



c i d e t e q

CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA, S.C.

Síntesis de materiales zeolíticos utilizando zeolita natural clinoptilolita
para la captura de dióxido de carbono.

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

*Maestro en Ciencia y Tecnología
en la Especialidad de Ingeniería Ambiental*

PRESENTA

Adriana Ruiz Sánchez



Santiago de Querétaro, Qro., México, Agosto del 2016.

Jurado asignado

Presidente: Dr. Raul Pérez Hernández

Secretario: Dr. Roberto Contreras Bustos

Vocal: Dra. Irma Robles Gutiérrez

Suplente: Dr. Fabricio Espejel Ayala

Lugar donde se realizó la tesis: Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C.

Tutor de tesis

Dr. Fabricio Espejel Ayala

Agradecimientos

Al Dr. Fabricio Espejel Ayala, por su apoyo, enseñanzas y paciencia. Por permitirme formar parte de su grupo de trabajo, especialmente por ser mi tutor de tesis.

Al Dr. Raul Pérez Hernández, al Dr. Roberto Contreras Bustos y a la Dra. Irma Robles Gutiérrez, por formar parte de mi jurado. Por tomarse el tiempo necesario en la revisión de este trabajo. Por hacer los comentarios y observaciones correspondientes para la mejora del mismo.

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C. por su personal, instalaciones y oportunidad de realizar una maestría en ciencia y tecnología en la especialidad de ingeniería ambiental y con ellos la realización del trabajo de investigación.

Al CONACYT por la beca otorgada para la realización de este trabajo de tesis.

A la Lic. Abigail de Jesús Pérez y a la TSU Claudia Nava Talledos por el apoyo brindado durante el desarrollo de tesis.

A todos mis compañeros y amigos, que han sido parte del desarrollo emocional y en ocasiones del desarrollo académico.

Contenido

Nomenclatura	1
Abstract	2
Resumen	3
Introducción	4
Hipótesis.....	5
Objetivo general	5
Objetivos específicos	5
Capítulo I. Marco teórico	6
1.1 Cambio climático	6
1.1.1 Cambio climático: origen natural y antropogénico	7
1.1.2 Gases de efecto invernadero (GEI)	8
1.1.2.1 Principales actividades generadoras de GEI	10
1.1.3 Medidas de mitigación del cambio climático.....	11
1.1.4 Conversión eficiente de combustibles fósiles	11
1.1.4.1 Cambio a combustibles fósiles con poco carbono.....	12
1.1.4.2 Cambio a fuentes de energías renovables.....	12
1.1.4.3 Almacenamiento de CO ₂	14
1.1.5 Medidas de adaptación al cambio climático.....	14
1.1.6 Legislación existente sobre mitigación del cambio climático.....	15
1.2 Dióxido de carbono como principal GEI	17
1.2.1 Tecnologías de captura de CO ₂	19
1.3 Captura de CO ₂ con materiales porosos	23
1.3.1 Materiales microporosos	25
1.3.1.1 Adsorción de CO ₂ : estudio de casos.....	26
1.3.2 Materiales mesoporosos	32
1.3.2.1 Adsorción de CO ₂ : estudio de casos.....	33
1.4 Preparación de materiales zeolíticos utilizando zeolita clinoptilolita	44
Capítulo II. Materiales y métodos	47
2.1 Adquisición de muestra.....	47
2.2 Caracterización de muestras de zeolita clinoptilolita	48
2.3 Preparación de materiales zeolíticos	49
2.4 Caracterización de materiales elaborados	51

2.4.1	Adsorción física de nitrógeno.....	51
2.4.2	Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier	51
2.4.3	Microscopía Electrónica de Barrido.....	51
2.4.4	Adsorción-desorción de CO ₂	52
Capítulo III. Resultados.....		54
3.1	Caracterización de muestras de clinoptilolita.....	54
3.1.1	Análisis químico de las muestras	54
3.1.2	Difracción de Rayos-X.....	56
3.1.3	Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	58
3.2	Preparación del material zeolítico utilizando la zeolita natural clinoptilolita	58
3.2.1	Análisis estadístico de las fases identificadas (DOE).....	67
3.2.2	Análisis estadístico del área superficial.....	74
3.2.3	Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	78
3.2.4	Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier.	82
3.2.5	Captura de CO ₂	86
Capítulo IV. Conclusiones		88
Capítulo V. Referencias bibliográficas		90
5.1	Artículos científicos	90
5.1	Paginas consultadas.....	101
Capítulo VI. Anexos.....		103
6.1	Análisis estadístico completo respecto a las fases identificadas.	103
6.1.1	Análisis de varianza para Albita.....	103
6.1.2	Análisis de varianza para Clinoptilolita	105
6.1.3	Análisis de varianza para Cuarzo	107
6.2	Análisis estadístico de la capacidad de adsorción de CO ₂	109

Índice de tablas

Tabla 1: Principales GEI considerados por el IPCC, 2007.	9
Tabla 2: Actividades generadoras de gases de efecto invernadero (EPA, 2014).	10
Tabla 3: Principales medidas de mitigación consideradas por el IPCC.	11
Tabla 4: Principales GEI y su persistencia en la atmósfera.....	17
Tabla 5: Ventajas y desventajas de las tecnologías de captura de CO ₂	22
Tabla 6: Clasificación del tamaño de poro.....	24
Tabla 7: Aplicaciones industriales de las zeolitas (Ackley, 2003).....	26
Tabla 8: Estudios de captura de CO ₂ en materiales zeolíticos y otros materiales microporosos.	27
Tabla 9: Estudios de materiales mesoporosos en la captura de CO ₂	34
Tabla 10: Variables y niveles para el diseño de experimentos.....	49
Tabla 11: Técnicas de caracterización para los materiales preparados.	51
Tabla 12: Composición química de las muestras de zeolita, Cli1, Cli2 y Cli3.	54
Tabla 13: Identificación y cuantificación de minerales en las muestras de zeolita.....	57
Tabla 14: Matriz del diseño experimental.....	59
Tabla 15: Matriz del diseño experimental (Continuación).....	60
Tabla 16: Análisis de varianza del diseño experimental respecto a las fases identificadas, zeolita P.	67
Tabla 17: Valores de los factores experimentales que permiten obtener la máxima intensidad de la zeolita P.....	72
Tabla 18: Porcentaje de la intensidad relativa de las fases.....	72
Tabla 19: Análisis de varianza del diseño de experimentos respecto al área superficial.	75
Tabla 20: Valores de los factores experimentales que permiten calcular una máxima área superficial.....	77
Tabla 21: Composición química del experimento 27.....	81
Tabla 22: Frecuencias y bandas vibracionales correspondientes al espectro de infrarrojo de clinoptilolita natural (Cli1).....	82
Tabla 23: Frecuencias y bandas vibracionales correspondientes al espectro de infrarrojo del experimento 27.....	84
Tabla 24: Capacidad de adsorción calculada mediante titulación directa.....	86
Tabla 25: Análisis de varianza del diseño experimental respecto a Albita.	103
Tabla 26: Análisis de varianza del diseño experimental respecto a la clinoptilolita.....	105
Tabla 27: Análisis de varianza del diseño experimental respecto al cuarzo.	107
Tabla 28: Análisis de varianza del diseño de experimentos respecto a la capacidad de adsorción de CO ₂	109
Tabla 29: Valores de los factores experimentales que permiten calcular una máxima capacidad de adsorción de CO ₂	112

Índice de figuras

Figura 1: Grafica de temperaturas medias mundiales de 1900 a 2000 (U.S. Global Change Research Program).....	8
Figura 2: Esquema del efecto invernadero (Bauer, 1993).....	9
Figura 3: Emisiones de CO ₂ de 1960 a 2010 (NOAA, 2010).	18
Figura 4: Concentración promedio de emisiones de CO ₂ de 2011 a 2015 (NOAA, 2016).	19
Figura 5: Sistema de Postcombustión	20
Figura 6: Sistema de Precombustión.....	20
Figura 7: Sistema de Oxidación.....	21
Figura 8: Capacidad de adsorción de materiales respecto a la temperatura.....	30
Figura 9: Formación de micelas con patas anfifílicas.....	33
Figura 10: Formación de estructura mesoporosa mediante plantillas.....	33
Figura 11: Capacidad de adsorción de CO ₂ en función del tamaño de poro.....	41
Figura 12: Capacidad de adsorción de CO ₂ en función del tamaño de poro.....	42
Figura 13: Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción.....	43
Figura 14: Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción.....	43
Figura 15: Distribuidoras de zeolita natural clinoptilolita en México.....	48
Figura 16: Sistema utilizado en la síntesis de materiales zeolíticos.....	50
Figura 17: Sistema empleado en las pruebas de adsorción-desorción de CO ₂	52
Figura 18: Comportamiento de tiempo y temperatura en las pruebas de adsorción-desorción CO ₂	53
Figura 19: DRX de las muestras de clinoptilolita estudiadas.....	56
Figura 20: Micrografías de MEB de las partículas de a) Cli1, muestra original.....	58
Figura 21: Difractogramas correspondientes al grupo 1 que muestran dobletes indicando la coexistencia de zeolita P tetragonal y cubica.....	61
Figura 22: Difractogramas correspondientes al grupo 2 que muestran dobletes indicando la coexistencia de zeolita P tetragonal y cubica.....	62
Figura 23: Difractogramas correspondientes al grupo 3 que muestran la coexistencia de zeolita P tetragonal.....	63
Figura 24: Difractogramas correspondientes al grupo 4 que muestran la presencia de clinoptilolita, zeolita P y cuarzo.....	64
Figura 25: Difractograma del experimento 13 con señales de zeolita P cubica.....	65
Figura 26: Difractograma del experimento 18 con señales de zeolita P tetragonal.....	65
Figura 27: Difractograma del experimento 19 con señales de clinoptilolita.....	65
Figura 28: Difractograma del experimento 31 con señales de zeolita P, cuarzo y clinoptilolita.....	65
Figura 29: Fases mineralógicas identificadas en las 32 muestras del material zeolítico sintetizado con zeolita natural clinoptilolita.....	66
Figura 30: Diagrama de Pareto con variables significativas en la zeolita P donde A: CTAB (mg/l), B: tiempo (h), C: temperatura (°C), D: concentración de NaOH (M) y E: relación s/l (g/mL).	68
Figura 31: Gráfica de probabilidad normal con 69.7 % de variabilidad respecto a las intensidades de la zeolita P.....	69
Figura 32: Diagrama de Pareto con variables significativas en la albita donde A: CTAB (mg/l), B: tiempo (h), C: temperatura (°C), D: concentración de NaOH (M) y E: relación s/l (g/mL).	70

Figura 33: Diagrama de Pareto con variables significativas en la clinoptilolita donde A: CTAB (mg/l), B: tiempo (h), C: temperatura (°C), D: concentración de NaOH (M) y E: relación s/l (g/mL).	70
Figura 34: Diagrama de Pareto con variables significativas en el cuarzo donde A: CTAB (mg/l), B: tiempo (h), C: temperatura (°C), D: concentración de NaOH (M) y E: relación s/l (g/mL).	71
Figura 35: Diagrama de Pareto con la relación sólido/líquido como efecto significativo sobre el área superficial de los materiales zeolíticos.	76
Figura 36: Gráfica de probabilidad normal del área superficial.	76
Figura 37: Micrografías de MEB del experimento 13 (0.03 g/mL CTAB, 48 h, 60°C, 1M NaOH y relación s/l de 0.1 g/mL).	79
Figura 38: Micrografías de MEB del Experimento 18 (0.03 g/mL CTAB, 48 h, 90°C, 2 M NaOH y relación s/l de 0.2 g/mL).	79
Figura 39: Micrografías de MEB de las partículas del experimento 27 (0.015 g/mL CTAB, 24 h, 60°C, 2 M NaOH y relación s/l de 0.2 g/mL).	80
Figura 40: Espectro de FT-IR de zeolita natural clinoptilolita, muestra original (Cli1).	83
Figura 41: Espectro de FT-IR del experimento a) 27 sin DEA (0.015 g/mL CTAB, 24 h, 60°C, 2M NaOH y relación s/l de 0.2 g/mL) y, b) 27 con DEA.	85
Figura 42: Probabilidad normal con 68.7 % de variabilidad respecto a albita.	104
Figura 43: Probabilidad normal con 54 % de variabilidad respecto a las intensidades de la clinoptilolita.	106
Figura 44: Probabilidad normal con 60 % de variabilidad respecto al cuarzo.	108
Figura 45: Diagrama de Pareto con efectos significativos en la capacidad de adsorción de CO ₂ donde A: CTAB (mg/l), B: tiempo (h), C: temperatura (°C), D: concentración de NaOH (M) y E: relación s/l (g/mL).....	110
Figura 46: Probabilidad normal con 29 % de variabilidad en la capacidad de adsorción de CO ₂ . .	111
Figura 47: Diagrama de Pareto efectos significativos en la capacidad de adsorción de CO ₂ donde A: CTAB (mg/l), B: tiempo (h), C: temperatura (°C) y E: relación s/l (g/mL).....	111

Nomenclatura

AEAPS	Aminopropiltrimetoxisilano
AP	Aminopropil
CTAB	Bromuro de cetiltrimetilamonio.
DMDA	Dimetildecilamina
DEA	Dietanolamina
ED	Etilendiamina
MEA	Monoetanolamina
NR	No reportado
TEOS	Ortosilicato de tetraetilo
PEHA	Pentaetilenhexamina
PEI	Polietilenimina
TEPA	Tetraetilenpentamina
TMAOH	Hidróxido de tetrametilamonio
TMAOH	Hidróxido de tetrametilamonio
TMB	Trimetil benceno
TMB	Trimetil benceno
TRI	Trimetoxisilipropilamino

Abstract

The aim of this research was to determine at laboratory scale, the chemical treatment to synthesize zeolitic materials starting from natural zeolite clinoptilolite as a source of Si and Al in order to increase the capture amount of CO₂. For this purpose three samples of zeolite clinoptilolite obtained from San Luis Potosí (Cli1), Puebla (Cli2) y Morelos (Cli3). An XRD analysis allowed to determine the purity of clinoptilolite in these samples, sample obtained from San Luis Potosí contain 51.84 % while samples from Puebla and Morelos contain 36.72 % and 30.05 % respectively. Sample from San Luis Potosí showed a high potential to be transformed into zeolite due to the amount of Si (37.66.8 %) and Al (8.188 %), this sample also contain 23.42 % of quartz and 24.74 % de albite, albite can be used in the synthesis process, but not quartz.

