %.

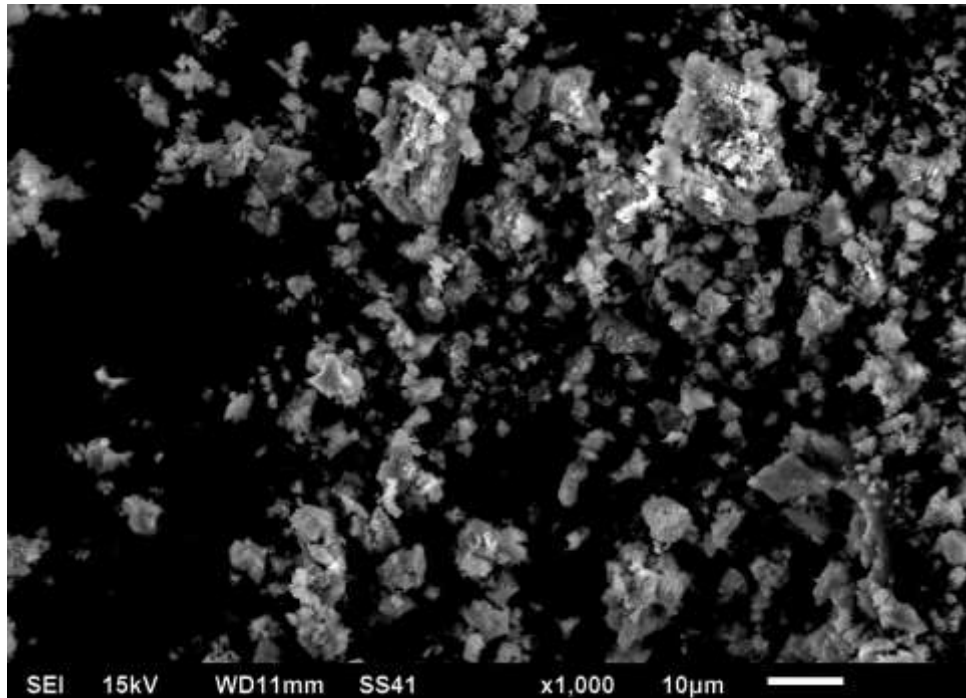


Figura B49. Gráfica SEM mezcla 4, CaO_{Oxical} /PET (25-75) %.

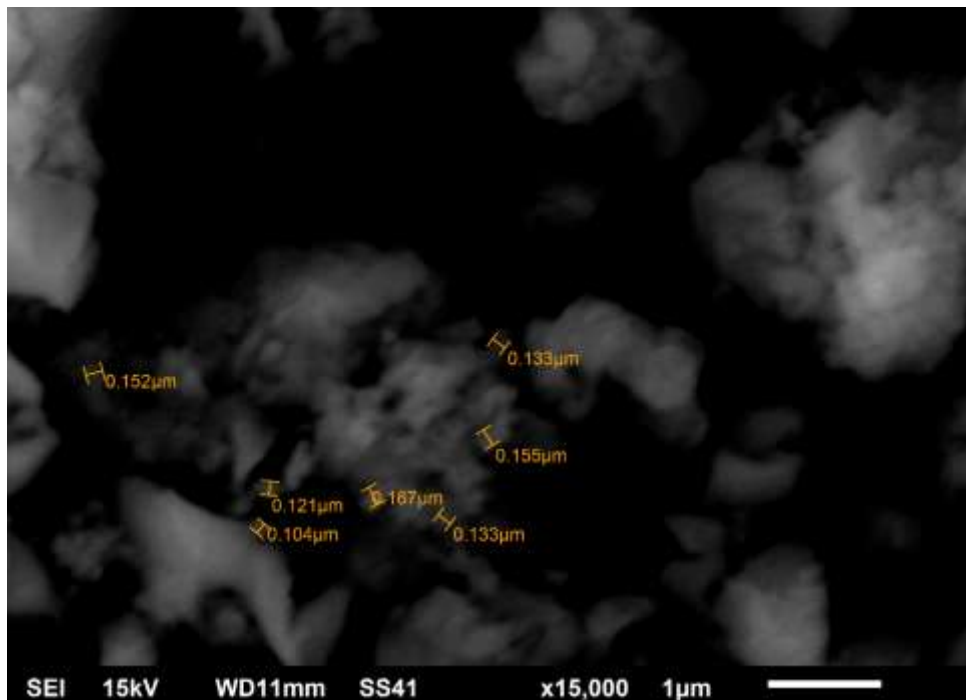


Figura B50. Gráfica SEM mezcla 4, CaO_{Oxical} /PET (25-75) %.

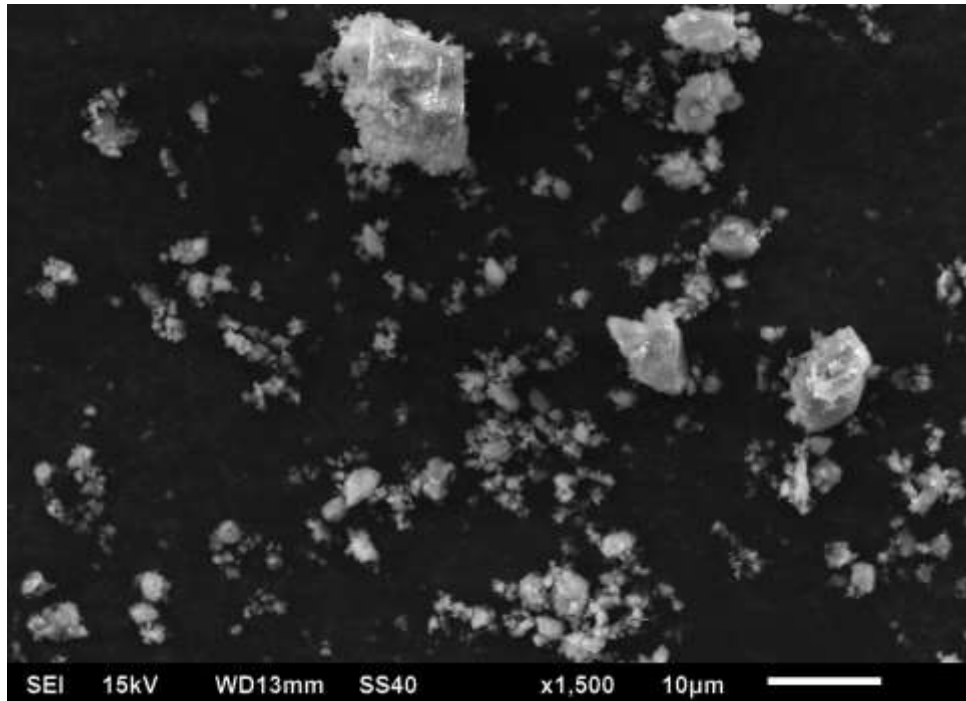


Figura B51. Gráfica SEM $\text{CaO}_{\text{huevo}}$ molido 3 horas.

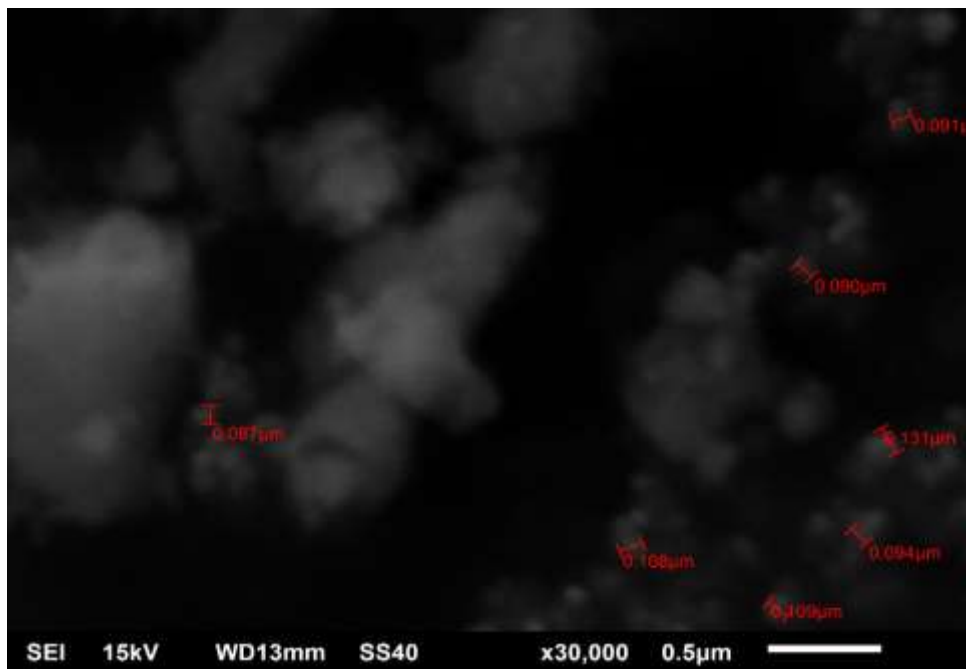


Figura B52 Gráfica SEM $\text{CaO}_{\text{huevo}}$ molido 3 horas.