The synthesis process of zeolitic materials was carried out by hydrothermal treatment in CTAB basic solutions. The preparation of materials was carried out using a factorial design of experiments 2k with factors: CTAB concentration (0.015 y 0.03 g/L), synthesis time (24 and 48 h), synthesis temperature (60 and 90°C), NaOH concentration (1 and 2 M), and solid liquid ratio (0.1 and 0.2 g/L). Response factors were surface area and crystalline phases (albite, clinoptilolite, zeolite P and quartz). After analysis it was observed that the material with highest zeolite P amount and major surface area was conducted at: 0.015 g/mL CTAB concentration, 24 h, 60 °C, 2 M NaOH and a liquid and a 0.2 g/mL solid/liquid ratio. At these conditions a zeolitic material with 38.65 m²/g with zeolite P as predominant structure. In order to increase the CO₂ sorbent capacity synthesized materials were impregnated with a 10% DEA solution, in this way sorption capacity was 1.8 mmol/g respect to 1.4 mmol/g without DEA impregnation. Results are similar to those reported at literature for this zeolite type.

This study demonstrated the feasibility to prepare a zeolitic material using a natural zeolite clinoptilolite, which presented a significant CO₂ (1.5 mmol/g), similar amounts are reports in literature.

Resumen

El presente trabajo tuvo como objetivo general determinar a nivel laboratorio el tratamiento químico que permitió la síntesis de materiales zeolíticos a partir de zeolita natural clinoptilolita como fuente de Si y Al para aumentar la capacidad de captura de CO₂. Se seleccionaron tres muestras de zeolita clinoptilolita de San Luis Potosí (Cli1), Puebla (Cli2) y Morelos (Cli3). A partir de la caracterización mediante DRX, se determinó que la muestra proveniente de San Luis Potosí tiene 51.84 % de clinoptilolita mientras que la de Puebla y Morelos, 36.72 % y 30.05 %, respectivamente. La muestra de San Luis presentó un alto potencial de aprovechamiento como fuente de Si y Al para la síntesis de zeolitas debido al alto contenido de Si y Al, 37.66.8 % y 8.188 %, respectivamente. La muestra Cli1 también contiene 23.42 % de cuarzo y 24.74 % de albita. La albita puede intervenir en el proceso de síntesis mientras que el cuarzo no participa en el proceso de formación de zeolitas.

La síntesis de materiales zeolíticos se realizó mediante el tratamiento hidrotermal en soluciones básicas asistidas con CTAB. Para la preparación de los materiales se implementó un diseño de experimentos tipo factorial 2^k con los siguientes factores experimentales: concentración de CTAB (0.015 y 0.03 g/L), tiempo de síntesis (24 y 48 h), temperatura de síntesis (60 y 90 °C), concentración de NaOH (1 y 2 M), y relación sólido/líquido (0.1 y 0.2 g/mL). Los factores de respuesta fueron área superficial y fases cristalinas presentes (albita, clinoptilolita, zeolita P y cuarzo). Una vez realizado el análisis de experimentos se determinó que las condiciones que permiten la preparación de un material con mayor contenido de zeolita P y mayor área superficial fue el experimento que se realizó bajo las siguientes condiciones experimentales: 0.015 g/mL de CTAB, 24 horas, 60 °C, 2 M NaOH y una relación sólido/líquido de 0.2 g/mL. Con estas condiciones se obtuvo un material zeolítico con zeolita P con un área superficial de 38.65 m²/g. Para mejorar la capacidad de adsorber CO₂ se realizó la impregnación de 10 % de DEA para cada material sintetizado. La capacidad de adsorción del material zeolítico preparado fue de 1.4 mmol/g y 1.8 mmol/g, antes y después de la impregnación de DEA. Los resultados son similares a lo establecido en la literatura para este tipo de zeolitas. Por lo anterior, el presente trabajo demostró la factibilidad de preparar un material zeolítico utilizando una zeolita natural clinoptilolita.

Introducción

La adsorción de gases atmosféricos en materiales adsorbentes, es una de las tecnologías utilizadas para reducir las concentraciones de CO₂, favoreciendo a la mitigación del calentamiento global. Para reducir estas concentraciones de CO₂ es importante tener materiales adsorbentes con alta eficiencia, gran durabilidad, alta resistencia y bajo costo. Con respecto a la última, los adsorbentes naturales pueden ser usados para capturar el CO₂ atmosférico. Sin embargo, están limitadas debido a las impurezas en el material y a que presentan canales y cavidades moleculares microporosas, de 0.2 a 1.2 nm (Breck, 1973). En México, así como en otros países como Cuba, Rusia y Estados Unidos, existe presencia significativa de zeolita natural clinoptilolita (An *et al.*, 2014). Esta zeolita tiene una moderada capacidad de adsorción de CO₂, 1.5 mmol/g, con un tamaño de poro de 0.46 x 0.36 nm y una relación Si/Al de 4.0 a 5.2. (Ackley *et al.*, 2003). La síntesis de zeolitas con materiales alternativos como residuos ricos que contienen silicio y/o aluminio se ha desarrollado actualmente a nivel laboratorio, ya que permite disminuir los costos de síntesis aunque no se obtienen zeolitas puras. El uso de compuestos surfactantes como CTAB en condiciones hidrotermales como agentes directores de la estructura, provoca la reacción de polimerización a partir de moléculas pequeñas tales como los núcleos formados en las primeras horas de reacción (Cundy, 2005; Cundy y Cox, 2003).

Por otro lado, se han realizado estudios de la incorporación de grupos aminos tales como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y polietilenimina (PEI), sobre zeolitas 13X y ZSM-5, estos grupos aminos generan sitios activos sobre la superficie del material lo que conlleva a una selectividad de CO₂ y con esto aumentar la capacidad de adsorción del mismo (Bezerra *et al.*, 2014, Hun *et al.*, 2015; Lee *et al.*, 2015). Sin embargo, no se ha estudiado el efecto de impregnar a la zeolita clinoptilolita con alguna de estas moléculas de carácter básico. Además, no se ha estudiado el efecto de la presencia de otros minerales sobre esta capacidad de adsorción.

Considerando que la zeolita natural clinoptilolita contiene una cantidad significativa de aluminosilicatos, en este trabajo se plantea la utilización de esta fuente de silicio y aluminio en la síntesis de zeolitas. Las zeolitas sintetizadas tendrán mayor capacidad de capturar CO₂

respecto a la zeolita natural clinoptilolita. A continuación se plantea la hipótesis y objetivos del presente trabajo.

Hipótesis

La transformación de una zeolita natural clinoptilolita a otros materiales zeolíticos, mediante el método hidrotermal alcalino asistido con CTAB, y la funcionalización del material zeolítico permitirán incrementar la capacidad para capturar CO₂ del material zeolítico.

Objetivo general

Determinar a nivel laboratorio las condiciones de síntesis hidrotermal de materiales zeolíticos y su funcionalización, a partir de zeolita natural clinoptilolita para aumentar la capacidad de captura de CO₂.

Objetivos específicos

- Determinar las condiciones de síntesis de un material zeolítico mediante el tratamiento hidrotermal utilizando CTAB a partir de la zeolita natural clinoptilolita.
- Evaluar la influencia de cinco principales factores experimentales en el proceso de síntesis de materiales zeolíticos mediante un diseño de experimentos tipo 2^k sobre la formación del material zeolítico.
- Determinar la secuencia de formación de las zeolitas sintetizadas con zeolita natural clinoptilolita mediante la identificación de las fases cristalinas formadas en el proceso de síntesis hidrotermal.
- Establecer la capacidad de captura de CO₂ del material zeolítico sintetizado mediante el proceso de oscilación térmica del material zeolítico funcionalizado.

Capítulo I. Marco teórico

1.1 Cambio climático

El Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés), define al cambio climático como “todo cambio en el clima a través del tiempo, ya sea debido a la variabilidad natural o como resultado de actividades humanas” (IPCC, 2007). Por consecuencia, el calentamiento global es un problema que amenaza a los ecosistemas mundiales, compromete el desarrollo sostenible y el bienestar de la humanidad. El calentamiento global es el rápido aumento de la temperatura media de la superficie de la tierra debido principalmente a los gases de efecto invernadero liberados por la quema de combustibles fósiles (Weir J., 2007).

Este escenario de aumento continuo de la temperatura, la estimación de los efectos en el ciclo hidrológico y la adopción de medidas de adaptación, se tornan cada vez más urgente. De acuerdo a estudios recientes del Banco Mundial del siglo XXI, el 70% del costo total de adaptación corresponderá a los recursos hídricos (Martínez y Patiño, 2011).

El cuarto Informe del IPCC publicado en 2007 establece que, para asegurar una estabilidad climática a largo plazo, es necesario limitar el aumento de la temperatura media global por debajo de 2° C respecto a los niveles preindustriales (temperatura media global de 1990). Lo anterior implica volver a concentraciones de CO₂ de 350 ppm. Para ello, es necesario que los países industrializados disminuyan para el año 2020 sus emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) en un 40% respecto a los niveles de 1990 y al menos en 85 % en 2050. Además, que los países en vías de desarrollo adopten tecnologías limpias que les permitan un desarrollo desligado del aumento de estas emisiones.

De manera natural, las variaciones climáticas se desarrollan de forma gradual con episodios de vulcanismo, glaciaciones, incremento del nivel del mar, aumento de temperatura, disminución en los hielos eternos. Todo lo anterior provoca cambios climáticos que dan origen a extinciones masivas de especies. Esta extinción de especies también se debe por la

ocupación de espacios por la especie humana lo cual también provoca el cambio climático (Collins *et al.*, 2007).

1.1.1 Cambio climático: origen natural y antropogénico

De acuerdo a diversos estudios de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés), las causas del cambio climático pueden ser fenómenos naturales: variaciones en la energía solar, erupciones volcánicas y procesos biológicos. Además, se tienen los fenómenos causados por el hombre tales como la quema de combustibles fósiles; actividades que generan gases que absorben calor; alteración del uso de grandes extensiones de suelos, entre otras (NRC, 2010).

Existen evidencias de la influencia significativa del hombre sobre el cambio climático como el hecho de que el calentamiento es mayor sobre el continente que sobre el océano y mayor en la superficie del mar que en las capas profundas. Esto explica que el calentamiento es inducido por GEI de origen antropogénico que calientan primero la tropósfera. Posteriormente son calentadas las aguas superficiales desde donde se va transmitiendo hacia aguas profundas (Sánchez, 2009).

Otra evidencia significativa es que la tropósfera se ha calentado mientras que la estratósfera se ha enfriado. Lo anterior se debe a que los GEI de origen antropogénico calientan la tropósfera y a su vez disminuyen el ozono de la estratósfera con lo que la enfrían. Si la causa fuera cambios en la irradiación solar ambas capas se calentarían por igual (Sánchez, 2009).

La Figura 1 ilustra las temperaturas medias mundiales observadas entre los años 1900 a 2000 (USGCRP, 2009). La gráfica asocia el calentamiento global con el aumento de las concentraciones de GEI generados por actividades humanas. Con base en modelos de simulación se pronostica el aumento reciente en el promedio mundial de temperaturas que incluye las emisiones de estos gases (EPA, 2014).

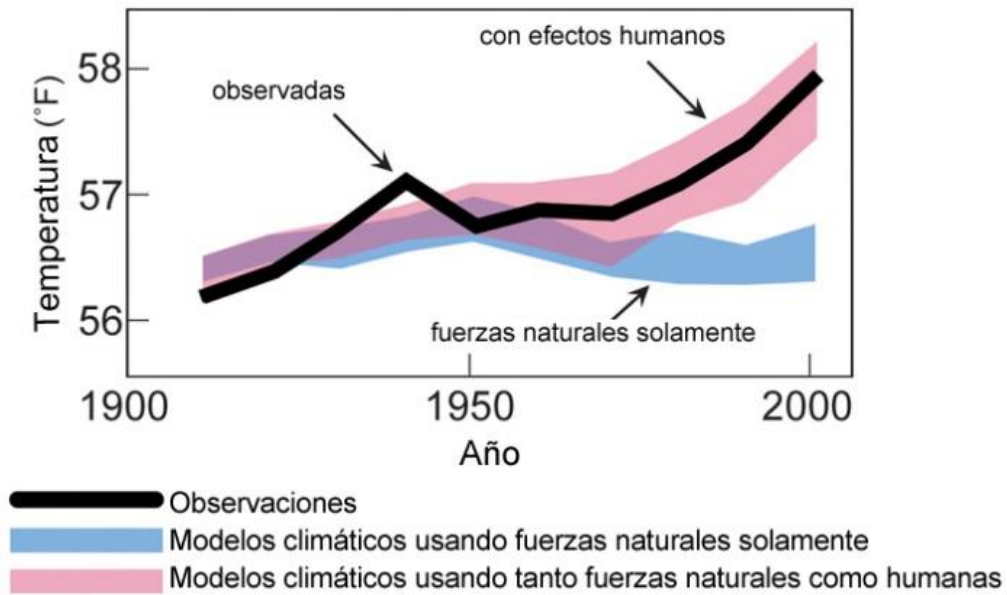


Figura 1: Grafica de temperaturas medias mundiales de 1900 a 2000 (U.S. Global Change Research Program).

1.1.2 Gases de efecto invernadero (GEI)

De acuerdo a informes del IPCC, existen nuevas evidencias científicas con muestras contundentes de que el efecto invernadero es originado por los GEI antropogénicos. La tierra recibe energía del sol por medio de radiación infrarroja compuesta por ondas de corta longitud provenientes del sol y ondas largas emitidas por los elementos líquidos, sólidos o gaseosos del sistema tierra-atmósfera. El efecto invernadero es la retención de calor en la atmósfera debido a la absorción y a la re-radiación por parte de las nubes y de algunos gases.