ANEXO C– Resultados de caracterización por EDS

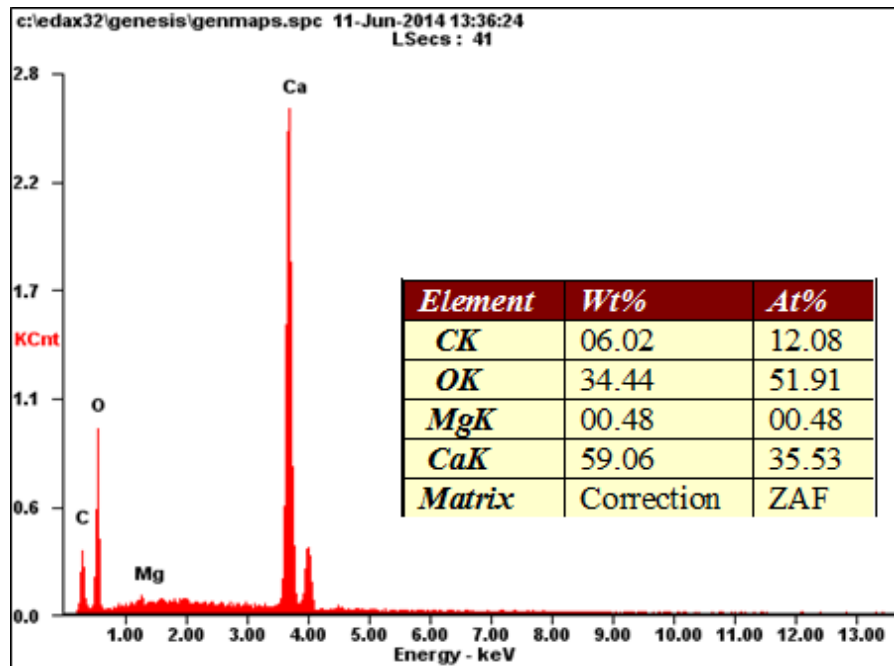


Figura C1. Gráfica EDS, mezcla 1, CaO_{huevo}/TiO₂, (100-0) %

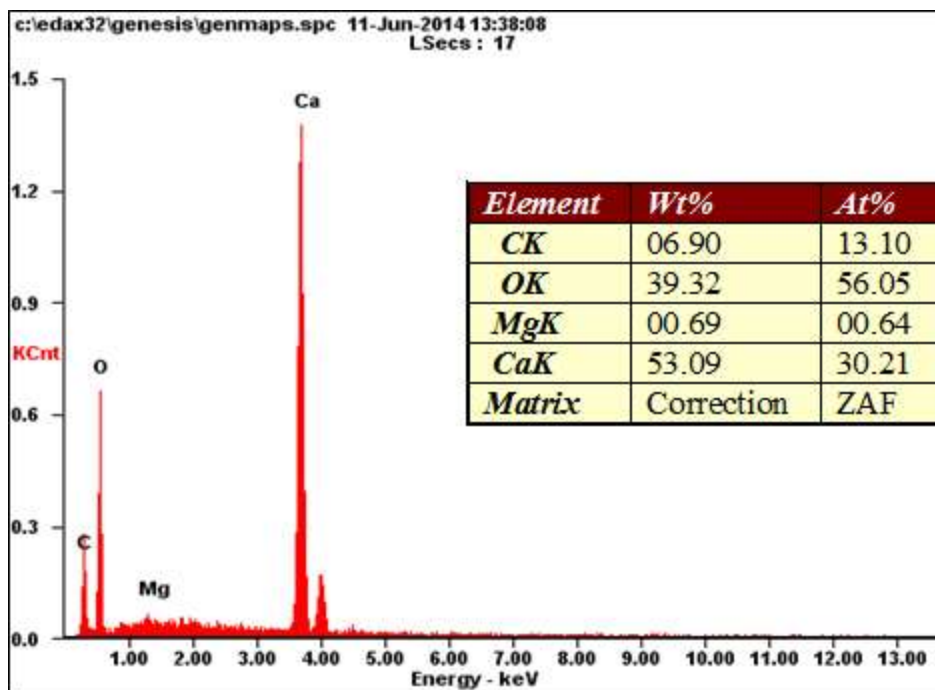


Figura C2. Gráfica EDS, mezcla 1, CaO_{huevo}/TiO₂, (100-0) %

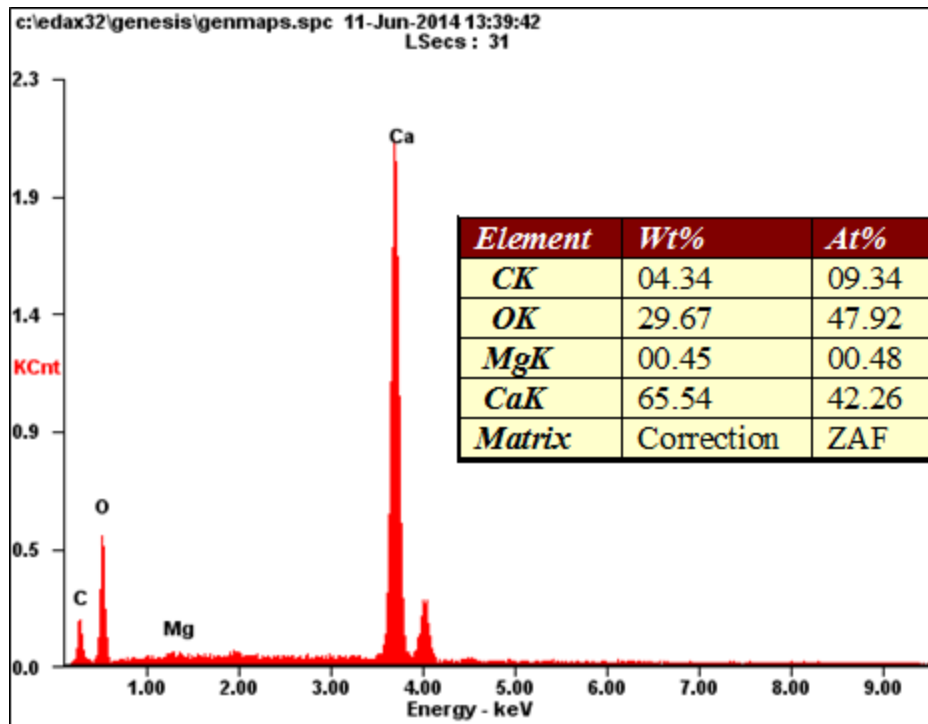


Figura C3. Gráfica EDS, mezcla 1, CaO_{huevo}/TiO₂, (100-0) %

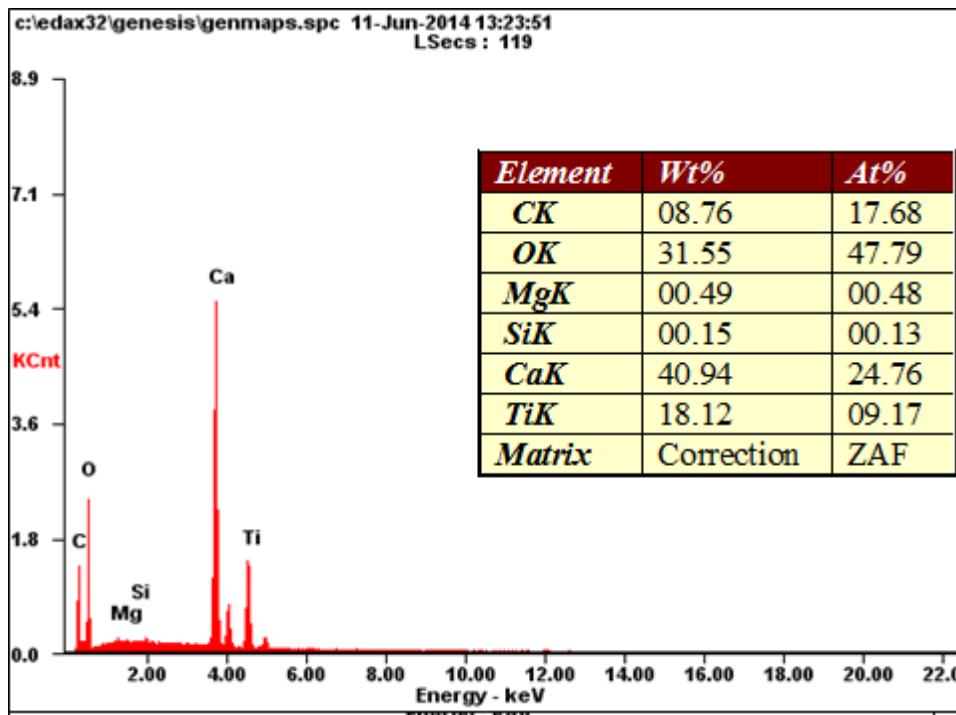


Figura C4. Gráfica EDS, mezcla 2, CaO_{huevo}/TiO₂, (75-25) %

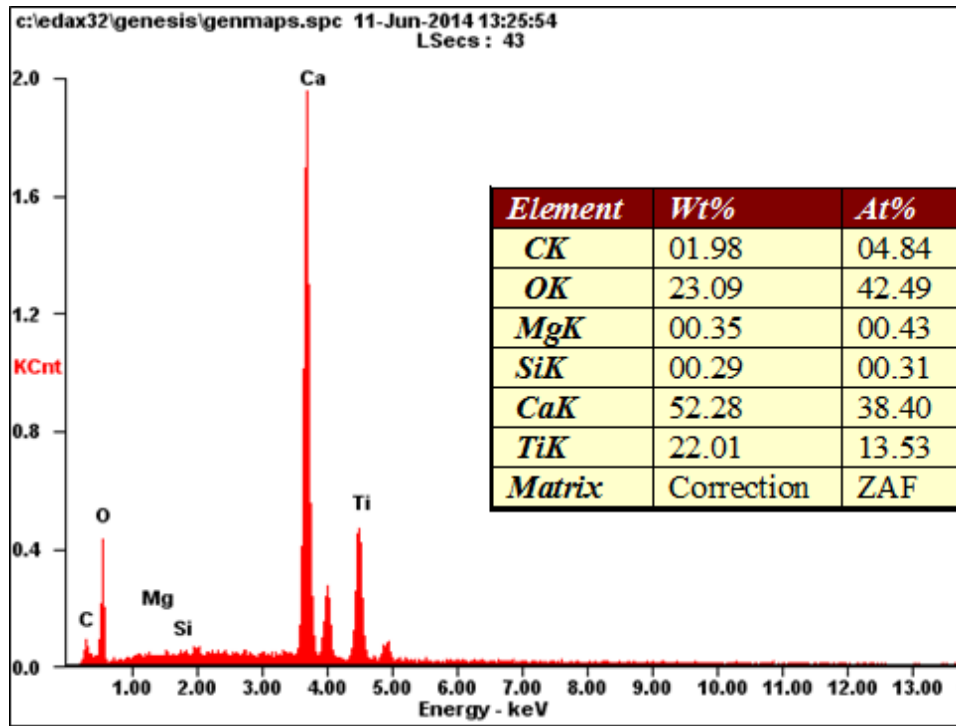


Figura C5. Gráfica EDS, mezcla 2, CaO_{huevo}/TiO₂, (75-25) %

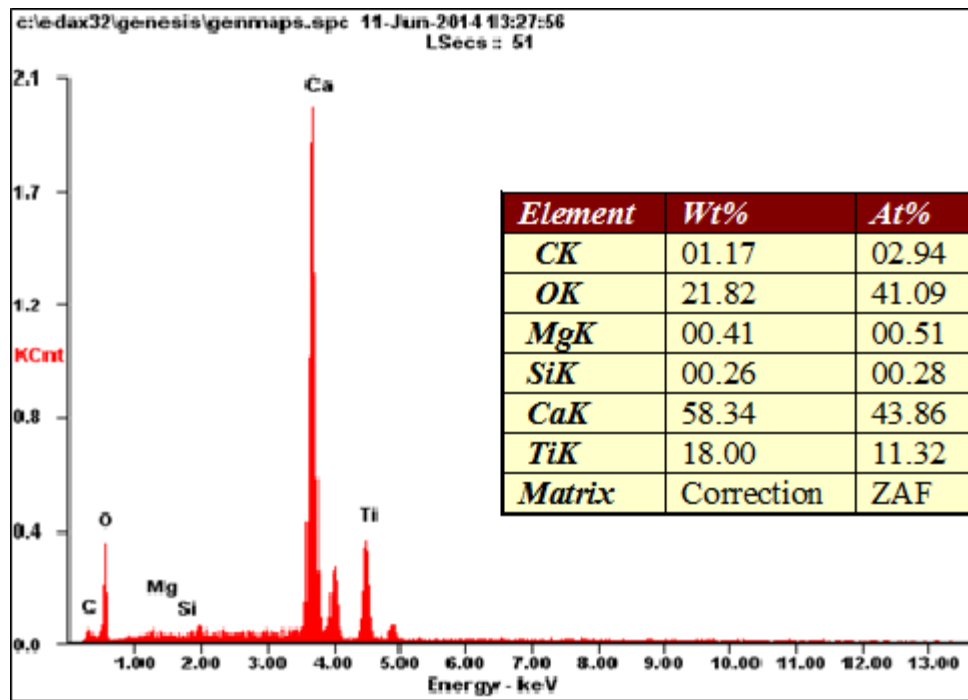


Figura C6. Gráfica EDS, mezcla 2, CaO_{huevo}/TiO₂, (75-25) %

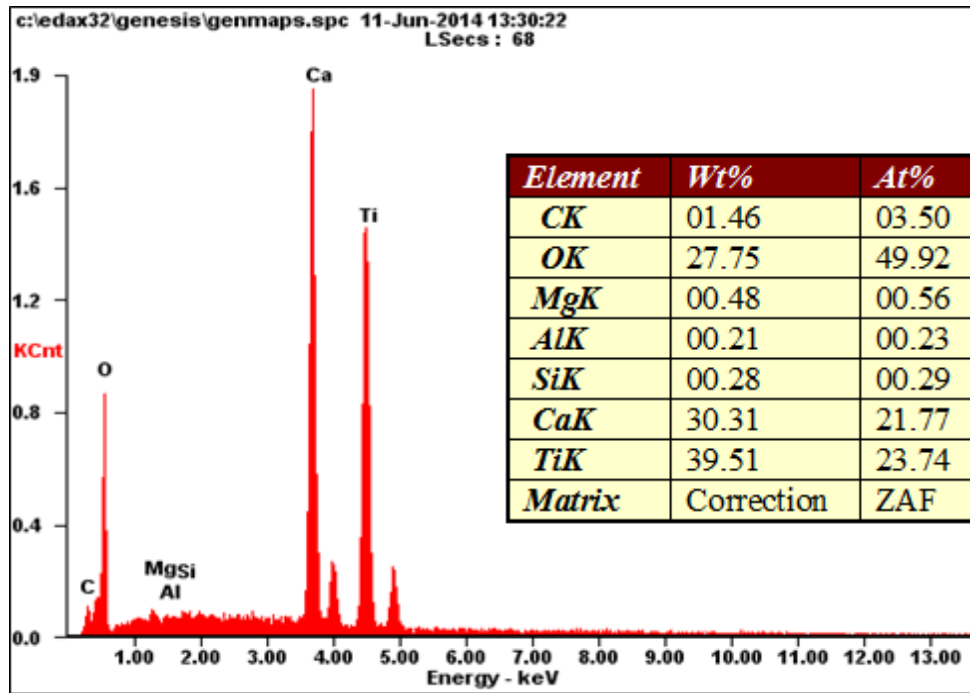


Figura C7. Gráfica EDS, mezcla 3, CaO_{huevo}/TiO₂, (50-50)%

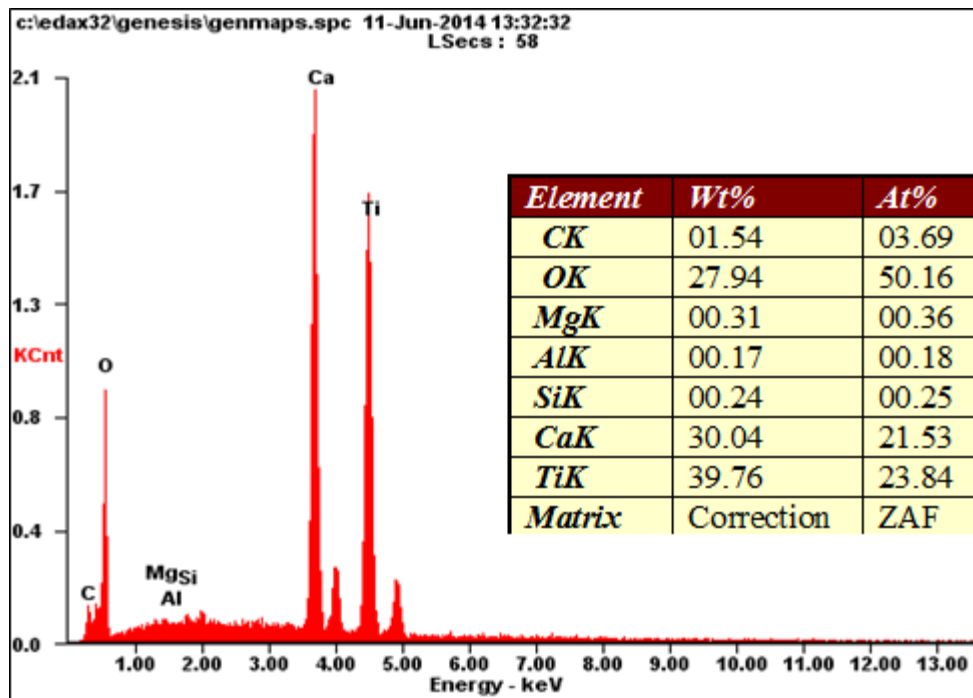
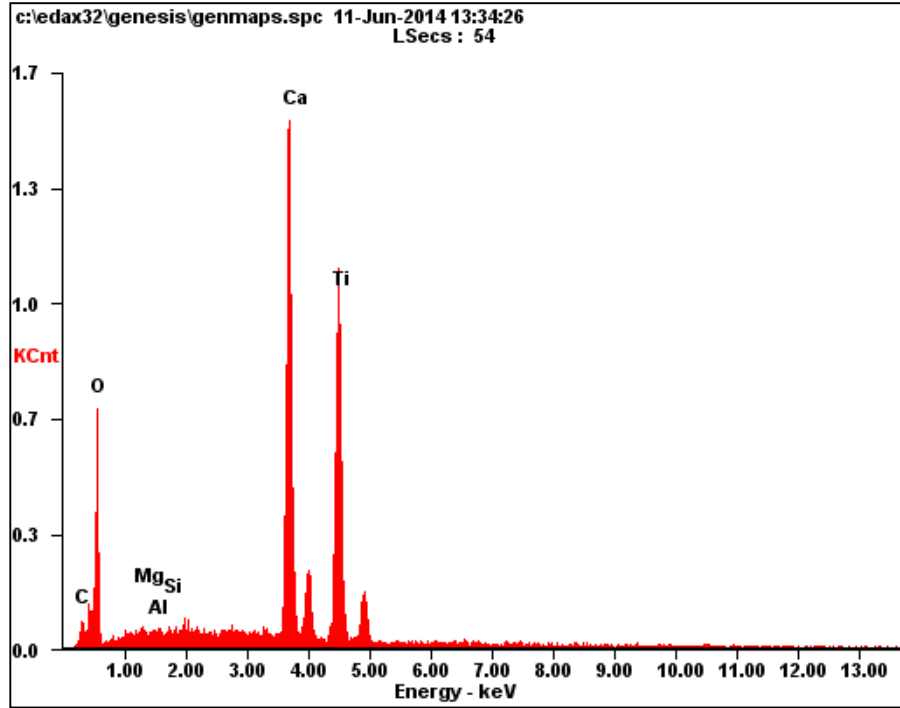
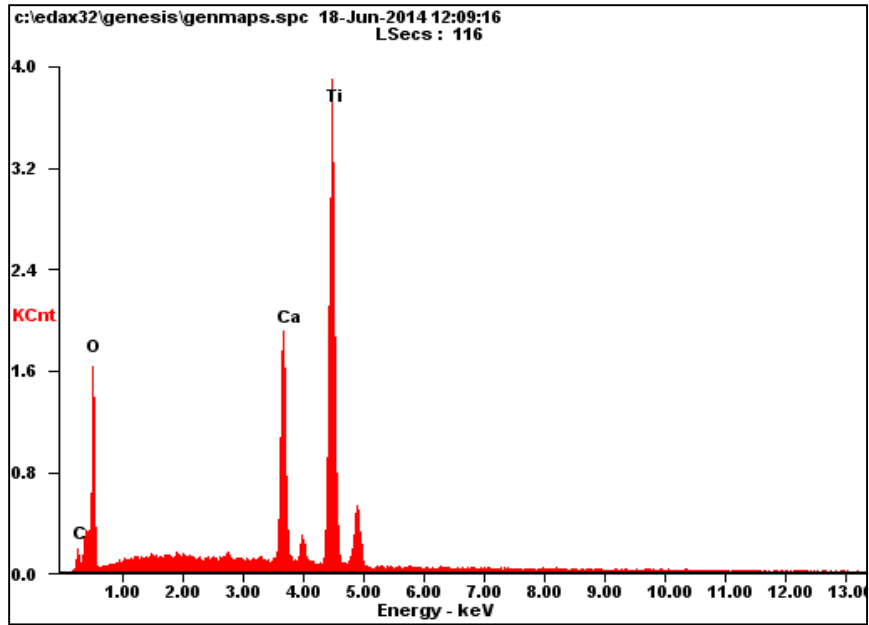


Figura C8. Gráfica EDS, mezcla 3, CaO_{huevo}/TiO₂, (50-50)%



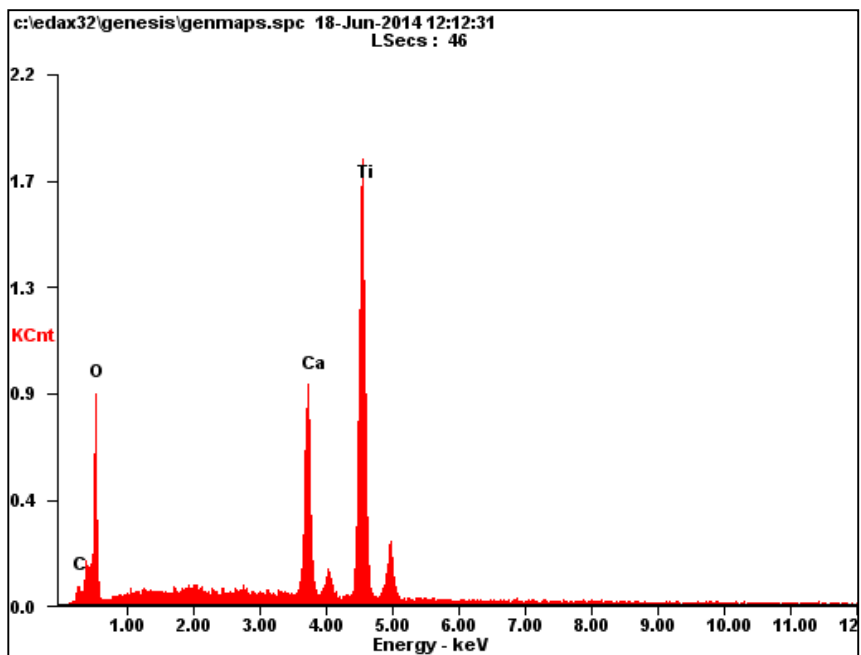
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.41	03.36
<i>OK</i>	28.38	50.66
<i>MgK</i>	00.32	00.37
<i>AlK</i>	00.15	00.16
<i>SiK</i>	00.14	00.14
<i>CaK</i>	32.58	23.22
<i>TiK</i>	37.02	22.08
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C9. Gráfica EDS, mezcla 3, CaO_{huevo}/TiO₂, (50-50)%



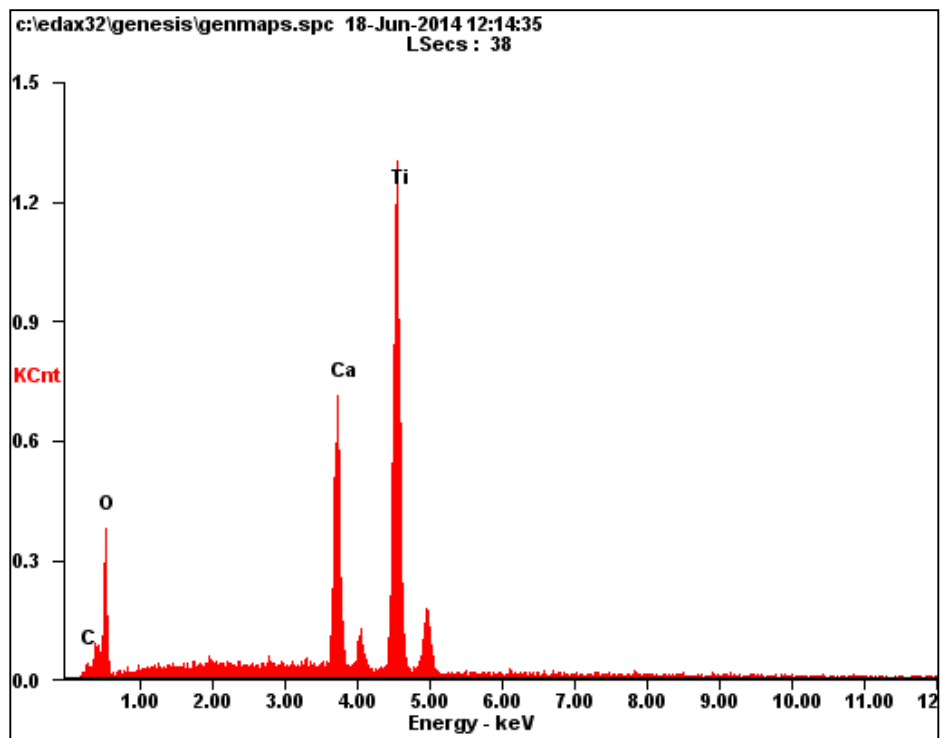
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.37	03.32
<i>OK</i>	28.73	52.30
<i>CaK</i>	15.84	11.51
<i>TiK</i>	54.06	32.87
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C10. Grafica EDS, mezcla 4, CaO_{huevo}/TiO₂, (25-75)%



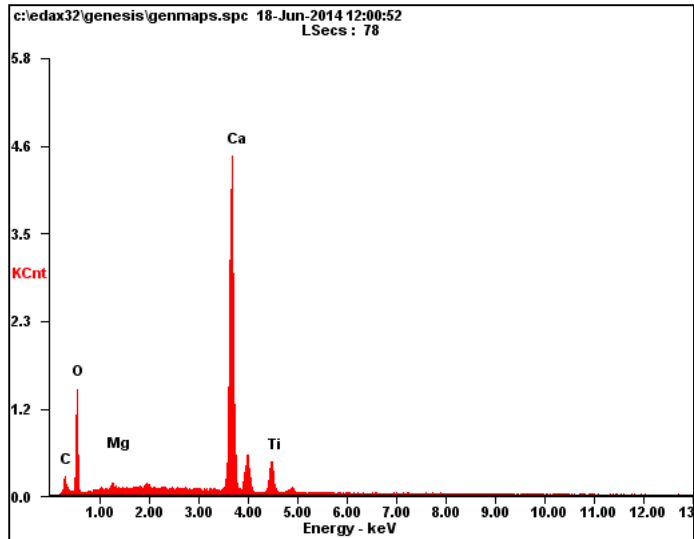
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.34	03.20
<i>OK</i>	30.05	53.88
<i>CaK</i>	15.62	11.18
<i>TiK</i>	53.00	31.74
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C11. Grafica EDS, mezcla 4, CaO_{huevo}/TiO₂, (25-75)%



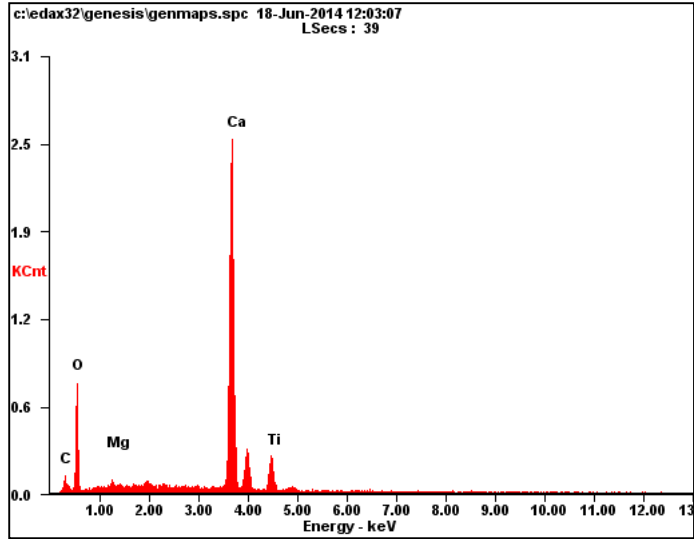
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.01	02.62
<i>OK</i>	23.35	45.63
<i>CaK</i>	18.78	14.65
<i>TiK</i>	56.86	37.11
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C12. Grafica EDS, mezcla 4, CaO_{huevo}/TiO₂, (25-75)%



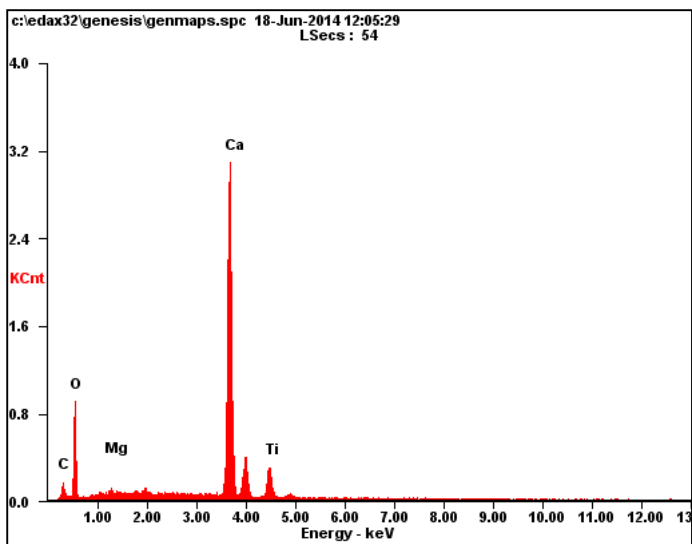
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.63	05.80
<i>OK</i>	30.71	50.87
<i>MgK</i>	00.51	00.56
<i>CaK</i>	57.03	37.72
<i>TiK</i>	09.12	05.05
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C13. Grafica EDS, mezcla 6, CaO_{huevo}/TiO₂, (90-10)%



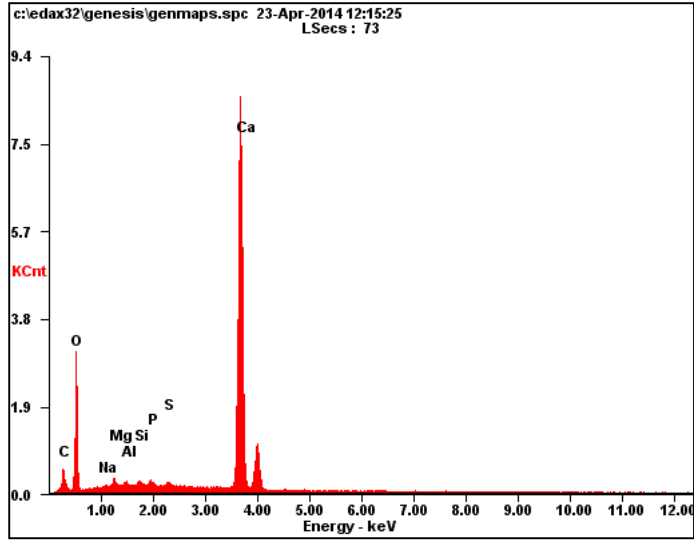
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.17	04.77
<i>OK</i>	31.56	52.19
<i>MgK</i>	00.54	00.59
<i>CaK</i>	57.01	37.63
<i>TiK</i>	08.71	04.81
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C14. Grafica EDS, mezcla 6, CaO_{huevo}/TiO₂, (90-10)%



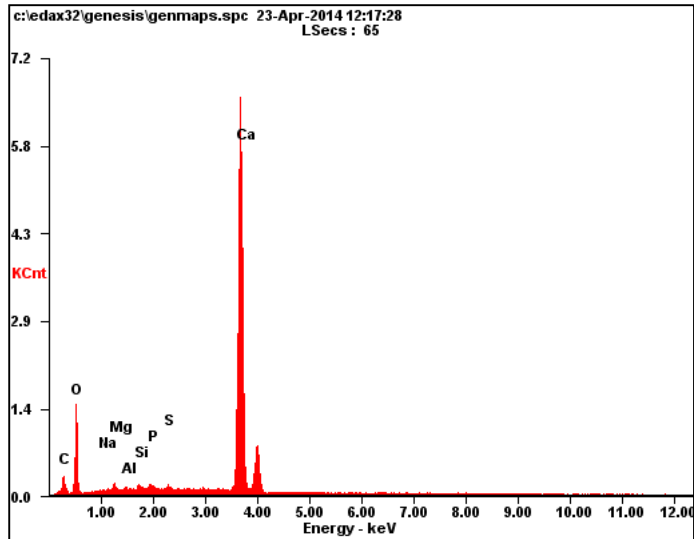
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.18	04.83
<i>OK</i>	30.78	51.30
<i>MgK</i>	00.66	00.72
<i>CaK</i>	57.02	37.94
<i>TiK</i>	09.36	05.21
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C15. Grafica EDS, mezcla 6, CaO_{huevo}/TiO₂, (90-10)%



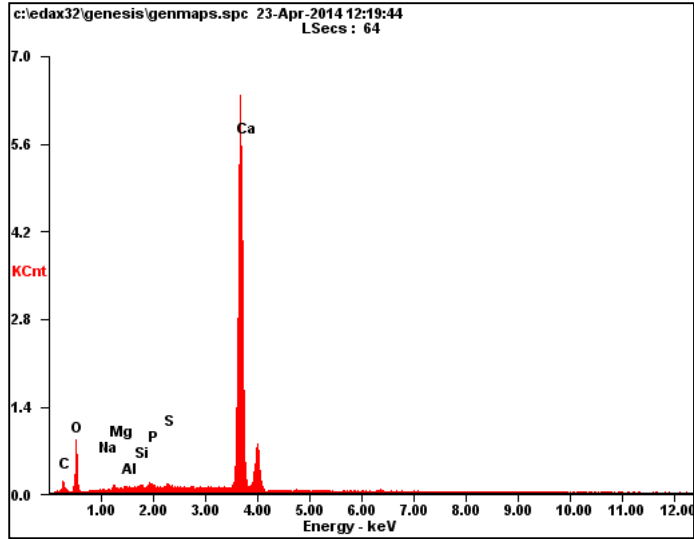
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.48	05.17
<i>OK</i>	34.85	54.63
<i>NaK</i>	00.32	00.34
<i>MgK</i>	00.81	00.84
<i>AlK</i>	00.51	00.47
<i>SiK</i>	00.65	00.58
<i>PK</i>	00.46	00.37
<i>SK</i>	00.58	00.46
<i>CaK</i>	59.34	37.14
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C16. Grafica EDS, mezcla 1, CaO_{huevo}/CA, (75-25) %.



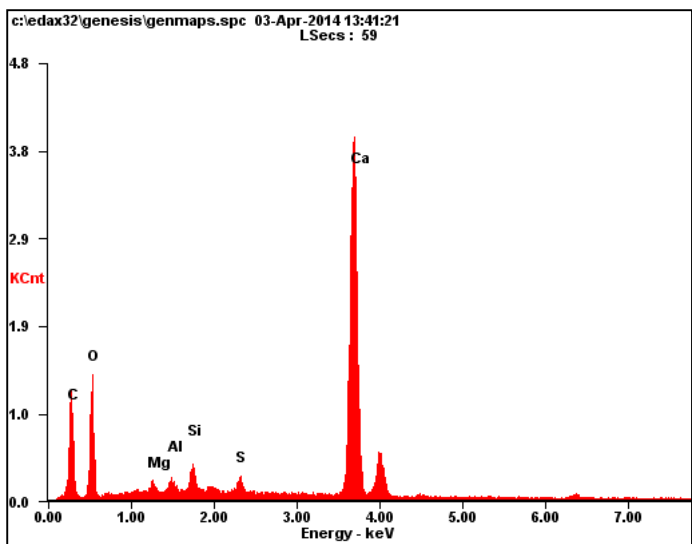
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.22	04.96
<i>OK</i>	28.69	48.01
<i>NaK</i>	00.31	00.36
<i>MgK</i>	00.75	00.83
<i>AlK</i>	00.37	00.37
<i>SiK</i>	00.53	00.50
<i>PK</i>	00.36	00.31
<i>SK</i>	00.38	00.32
<i>CaK</i>	66.40	44.35
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C17. Grafica EDS, mezcla 1, CaO_{huevo}/CA, (75-25) %.



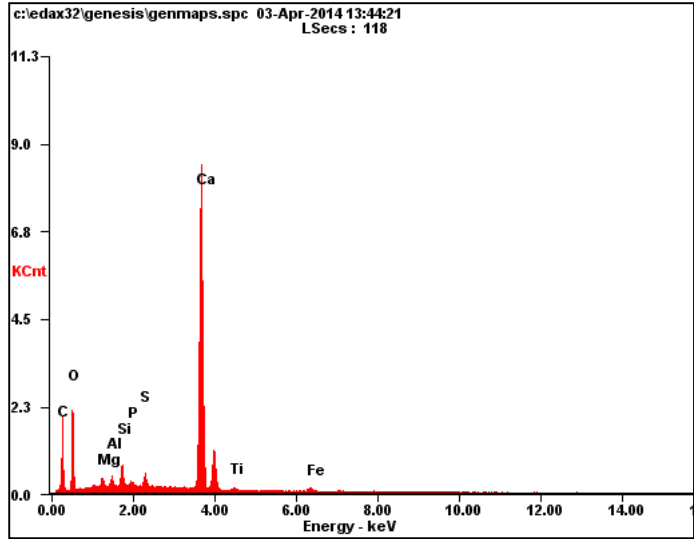
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.62	04.01
<i>OK</i>	19.57	36.42
<i>NaK</i>	00.19	00.24
<i>MgK</i>	00.62	00.76
<i>AlK</i>	00.44	00.49
<i>SiK</i>	00.58	00.62
<i>PK</i>	00.62	00.60
<i>SK</i>	00.75	00.69
<i>CaK</i>	75.61	56.17
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C18. Grafica EDS, mezcla 1, CaO_{huevo}/CA, (75-25) %.



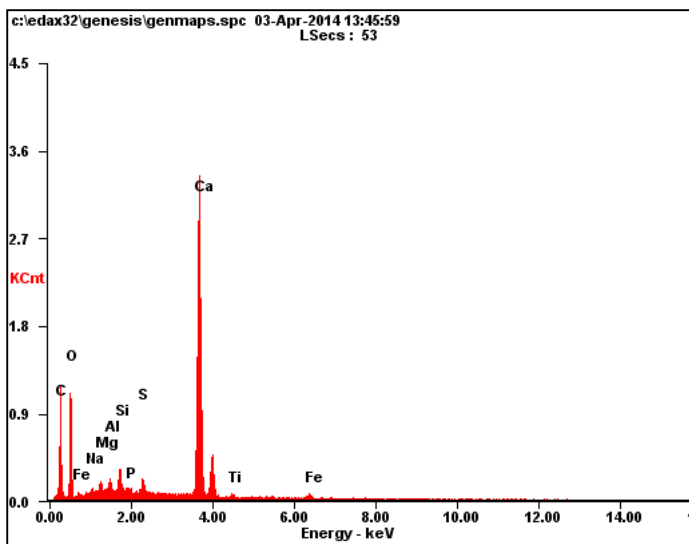
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	10.85	20.91
<i>OK</i>	30.30	43.82
<i>MgK</i>	00.90	00.85
<i>AlK</i>	01.05	00.90
<i>SiK</i>	01.92	01.58
<i>SK</i>	01.29	00.93
<i>CaK</i>	53.70	31.01
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C19. Gráfica EDS, mezcla 2, CaO_{huevo}/CA, (50-50) %.



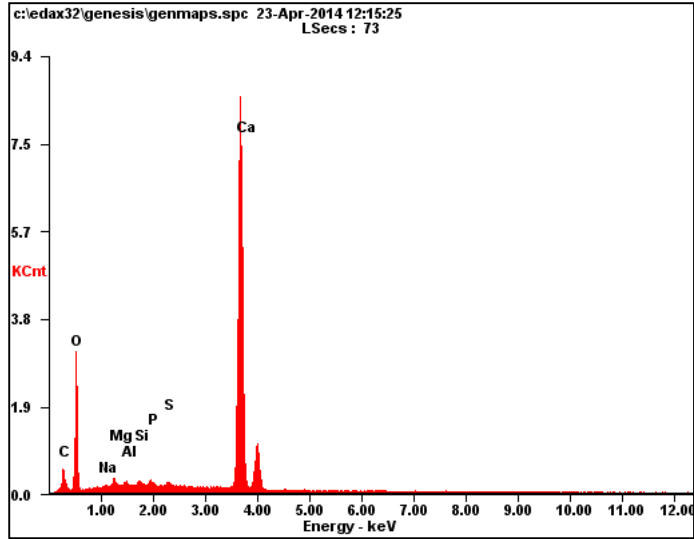
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	09.02	18.41
<i>OK</i>	27.28	41.78
<i>MgK</i>	00.79	00.80
<i>AlK</i>	00.90	00.82
<i>SiK</i>	01.79	01.56
<i>PK</i>	00.35	00.28
<i>SK</i>	01.17	00.89
<i>CaK</i>	56.07	34.27
<i>TiK</i>	00.50	00.26
<i>FeK</i>	02.12	00.93
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C20. Gráfica EDS, mezcla 2, CaO_{huevo}/CA, (50-50) %.



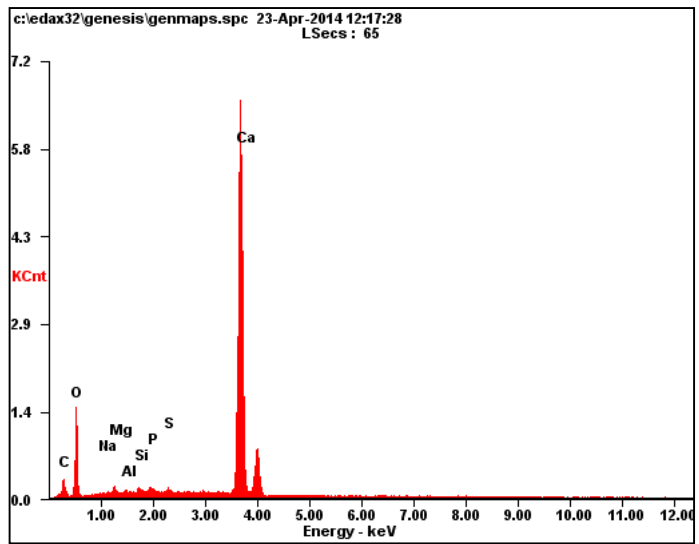
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	11.98	22.93
<i>OK</i>	29.42	42.29
<i>NaK</i>	00.45	00.45
<i>MgK</i>	00.99	00.93
<i>AlK</i>	01.22	01.04
<i>SiK</i>	01.96	01.61
<i>PK</i>	00.43	00.32
<i>SK</i>	01.19	00.85
<i>CaK</i>	49.31	28.29
<i>TiK</i>	00.62	00.30
<i>FeK</i>	02.44	01.00
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C21. Gráfica EDS, mezcla 2, CaO_{huevo}/CA, (50-50) %.



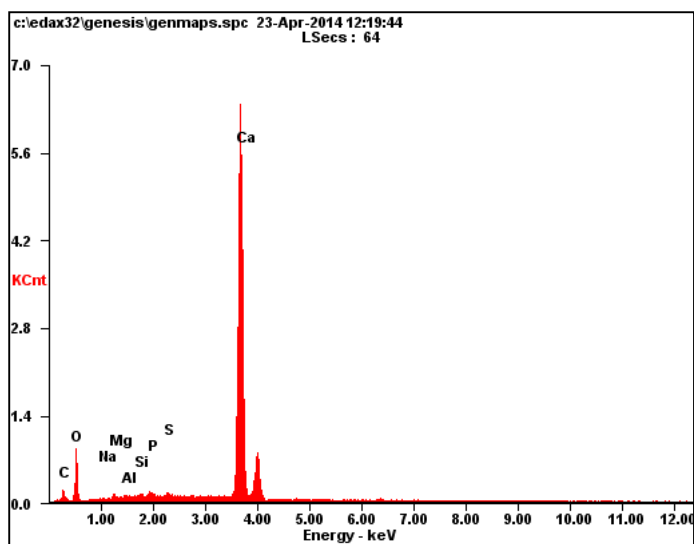
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.48	05.17
<i>OK</i>	34.85	54.63
<i>NaK</i>	00.32	00.34
<i>MgK</i>	00.81	00.84
<i>AlK</i>	00.51	00.47
<i>SiK</i>	00.65	00.58
<i>PK</i>	00.46	00.37
<i>SK</i>	00.58	00.46
<i>CaK</i>	59.34	37.14
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C22. Gráfica EDS, mezcla 13, CaO_{huevo}/CA, (25-75) %.



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.22	04.96
<i>OK</i>	28.69	48.01
<i>NaK</i>	00.31	00.36
<i>MgK</i>	00.75	00.83
<i>AlK</i>	00.37	00.37
<i>SiK</i>	00.53	00.50
<i>PK</i>	00.36	00.31
<i>SK</i>	00.38	00.32
<i>CaK</i>	66.40	44.35
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C23. Gráfica EDS, mezcla 13, CaO_{huevo}/CA, (25-75) %.



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.62	04.01
<i>OK</i>	19.57	36.42
<i>NaK</i>	00.19	00.24
<i>MgK</i>	00.62	00.76
<i>AlK</i>	00.44	00.49
<i>SiK</i>	00.58	00.62
<i>PK</i>	00.62	00.60
<i>SK</i>	00.75	00.69
<i>CaK</i>	75.61	56.17
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C24. Gráfica EDS, mezcla 13, CaO_{huevo}/CA, (25-75) %.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	74.59	85.07
<i>OK</i>	10.72	09.18
<i>NaK</i>	00.35	00.21
<i>MgK</i>	00.67	00.38
<i>AlK</i>	01.80	00.91
<i>SiK</i>	02.71	01.32
<i>PK</i>	00.21	00.09
<i>SK</i>	02.04	00.87
<i>CaK</i>	02.78	00.95
<i>FeK</i>	04.13	01.01
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

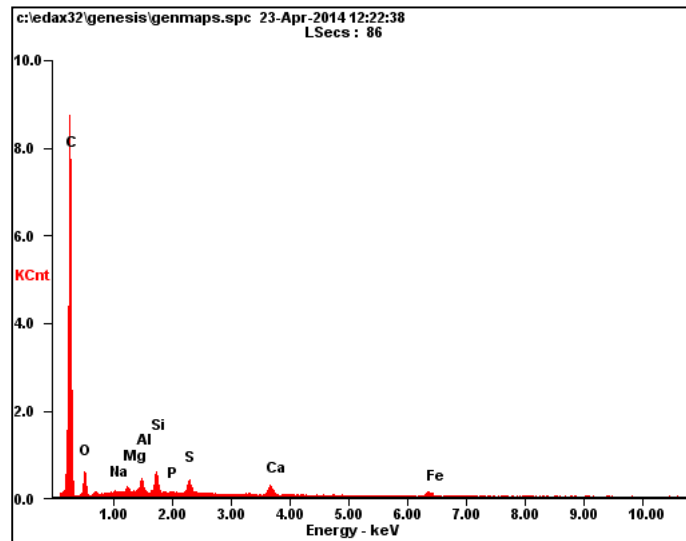
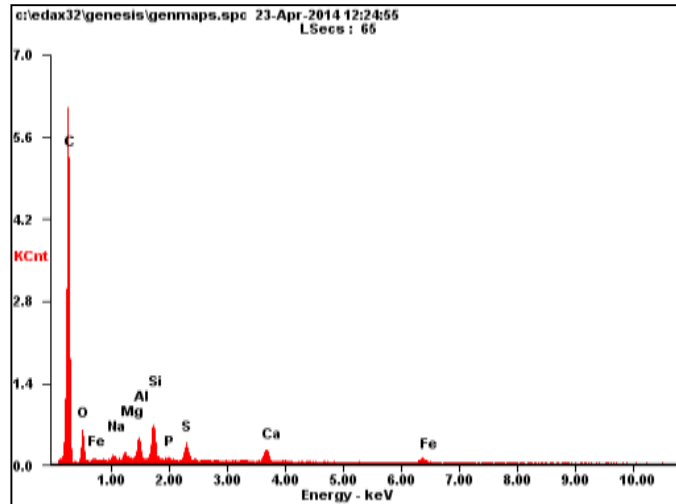
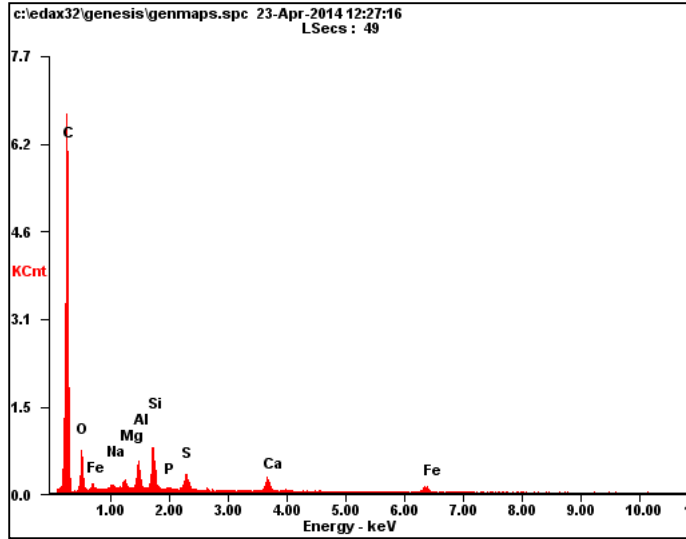


Figura C25. Gráfica EDS, mezcla 14, CaO_{huevo}/CA, (0-100) %.



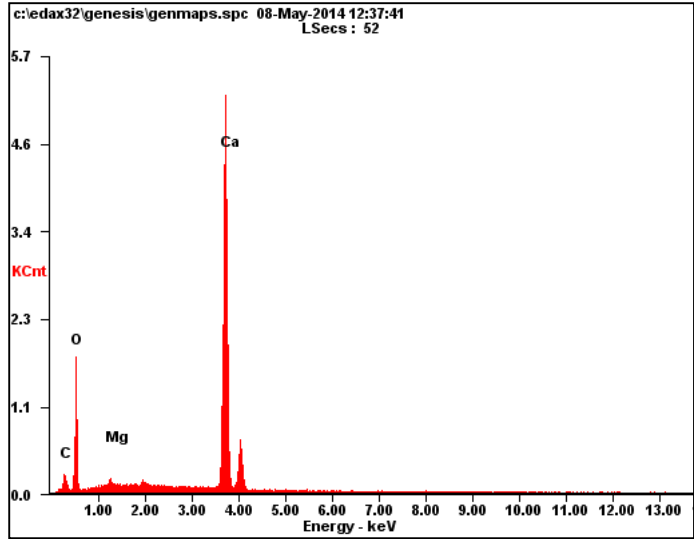
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	70.59	82.79
<i>OK</i>	10.71	09.43
<i>NaK</i>	00.66	00.41
<i>MgK</i>	00.70	00.41
<i>AlK</i>	02.54	01.33
<i>SiK</i>	04.35	02.18
<i>PK</i>	00.24	00.11
<i>SK</i>	02.37	01.04
<i>CaK</i>	03.32	01.17
<i>FeK</i>	04.52	01.14
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C26. Gráfica EDS, mezcla 14, CaO_{huevo}/CA, (0-100) %.



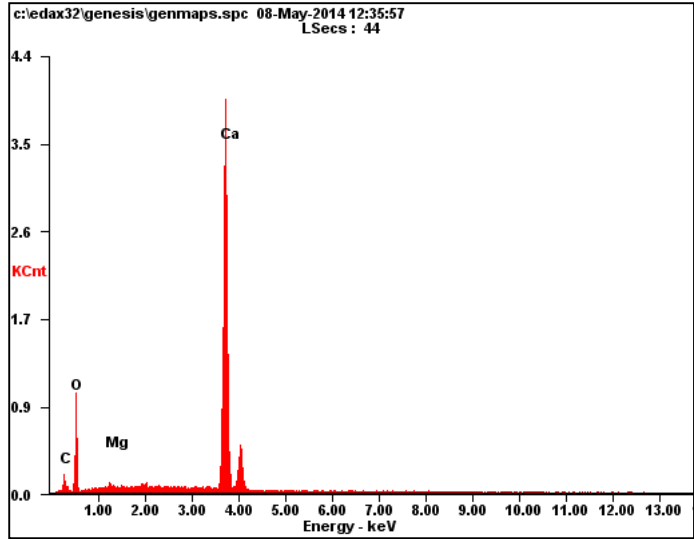
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	69.12	81.00
<i>OK</i>	13.18	11.60
<i>NaK</i>	00.52	00.32
<i>MgK</i>	00.74	00.43
<i>AlK</i>	02.57	01.34
<i>SiK</i>	04.38	02.20
<i>PK</i>	00.17	00.08
<i>SK</i>	02.16	00.95
<i>CaK</i>	02.98	01.05
<i>FeK</i>	04.18	01.05
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C27. Gráfica EDS, mezcla 14, CaO_{huevo}/CA, (0-100) %.



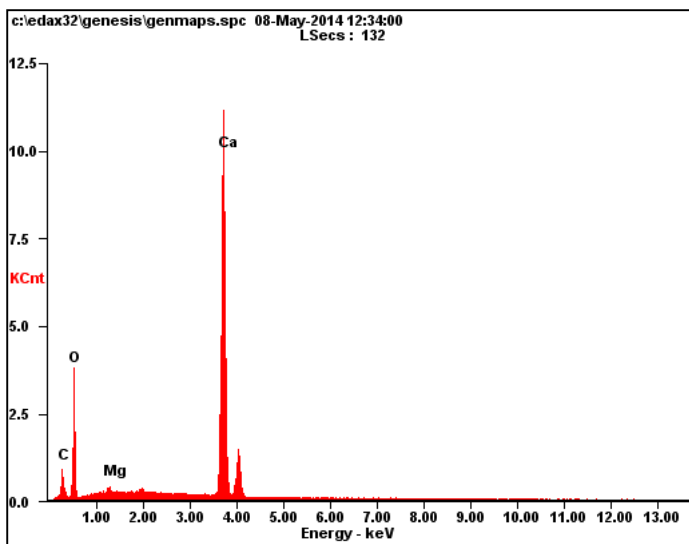
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.93	04.04
<i>OK</i>	36.45	57.13
<i>MgK</i>	00.70	00.72
<i>CaK</i>	60.92	38.11
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C28. Gráfica EDS, mezcla 4, CaO_{huevo}/PET (100-0) %.



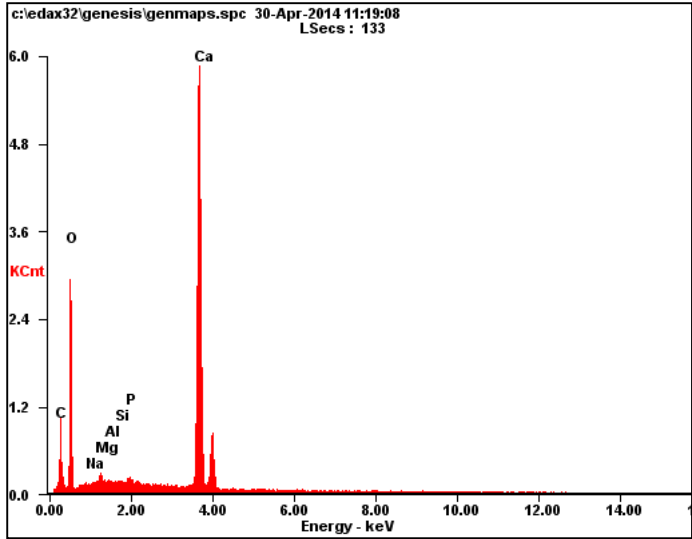
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.73	03.86
<i>OK</i>	30.31	50.64
<i>MgK</i>	00.46	00.50
<i>CaK</i>	67.49	45.00
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C29. Gráfica EDS, mezcla 4, CaO_{huevo}/PET (100-0) %.



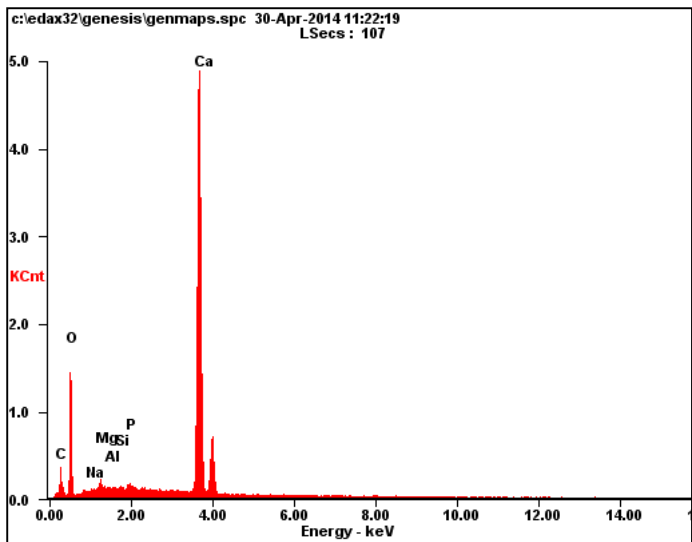
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.81	05.86
<i>OK</i>	35.23	55.17
<i>MgK</i>	00.61	00.62
<i>CaK</i>	61.35	38.35
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C30. Gráfica EDS, mezcla 4, CaO_{huevo}/PET (100-0) %.



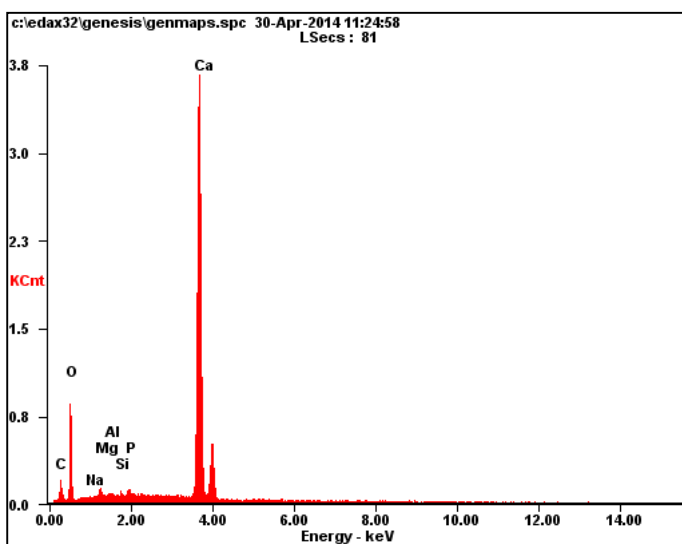
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	04.81	09.25
<i>OK</i>	40.71	58.79
<i>NaK</i>	00.25	00.25
<i>MgK</i>	00.71	00.67
<i>AlK</i>	00.28	00.24
<i>SiK</i>	00.23	00.19
<i>PK</i>	00.29	00.21
<i>CaK</i>	52.73	30.40
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C31. Gráfica EDS, mezcla 2, CaO_{huevo}/PET (75-25) %.



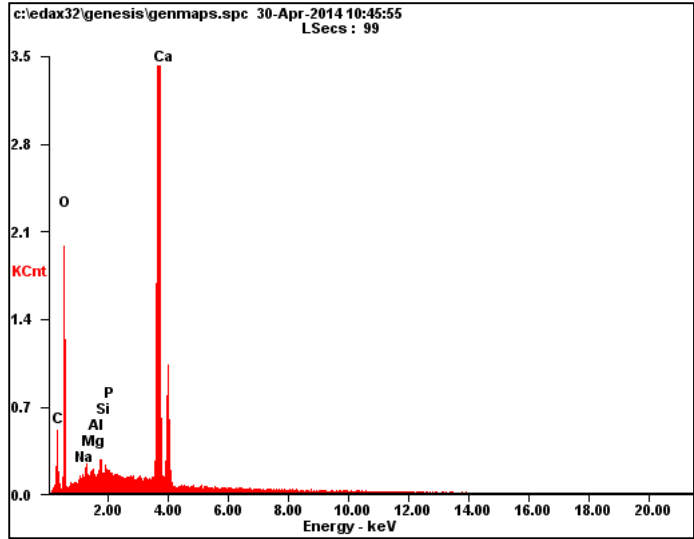
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.26	04.85
<i>OK</i>	32.50	52.42
<i>NaK</i>	00.32	00.36
<i>MgK</i>	00.83	00.88
<i>AlK</i>	00.28	00.27
<i>SiK</i>	00.27	00.24
<i>PK</i>	00.39	00.33
<i>CaK</i>	63.15	40.66
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C32. Gráfica EDS, mezcla 2, CaO_{huevo}/PET (75-25) %.



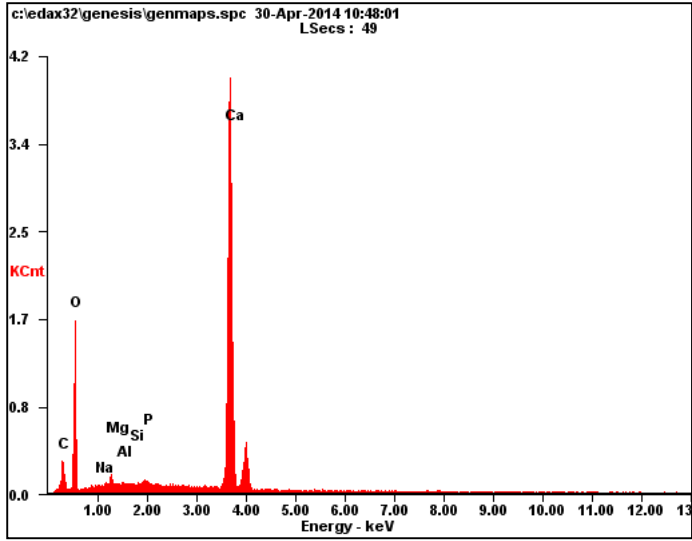
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.91	04.28
<i>OK</i>	28.73	48.31
<i>NaK</i>	00.29	00.34
<i>MgK</i>	00.82	00.91
<i>AlK</i>	00.39	00.39
<i>SiK</i>	00.39	00.37
<i>PK</i>	00.47	00.40
<i>CaK</i>	67.00	44.98
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C33. Gráfica EDS, mezcla 2, CaO_{huevo}/PET (75-25) %.