De la radiación de onda larga, una parte sale de la atmósfera y otra es reflejada de nuevo a la tierra debido a la absorción por los GEI. Estos gases se encuentran en la atmósfera en pequeñas cantidades y reflejan las radiaciones térmicas de onda larga hacia todas las direcciones. Lo anterior provoca que esta radiación regrese a la tierra y vuelva a ser reflejada por ésta (Figura 2).

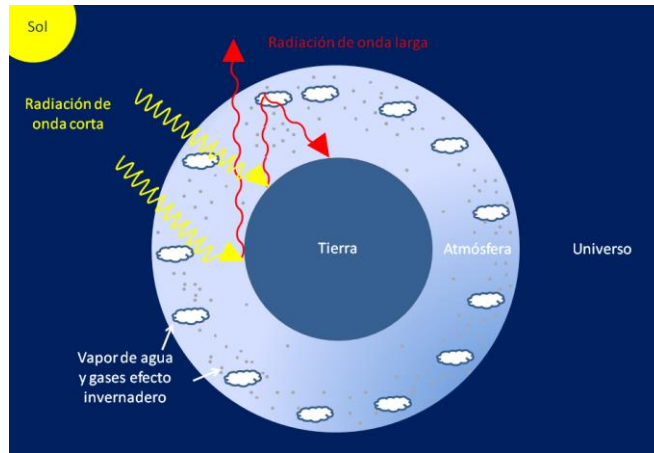


Figura 2: Esquema del efecto invernadero (Bauer, 1993).

Cada uno de los GEI afecta a la atmósfera en distinto grado y permanece allí durante un periodo diferente. La medida en la que un GEI determinado contribuye al calentamiento global se le conoce como Potencial de Calentamiento Global (PCG). El IPCC define al PCG como el índice que describe las características radiactivas de los GEI. Representa el efecto del tiempo en que un GEI permanece en la atmósfera y su eficiencia relativa en la absorción de radiación infrarroja saliente. Este índice compara el efecto de calentamiento en un mismo periodo de tiempo de una masa de determinado GEI en la atmósfera actual en relación con una unidad de CO₂ (Amestoy, 2010).

La Tabla 1 muestra los principales GEI considerados por el IPCC y contemplados en el protocolo de Kioto: dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), perfluorocarbonos (PFC's) y hexafluoruro de azufre (SF₆).

Tabla 1: Principales GEI considerados por el IPCC, 2007.

Gases de efecto invernadero	Concentración mundial en 2013 (ppm)	Potencial de calentamiento Global (PCG)
Dióxido de carbono (CO ₂)	396	1
Metano (CH ₄)	1.84	21
Óxido nitroso (N ₂ O)	0.32	310
Tetrafluorometano (CF ₄)	0.95	6,500
Hexafluoretano (C ₂ F ₆)	0.0153	9,200
Hexafluoruro de azufre (SF ₆)	0.0078	23,900

1.1.2.1 Principales actividades generadoras de GEI

Dentro de las fuentes naturales generadoras de GEI se encuentran los volcanes. Al permanecer activos emiten CO₂; sin embargo, la cantidad de emisiones liberadas es menor en comparación con las emisiones humanas. En promedio, los volcanes emiten entre 130 y 230 millones de toneladas de CO₂ por año. Por la quema de combustibles fósiles, se libera más de 26 millones de toneladas de CO₂ a la atmósfera cada año (Weir, 2007).

A partir de la Revolución Industrial iniciada en el siglo XVIII, se intensificó de manera significativa la producción de bienes y servicios. Esto trajo consigo una mayor demanda y consumo de combustibles fósiles que generaron emisiones crecientes de GEI debido a las actividades humanas tales como la quema de combustibles fósiles y a la tala de los bosques que absorben CO₂ (IPCC, 2007). De acuerdo a estudios de la Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA, por sus siglas en inglés) las emisiones a la atmósfera de CO₂, CH₄, N₂O y gases fluorados se realizan a partir de una serie de actividades de fuentes naturales y antropogénicas tal como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2: Actividades generadoras de gases de efecto invernadero (EPA, 2014).

Gases de efecto invernadero	Fuentes
CO ₂	Quema de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón), residuos sólidos, árboles y productos de madera. La deforestación y la degradación de los suelos agregan CO ₂ a la atmósfera.
CH ₄	Durante la producción y el transporte de carbón, gas natural y petróleo. También resultan de la ganadería, las prácticas agrícolas y de la descomposición anaeróbica de los residuos orgánicos en los vertederos de residuos sólidos urbanos.
N ₂ O	Durante las actividades agrícolas e industriales, y la combustión de combustibles fósiles y residuos sólidos.
Gases fluorados	Procesos industriales y de los usos comerciales y domésticos, no ocurren naturalmente. A veces se utiliza como sustituto de sustancias que agotan el ozono, como los clorofluorocarbonos (CFC).

1.1.3 Medidas de mitigación del cambio climático

La mitigación de GEI puede lograrse mediante la conservación y aumento de las zonas forestales debido a la captura de carbono y el uso eficiente de las fuentes renovables de energía con la finalidad de mitigar las emisiones.

Para enfrentar los efectos del cambio climático, el IPCC establece algunas medidas de mitigación aplicadas mediante políticas, tecnologías y medidas que permiten limitar y disminuir las emisiones de GEI. La Tabla 3 presenta algunas de las medidas recomendadas con sus respectivas características.

Tabla 3: Principales medidas de mitigación consideradas por el IPCC.

Medidas de mitigación	Beneficios
Conversión eficiente de combustibles fósiles	La producción de calor y energía combinados permite aumentar la utilización de combustibles fósiles hasta un 80-90%, que la producción separada de electricidad y calor.
Cambio a combustibles fósiles de bajo carbono	Disminuirían las emisiones de CO ₂ en un 40% con el uso de gas natural para el año 2050. Si hay emisiones de CH ₄ , se aplicarían métodos de control.
Cambio a fuentes de energías renovables	Aprovechamiento de la energía solar, del viento y el calor interno de la tierra.
Almacenamiento y secuestro de CO ₂ .	Reduciría la concentración de CO ₂ a 450 ppm para el año 2050 necesaria para evitar que la temperatura global se incremente.

1.1.4 Conversión eficiente de combustibles fósiles

La segunda ley de la termodinámica indica que en ninguna conversión de energía se puede obtener el 100% de eficiencia debido a que una parte se degrada indefectiblemente y se pierde en forma de calor. Sin embargo, esta eficiencia trata de reducir este porcentaje de pérdida de energía.

La producción combinada de calor y energía con fines industriales o de calefacción permite un considerable aumento en las eficiencias de utilización de combustible. Con la integración

de la conversión de energía de temperaturas muy altas a muy bajas se pueden obtener los mejores rendimientos (IPCC, 2007).

Esta combinación permite aumentar considerablemente la utilización del combustible, hasta en un 80-90% que es una proporción mucho más elevada que la producción separada de electricidad y calor (UNED, 2013). Ese sistema permite el aprovechamiento de la energía del combustible para producir por un lado electricidad y por otra energía térmica aprovechable en forma de vapor, agua caliente, entre otras.

1.1.4.1 Cambio a combustibles fósiles con poco carbono

Con el cambio a combustibles de menor proporción de carbono se disminuyen las emisiones de CO₂. De todos los combustibles fósiles, el gas natural es el que produce menores emisiones de CO₂ por unidad de energía. De acuerdo al IPCC (1996), la cantidad de carbono que contiene el gas natural es de unos 15 Kg/GJ, frente a unos 20 Kg/GJ en el caso del petróleo, y unos 25 Kg/GJ en el del carbón. Por otro lado, los combustibles con menor contenido de carbono pueden convertirse con mayor eficiencia que el carbón.

Por lo tanto, al utilizar gas natural en lugar de carbón se reducirían las emisiones de CO₂ en un 40%. Considerando que la eficiencia de conversión del gas natural es generalmente más alta que la del carbón, la reducción global de las emisiones por unidad de electricidad generada podría llegar al 50% para el 2050.

Si el gas natural se dispusiera como fuente de energía doméstica, existiría el riesgo de fugas de CH₄, como principal componente del gas. Sin embargo, para reducir estas emisiones de las fugas existen métodos de control, como la ventilación o aireación por razones de seguridad. Otra opción es la quema del gas, con lo que se convierte el CH₄ en CO₂, con un potencial de calentamiento global muy inferior. Algunas de estas reducciones podrían ser económicamente factibles en muchas regiones del mundo lo que supondría muchos beneficios (IPCC, 1996).

1.1.4.2 Cambio a fuentes de energías renovables

Actualmente se desarrollan fuentes alternativas de energía tales como el aprovechamiento de la energía solar, el viento por medio de un aerogenerador y a partir de calor interno de la

tierra. Estas energías renovables contribuyeron con 13.2 % en la generación de energía eléctrica mundial de 1990 a 2010, en la que México contribuyó con 1.8% (SENER, 2010).

- Energía eólica

La generación de energía eólica se presenta como la energía renovable más vendida en el ámbito internacional por potencia instalada y por energía generada. Suministra energía eléctrica a comunidades rurales y marginadas y garantiza la seguridad energética de los países ante la volatilidad de los precios del petróleo.

- Energía solar

Esta energía se produce por medio del sol debido a la continua reacción termonuclear que en su interior se lleva a cabo a temperaturas de varios millones de grados. Esta energía puede ser aprovechada por el ser humano por medios de dos sistemas tecnológicos de conversión: fotovoltaicas y fototérmicas (Muhlia, 2014).

Los sistemas fotovoltaicos consisten en la conversión de luz solar a electricidad sin usar ningún proceso intermedio. Los dispositivos donde se lleva a cabo la transformación de luz solar en electricidad se llaman generadores fotovoltaicos. Por otra parte, los sistemas fototérmicos funcionan por medio de la conversión de la luz solar en calor sobre superficies que transfieren dicha energía a fluidos de trabajo para producción de calor de proceso (Muhlia, 2014).

- Energía geotérmica

Esta energía es la que produce el calor interno de la tierra y que se ha concentrado en el subsuelo en lugares conocidos como reservorios geotermales. El calor es extraído de mediante pozos o por otros medios (IPCC, 2011).

Esta energía también puede usarse de forma indirecta para producir electricidad. Generalmente, la fuerza que genera el vapor se aprovecha para impulsar una turbina capaz de mover un generador eléctrico.

1.1.4.3 Almacenamiento de CO₂

La captura y almacenamiento de CO₂ es una de las técnicas utilizadas para reducir las emisiones de CO₂ provocadas por las actividades humanas, por lo que bien puede aplicarse para aquellas emisiones que provengan de grandes centrales eléctricas o plantas industriales (Bai *et al.*, 2016). El objetivo de estos sistemas es separar el CO₂ producido hasta obtener una corriente de gases con una concentración de CO₂ suficientemente elevada. Una vez que se dispone de esta corriente se procede a su compresión para realizar el transporte hasta el punto donde vaya a ser almacenado de forma definitiva (Susanto *et al.*, 2016; Jinsheng *et al.*, 2016).

De acuerdo a la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés), la captura y secuestro del CO₂ es una opción de mitigación que puede reducir la concentración de CO₂ a 350 ppm para el año 2050 (IEA, 2010).

Según la EPA, para reducir las concentraciones de CO₂, propone el secuestro del CO₂ después de la captura del mismo. El secuestro consiste en el transporte del CO₂, previamente capturado y comprimido, generalmente por tuberías, a las profundidades de los océanos. Así será absorbido por los árboles, pastos, suelos y las algas. O bien, se convertirá en carbonatos minerales de tipo rocoso o en otros productos.

Este último paso, también llamado almacenamiento, se realiza a uno o más kilómetros de profundidad de las formaciones rocosas subterráneas caracterizadas por su impermeabilidad lo que evita que migren a la superficie y a la atmósfera. Una vez en el subsuelo, el CO₂ se monitorea para garantizar que permanezca secuestrado y, según sea necesario, se adoptan las medidas de mitigación que corresponda.

1.1.5 Medidas de adaptación al cambio climático

Entre las herramientas posibles para afrontar el cambio climático se encuentra las regulaciones y aplicación de la legislación, fomento de políticas y planes de manejo, el monitoreo a largo plazo y los informes de control de las especies indicadoras (plantas y animales), el cumplimiento de acuerdos internacionales, entre otros.

De acuerdo a la Ley General de Cambio Climático (LGCC), adaptación son las medidas y ajustes en sistemas humanos o naturales, como respuesta a estímulos climáticos, proyectados o reales, o sus efectos que pueden moderar el daño o aprovechar sus aspectos benéficos.

De acuerdo al IPCC, el término de adaptación concierne a las iniciativas y medidas que reducen la vulnerabilidad frente a los impactos negativos, considerando el beneficio de los efectos positivos de los sistemas naturales y antropogénicos ante el cambio climático. Las medidas de adaptación deben enfocarse a corto y a largo plazo. Incluyen componentes de manejo ambiental, de planeación y de manejo de desastres (LGCC, 2015).

Cuando estos ajustes se llevan a cabo en un sistema, se dice que tiene la capacidad de adaptación. Es decir, el sistema tiene la capacidad para ajustarse al cambio climático, incluyendo la variabilidad climática y los cambios extremos con el fin de moderar los daños potenciales, aprovechar las consecuencias positivas o soportar las consecuencias negativas (CIIFEN, 2010).

La Estrategia Nacional de Cambio Climático es el instrumento rector de la política nacional para enfrentar los efectos del cambio climático y transitar hacia una economía competitiva, sustentable y de bajas emisiones de carbono. Este describe tres ejes estratégicos para la adaptación del cambio climático:

- Reducir la vulnerabilidad y aumentar la resiliencia del sector social ante los efectos del cambio climático.
- Reducir la vulnerabilidad y aumentar la resiliencia de la infraestructura estratégica y sistemas productivos ante los efectos del cambio climático.
- Conservar y usar de forma sustentable los ecosistemas y mantener los servicios ambientales que proveen.