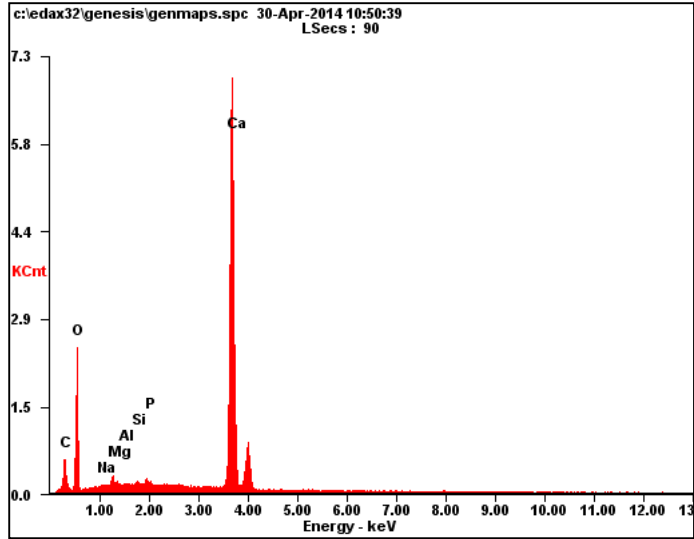
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.40	05.17
<i>OK</i>	31.53	51.04
<i>NaK</i>	00.46	00.51
<i>MgK</i>	00.82	00.88
<i>AlK</i>	00.55	00.53
<i>SiK</i>	00.92	00.85
<i>PK</i>	00.52	00.43
<i>CaK</i>	62.80	40.58
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C34. Gráfica EDS, mezcla 1, CaO_{huevo}/PET (50-50) %.



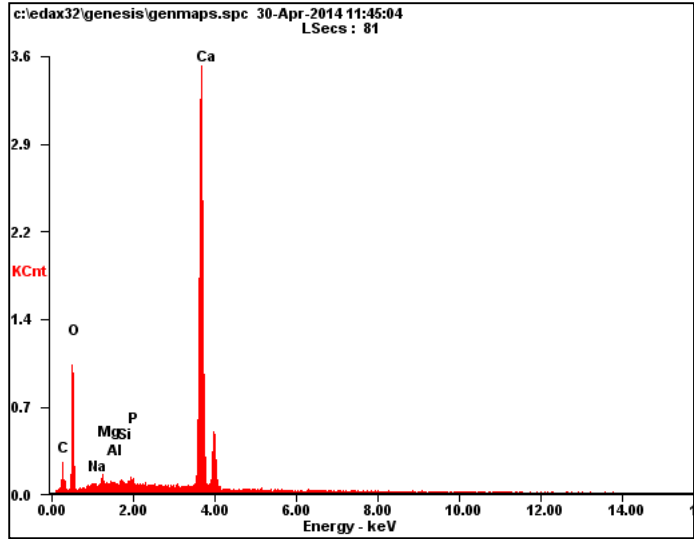
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	03.21	06.44
<i>OK</i>	37.99	57.29
<i>NaK</i>	00.36	00.37
<i>MgK</i>	00.90	00.89
<i>AlK</i>	00.47	00.42
<i>SiK</i>	00.47	00.40
<i>PK</i>	00.54	00.42
<i>CaK</i>	56.07	33.75
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C35. Gráfica EDS, mezcla 1, CaO_{huevo}/PET (50-50) %.



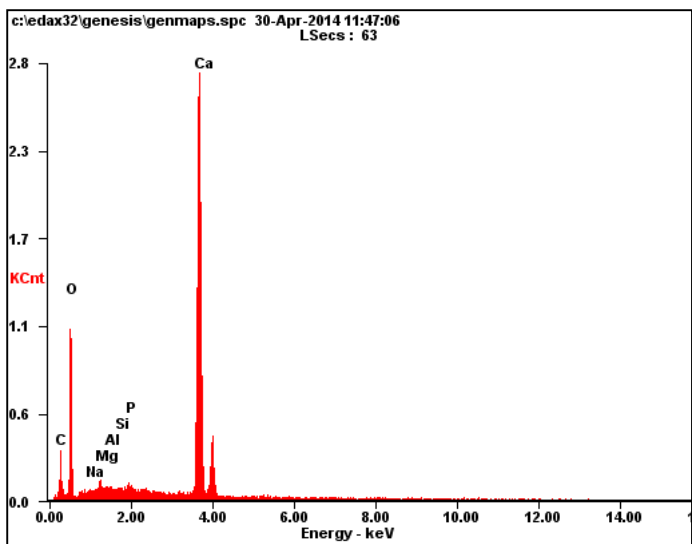
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	03.34	06.84
<i>OK</i>	35.68	54.84
<i>NaK</i>	00.36	00.38
<i>MgK</i>	00.93	00.94
<i>AlK</i>	00.50	00.46
<i>SiK</i>	00.50	00.44
<i>PK</i>	00.53	00.42
<i>CaK</i>	58.15	35.67
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C36. Gráfica EDS, mezcla 1, CaOhuevo/PET (50-50) %.



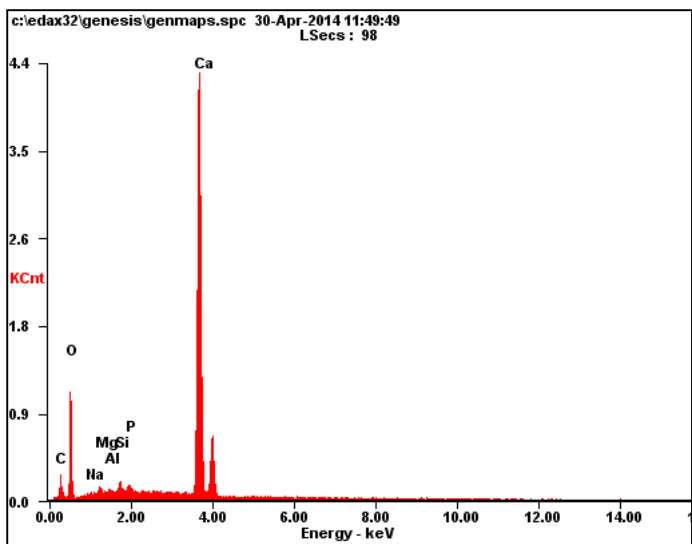
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.33	04.96
<i>OK</i>	33.35	53.28
<i>NaK</i>	00.36	00.40
<i>MgK</i>	00.75	00.79
<i>AlK</i>	00.34	00.32
<i>SiK</i>	00.36	00.33
<i>PK</i>	00.36	00.30
<i>CaK</i>	62.15	39.63
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C37. Gráfica EDS, mezcla 21, CaOhuevo/PET (25-75) %.



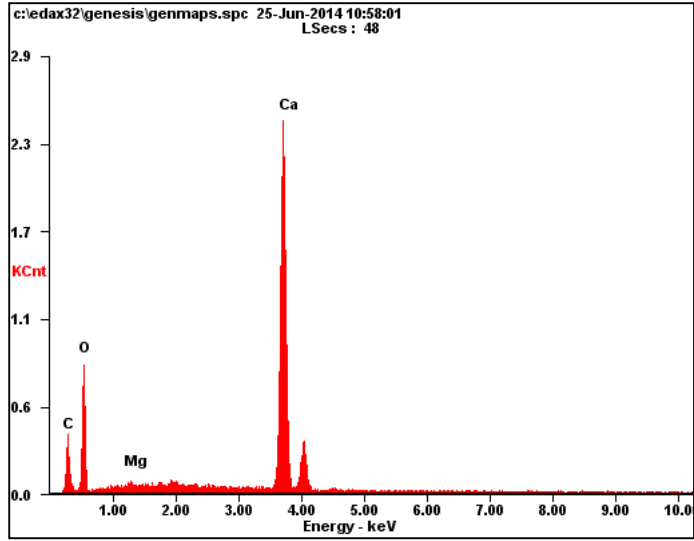
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	03.74	07.48
<i>OK</i>	37.36	56.17
<i>NaK</i>	00.57	00.59
<i>MgK</i>	00.98	00.97
<i>AlK</i>	00.51	00.46
<i>SiK</i>	00.50	00.43
<i>PK</i>	00.53	00.41
<i>CaK</i>	55.81	33.49
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C38. Gráfica EDS, mezcla 21, CaOhuevo/PET (25-75) %.



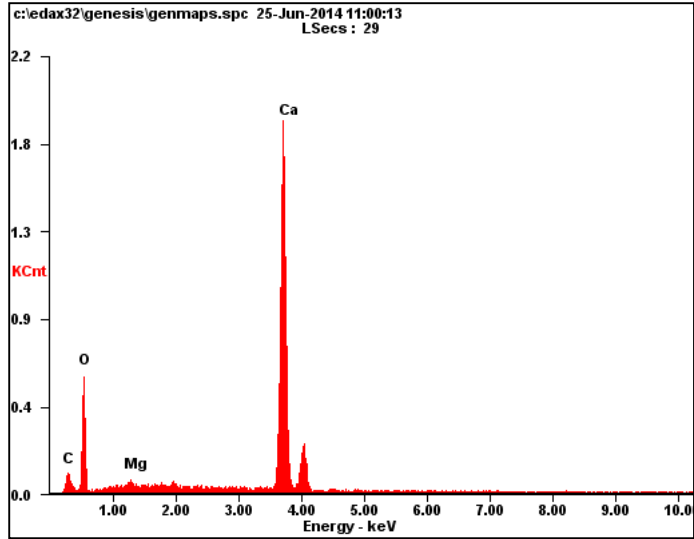
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.03	04.45
<i>OK</i>	30.50	50.31
<i>NaK</i>	00.33	00.38
<i>MgK</i>	00.67	00.72
<i>AlK</i>	00.35	00.34
<i>SiK</i>	00.73	00.69
<i>PK</i>	00.28	00.24
<i>CaK</i>	65.12	42.88
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C39. Gráfica EDS, mezcla 21, CaOhuevo/PET (25-75) %.



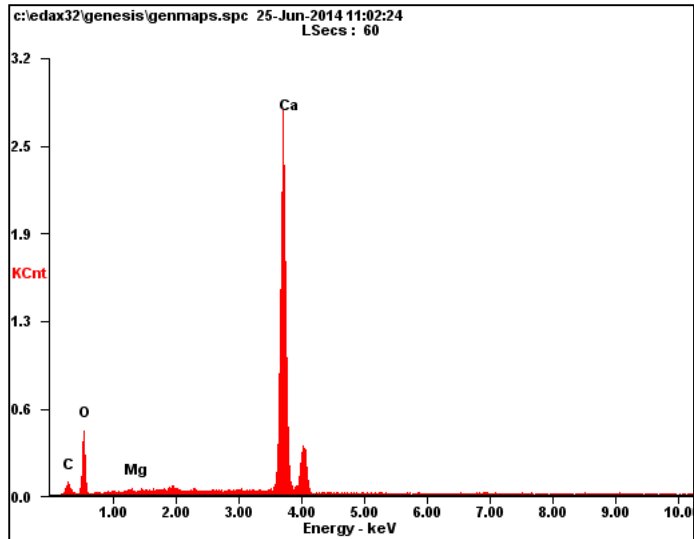
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	06.36	12.85
<i>OK</i>	33.13	50.27
<i>MgK</i>	00.57	00.57
<i>CaK</i>	59.94	36.30
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C40. Gráfica EDS, mezcla 6, CaOhuevo/PET (100-0) %.



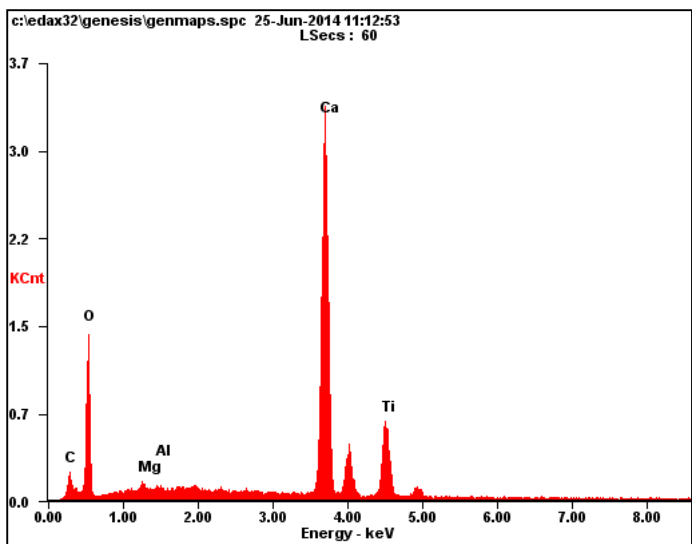
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.56	05.43
<i>OK</i>	33.71	53.70
<i>MgK</i>	00.83	00.87
<i>CaK</i>	62.91	40.00
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C41. Gráfica EDS, mezcla 6, CaOhuevo/PET (100-0) %.



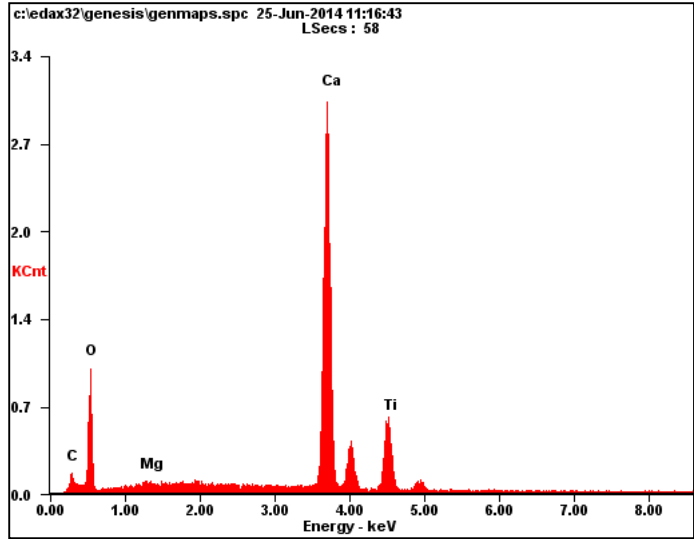
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.96	04.65
<i>OK</i>	23.95	42.59
<i>MgK</i>	00.37	00.43
<i>CaK</i>	73.72	52.33
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C42. Gráfica EDS, mezcla 6, CaOhuevo/PET (100-0) %.



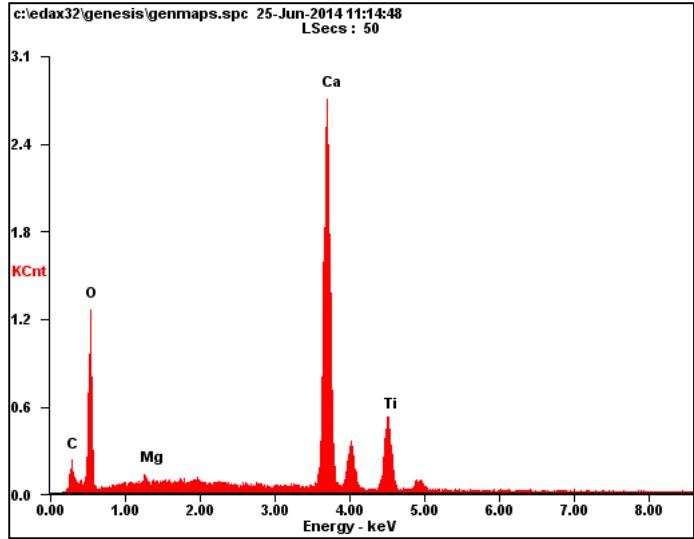
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.65	05.66
<i>OK</i>	34.45	55.24
<i>MgK</i>	00.73	00.77
<i>AlK</i>	00.42	00.40
<i>CaK</i>	46.42	29.71
<i>TiK</i>	15.33	08.21
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C43. Gráfica EDS, mezcla 8, Oxical/TiO₂ (75-25) %.



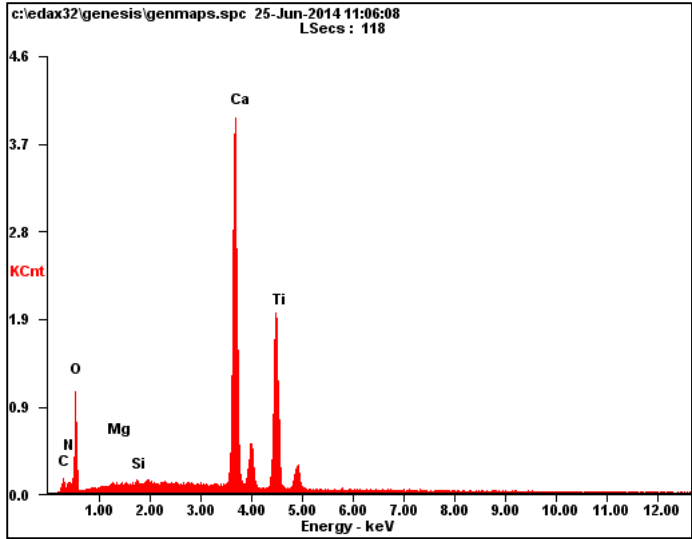
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.11	04.79
<i>OK</i>	29.67	50.50
<i>MgK</i>	00.38	00.42
<i>CaK</i>	51.58	35.04
<i>TiK</i>	16.26	09.24
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C44. Gráfica SEM, mezcla 8, Oxical/TiO₂ (75-25) %.



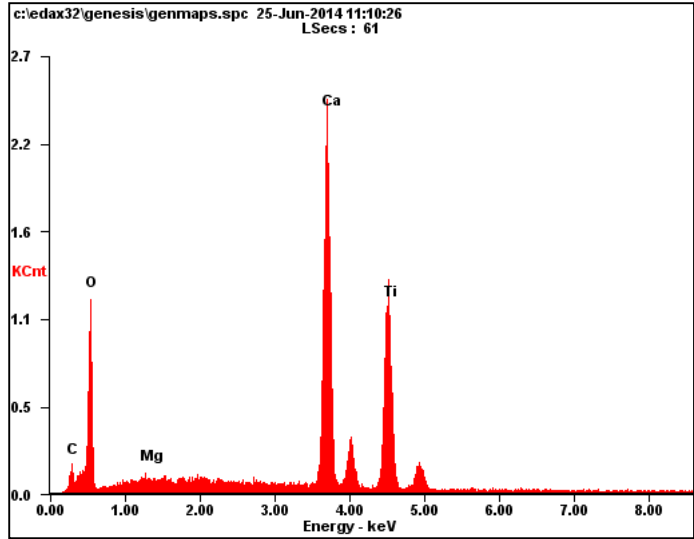
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.79	05.87
<i>OK</i>	35.88	56.72
<i>MgK</i>	00.48	00.50
<i>CaK</i>	46.36	29.26
<i>TiK</i>	14.50	07.66
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C45. Gráfica SEM, mezcla 8, Oxical/TiO₂ (75-25) %.



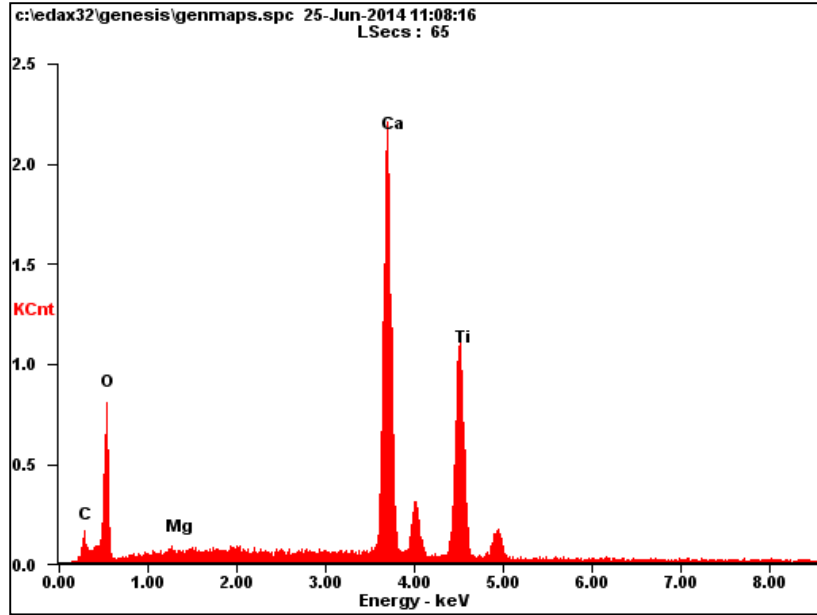
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.37	03.30
<i>NK</i>	03.42	07.07
<i>OK</i>	22.47	40.67
<i>MgK</i>	00.24	00.29
<i>SiK</i>	00.22	00.23
<i>CaK</i>	40.17	29.03
<i>TiK</i>	32.11	19.41
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C46. Gráfica EDS, mezcla 9, CaO Oxical /TiO₂ (50-50) %.



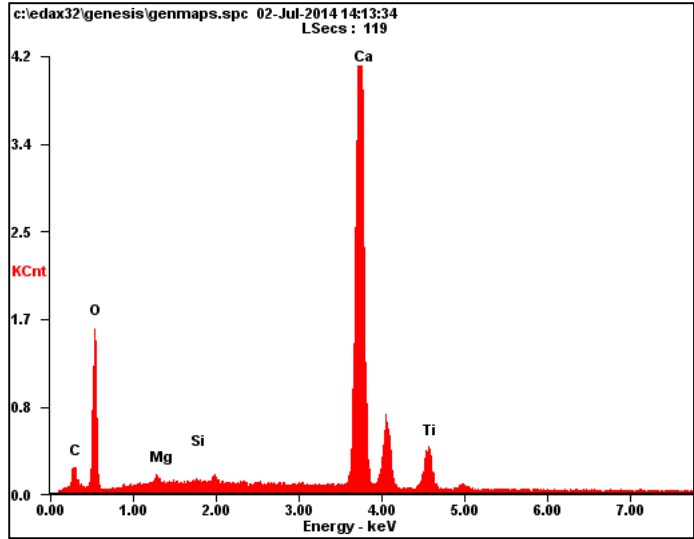
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.05	04.59
<i>OK</i>	32.45	54.62
<i>MgK</i>	00.28	00.31
<i>CaK</i>	34.73	23.33
<i>TiK</i>	30.50	17.14
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C47. Gráfica EDS, mezcla 9, CaO Oxical /TiO₂ (50-50) %.



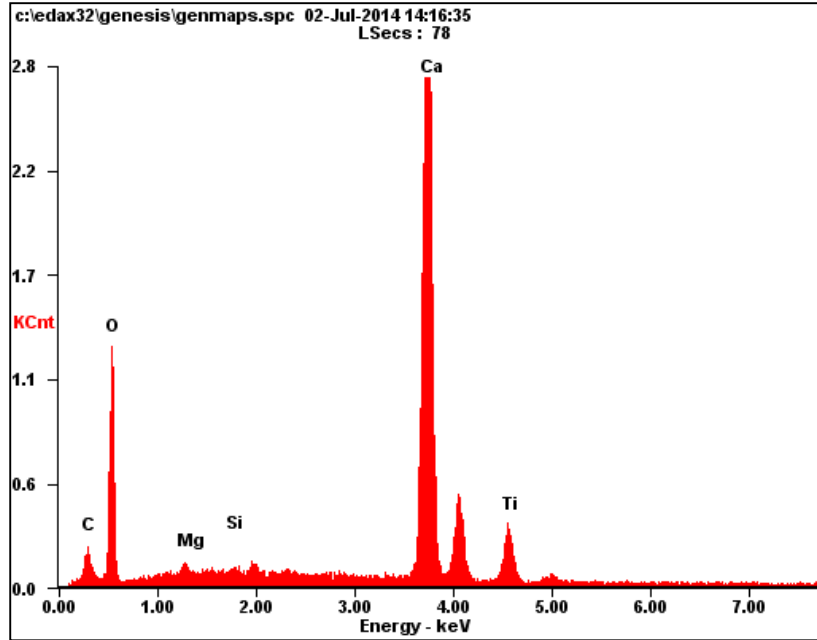
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.07	04.91
<i>OK</i>	27.31	48.58
<i>MgK</i>	00.24	00.29
<i>CaK</i>	38.06	27.02
<i>TiK</i>	32.31	19.20
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C48. Gráfica EDS, mezcla 9, CaO Oxical /TiO₂ (50-50) %.