1.1.6 Legislación existente sobre mitigación del cambio climático

La legislación parte de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos. En el artículo 4° de la misma, establece que “toda persona tiene derecho a un medio ambiente sano para su desarrollo y bienestar. El Estado garantizará el respeto a este derecho. El daño y deterioro ambiental generará responsabilidad para quien lo provoque en términos de lo dispuesto por la ley”. Estas consideraciones están relacionadas con el cuidado, conservación,

medidas de prevención y mitigación en materia de medio ambiente, en los artículos 25, 27, 73 y 122. Dentro de sus principios se encuentran la preservación de los recursos naturales susceptibles de apropiación, la prevención y control de la contaminación que afecte la salud humana, el cuidado del ambiente frente a su uso productivo por parte del sector gubernamental y de los sectores social y privado.

Por otra parte, la Ley General del Equilibrio Ecológico para la Protección al Ambiente (LGEEPA), en su apartado de política ambiental, establece que debe incentivarse a quien proteja el ambiente, promueva o realice acciones de mitigación y adaptación a los efectos del cambio climático y aproveche de manera sustentable los recursos naturales.

El artículo 41 de la LGEEPA, indica la importancia de la investigación científica, desarrollo tecnológico e innovación para la planeación y ejecución de las medidas de adaptación y mitigación al cambio climático. Para ello, se podrá realizar convenios con instituciones de educación superior, centros de investigación, instituciones del sector social y privado, investigadores y especialistas en la materia.

En relación a la LGCC aprobada en 2012, se estableció una meta de disminución de emisiones de GEI en 30% por debajo de las condiciones actuales hacia el año 2020 sujeta al apoyo internacional, con lo que se garantiza un medio ambiente sano con la elaboración y aplicación de políticas públicas para la adaptación al cambio climático y la mitigación de emisiones de GEI. De esta forma se logra la estabilización de sus concentraciones en la atmósfera.

La LGCC prevé, además, otras herramientas como el Inventario de Emisiones de GEI, el Registro Nacional de Emisiones, el Sistema de Información sobre Cambio Climático, el Fondo para el Cambio Climático, los instrumentos económicos, las normas oficiales mexicanas y los atlas nacionales, estatales y municipales de riesgo.

Otro instrumento jurídico suscrito en 1992, aplicado a regular las emisiones, es el protocolo de Kioto. El protocolo de Kioto compromete a 37 países industrializados y a la Unión Europea a reducir sus emisiones de GEI. Reconoce que esos países son los principales responsables de los elevados niveles de emisiones de GEI que hay actualmente en la

atmósfera. También forma parte de los principios de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC, 2014).

1.2 Dióxido de carbono como principal GEI

El CO₂ es el GEI más importante en términos de su volumen emitido. Su tiempo de vida media en la atmósfera varía entre 50 y 200 años (Tabla 4). A este gas se le ha asignado un potencial de calentamiento de 1, y es usado como referencia para establecer el potencial del resto de los GEI (IPCC, 2013).

Tabla 4: Principales GEI y su persistencia en la atmósfera.

Gas de Efecto Invernadero	Persistencia en la atmósfera (años)
Dióxido de carbono (CO ₂)	Variable (50-200)
Metano (CH ₄)	12
Óxido nitroso (N ₂ O)	114
Tetrafluorometano (CF ₄)	>50,000
Hexafluoretano (C ₂ F ₆)	10,000
Hexafluoruro de azufre (SF ₆)	3,200

El volumen de emisión mundial de CO₂ es representativo de la emisión total de los GEI. Lo anterior es debido a que equivale a más del 82% de las emisiones totales consecuente del consumo y quema de combustibles fósiles (EPA, 2014). Su contribución al efecto invernadero es del 76 % respecto al total de GEI. La industria es responsable del 55-80 % de la generación de CO₂ relacionadas con la quema de combustibles fósiles (EPA, 2014).

De acuerdo a datos del Laboratorio de Investigación de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA, pos sus siglas en inglés), la concentración media de CO₂ se ha incrementado desde 275 ppm antes de la revolución industrial hasta 315 ppm en 1960. Estas concentraciones de CO₂ medidas en ppm aumentaron a 390 ppm para el año 2010 (Figura 3).

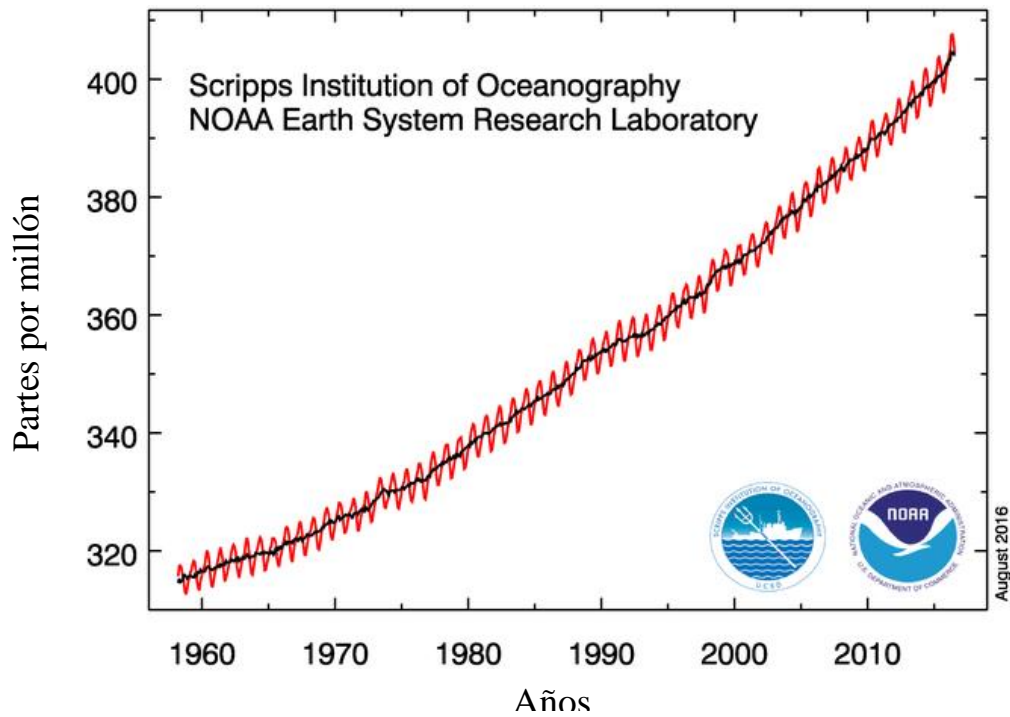


Figura 3: Emisiones de CO₂ de 1960 a 2010 (NOAA, 2010).

Además, el monitoreo del centro de investigación atmosférica Mauna Loa Observatory de Hawái, reporta emisiones promedio mensual de CO₂, desde 2012 a 2016. Estos datos recopilados se comportan con tendencia lineal creciente (Figura 4). En mayo del 2015 se registraron 403.94 ppm mientras que para marzo del 2016, 407.70 ppm (NOAA, 2016).

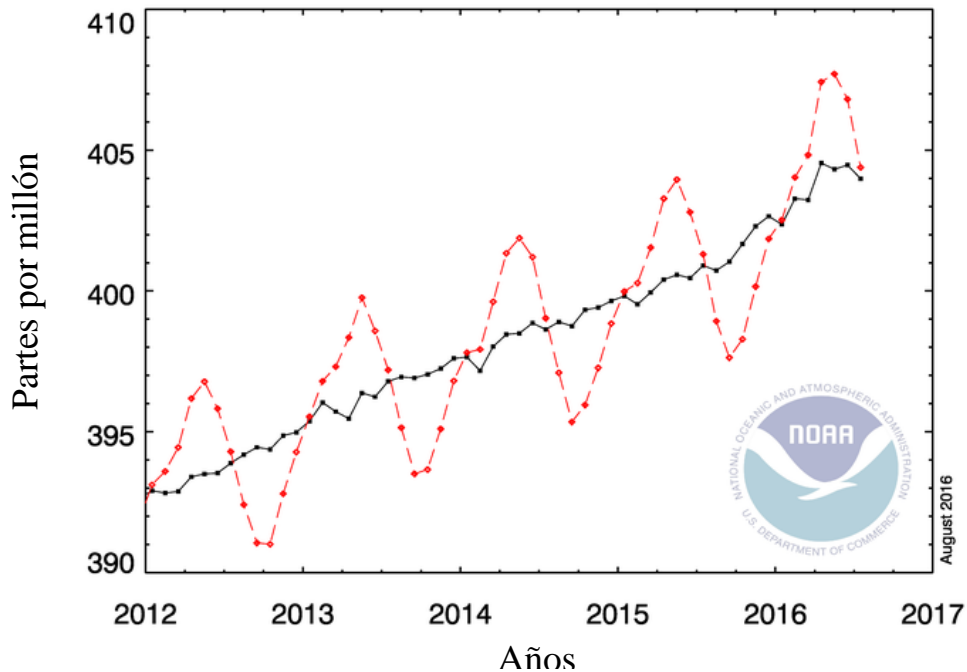


Figura 4: Concentración promedio de emisiones de CO₂ de 2011 a 2015 (NOAA, 2016).

Ante la problemática antes descrita, se buscan las maneras efectivas de disminuir las emisiones CO₂. Como se comentó, una de éstas es la captura y almacenamiento del CO₂.

1.2.1 Tecnologías de captura de CO₂

Existen tres tecnologías para la captura de CO₂ probadas a nivel de planta piloto que se encuentran en distintas etapas de demostración comercial: postcombustión, precombustión y oxicombustión (Rubin et al., 2010). A continuación se describen estas tecnologías.

1. **Postcombustión:** Se sitúa en las instalaciones una vez realizada la combustión. Los gases de combustión se hacen pasar por torres de absorción donde el solvente captura el CO₂ y deja pasar el resto de los gases. De esta forma se parte de una corriente con una concentración muy baja en CO₂ (Figura 5) (Kuramochi *et al.*, 2012, Cormos, 2015).

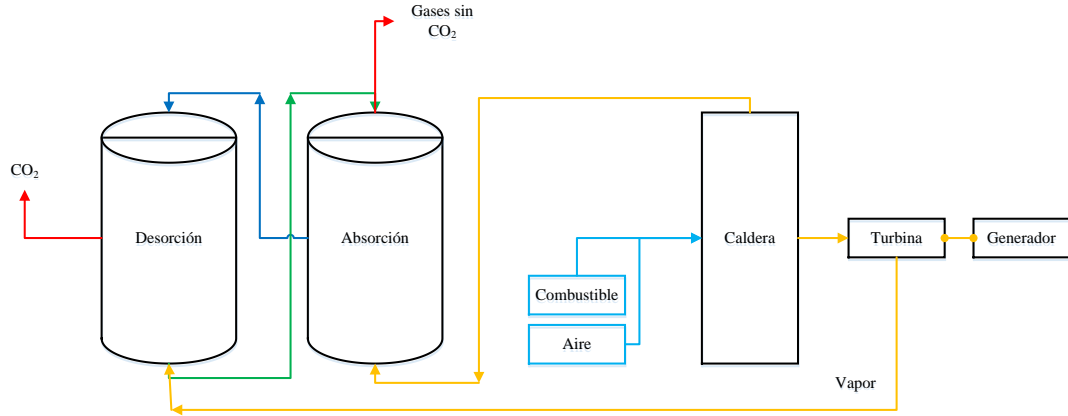


Figura 5: Sistema de Postcombustión

El solvente que atrapa el CO₂ queda saturado (línea azul) y, para utilizarlo nuevamente es necesario regenerarlo en torres de desorción. La desorción de CO₂ se logra alrededor de 300-1500 °C, para posteriormente comprimir el CO₂ y enviarlo a sitios de confinamiento (Cormos, 2016).

2. **Precombustión:** Estos sistemas se sitúan en las instalaciones antes de realizar la combustión del combustible. La separación del CO₂ se hace en un tratamiento del combustible previo a su final, conocido como gasificación. La gasificación consiste en una oxidación parcial del combustible en presencia de vapor de agua y oxígeno puro que da como resultado una mezcla de H₂, CO y CO₂. Al pasar por un segundo proceso se convierte en más H₂ y CO₂. En esta corriente la concentración de CO₂ es alta y relativamente fácil separar del H₂ (Figura 6) (Rubin *et al.*, 2010).

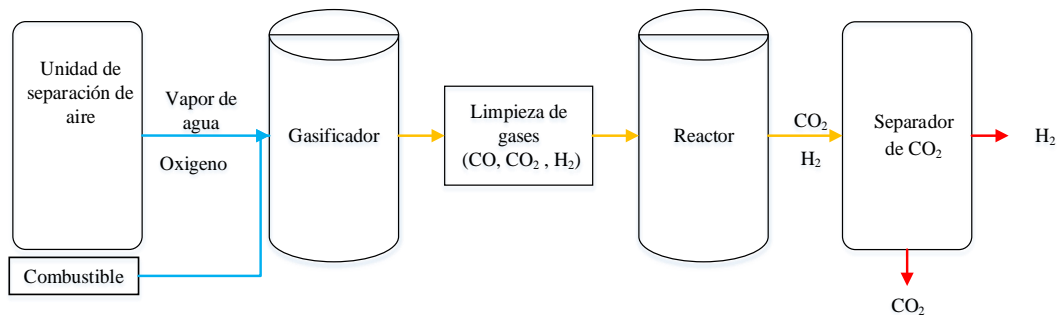


Figura 6: Sistema de Precombustión.

El gas que se obtiene a partir del carbón puede aplicarse a la producción de otro tipo de combustible (líquidos, gas natural, hidrogeno) o en un sistema de generación eléctrica de ciclo combinado, en cuyo caso se tendría lo que se conoce como IGCC (Gasificación integrada a ciclo combinado) (Zhong *et al.*, 2016).