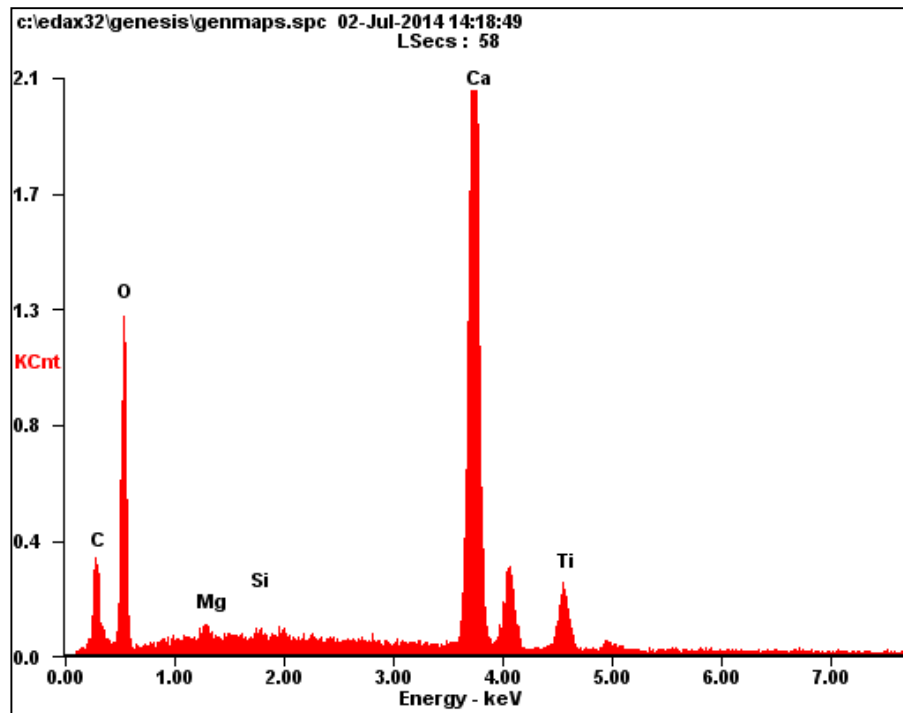
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.96	04.37
<i>OK</i>	30.50	51.07
<i>MgK</i>	00.44	00.49
<i>SiK</i>	00.26	00.24
<i>CaK</i>	59.01	39.45
<i>TiK</i>	07.83	04.38
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C49. Gráfica EDS, mezcla 9, CaO Oxical /TiO₂ (25-75) %.



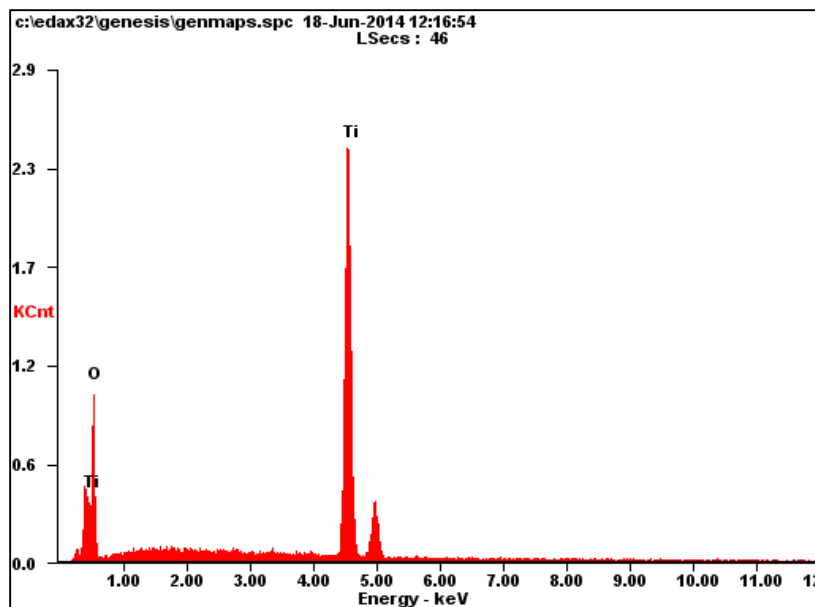
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.07	04.49
<i>OK</i>	33.10	53.91
<i>MgK</i>	00.53	00.57
<i>SiK</i>	00.27	00.25
<i>CaK</i>	56.09	36.46
<i>TiK</i>	07.95	04.32
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C50. Gráfica EDS, mezcla 9, CaO Oxical /TiO₂ (25-75) %.



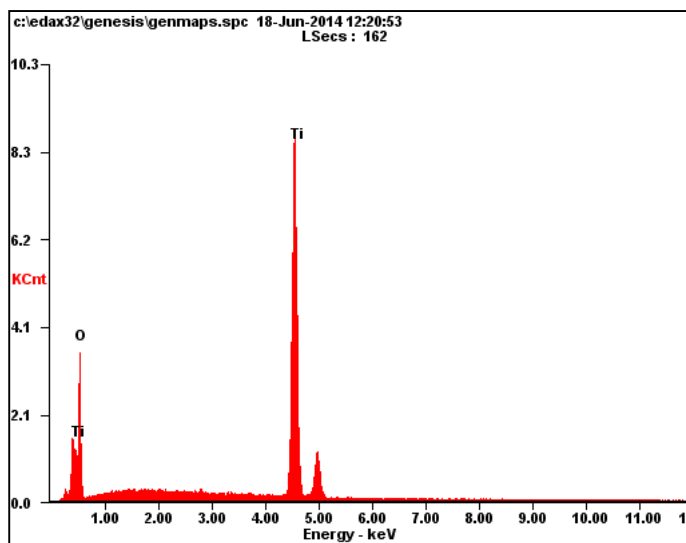
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	04.85	09.74
<i>OK</i>	36.98	55.72
<i>MgK</i>	00.56	00.55
<i>SiK</i>	00.35	00.30
<i>CaK</i>	49.66	29.87
<i>TiK</i>	07.61	03.83
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C51. Gráfica EDS, mezcla 9, CaO Oxical /TiO₂ (25-75) %.



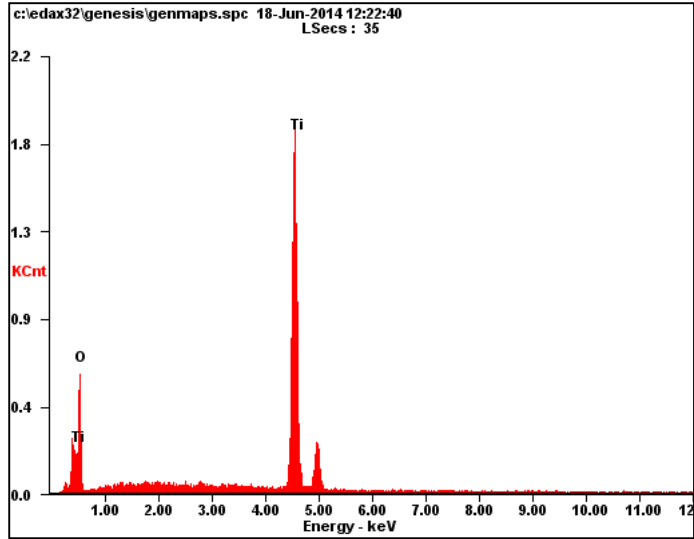
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>OK</i>	32.42	58.95
<i>TiK</i>	67.58	41.05
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C52. Gráfica EDS, mezcla 5, CaO Oxical /TiO₂ (0-100) %.



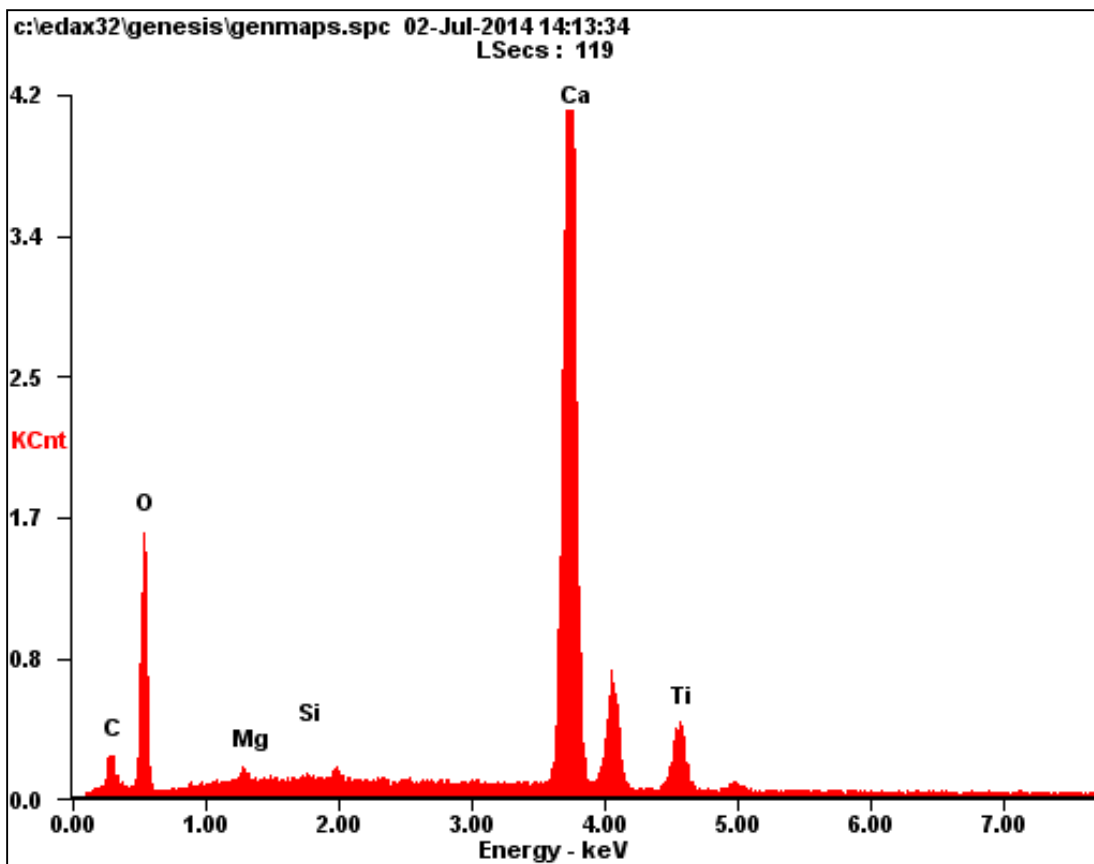
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>OK</i>	32.32	58.85
<i>TiK</i>	67.68	41.15
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C53. Gráfica EDS, mezcla 5, CaO Oxical /TiO₂ (0-100) %.



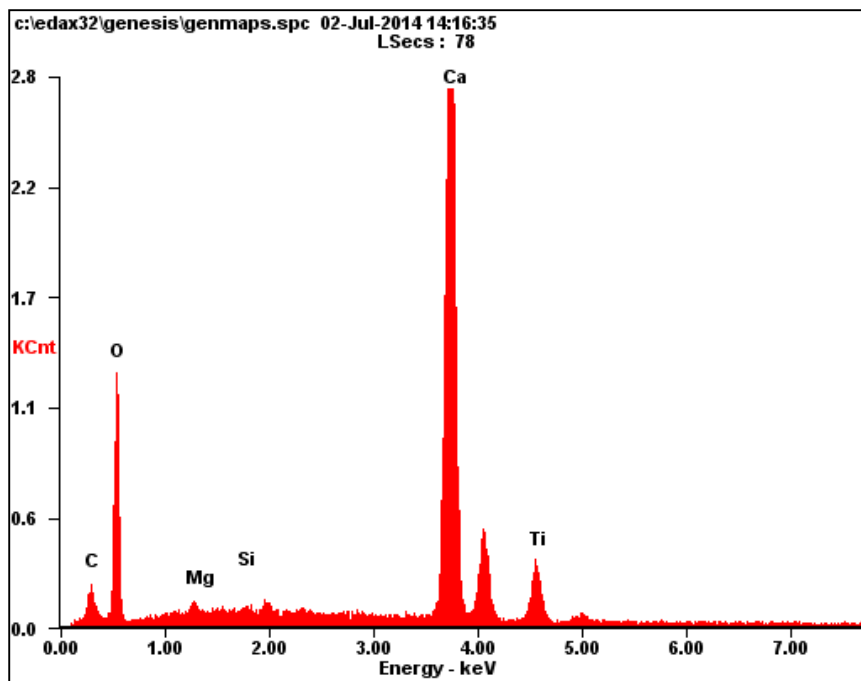
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>OK</i>	29.08	55.11
<i>TiK</i>	70.92	44.89
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C54. Gráfica EDS, mezcla 5, CaO Oxical /TiO₂ (0-100) %.



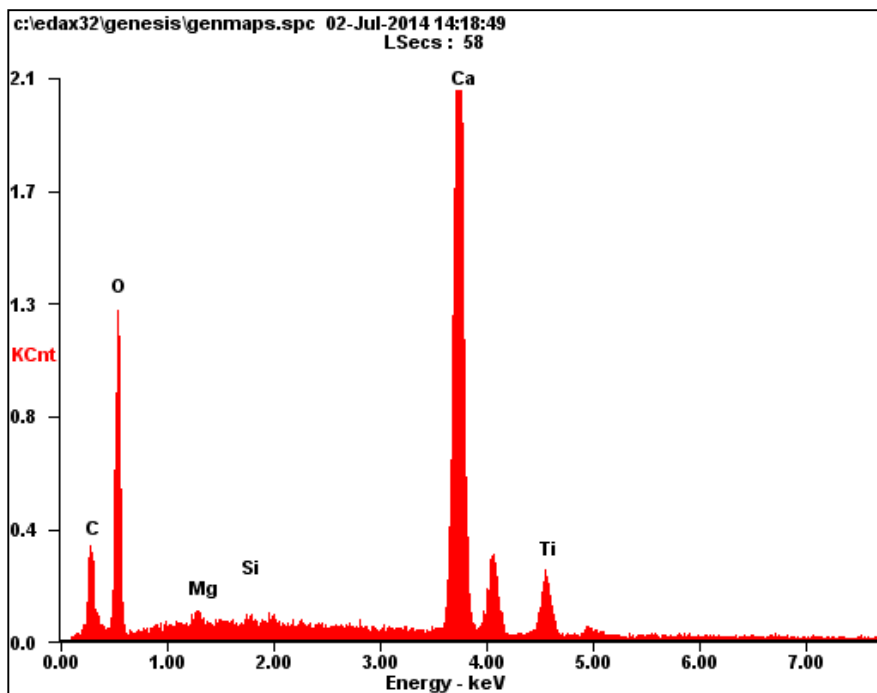
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.96	04.37
<i>OK</i>	30.50	51.07
<i>MgK</i>	00.44	00.49
<i>SiK</i>	00.26	00.24
<i>CaK</i>	59.01	39.45
<i>TiK</i>	07.83	04.38
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C55. Gráfica EDS, mezcla 6, CaO Oxical /TiO₂ (90-10) %.



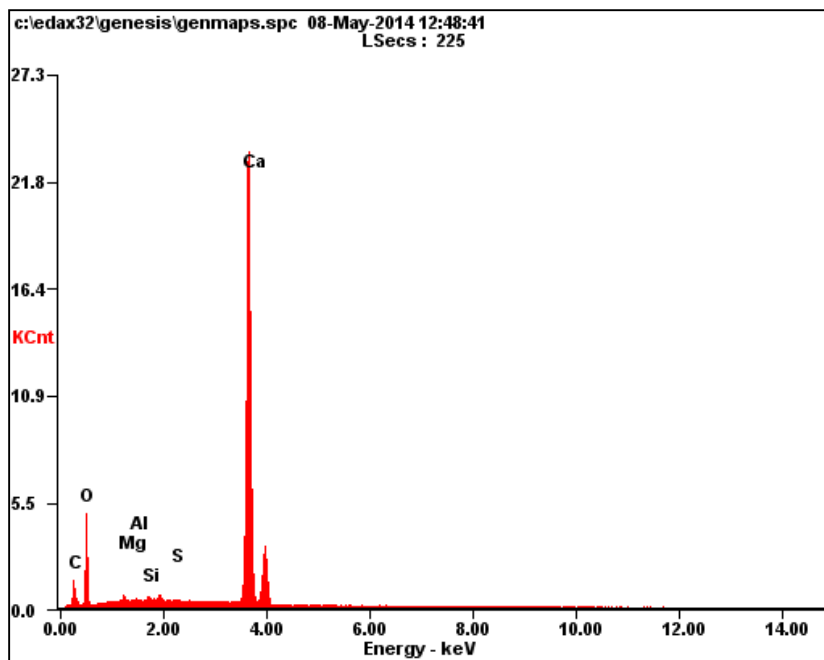
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.07	04.49
<i>OK</i>	33.10	53.91
<i>MgK</i>	00.53	00.57
<i>SiK</i>	00.27	00.25
<i>CaK</i>	56.09	36.46
<i>TiK</i>	07.95	04.32
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C56. Gráfica EDS, mezcla 6, CaO Oxical /TiO₂ (90-10) %.



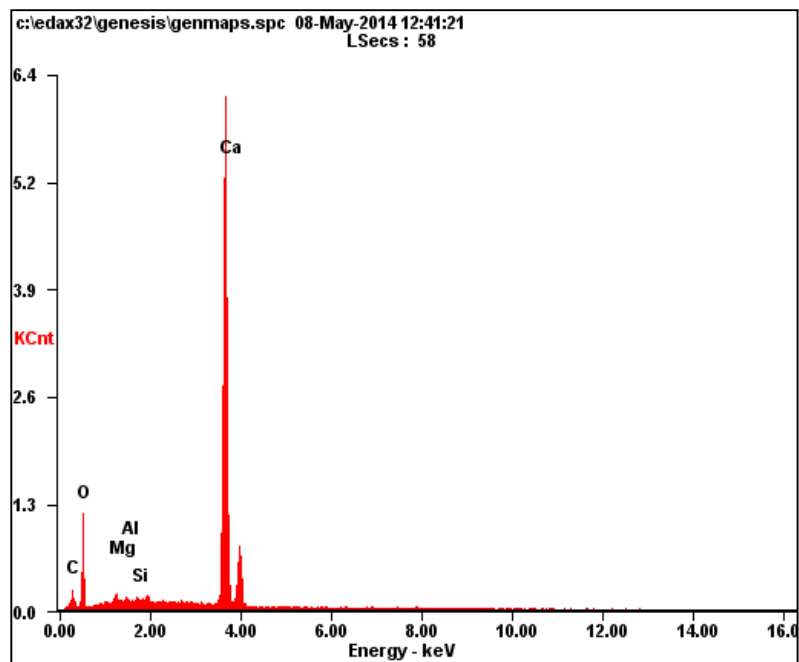
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	04.85	09.74
<i>OK</i>	36.98	55.72
<i>MgK</i>	00.56	00.55
<i>SiK</i>	00.35	00.30
<i>CaK</i>	49.66	29.87
<i>TiK</i>	07.61	03.83
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C57. Gráfica EDS, mezcla 6, CaO Oxical /TiO₂ (90-10) %.



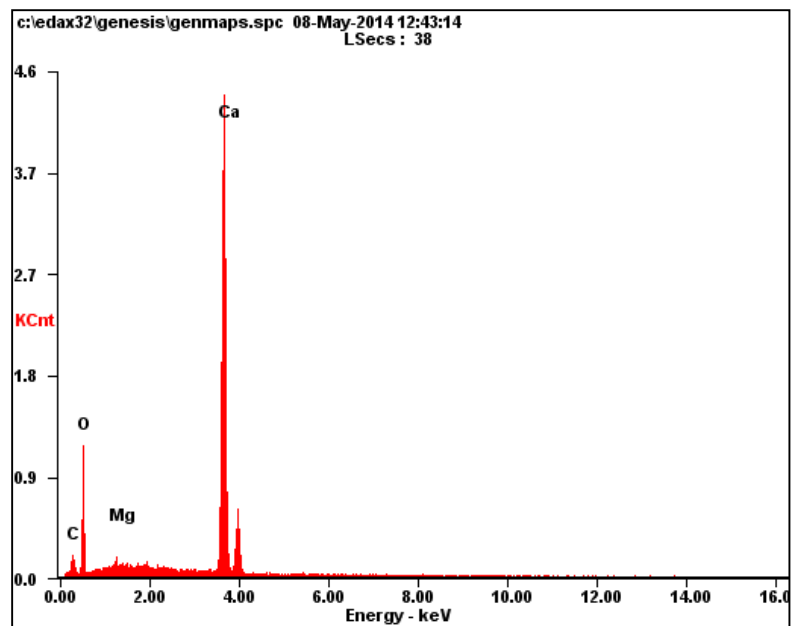
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.41	05.52
<i>OK</i>	26.04	44.88
<i>MgK</i>	00.49	00.56
<i>AlK</i>	00.14	00.14
<i>SiK</i>	00.27	00.26
<i>SK</i>	00.12	00.10
<i>CaK</i>	70.54	48.53
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C58. Gráfica EDS mezcla 1, CaO Oxical/CA (100-0) %.



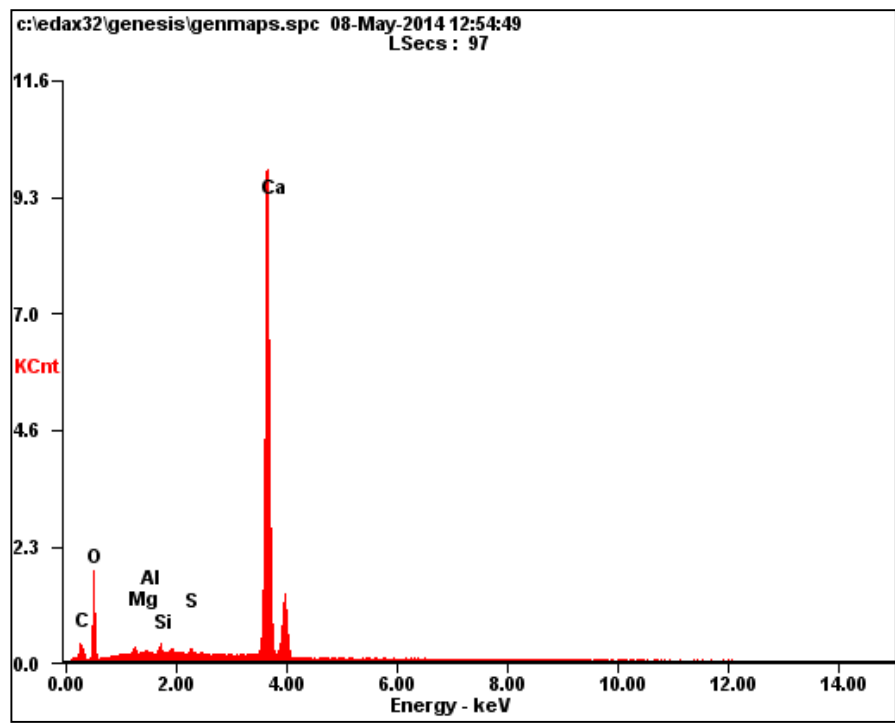
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.58	03.67
<i>OK</i>	26.01	45.37
<i>MgK</i>	00.72	00.82
<i>AlK</i>	00.33	00.34
<i>SiK</i>	00.36	00.36
<i>CaK</i>	71.00	49.44
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C59. Gráfica EDS mezcla 1, Oxical/CA (100-0) %.