3. **Oxicombustión:** La oxidación del combustible en el equipo de conversión se realiza con oxígeno puro en lugar de aire. Al hacer la combustión con oxígeno, los productos resultantes son esencialmente CO₂ y vapor de agua. Este último se puede separar con condensación, quedando una corriente de CO₂ lista para comprimirse (Figura 7) (Rubin *et al.*, 2010, Kuramochi *et al.*, 2012,)

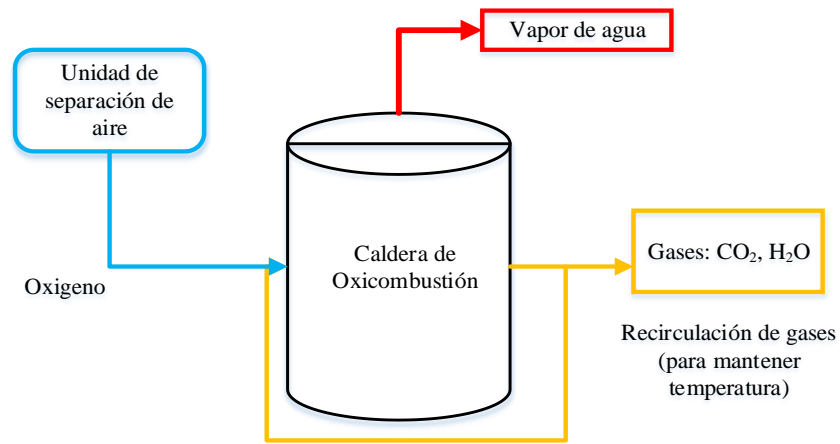


Figura 7: Sistema de Oxicombustión.

La Tabla 7 describe las ventajas y desventajas asociadas a cada una de las tecnologías de captura de CO₂. Se diferencia la aplicación en diferentes tipos de centrales y se compara en aspectos comunes como nivel de desarrollo, consumos de energía o requerimientos necesarios (Peral, 2010; Rubin *et al.*, 2010).

Tabla 5: Ventajas y desventajas de las tecnologías de captura de CO₂.

Tecnologías de captura	Ventajas	Desventajas
Postcombustión	<ul style="list-style-type: none"> • Uso comercial en la separación de CO₂ en yacimientos de gas natural. • Producción de energía (electricidad) mediante sistemas de conversión. • Escala industrial. 	<ul style="list-style-type: none"> • Presencia de impurezas de SO_x, NO_x y cenizas que afectan al absorbente. • Consumo energético para regeneración y comprimir el CO₂.
Precombustión	<ul style="list-style-type: none"> • Menor cantidad de impurezas de SO_x y NO_x, y cenizas. • Producción de H₂ a partir de la gasificación. • Generación de energía mediante ciclo combinado. • Alta pureza CO₂ capturado. • Escala industrial. 	<ul style="list-style-type: none"> • Costo en separación de oxígeno y gasificado. • Al utilizar el H₂ como combustible, las turbinas de gas y calentadores tienen que ser modificadas. • Consumo energético para la producción de oxígeno y compresión del CO₂.
Oxicombustión	<ul style="list-style-type: none"> • Generación de corriente en CO₂ hasta 95 % de pureza. • CO₂ y vapor de agua como productos resultantes. 	<ul style="list-style-type: none"> • Inversión en la planta de separación de oxígeno. • Consumo energético en la producción de oxígeno y compresión. • Escala piloto.

El uso de cada uno de estas tecnologías depende, entre otras cosas, de la concentración de CO₂, la presión de la corriente del gas y del tipo de combustible que se utiliza en el proceso de combustión. Tanto en los sistemas de precombustión y oxidación, se consideran aspectos económicos en la inversión de sistemas de separación de oxígeno y consumo energético para la producción de oxígeno y compresión de CO₂, mientras que en el sistema de postcombustión, inversión en las torres de adsorción y desorción; y consumo energético para comprimir el CO₂ y regenerar el solvente para que pueda ser utilizado en el proceso.

Por lo anterior, la tecnología de postcombustión es una de las opciones más utilizadas para capturar CO₂ mediante adsorción física, el cual consiste en la adsorción gas-sólido. El CO₂ es capturado usando un adsorbente (Liu *et al.*, 2016).

La elección de los adsorbentes es la consideración más importante para el diseño de sistemas de captura de CO₂, esto es debido a que los materiales deben ser diseñados para tener una gran capacidad de adsorción y selectividad de CO₂. Actualmente, materiales porosos, tales como zeolitas y materiales carbonosos (Hudson *et al.*, 2012; Bai *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2013) se han investigado extensamente como candidatos adsorbentes.

1.3 Captura de CO₂ con materiales porosos

La adsorción es un proceso en el cual átomos o moléculas de una sustancia que se encuentran en un medio líquido o gaseoso son retenidos en la superficie de otra sustancia sólida. La adsorción se realiza por fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas adsorbidas (Breck, 1973). Las fuerzas de interacción involucradas son de carácter químico y físico lo que da lugar a la quimisorción y fisorción, respectivamente. En la adsorción química las interacciones semejan enlaces químicos entre las moléculas adsorbidas y la superficie. Puede estar restringida a puntos moleculares definidos en la superficie y a bajas temperaturas (25 °C) (Barrer, 1982).

En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo van der Waals en las que las moléculas adsorbidas están ligadas débilmente a la superficie y a temperaturas bajas (Breck, 1973). De acuerdo a sus características es necesario que tengan una elevada capacidad de adsorción, alta selectividad hacia el componente de interés en la mezcla gaseosa y que la diferencia de temperaturas entre el proceso de adsorción y desorción sea lo más pequeña posible (Chang, 2003).

Para el caso de la adsorción de CO₂, como medida de captura de este GEI, existen materiales sintéticos o naturales. Dentro de los sintéticos o preparados se encuentran los óxidos de magnesio, óxidos metálicos, hidrotalcitas, carbón activado y zeolitas los cuales poseen una elevada área superficial (1,000 y 2,000 m²/g); mayores valores de selectividad en la separación; mientras que las capacidades de adsorción de CO₂ a elevadas suelen ser relativamente bajas (Ding y Alpay, 2000).

También existen materiales de tipo adsorbentes que abundan en la naturaleza. Estos tienen la capacidad de adsorber CO₂ incluso a temperatura ambiente. Tal es el caso de ciertas arcillas y las zeolitas las cuales presentan áreas superficiales alrededor de 500 m²/g (Pham *et al.*, 2016). Estos materiales se caracterizan por tener en su interior un sistema de huecos (poros), interconectados o no (Ding y Alpay, 2000). La distribución y tamaño de poro es parte importante en difusión de CO₂ sobre un material poroso adsorbente. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) los clasifica como microporosos, mesoporosos y macroporosos de acuerdo a su diámetro (Tabla 8).

Tabla 6: Clasificación del tamaño de poro.

Tipo de material	Diámetro
Microporos	Menor a 2 nm
Mesoporos	Entre 2 nm y 50 nm
Macroporos	Mayor a 50 nm

Entre los sistemas porosos se encuentra el carbón activado con nanoestructura y funcionalización deseables a través de un proceso de carbonización hidrotermal (Alabadi, 2015). También se encuentran las estructuras metal-orgánicas las cuales están formadas por iones metálicos conectados entre sí mediante moléculas orgánicas (Serguei, 2015). También se encuentran las zeolitas las cuales son una variedad de silicatos que forman redes de canales cristalinas (Ozekmekci, 2015).

1.3.1 Materiales microporosos

Las zeolitas representan a una familia de aluminosilicatos cristalinos de origen natural o sintético. Su estructura cristalina está formada por una red tridimensional de tetraedros de SiO_2 , AlO_2 y cationes llamados de “compensación de cargas” enlazados entre sí a través de átomos de oxígeno de los vértices de los tetraedros. Estas redes dan lugar a una serie de canales y cavidades de dimensiones moleculares de 0.2–2 nm (Breck, 1973).

Las diferentes formas en las que los tetraedros se enlazan dan lugar a una serie de sistemas de canales de diferentes dimensiones. Esto define la configuración y las características comunes de las familias zeolíticas. Existen cerca de 50 zeolitas naturales y más de 150 zeolitas sintéticas (Byrappa, 2001). Dentro de las zeolitas naturales más abundantes se encuentran las del grupo de las heulanditas (HEU). Dentro de ellas, la clinoptilolita es la zeolita natural más abundante en la naturaleza (Ozekmekci, 2015). Esta zeolita tiene la fórmula molecular de $\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})24\text{H}_2\text{O}$ pero los iones Na pueden ser sustituidos por K, Mg y Ca (Ozekmekci, 2015).

De acuerdo a su estructura cristalina definida y a propiedades las zeolitas se utilizan en diversas aplicaciones industriales, como el tratamiento y purificación de efluentes gaseosos entre ellos, la adsorción selectiva de moléculas como el CO_2 (Bonenfant, 2008). Brandani y Ruthven (2004), mencionan que la presencia de agua en las zeolitas inhibe la adsorción de CO_2 . Esto se debe a una disminución de las fuerzas y a la heterogeneidad del campo eléctrico; además de la formación de carbonatos. Esta formación de carbonatos se relaciona principalmente con la disminución de la capacidad de adsorción y a su regeneración.

Bonenfant (2008) y Yamazaki *et al.*, (2007), indicaron que la adsorción de CO_2 en zeolitas se rige en relación a los cationes intercambiables de fuerza básica y al diámetro iónico de los metales alcalinos o alcalinotérreos dentro de las cavidades zeolíticas. Estos inducen grados de basicidad y diferentes valores de campo eléctrico que son dependientes de la relación Si/Al. Además, la capacidad de adsorción de CO_2 está limitada por el tamaño de poro de la zeolita.

Las zeolitas naturales se han estudiado para la remoción de amonio y metales pesados, entre otros contaminantes presentes en agua. Su eficiencia está relacionada con la presencia de

impurezas (Ackley, 2003). Las zeolitas sintéticas no presentan esta limitante, además de su mayor campo de aplicaciones, tales como, la refinación del petróleo, formulación de detergentes, tratamiento de efluentes gaseosos y líquidos, purificación de gases, mejoradores de suelos, ganadería, entre otros. Además, se utilizan como materiales adsorbentes, de intercambio iónico y como catalizadores o soporte de estos (Tabla 9).

Tabla 7: Aplicaciones industriales de las zeolitas (Ackley, 2003).

Aplicaciones	Áreas aplicadas
Adsorbentes	<ul style="list-style-type: none"> • Remoción de compuestos de azufre del gas natural. • Purificación de gases industriales, CO₂ y agua. • Adsorción de NO_x y SO_x generados en la combustión.
Intercambiadores iónicos	<ul style="list-style-type: none"> • Ablandamiento de aguas. • Eliminación de iones NH₄ en aguas. • Almacenamiento de desechos radiactivos.
Catalizadores	<ul style="list-style-type: none"> • Transformación de metanol a gasolina. • Alquilación e isomerización de aromáticos. • Síntesis orgánica. • Química inorgánica.

1.3.1.1 Adsorción de CO₂: estudio de casos

Las zeolitas tienen características texturales y estructurales favorables tales como estructura porosa, elevada cristalinidad y gran área superficial específica. Estas características permiten que las zeolitas sean empleadas como materiales adsorbentes de gases como el CO₂. Sin embargo, a presiones atmosféricas estos materiales presentan baja capacidad de adsorción. En la Tabla 10 se presentan las características de materiales microporosos, el tratamiento empleado y algunas observaciones respecto al uso de zeolitas para la captura de CO₂.

Tabla 8: Estudios de captura de CO₂ en materiales zeolíticos y otros materiales microporosos.

Material (Tamaño promedio de poro, nm)	Preparación y modificación	Condiciones de prueba de captura de CO ₂ (Temperatura/Presión/Técnica)	Capacidad de adsorción (mmol/g)	Observaciones	Referencia
Zeolita ZSM-5 (NR)	Síntesis hidrotermal utilizando sílice, NH ₄ NO ₃ , NaOH y NaAlO ₃ . Agentes direccionador de estructura: (C ₂ H ₅) ₄ N(Br), (CH ₃) ₄ N(Br) y (CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₄ N(Br). Impregnación: Polietilenimina (PEI)	0-100°C/NR /TGA	2.6	Mayor adsorción de CO ₂ en microporos que en mesoporos debido a mayor campo eléctrico.	Lee <i>et al.</i> , 2015
Zeolita X (0.7)	Síntesis hidrotermal con laterita (83.8% SiO ₂ , 18.5% Al ₂ O ₃ , 4.6% Fe ₂ O ₃) y bauxita (18.5% SiO ₂ , 59.5% Al ₂ O ₃ , 18.4% Fe ₂ O ₃).	0-30°C/0-100 KPa /Isoterma de adsorción	2.1	6 h son suficientes para la formación de la zeolita X, más tiempo favorece a la formación de sodalita.	Liu <i>et al.</i> , 2014
Zeolita 13X (0.24)	Síntesis hidrotermal (Zeochem)	0-75°C/400-800 KPa /TGA	6	La capacidad de adsorción aumenta con la presión, a partir de 100 KPa permanece constante.	Kacem <i>et al.</i> , 2015
Zeolita 5A (0.20)			5		
Zeolita 13X (NR)	Síntesis hidrotermal (NH ₄ NO ₃ , NaOH y NaAlO ₃), funcionalizada con MEA de 0-10%.	25 -75°C/0-1000 KPa /TGA	5.6x10 ⁻³	El aumento de MEA tiende bloquear los poros y reducir el CO ₂ .	Bezerra <i>et al.</i> , 2014

Tabla 10: Estudios de captura de CO₂ en materiales zeolíticos y otros materiales microporosos (Continuación).

Material (Tamaño promedio de poro, nm)	Preparación y modificación	Condiciones de prueba de captura de CO ₂ (Temperatura/Presión/Técnica)	Capacidad de adsorción (mmol/g)	Observaciones	Referencia
Zeolita NaA (NR)	Síntesis hidrotérmica (Al (OH) ₃ , NaOH, sílice; intercambio iónico con KCl).	25°C/101 KPa /TGA	3.7	El tamaño de los cristales aumenta al incrementar la temperatura de síntesis.	Cheung <i>et al.</i> , 2013
Zeolita Rho (0.36)	Síntesis hidrotérmica (SiO ₂ , NaAlO ₂ , CsOH, NaOH y Hexaoxaciclooctano).	25-800°C/101 KPa/ TGA	3.4	Como consecuencia de calcinación hubo una reducción de poros y por ende disminución en la adsorción de CO ₂ .	Araki <i>et al.</i> , 2012
Chabazita (0.37)	Síntesis de chabazita con intercambio iónico (Na y K).	0 °C/103 KPa/ Isoterma	5.6	La mayor adsorción se asocia a iones de mayor tamaño (K) a presiones de 0.09 KPa.	Ridha y Webley, 2009
Zeolita T (0.36x0.51)	Síntesis hidrotérmica (Hidróxido de tetrametilamonio, NaOH, KOH, sílice, aluminato de sodio).	15-40 °C/100 KPa/ Isotermas	4.01	La adición de precursor facilita la síntesis de zeolita T en 120 horas. Al aumentar el tiempo (0-120 horas) aumenta la cristalinidad de la zeolita T.	Jiang <i>et al.</i> , 2013

Tabla 10: Estudios de captura de CO₂ en materiales zeolíticos y otros materiales microporosos (Continuación).

Material (Tamaño promedio de poro, nm)	Preparación y modificación	Condiciones de prueba de captura de CO ₂ (Temperatura/Presión/ Técnica)	Capacidad de adsorción (mmol/g)	Observaciones	Referencia
Zeolita 13X (NR)	Síntesis hidrotermal (Silica coloidal, NaOH, NH ₄ NO ₃ , NaAlO ₃)	120-200 °C/0-140 KPa/ Isotermas	1.5	Máxima capacidad de adsorción a 200°C, y rápida cinética por debajo de los 200°C.	Lee <i>et al.</i> , 2011
Zeolita Y (1.2)	Síntesis hidrotermal (Na-FAU) mediante dispersión de neutrones (Na y Cs).	0-25°C/0-101 KPa/ Isotermas	6.45	La capacidad de adsorción se debe a la distribución e interacción Na-CO ₂ .	Wong-Ng <i>et al.</i> , 2013
Zeolita ZSM-5 (0.5)	Síntesis hidrotermal (Zeochem, Suiza)	25-140°C/ 100-1000 KPa/ Isotermas	2.7	La capacidad de adsorción de 13X (0.27 cm ³ /g) es mayor respecto a ZSM-5 (0.16 cm ³ /g) debido al elevado volumen de microporos por unidad de masa de adsorbente.	Hefti <i>et al.</i> , 2015
Zeolita 13X (1.4)	Síntesis hidrotermal (Zeochem, Suiza)		7.2		
Chabazita (NR)	Síntesis hidrotermal (KOH, zeolita Y, CaCl ₂).	120-200 °C/ 0-140 KPa / Isotermas	2.8	La capacidad de adsorción es afectada por carbono y sulfuros (20% en peso).	Lee <i>et al.</i> , 2011

NR: No reportado

La temperatura de adsorción es un factor importante debido a que la adsorción física es un proceso exotérmico. Es decir, de manera general, a mayor temperatura se tendrá una menor capacidad de adsorción. Lo anterior está ampliamente estudiado, por ejemplo, en el trabajo de Jones *et al.*, (2009) muestran un gráfico que presenta la capacidad de captura de CO₂ de diferentes materiales respecto a la temperatura (Figura 8).

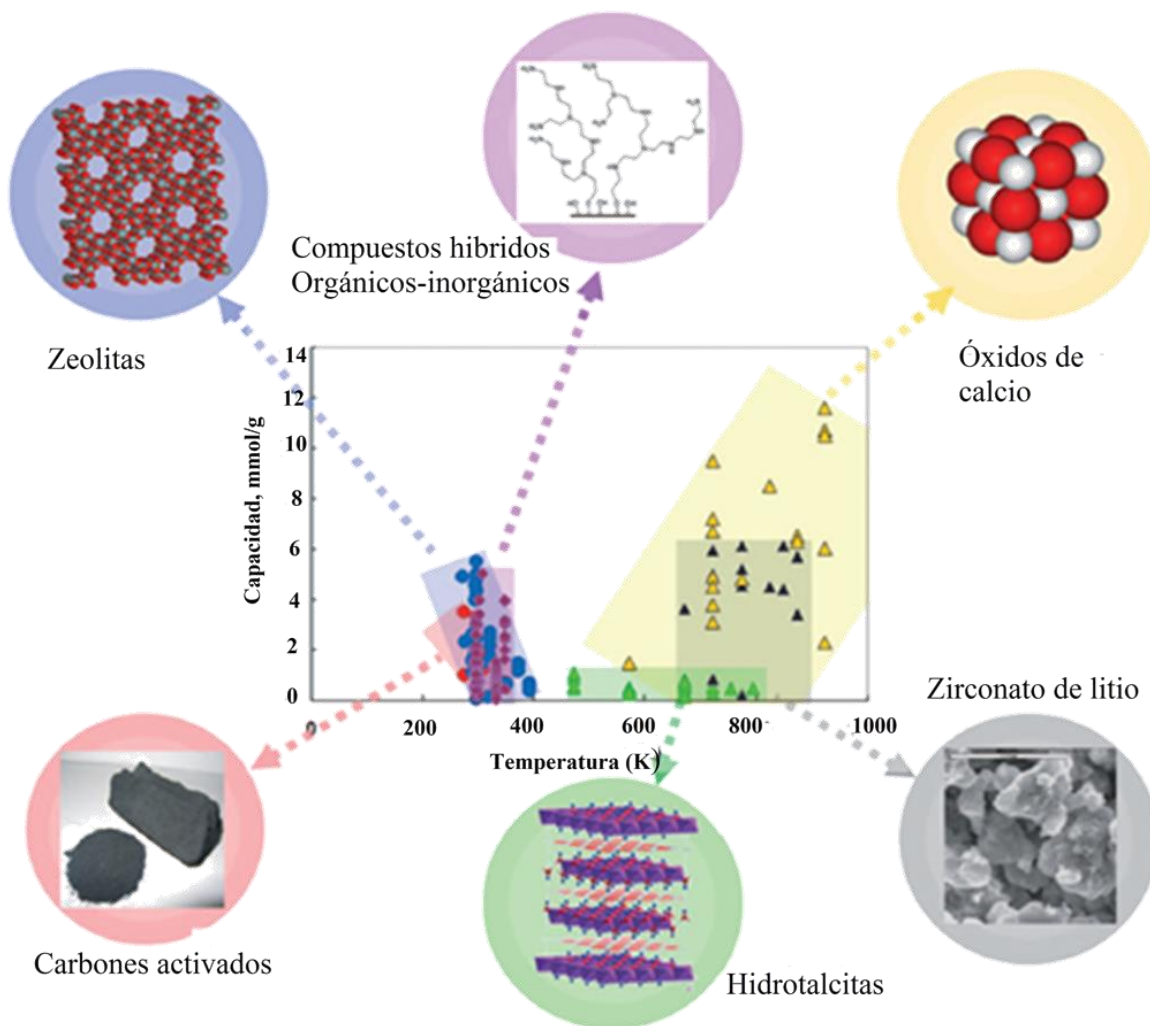


Figura 8: Capacidad de adsorción de materiales respecto a la temperatura.

La Figura 8 presenta a otros materiales para capturar CO₂ tales como los óxidos de calcio y zirconatos de litio que presentan una capacidad de captura de CO₂ casi del doble respecto a la máxima capacidad mostrada para las zeolitas. Sin embargo, para lograr lo anterior, se

deben tener temperaturas de la corriente gaseosa de aproximadamente 450° C. En los casos de combustión los gases salen a esta temperatura y podría ser factible utilizar estos materiales para capturar el CO₂. Sin embargo, actualmente se requiere aumentar la eficiencia de los sistemas de generación de energía mediante la implementación de sistemas de ciclo combinado. Estos sistemas implican variaciones en las corrientes de los gases de combustión lo que perjudicaría a sistemas de captura de CO₂ con los materiales cerámicos mencionados. Por lo anterior, sería una mejor opción llevar a cabo la captura de CO₂ cuando la corriente gaseosa ya tiene una menor temperatura, es decir, cuando se haya aprovechado la mayor cantidad de calor, en el que se podría utilizar las hidrotalcitas, MOF's, carbones activados y zeolitas, como se indica en la Figura 8.

De acuerdo a la Figura 8, las zeolitas presentan una capacidad de adsorción entre 0 y 130° C, siendo la máxima capacidad de adsorción de aproximadamente 6 mmol/g a una temperatura de 50° C. Lo anterior significa que la temperatura a la cual debe descender la corriente gaseosa que sale de los sistemas de combustión debe ser de aproximadamente de 50° C para que las zeolitas puedan capturar CO₂ de manera efectiva.

Por otro lado, dentro de las zeolitas mostradas en la Tabla 10, las que presentaron mayor capacidad de adsorción fueron la zeolita X, Y y la chabazita con 7.2, 6.45 y 5.6 mmol/g, respectivamente. La zeolita que presentó la menor capacidad de adsorción fue la zeolita X sintetizada por Lee *et al.*, (2011). Existe una contradicción en cuanto a la capacidad de adsorción que muestran dos estudios que sintetizaron la misma zeolita X. La diferencia radica en el tamaño de poro de ambas zeolitas. La zeolita X sintetizada por Hefti *et al.*, (2015) tiene un tamaño de poro menor a la sintetizada por Lee *et al.*, (2011) y por esto esa zeolita tiene una menor capacidad de adsorción de CO₂. Además de que las temperaturas a las cuales se realizaron la adsorción de CO₂ en ambos estudios fueron diferentes.

La adición de grupos básicos funcionales en las zeolitas, como los aminos (aminas, iminas y amidas) y nitrogenados (amoniacos), genera sitios de adsorción mucho más fuerte sobre la superficie lo que conlleva a una selectividad de CO₂. Sin embargo, se ha demostrado que la impregnación de grupos funcionales tienden a obstruir los microporos de la zeolita (Bezerra *et al.*, 2014).

1.3.2 Materiales mesoporosos

Los materiales mesoporosos se caracterizan por tener una distribución de tamaño de poro entre 2 y 50 nm. Esto les permite tener una elevada superficie específica, volumen de poro y elevada transferencia de masa en su interior.

Yanagisawa, en 1990 comenzó la preparación de los materiales silíceos mediante tratamiento hidrotermal. Este autor logró obtener materiales con elevadas áreas superficiales de 900 m²/g y tamaños de poros entre 2-4 nm.

En 1992, Beck y colaboradores prepararon los denominados M41S. La familia de materiales M41S ha dado el inicio a una serie de estudios de materiales mesoporosos sintetizados. Entre estos soportes sólidos están las familias HMS, MSU y SBA los cuales poseen gran área de superficie, mayor diámetro de poro y gran volumen de poros. Estas características han motivado su preparación y su aplicación como materiales adsorbentes de CO₂ (Sanz *et al.*, 2015).

La obtención de estructuras mesoporosas comienza con la preparación de un gel en condiciones hidrotermales. Se utilizan surfactantes, es decir, moléculas orgánicas de carácter anfifílico. Esto implica un componente hidrofílico (cabeza polar) y un componente hidrofóbico (cadena apolar). Ambos actúan como agentes directivos de estructuras para formar los canales de poros por medio de micelas, tal como se aprecia en la Figura 9 (Rekha *et al.*, 2016)

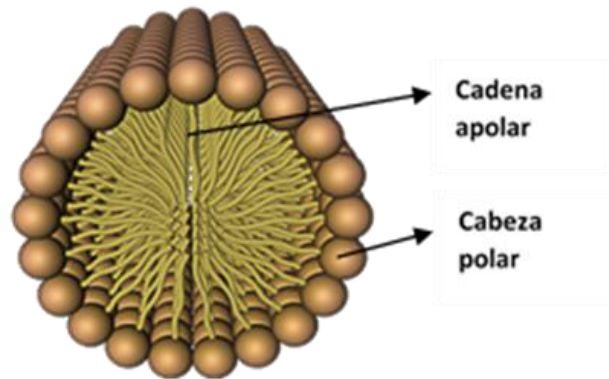


Figura 9: Formación de micelas con patas anfifílicas

Las micelas son un conjunto de partículas cargadas en un medio acuoso. Consisten en un núcleo formado por bloques hidrofóbicos rodeados por una de bloques hidrofílicos (Rekha *et al.*, 2016, Liang-Yi, Hsunling, 2013). Estos núcleos provocan la aglomeración y alineación de cilindros y, al agotar la disponibilidad de agua, se aprecia la formación de un gel. Las plantillas mesoporosas formadas deben ser removidas por calcinación o extracción a fin de lograr una estructura porosa abierta (Figura 10).

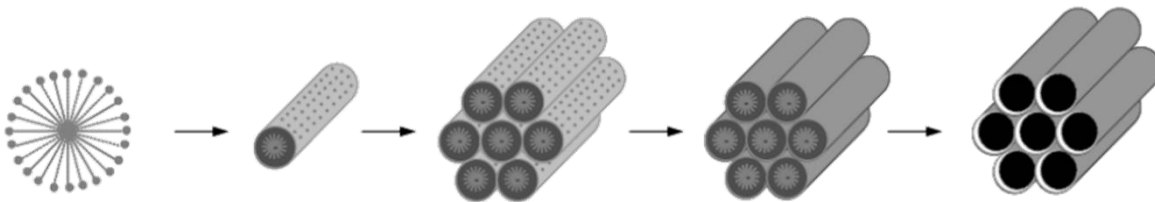


Figura 10: Formación de estructura mesoporosa mediante plantillas.

1.3.2.1 Adsorción de CO₂: estudio de casos

Los materiales mesoporosos sintetizados a base de sílices poseen estructuras ordenadas y tamaños de poros uniformes, dicha estructura depende del agente surfactante en solución. En los materiales mesoporosos aumenta la difusión molecular de CO₂ respecto a los microporos, lo cual promueve el aumento de la capacidad de adsorción del mismo (Ryoo *et al.*, 2009).

En la Tabla 11 se presenta los casos de estudios de síntesis materiales mesoporoso, el tratamiento empleado y las observaciones respecto a la capacidad de adsorción de CO₂.

Tabla 9: Estudios de materiales mesoporosos en la captura de CO₂.