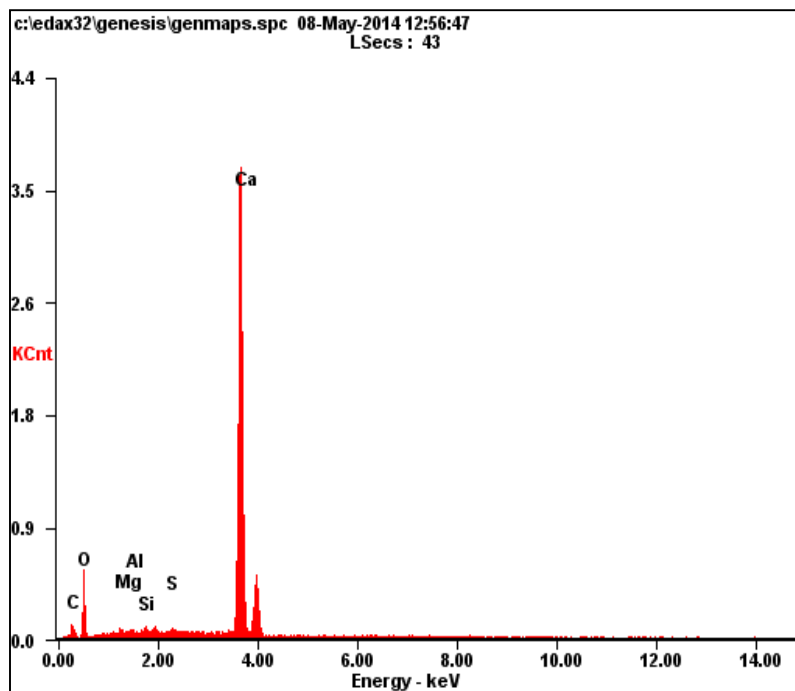
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.93	04.18
<i>OK</i>	32.55	52.95
<i>MgK</i>	00.73	00.78
<i>CaK</i>	64.79	42.08
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C60. Gráfica EDS mezcla 1, Oxical/CA (100-0) %.



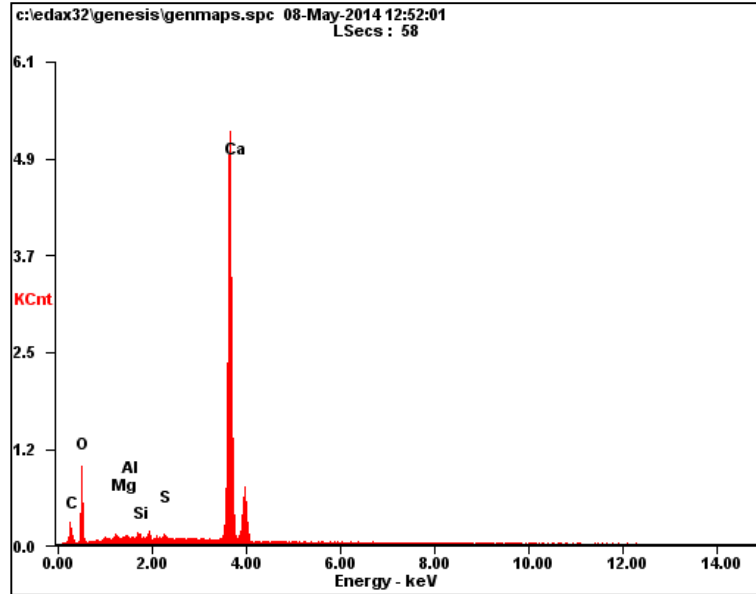
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.58	03.75
<i>OK</i>	23.78	42.38
<i>MgK</i>	00.68	00.80
<i>AlK</i>	00.48	00.51
<i>SiK</i>	00.72	00.74
<i>SK</i>	00.48	00.43
<i>CaK</i>	72.28	51.41
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C61. Gráfica EDS mezcla 2, Oxical/CA (75-25) %.



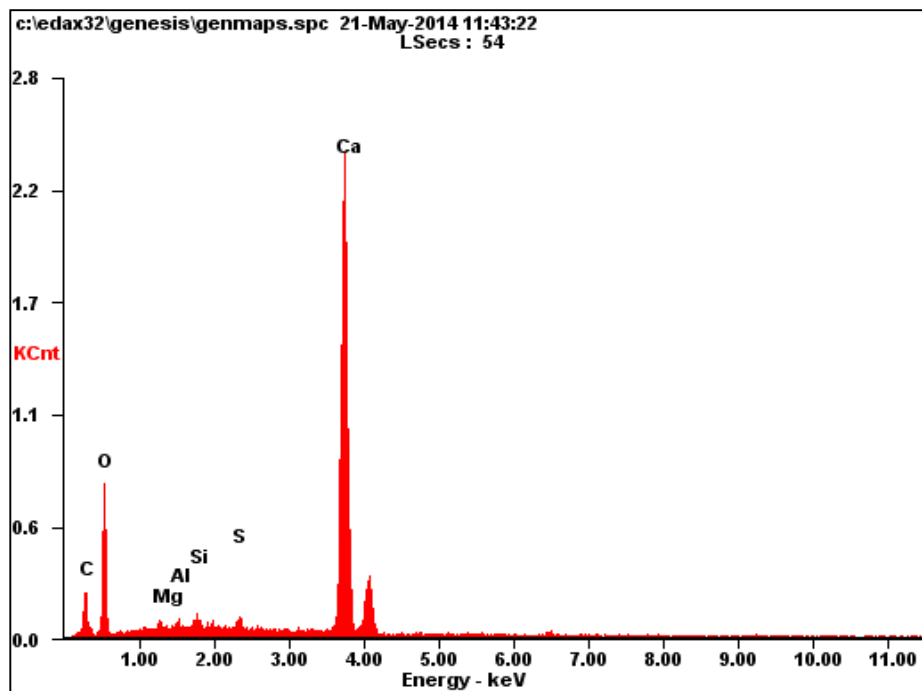
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.12	02.80
<i>OK</i>	20.14	37.70
<i>MgK</i>	00.53	00.66
<i>AlK</i>	00.30	00.33
<i>SiK</i>	00.56	00.60
<i>SK</i>	00.53	00.50
<i>CaK</i>	76.82	57.41
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C62. Gráfica EDS mezcla 2, Oxical/CA (75-25) %.



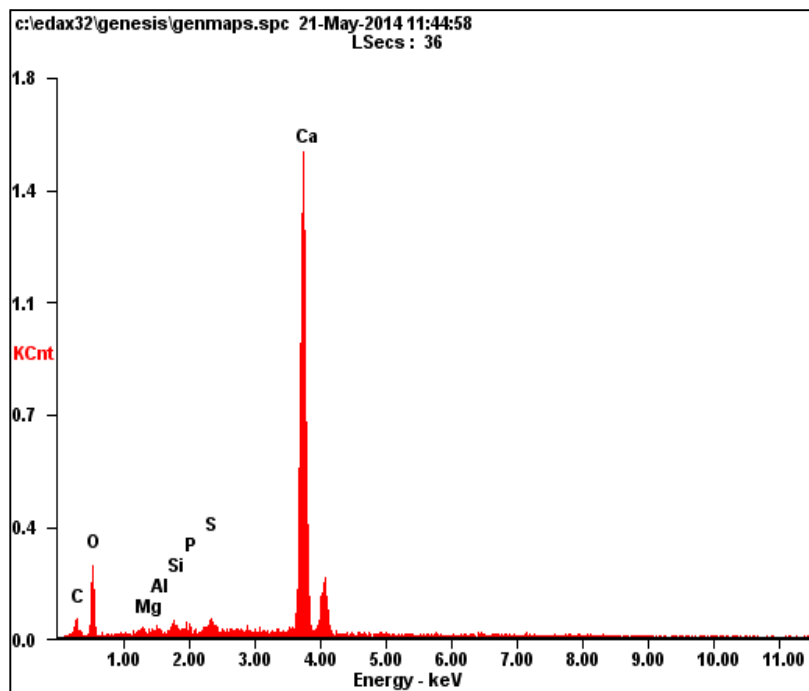
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.29	05.31
<i>OK</i>	24.89	43.40
<i>MgK</i>	00.51	00.59
<i>AlK</i>	00.33	00.34
<i>SiK</i>	00.56	00.55
<i>SK</i>	00.51	00.45
<i>CaK</i>	70.91	49.36
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C63. Gráfica EDS mezcla 2, Oxical/CA (75-25) %.



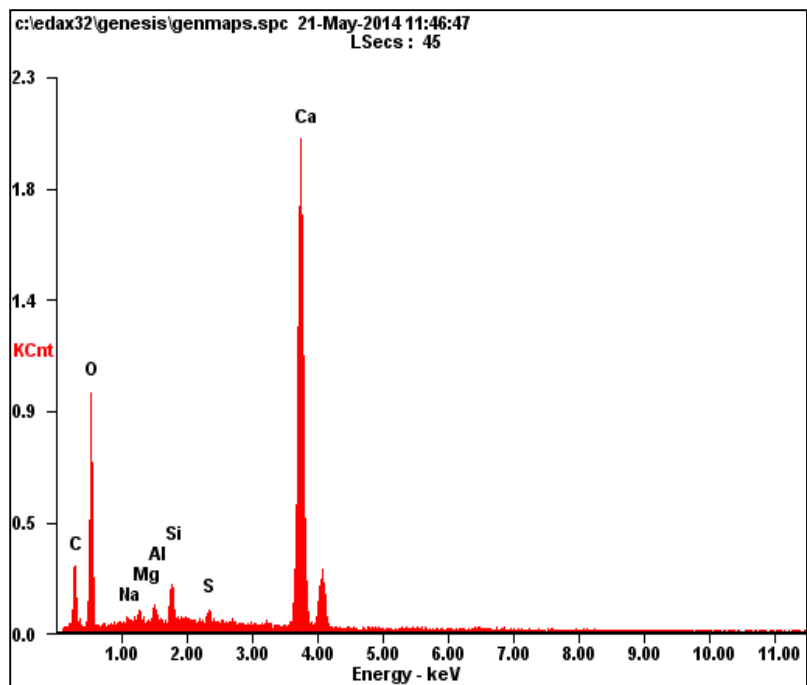
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	04.14	08.78
<i>OK</i>	30.83	49.02
<i>MgK</i>	00.66	00.70
<i>AlK</i>	00.69	00.65
<i>SiK</i>	00.98	00.89
<i>SK</i>	01.10	00.87
<i>CaK</i>	61.60	39.10
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C64. Gráfica EDS mezcla 3, Oxical/CA (50-50) %.



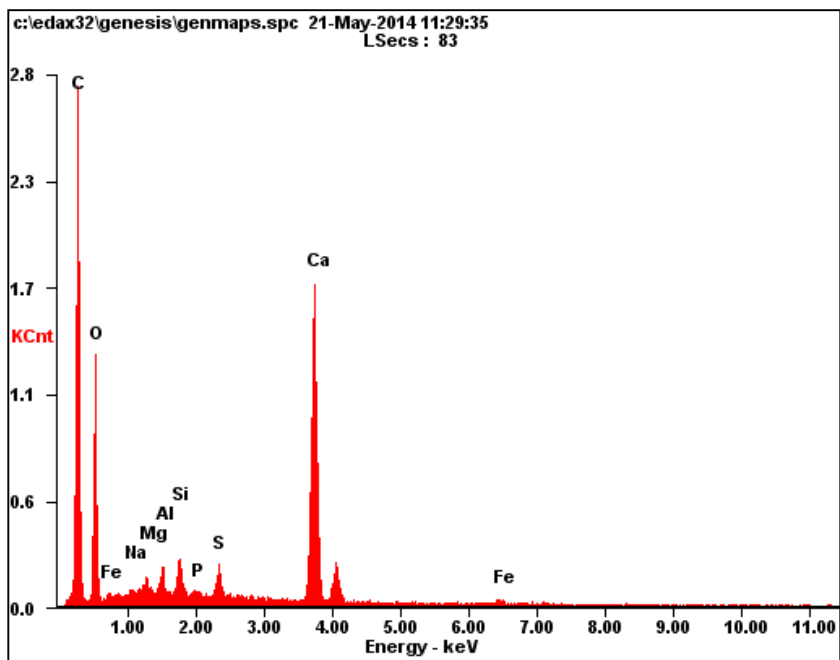
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.19	05.29
<i>OK</i>	20.98	38.09
<i>MgK</i>	00.40	00.48
<i>AlK</i>	00.51	00.55
<i>SiK</i>	00.82	00.85
<i>PK</i>	00.43	00.41
<i>SK</i>	01.24	01.12
<i>CaK</i>	73.43	53.21
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C65. Gráfica EDS mezcla 3, Oxical/CA (50-50) %.



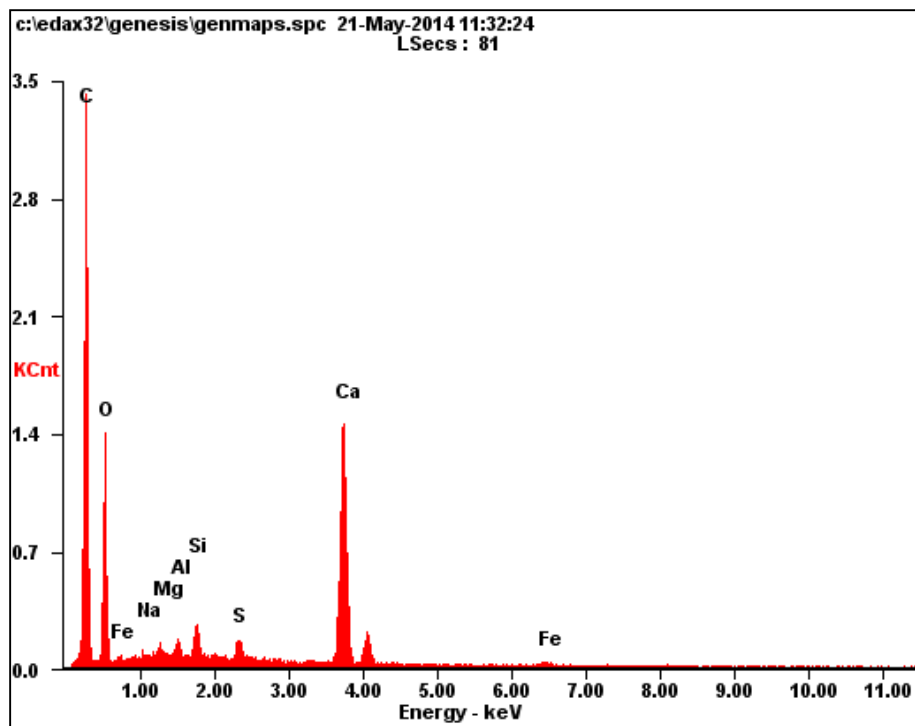
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	05.23	10.25
<i>OK</i>	37.04	54.54
<i>NaK</i>	00.39	00.40
<i>MgK</i>	00.74	00.72
<i>AlK</i>	00.80	00.70
<i>SiK</i>	01.98	01.66
<i>SK</i>	00.67	00.49
<i>CaK</i>	53.16	31.25
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C66. Gráfica EDS mezcla 3, Oxical/CA (50-50) %.



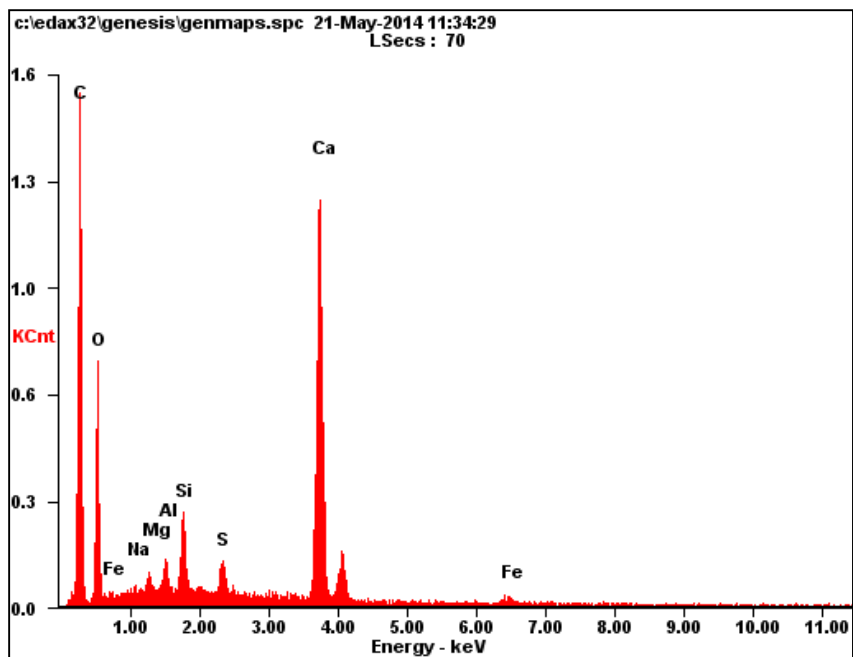
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	35.08	51.65
<i>OK</i>	28.40	31.40
<i>NaK</i>	00.33	00.26
<i>MgK</i>	00.78	00.57
<i>AlK</i>	01.15	00.75
<i>SiK</i>	01.62	01.02
<i>PK</i>	00.24	00.14
<i>SK</i>	01.29	00.71
<i>CaK</i>	29.22	12.90
<i>FeK</i>	01.88	00.59
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C67. Gráfica EDS mezcla 3, Oxical/CA (25-75) %.



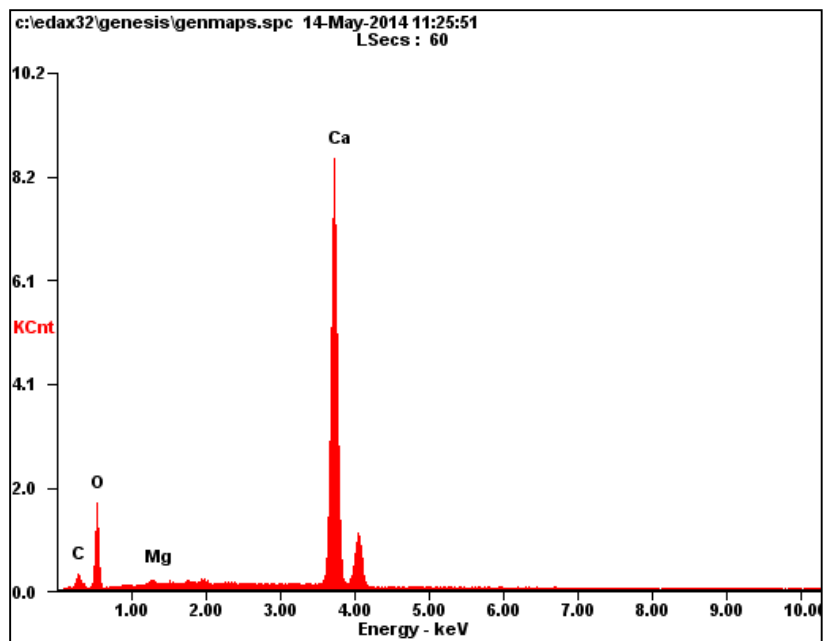
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	40.51	56.98
<i>OK</i>	27.39	28.92
<i>NaK</i>	00.24	00.18
<i>MgK</i>	00.47	00.33
<i>AlK</i>	00.72	00.45
<i>SiK</i>	01.70	01.03
<i>SK</i>	01.27	00.67
<i>CaK</i>	25.77	10.86
<i>FeK</i>	01.93	00.58
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C68. Gráfica EDS mezcla 3, Oxical/CA (25-75) %.



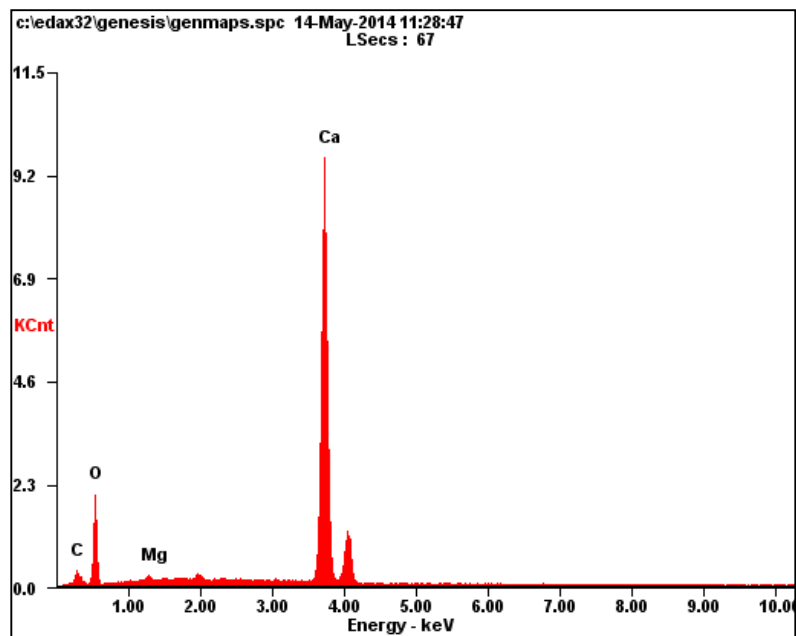
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	32.21	49.68
<i>OK</i>	25.89	29.97
<i>NaK</i>	00.21	00.17
<i>MgK</i>	00.70	00.53
<i>AlK</i>	01.30	00.89
<i>SiK</i>	03.05	02.01
<i>SK</i>	01.46	00.84
<i>CaK</i>	32.42	14.98
<i>FeK</i>	02.76	00.91
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C69. Gráfica EDS mezcla 3, Oxical/CA (25-75) %.



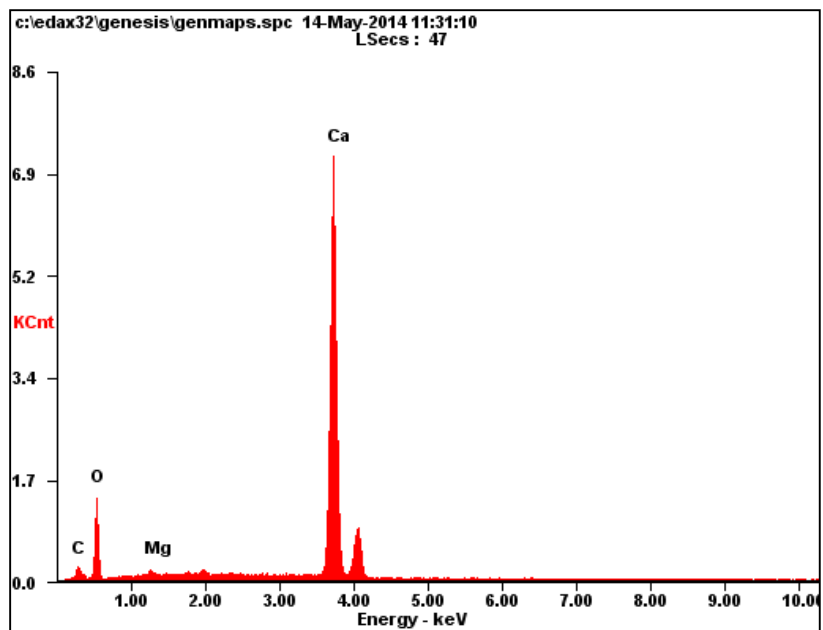
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.48	03.48
<i>OK</i>	25.40	44.82
<i>MgK</i>	00.41	00.48
<i>CaK</i>	72.71	51.22
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C70. Gráfica EDS mezcla 2, Oxical/PET (75-25) %.



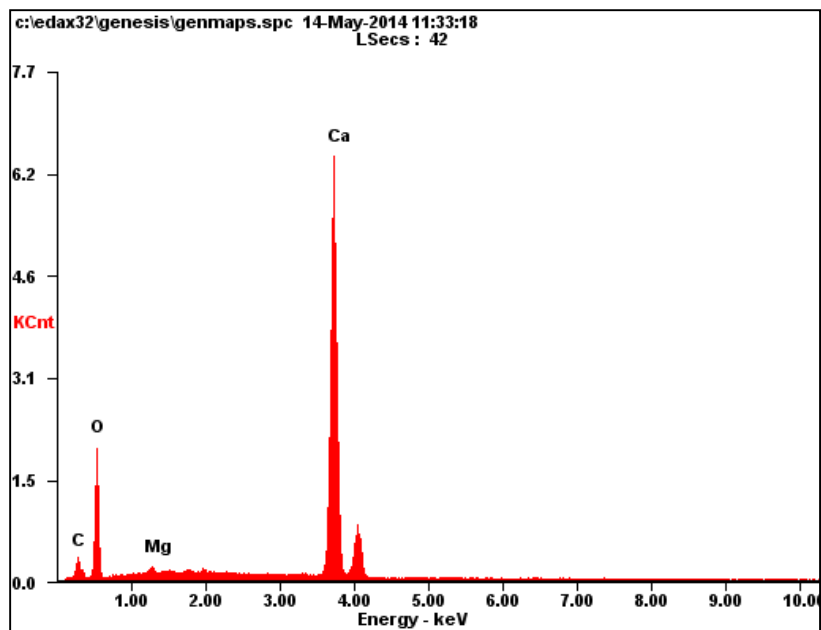
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.62	03.72
<i>OK</i>	27.14	46.93
<i>MgK</i>	00.40	00.46
<i>CaK</i>	70.84	48.89
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C71. Gráfica EDS mezcla 2, Oxical/PET (75-25) %.



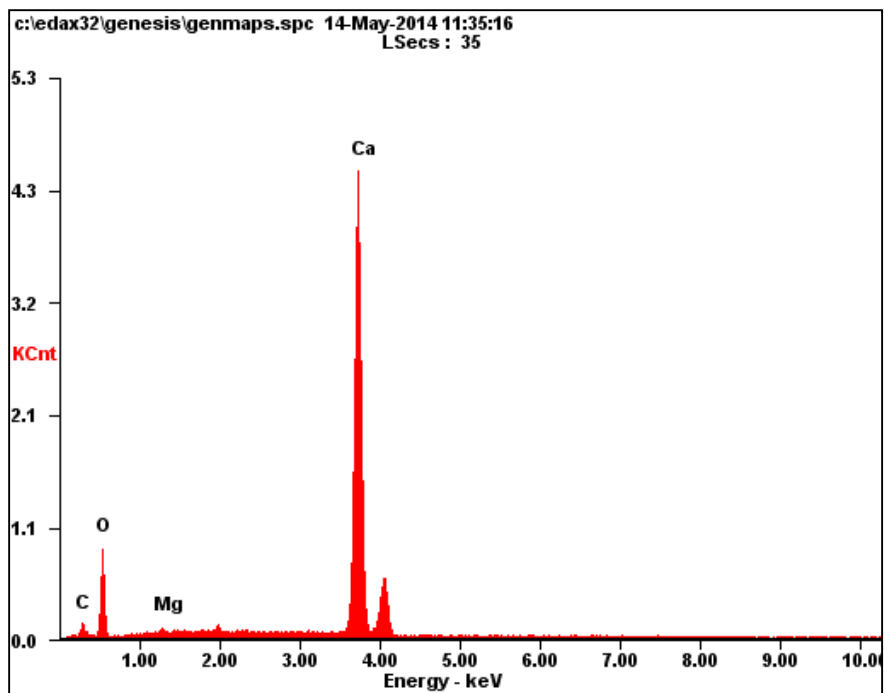
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.44	03.38
<i>OK</i>	25.64	45.16
<i>MgK</i>	00.45	00.52
<i>CaK</i>	72.47	50.95
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C72. Gráfica EDS mezcla 2, Oxical/PET (75-25) %.



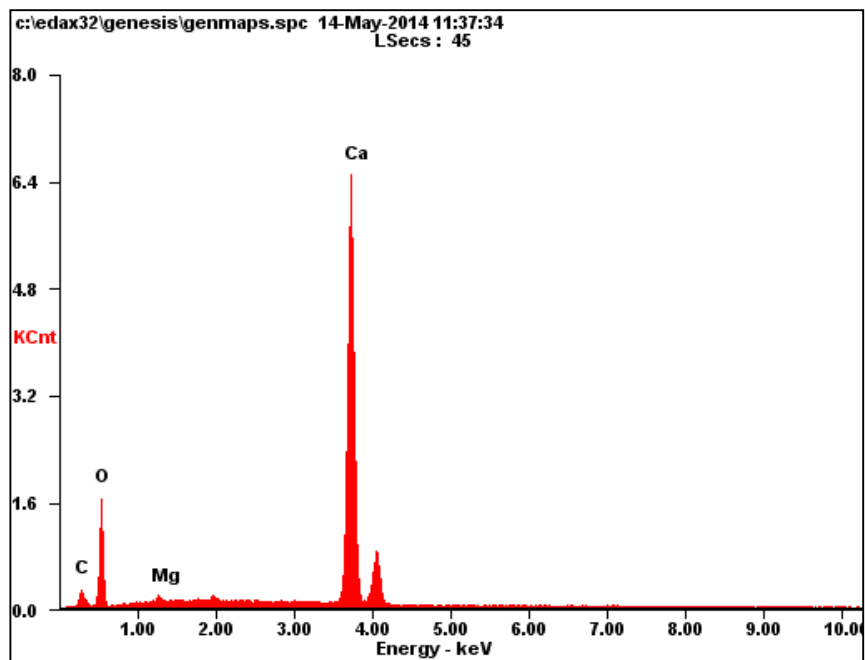
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	02.13	04.57
<i>OK</i>	33.57	53.96
<i>MgK</i>	00.49	00.52
<i>CaK</i>	63.80	40.94
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C73. Gráfica EDS mezcla 3, Oxical/PET (50-50) %.



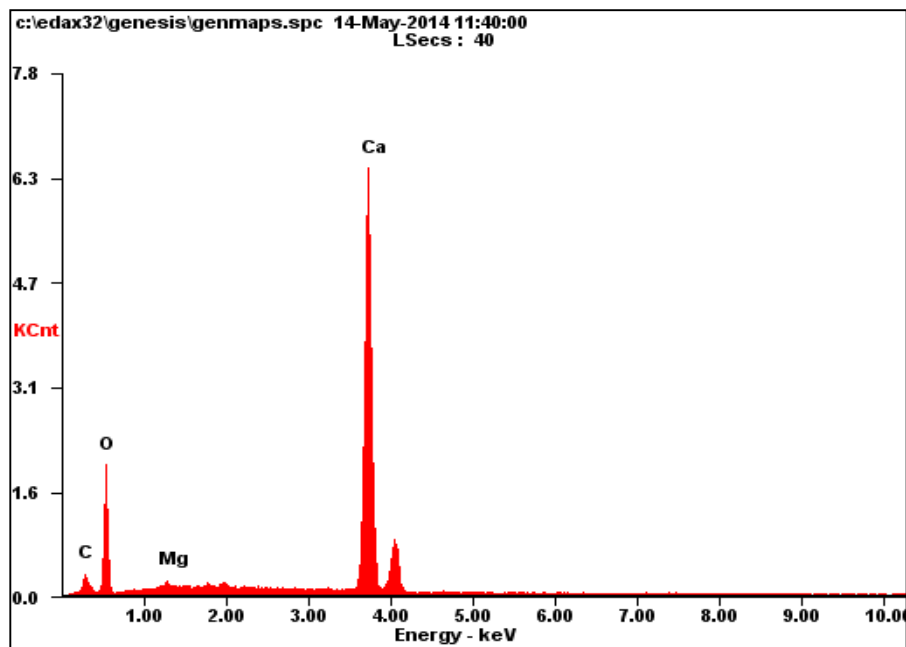
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.39	03.28
<i>OK</i>	24.97	44.36
<i>MgK</i>	00.31	00.37
<i>CaK</i>	73.33	51.99
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C74. Gráfica EDS mezcla 3, Oxical/PET (50-50) %.



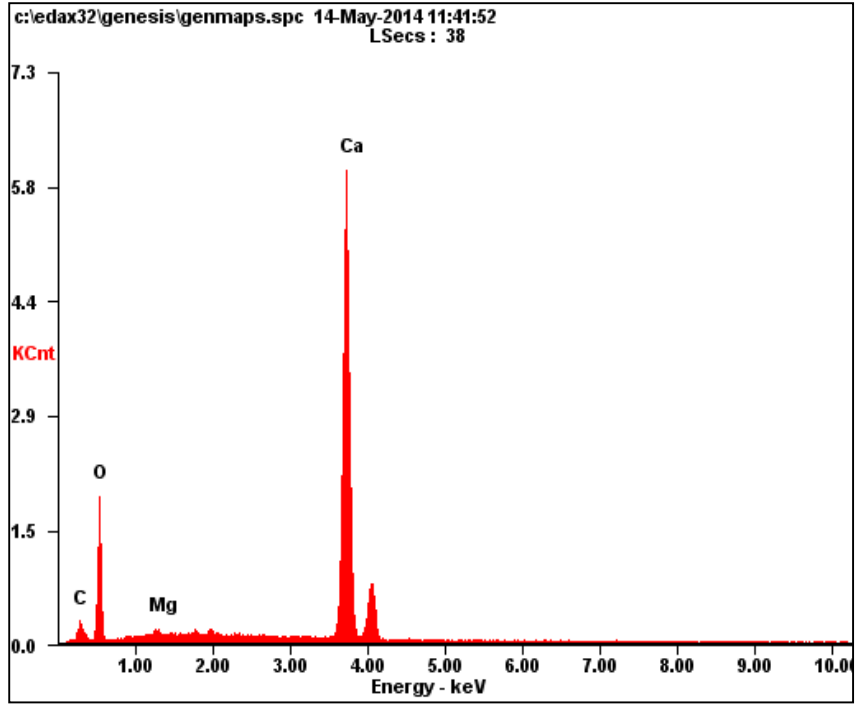
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.72	03.86
<i>OK</i>	29.40	49.58
<i>MgK</i>	00.45	00.49
<i>CaK</i>	68.43	46.06
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C75. Gráfica EDS mezcla 3, Oxical/PET (50-50) %.



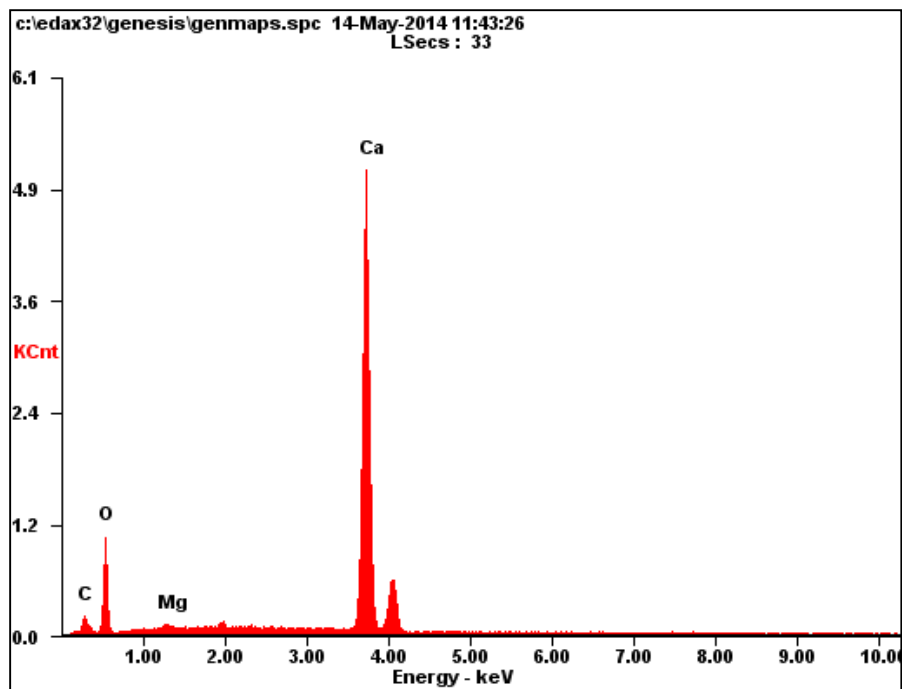
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.98	04.31
<i>OK</i>	32.35	52.73
<i>MgK</i>	00.57	00.61
<i>CaK</i>	65.10	42.35
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C76. Gráfica EDS mezcla 4, Oxical/PET (25-75) %.



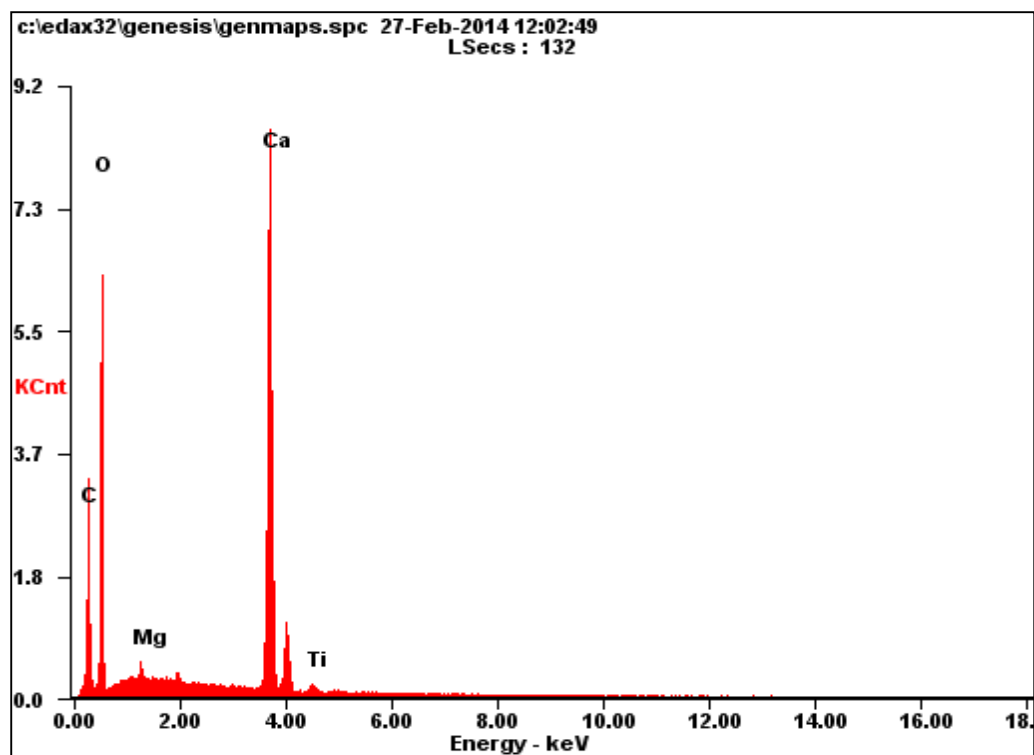
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.81	03.97
<i>OK</i>	31.81	52.26
<i>MgK</i>	00.57	00.62
<i>CaK</i>	65.80	43.15
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C77. Gráfica EDS mezcla 4, Oxical/PET (25-75) %.



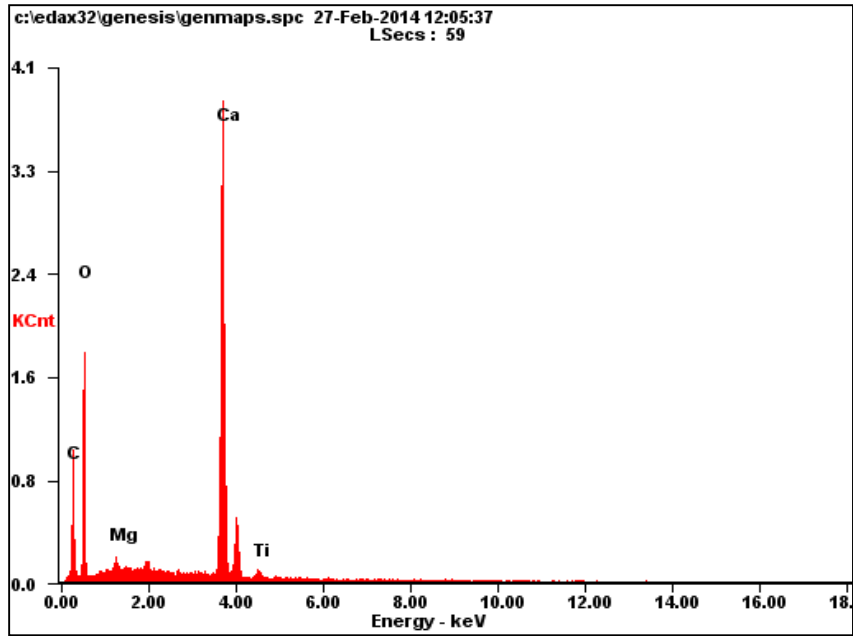
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.88	04.34
<i>OK</i>	26.61	46.07
<i>MgK</i>	00.35	00.40
<i>CaK</i>	71.16	49.19
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C78. Gráfica EDS mezcla 4, Oxical/PET (25-75) %.



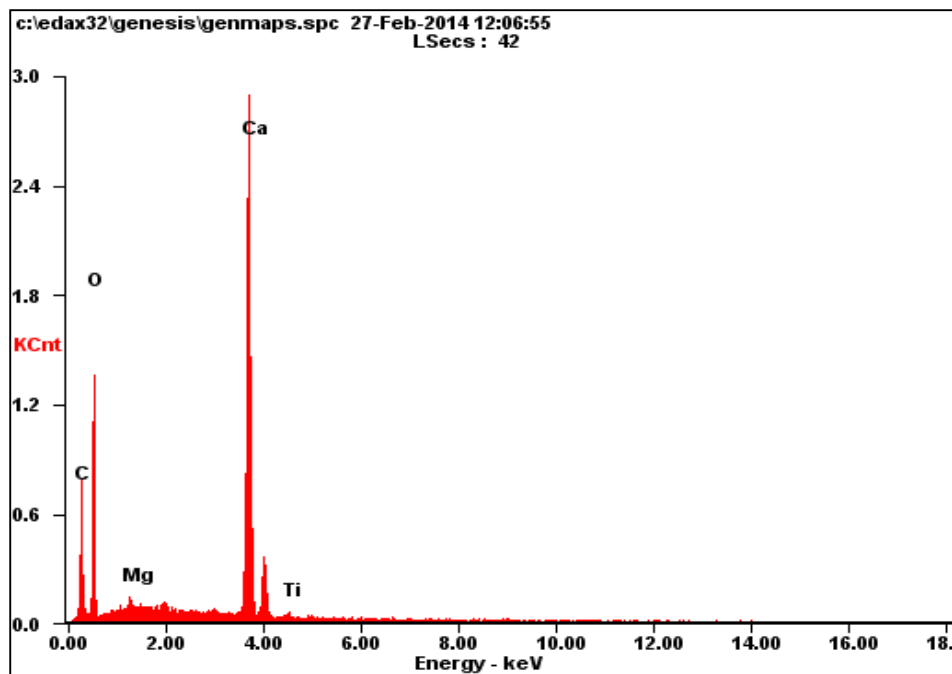
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	08.80	15.08
<i>OK</i>	49.02	63.11
<i>MgK</i>	00.63	00.53
<i>CaK</i>	40.54	20.83
<i>TiK</i>	01.02	00.44
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C79. Gráfica EDS CaOhuevo molido 3 horas.



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	07.60	13.87
<i>OK</i>	43.13	59.08
<i>MgK</i>	00.59	00.53
<i>CaK</i>	47.62	26.04
<i>TiK</i>	01.05	00.48
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C80. Gráfica EDS CaOhuevo molido 3 horas.



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	07.81	14.16
<i>OK</i>	43.40	59.10
<i>MgK</i>	00.78	00.70
<i>CaK</i>	47.25	25.69
<i>TiK</i>	00.76	00.35
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura C81. Gráfica EDS CaOhuevo molido 3 horas.