Material (Tamaño promedio de poro, nm)	Preparación y modificación	Condiciones de captura de CO ₂ Temperatura/Presión/ Técnica	Capacidad de adsorción (mmol/g)	Observaciones	Referencia
MCM-41 (5)	Síntesis hidrotermal (Sílice, CTAB, TEOS, NaOH) y funcionalización AP, ED, PEI, PEHA, TEPA.	45°C/101 KPa/ Isoterma	2.36	La doble impregnación mantiene una mayor capacidad de adsorción.	Sanz <i>et al.</i> , 2015.
Macro-monolito (15.8)	Síntesis de monolitos de sílice, funcionalizado con PEI	25-75°C/ 1-100 KPa/ Isotermas	2.3	La más alta capacidad de adsorción a fue a la temperatura más alta (75°C).	Gargiulo <i>et al.</i> , 2015.
SBA-15 (6.6)	Síntesis de SBA-15 y funcionalizados con melamina y dendrímeros de amina a base de acrilato.	30-75°C/ 1-100 KPa/ TGA	0.5	Los dendrímeros debilitan la resistencia de difusión.	Jing <i>et al.</i> , 2014
Organosilica de ciclofosfazeno (2.8)	Síntesis hidrotermal (trietoxisilano y cloruro de fosfonitrilico; CTAB y TEOS como precursores).	25-45°C/ 1-100 KPa/ TGA	2.19	La capacidad de adsorción no cambia en los dos primeros ciclos y mantiene una eficiencia de 90% incluso después de 6 ciclos.	Rekha <i>et al.</i> , 2016
Alúmina (7.3)	Síntesis sol-gel (alúmina), impregnación con TEPA.	25°C/ 101 KPa/ Isoterma	0.7	Desorción completa de CO ₂ a 85°C.	Cai <i>et al.</i> , 2014

Tabla 11: Estudios de materiales mesoporosos en la captura de CO₂ (continuación).

Material (Tamaño promedio de poro, nm)	Preparación y modificación	Condiciones de captura de CO ₂ Temperatura/Presión/ Técnica	Capacidad de adsorción (mmol/g)	Observaciones	Referencia
Espumas celulares (NR)	Síntesis e impregnación de polietilenimina (PEI).	25°C/ 101 KPa/ TGA	5.16	Con 70% en peso de PEI se encontró la mayor capacidad de CO ₂ .	Liu <i>et al.</i> , 2015
Sílice	Síntesis (sílice y NaOH), funcionalizada con PEI.	120°C/ 101 KPa/ TGA	2.36	El NaOH forma gránulos y son más estables (10 ciclos) en la adsorción/desorción de CO ₂ .	Klinthong <i>et al.</i> , 2014
Sílice esférica	Síntesis (copolímero de tipo di-bloque con tensoactivo no iónico).	0-25°C/ 101 KPa/ Isotermas	9	Máxima capacidad de adsorción a 0 ° C.	Chalal <i>et al.</i> , 2015
Sílice mesoporoso (9.1)	Síntesis (residuos de fibras ópticas) mediante pulverización de aerosol.	25°C/ 101 KPa/ TGA	2.88	La capacidad de adsorción es atribuida al tamaño de poro y al mayor volumen de poro (1.24 cm ³ /g), respecto a 9.99y 1.10 cm ³ /g, respectivamente.	Liang-Yi, Hsunling, 2012
MCM-41 (3)	Síntesis (Na ₂ SiO ₃ .9H ₂ O y CTAB).		2.54		
SBA-15 (6.5)	Síntesis (copolímero tri-bloque y NaOH Y SiO ₂).		2.66		

Tabla 11: Estudios de materiales mesoporosos en la captura de CO₂ (Continuación).

Material (Tamaño promedio de poro, nm)	Preparación y modificación	Condiciones de captura de CO ₂ Temperatura/Presión/ Técnica	Capacidad de adsorción (mmol/g)	Observaciones	Referencia
MCM-41 (10.9)	Síntesis hidrotermal (pirólisis de Cabot, CTAB y TMAOH) funcionalizada con DMDA y TRI	25-70°C/ 101 KPa/ TGA	6.98	Mejor adsorción con TRI descrito por el modelo Avrami a bajas concentraciones (5%) de adsorbato en una columna de lecho fijo.	Serna, Sayari, 2010
MCM-41 (9.6)	Síntesis hidrotermal (pirólisis de Cabot, CTAB y TMAOH) funcionalizada con PEI y TRI.		5.0		
MCM-41(8.2)	Mismas condiciones que el anterior; funcionalizada con DMDA y PEI		3.6		
MCM-41 (2.8)	Síntesis con CTMABr, NaOH, silicato (HS-40) e impregnación húmeda de PEI.	25 -90°C/ 101 KPa/ TGA	2.52	La estructura permanece intacta hasta 50% en peso de PEI, más allá de este, la PEI comienza a recubrir en la superficie externa.	Won-Jin, <i>et al.</i> , 2008
SBA-15 (5.5)	Síntesis de copolímero de 3 bloques (P123), HCl, TEOS, e impregnación húmeda de PEI.		2.88		

Tabla 11: Estudios de materiales mesoporosos en la captura de CO₂ (Continuación)

Material (Tamaño promedio de poro, nm)	Preparación y modificación	Condiciones de captura de CO ₂ Temperatura/Presión/ Técnica	Capacidad de adsorción (mmol/g)	Observaciones	Referencia
SBA-16 (4.1)	Síntesis de copolímero de 3 bloques (F127), TEOS, HCl, BuOH, e impregnación húmeda de PEI.	25 -90°C/ 101 KPa/ TGA	2.93	El diámetro de poro del material es el factor más significativo con respecto al control de la cinética de adsorción	Won-Jin, <i>et al.</i> , 2008
MCM-48 (3.1)	Síntesis con CTMABr, sílice, NaOH y LE-4 C ₁₂ H ₂₅ O(C ₂ H ₄ O) ₄ H, e impregnación húmeda de PEI.		2.70		
KIT-6 (6.0)	Síntesis de copolímero 3 bloques (EO ₂₀ -PO ₇₀ EO ₂₀), butanol, HCl, BuOH, TEOS, e impregnación húmeda de PEI.		3.06		
Espuma Silícea Mesocelular (12)	Síntesis con TEOS, HCl, copolímero no iónico, TMB) e impregnación húmeda de PEI, 50% en peso.	73-115°C/ 101 KPa/ TGA	3.43	En ausencia de agua la relación CO ₂ /amina es de 1:2 y, en presencia de agua, es de 1:1 para formar 1 mol de carbamato o bicarbonato de amonio, respectivamente.	Subagyono <i>et al.</i> , 2011
SBA-15 (6.8)	Síntesis con TEOS, HCl, copolímero no iónico e impregnación húmeda de PEI, 50% en peso.		2.43		

Tabla 11: Estudios de materiales mesoporosos en la captura de CO₂ (Continuación)

Material (Tamaño promedio de poro, nm)	Preparación y modificación	Condiciones de captura de CO₂ Temperatura/Presión/ Técnica	Capacidad de adsorción (mmol/g)	Observaciones	Referencia
MCF (23)	Síntesis (copolímero (P123), HCl, TMB, TEOS NH ₄ F) e impregnación de PEI.	25-100°C/ 101 KPa/ TGA	3.45	50% en peso de PEI mostró mayor capacidad de adsorción a 75°C durante 8 ciclos.	Yan <i>et al.</i> , 2011
MCM-41 (11.4)	Síntesis (sílice coloidal, CTAB y TMAOH y DMDA) e impregnación PEI.	25-100°C/ 101 KPa/ TGA	4.68	A 75°C y 55% en peso de PEI se encontró la máxima capacidad debido a una mejor dispersión dentro de los canales hidrófobos.	Heydari- Gorji, Sayari., 2011
MCM-41 (3.0)	Síntesis hidrotermal de residuos industriales (LCD), CTAB funcionalizados con TEPA.	25°C/ 101 KPa/ TGA	2.56	Los materiales sintetizados con residuos pantallas de cristal líquido presentan una capacidad de adsorción similar a la determinada de los materiales preparados con surfactantes químicos.	Liang-Yi y Hsunling, 2013
MCM-41 (3.1)	Síntesis de Na ₂ SiO ₃ -9H ₂ O, CTAB		2.54		

Tabla 11: Estudios de materiales mesoporosos en la captura de CO₂ (Continuación)

Material (Tamaño promedio de poro, nm)	Preparación y modificación	Condiciones de captura de CO ₂ Temperatura/Presión /Técnica	Capacidad de adsorción (mmol/g)	Observaciones	Referencia
SBA-15 (9.1)	Síntesis hidrotermal de residuos industriales (LCD), copolímero e bloques (P123) funcionalizados con TEPA.	25°C/ 101 KPa/ TGA	2.86	Los materiales sintetizados con residuos pantallas de cristal líquido presentan una capacidad de adsorción similar a la determinada de los materiales preparados con surfactantes químicos.	Liang-Yi y Hsunling, 2013
SBA-15 (6.5)	Síntesis de copolímero 3 bloques (P123) y Silicato sódico, NaOH funcionalizados con TEPA.		2.65		
Sílice mesoporoso (2.4)	Síntesis (TEOS, CTAB, etanol y HCl) e impregnación de TEPA.	30-70°C/ 101 KPa/ TGA	2.94	La capacidad de adsorción se conserva por 20 ciclos de adsorción/desorción.	Hou-Chuan <i>et al.</i> , 2012
MCM-41(3.3)	Síntesis hidrotermal (Sílice coloidal, CTAB, TMAOH)	25°C/ 2500 KPa/ TGA	9.5	Favorece a la adsorción/desorción en altos valores de presión (2500 KPa).	Belmabkhou t y Sayari, 2009

La captura de CO₂ con materiales mesoporosos implica menores restricciones a la difusión del CO₂ en los poros del material. El problema de difusión del CO₂ en los poros es más notorio en el caso de las zeolitas por lo que es preferible utilizar los materiales mesoporosos. Aún con la impregnación de los grupos nitrogenados se esperaría que la obstrucción de los poros no afectara de manera significativa la difusión del CO₂ sobre los poros. Por lo tanto, ya en un sistema de captura de CO₂ con membranas elaboradas con estos materiales se esperaría que la adsorción fuera más rápida que en el caso de que las membranas fueran elaboradas con zeolitas.

De la Tabla 11 los materiales mesoporosos más utilizados son el MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41, por sus siglas en inglés) y el SBA-15 (Santa Bárbara Amorphous No. 15, por sus siglas en inglés) con tamaños de poro de entre 3 y 11 nm para el primero y de 4 a 9 nm para el SBA-15. Esto indica que sería preferible utilizar el MCM-41 respecto al SBA-15 para el caso de captura de CO₂. Si fuera el caso de la impregnación de algún grupo nitrogenado para aumentar la capacidad de captura de CO₂ se preferiría el MCM-41 debido al mayor tamaño de poro.

El SBA-15 mostró una capacidad de adsorción de CO₂ de 2.73 ± 0.17 mmol/g y para el caso del MCM-41 fue de 3.27 ± 1.02 mmol/g. Este último se calculó sin considerar el estudio de Belmabkhout y Sayari, (2009) debido a que estos autores realizaron la prueba de captura a una presión de 2500 KPa (24 atm) y encontraron una capacidad de adsorción de 9.5 mmol/g. De manera general, los estudios se realizaron a una presión de 101 KPa (1 atm), excepto el estudio mencionado.

Además, como en el caso de la captura de CO₂ con zeolitas, la captura de CO₂ utilizando MCM-41 y SBA-15 se ve influenciada por la temperatura. La máxima capacidad de adsorción fue de entre 70 y 75° C para el caso del MCM-41. En este caso, los grupos amino utilizados fueron dimetildecilamina (DMDA), polietilenimina (PEI) y trimetoxisilipropilamino (TRI). Cada una de estas moléculas tiene varios átomos de nitrógeno con carácter básico y afines a la molécula del CO₂. Este permite que presenten excelentes resultados para la captura de CO₂ y que sean considerados en más estudios de funcionalización de materiales mesoporosos.

A partir de los estudios de materiales mesoporosos en la captura de CO_2 , se construyeron las Figuras 11 y 12, donde se muestra la capacidad de adsorción de CO_2 en función del tamaño de poro del MCM-41 y del SBA-15, respectivamente. Para el caso del MCM-41 se observa que a mayor tamaño de poro la capacidad de adsorción de CO_2 aumenta mientras que para el caso del SBA-15 no se aprecia una dependencia similar.

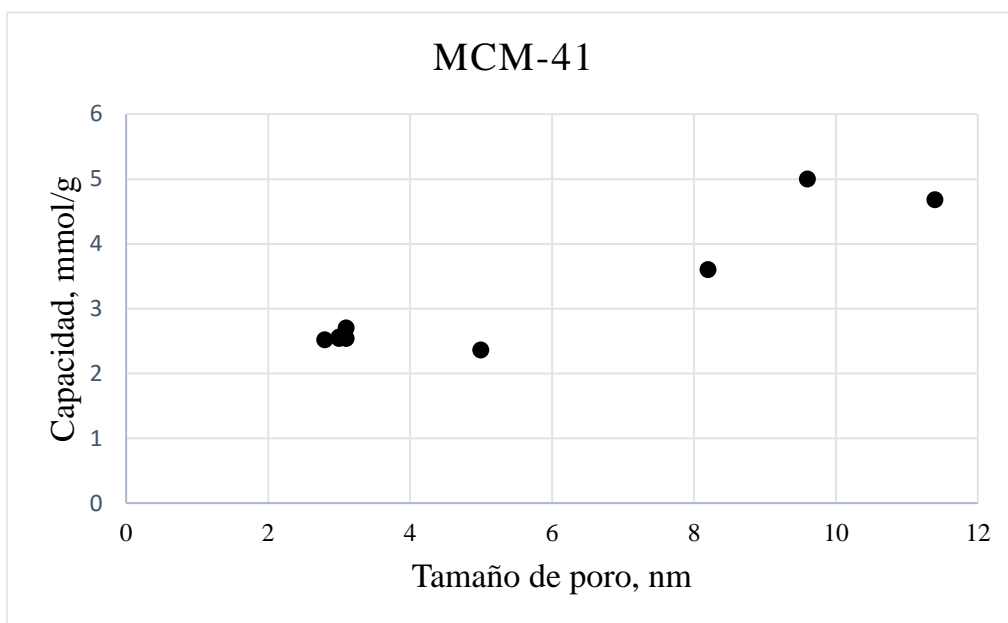


Figura 11: Capacidad de adsorción de CO_2 en función del tamaño de poro.