ANEXO D – Resultados de Adsorción en TGA

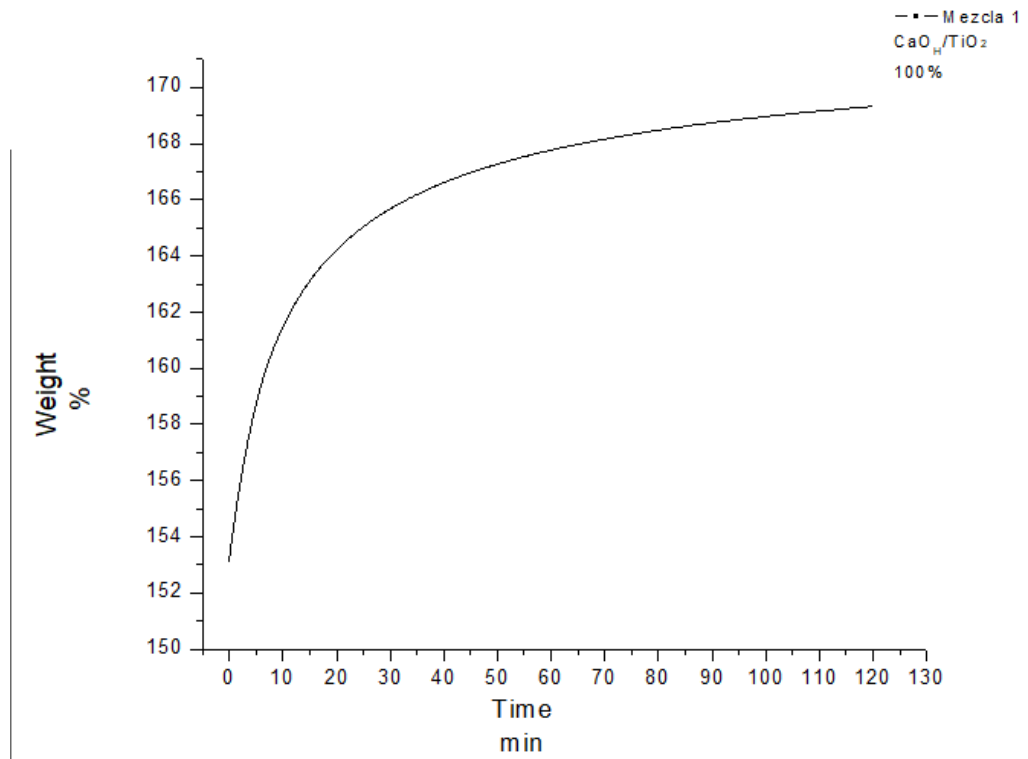


Figura D1. Gráfica adsorción TGA, mezcla 1 CaO_{huevo}/TiO₂, (100-0)%

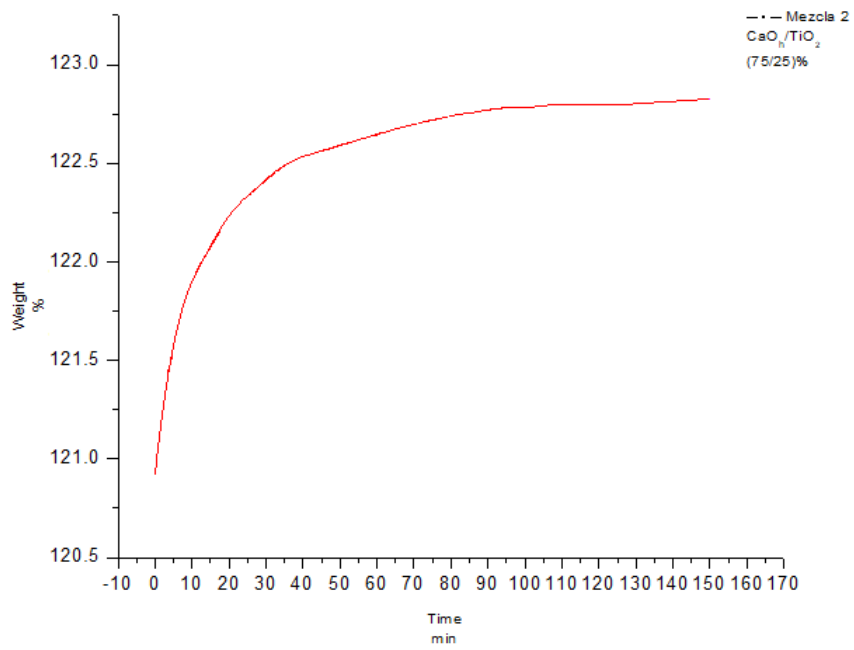


Figura D2. Gráfica adsorción TGA, mezcla 2, CaO_{huevo}/TiO₂, (75-25)%

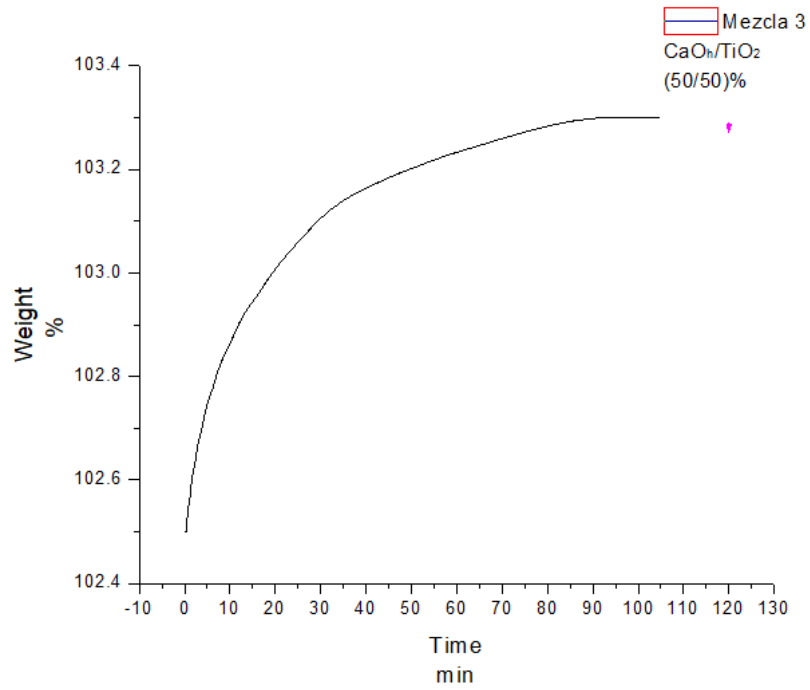


Figura D3. Gráfica adsorción TGA, mezcla 3, CaOhuevo/TiO₂, (50-50)%

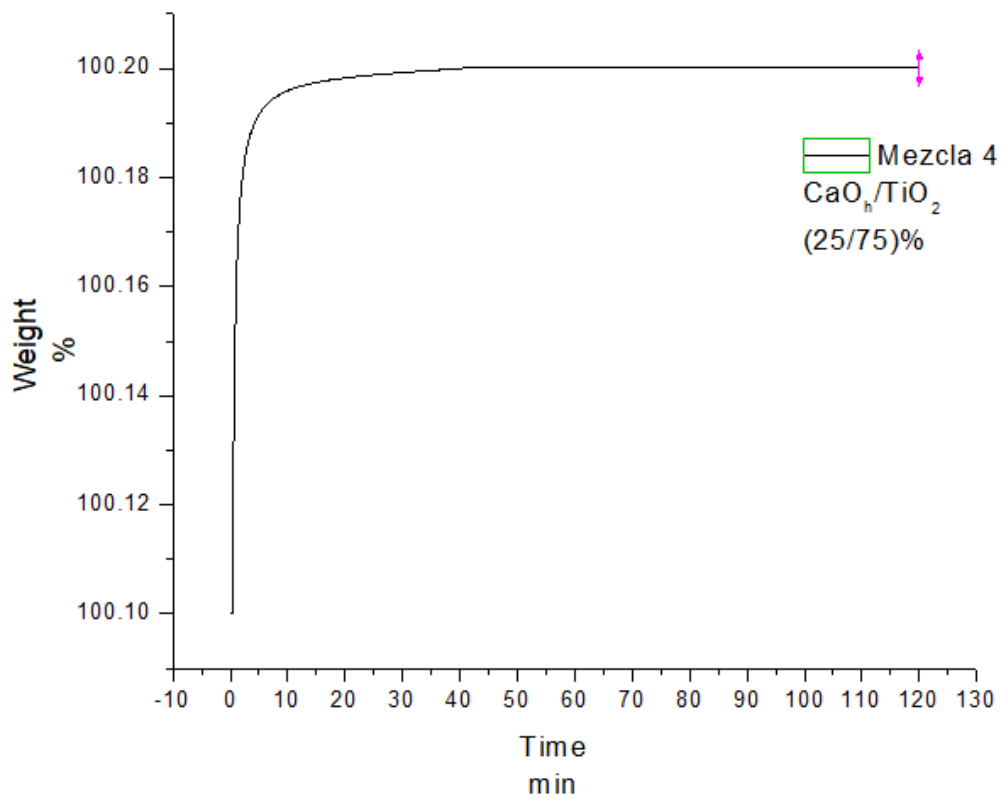


Figura D4. Grafica EDS, mezcla 4, CaOhuevo/TiO₂, (25-75)%

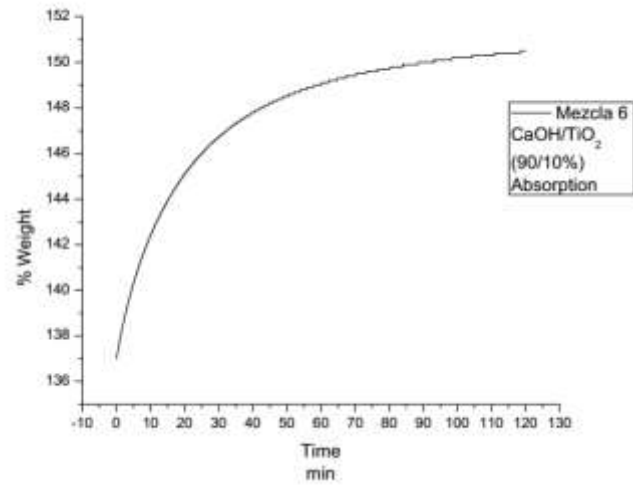


Figura D5. Gráfica adsorción TGA, mezcla 6, CaOhuevo/TiO₂, (90-10)%

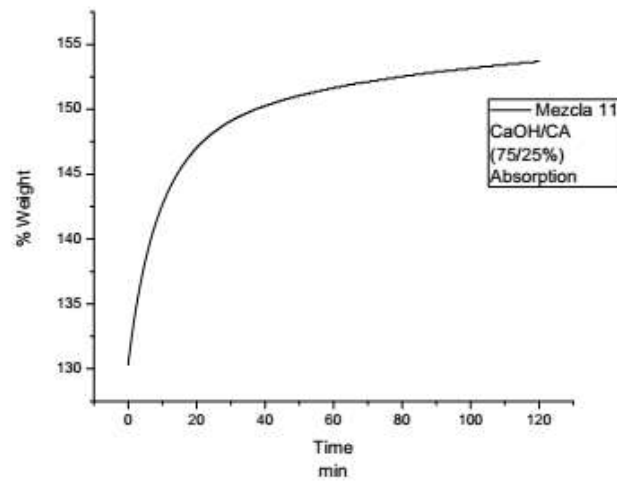


Figura D6. Gráfica adsorción TGA, mezcla 1, CaOhuevo/CA, (75-25) %.

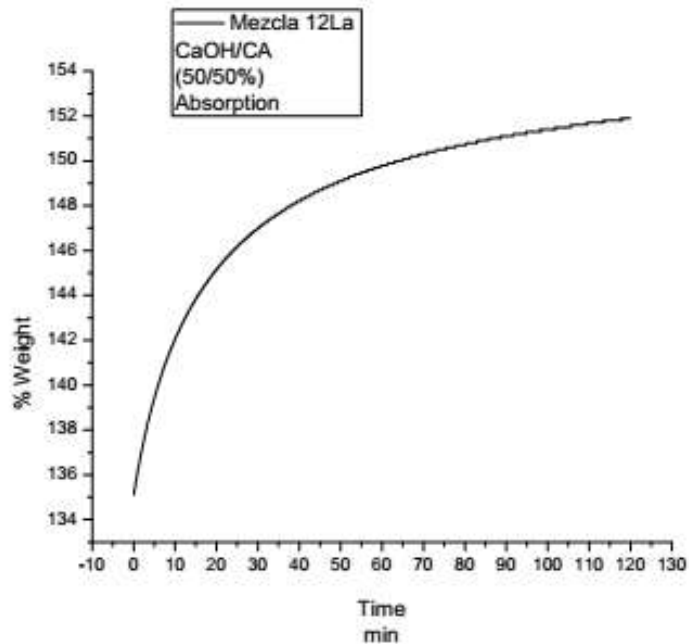


Figura D7. Gráfica adsorción TGA, mezcla 12L, CaOhuevo/CA, (50-50) %.

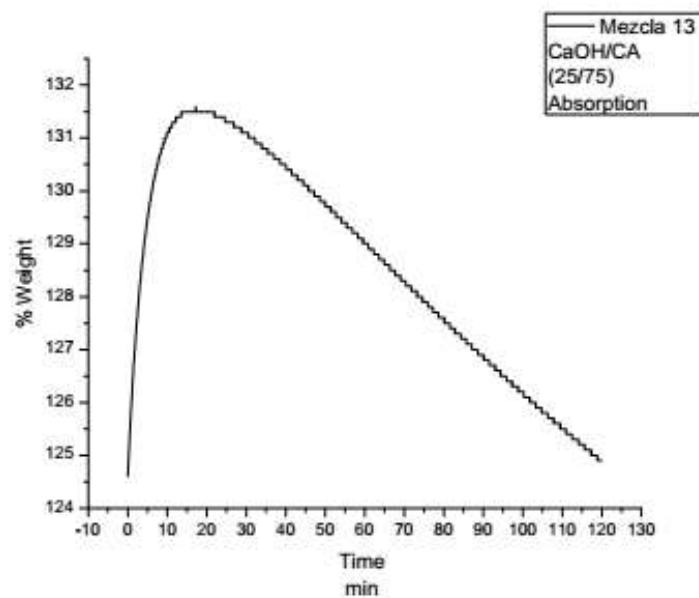


Figura D8. Gráfica adsorción TGA, mezcla 13, CaOhuevo/CA, (25-75) %.

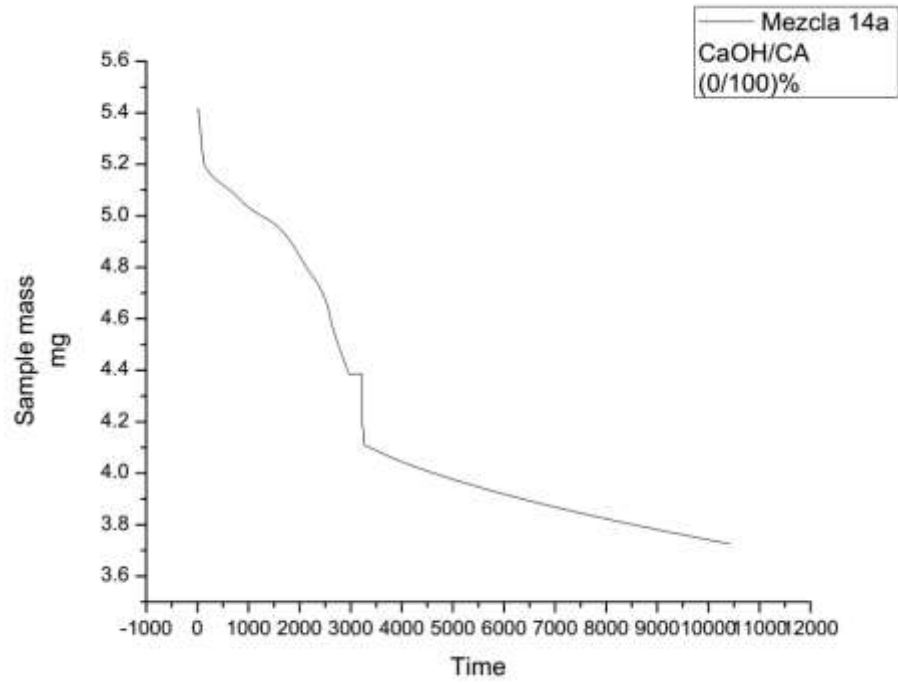


Figura D9. Gráfica adsorción TGA, mezcla 14, CaOhuevo/CA, (0-100) %.

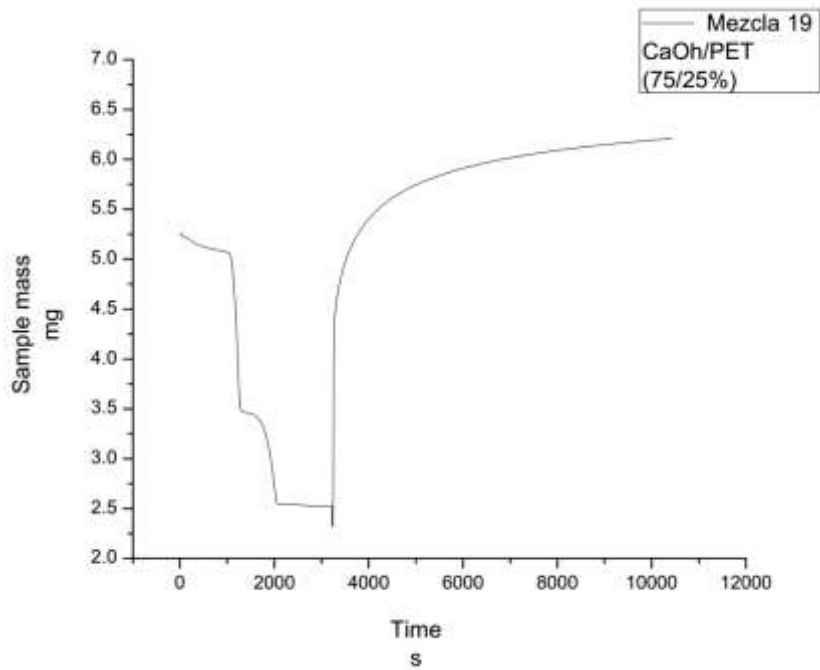


Figura D10. Gráfica adsorción TGA, mezcla 2, CaOhuevo/PET (75-25) %.

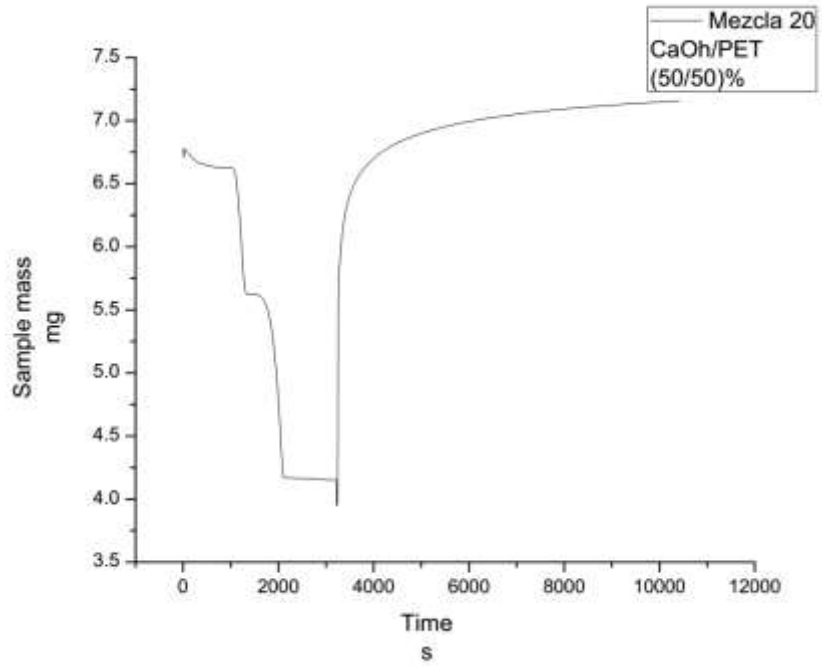


Figura D11. Gráfica adsorción TGA, mezcla 1, CaOhuevo/PET (50-50)%

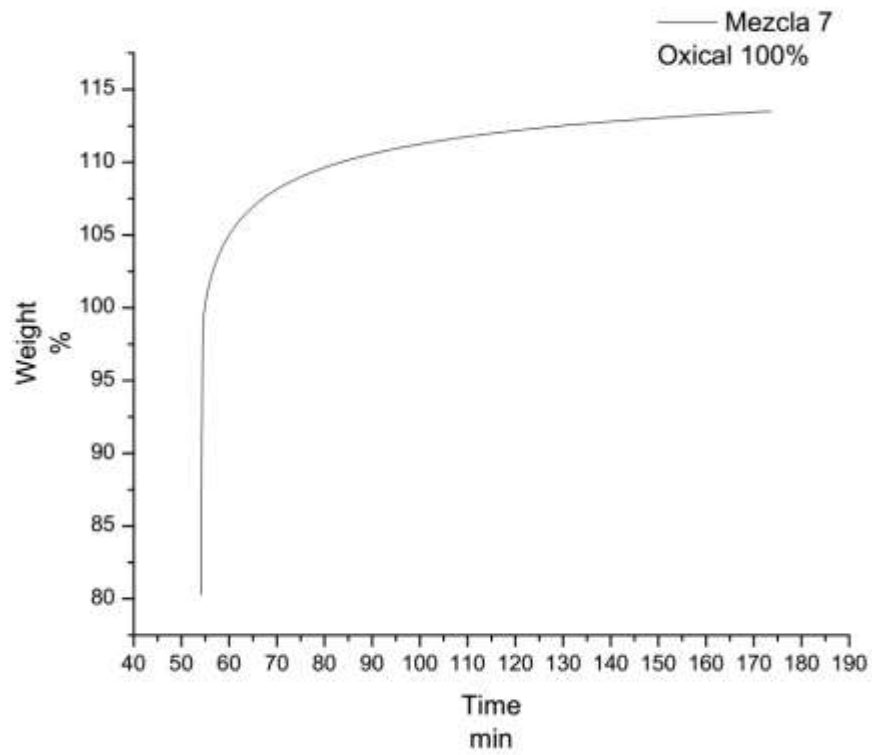


Figura D12. Gráfica adsorción TGA, mezcla 6, CaOhuevo/PET (100-0) %.

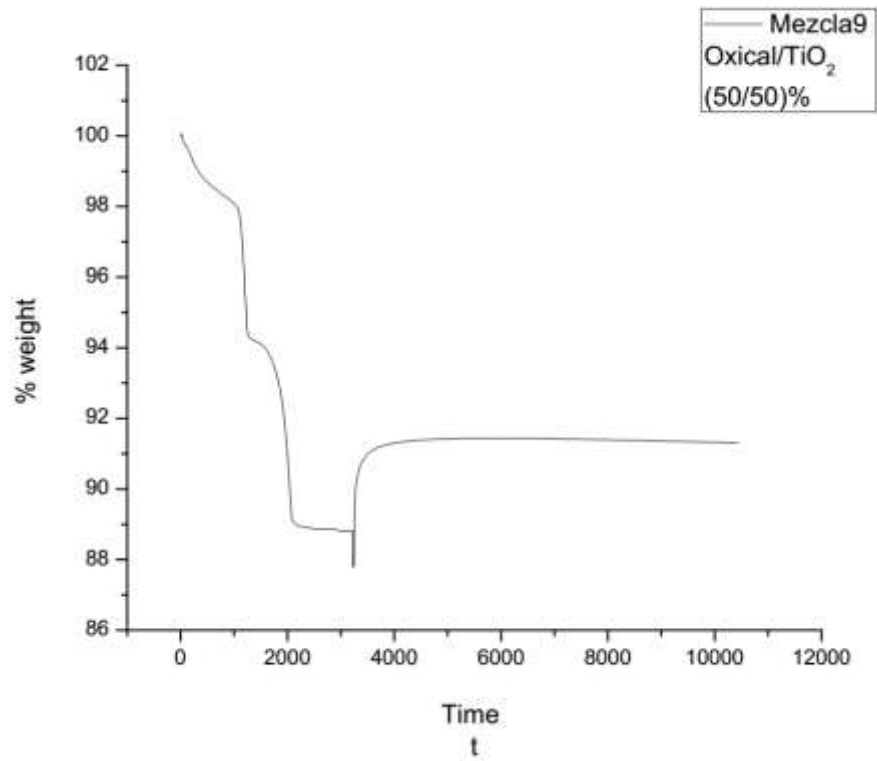


Figura D13. adsorción TGA, mezcla 9, CaO Oxical /TiO₂ (50-50) %.

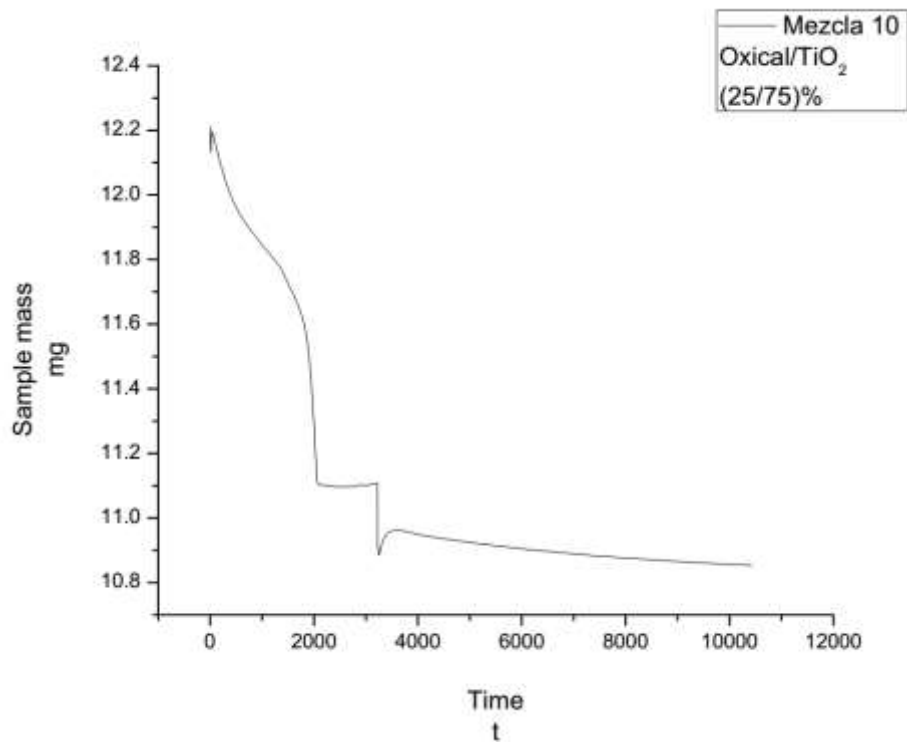


Figura D14. Gráfica adsorción TGA, mezcla 9, CaO Oxical /TiO₂ (25-75) %.

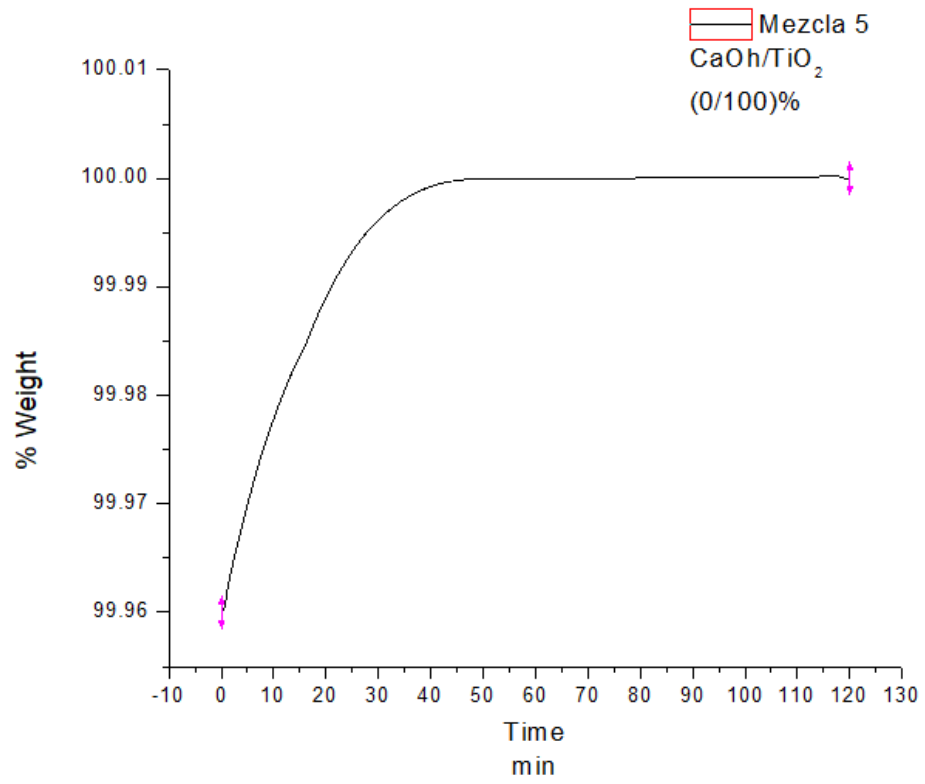


Figura D15. Gráfica adsorción TGA, mezcla 5, CaO Oxical /TiO₂ (0-100) %.