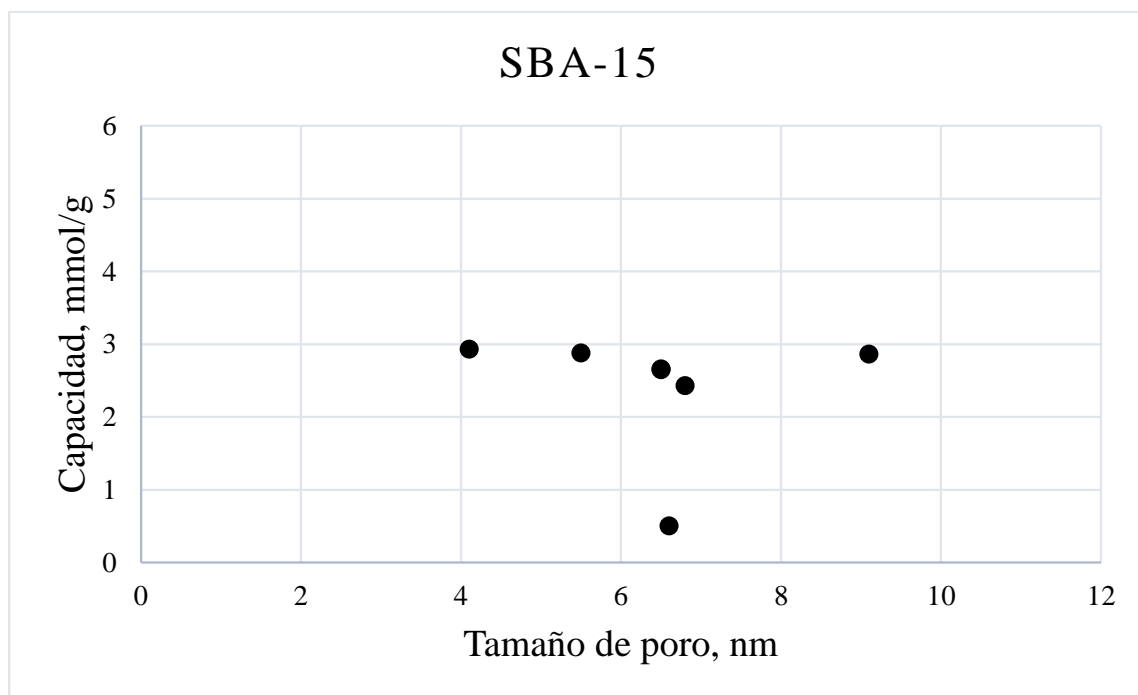


Figura 12: Capacidad de adsorción de CO₂ en función del tamaño de poro.

Para determinar el efecto de la temperatura sobre la cantidad de CO₂ adsorbido sobre los materiales MCM-41 y SBA-15, se construyeron las Figuras 13 y 14, respectivamente. Para el caso del MCM-41 se observan las máximas capacidades de adsorción entre los 65 y 95° C, mientras que para el caso del SBA-15 no se observa una relación entre la temperatura y la cantidad de CO₂ adsorbido.

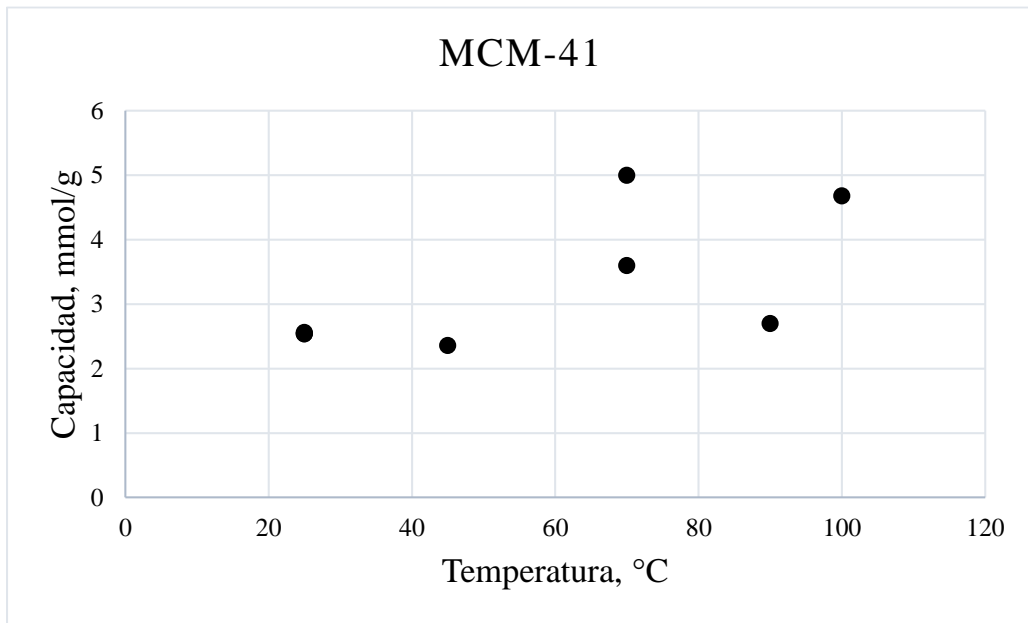


Figura 13: Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción.

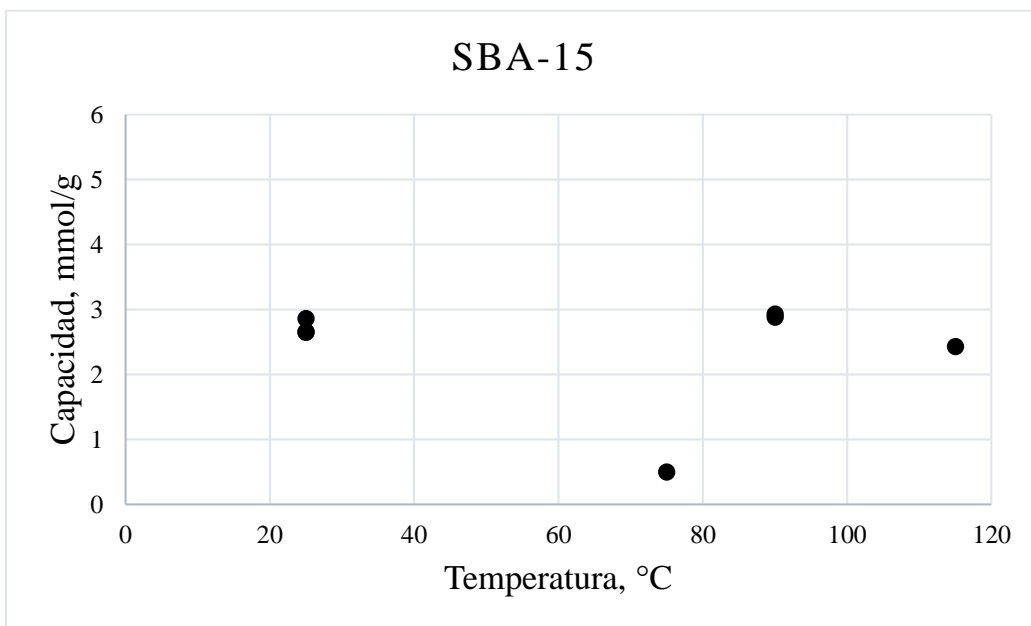


Figura 14: Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción.

Otro parámetro significativo a considerar es la cantidad de grupo nitrogenado injertado en los poros del material mesoporoso debido a que, una cantidad excesiva del injerto, bloquea a los poros lo que impide la entrada del CO₂. Won-Ji *et al.*, (2008) reportaron la inserción de hasta un 50% en peso de PEI, tanto en MCM-41 así como en SBA. Además, estos autores evaluaron utilizar otro el material KIT-6 con un diámetro de poro de 6 nm. Para este último la capacidad de adsorción fue de 3.06 mmol/g, ligeramente superior que para el caso de MCM-41 y SBA-15. Sin embargo, de manera general los estudios contemplan utilizar entre 5 y 10% de la molécula nitrogenada para mejorar la afinidad hacia la molécula de CO₂. Cabe señalar que la selección del tipo y cantidad a impregnar de la molécula nitrogenada debe estar en función del tamaño de poro del material mesoporosos.

1.4 Preparación de materiales zeolíticos utilizando zeolita clinoptilolita

Existen algunos trabajos que han considerado a las zeolitas naturales como materia prima de otros materiales. Debido a su composición química y a su transformación fisicoquímica a algún material cerámico. San *et al.*, (2003) elaboraron un material cerámico utilizando cuarzo y zeolita clinoptilolita en una proporción 3:1. La mezcla fue molida hasta obtener un tamaño de partícula de 90 µm. Posteriormente fue tratada a temperaturas de 1000, 1100 y 1200 por 7 horas. Los autores obtuvieron un material cerámico con una porosidad de 48.5% el cual fue propuesto para ser utilizado como un material filtrante de líquidos.

Yoleva *et al.*, (2011) utilizaron zeolita natural clinoptilolita, como aditivo puzolánico, para mejorar la estabilidad química, acidez, resistencia a los sulfatos y la resistencia mecánica del cemento.

Por otro lado, Tunc y Demierkiran, (2014) utilizaron clinoptilolita, mezclada con MgO y Al₂O₃, para elaborar cordierita. La cordierita es un material cerámico que se utiliza como monolito en los convertidores catalíticos, como filtros, en hornos, como aislante térmico y membranas, entre otras aplicaciones.

Hosseini *et al.*, (2015) elaboraron SiC utilizando zeolita clinoptilolita y carbón mesoporoso CMK-1. La zeolita fue utilizada como fuente de Si y el material CMK-1, como fuente de

carbono. El Al contenido en la clinoptilolita fue removido mediante lixiviación ácida en la etapa de purificación del SiC elaborado.

Brunduy Cerri (2015) elaboraron un material cerámico $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ (aluminosilicato de cesio), con clinoptilolita, como una manera de encapsular a este elemento radiactivo después que la clinoptilolita fue sido empleada para removerlo de agua contaminada.

En lo que respecta a la síntesis de zeolitas utilizando clinoptilolita, Kang *et al.*, (1998) realizaron las síntesis de zeolita P e hidroxisodalita. Los autores primero consideraron transformar los feldespatos y cuarzo presentes en las muestras de clinoptilolita empleando el método de fusión alcalina con NaOH a 550°C durante 2 horas.

Joshi y Joshi (1985) sintetizaron zeolita analcima y faujasita utilizando clinoptilolita cálcica previamente tratada a 700°C durante 12 horas. La síntesis la realizaron utilizando hidróxido de tetrapropilamonio a 160°C durante 168 horas.

De Fazio *et al.*, (2008) estudiaron la transformación hidrotermal de clinoptilolita en soluciones 2 y 3 M de NaOH y 2M de $\text{NaOH}^+\text{Al}(\text{OH})_3$ a 100, 80 y 70°C , en un tiempo de 36 horas. Las principales impurezas presentes en la clinoptilolita fueron material amorfo y mordenita. Los autores comprobaron la formación de zeolita Na-P1 con una capacidad de intercambio catiónico de 2.68 meq/g.

Kamali *et al.*, (2009) realizaron la síntesis de zeolita NaA utilizando zeolita natural clinoptilolita y sulfato de aluminio y/o aluminato de sodio. Los autores trataron a la zeolita con NaOH durante 1 hora a 90°C para extraer el átomo de Si. Posteriormente, el extracto lo mezclaron con la solución de aluminio para realizar la cristalización a 90°C durante 2 horas con una agitación vigorosa de 500 rpm.

Kazemian *et al.*, (2009) sintetizaron zeolita A utilizando clinoptilolita, con cuarzo como principal impureza, y aluminato de sodio para tener una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 1.2 y 1.6. La síntesis la realizaron a 70 y 90°C durante 8 horas de síntesis.

Wang y Lin, (2009) también realizaron la preparación de zeolitas. Estos autores obtuvieron zeolita P, zeolita Y y analcima. A diferencia de Kang *et al.*, (1998), los autores utilizaron una zeolita con mayor contenido de SiO_2 (65.52%) en relación al Al_2O_3 (9.89%). La muestra de Kang *et al.*, (1998) contenía 71.8% de SiO_2 y 14.9% de Al_2O_3 .

Behin *et al.*, (2016) realizaron la síntesis de zeolita P empleando clinoptilolita sintética. Los autores lograron obtener, mediante síntesis hidrotermal, zeolita P a 90° C durante 5 h de reacción. Por otro lado, los autores realizaron la síntesis en medio hidrotermal asistida con ultrasonido, en 3 horas de reacción.

Shindo *et al.*, (2007; 2010) desarrollaron un estudio con el objetivo de obtener un material mesoporoso a partir de zeolita clinoptilolita sintética. Los autores demostraron la formación de una estructura mesoporosa tipo MCM-41, además de zeolita P. También, en este estudio se demostró la completa disolución de la clinoptilolita en la reacción hidrotermal realizada con una solución 3.5 M de NaOH, a 100° C y 72 horas de reacción.

Verboekend *et al.*, (2013) realizaron la modificación de zeolita clinoptilolita sintética con el objetivo de crear mesoporosidad en esta. La modificación consistió en tratamientos con ácidos y con bases. La desaluminación se realizó con HCl, y la desilicación con NaOH a temperaturas de 100° C durante 4 horas. Los autores lograron aumentar el volumen de mesoporo desde 0.05 hasta 0.23 cm³/g.

Capítulo II. Materiales y métodos

La metodología experimental se dividió en 5 etapas: 1) adquisición de muestras de zeolita clinoptilolita, 2) caracterización de muestras de zeolita clinoptilolita, 3) preparación de materiales zeolíticos, 4) caracterización de materiales zeolíticos elaborados y 5) pruebas de adsorción de CO₂ sobre los materiales preparados. La experimentación se basó en un diseño experimental factorial con cinco factores y dos niveles. Como factores de respuesta se seleccionó la capacidad de adsorción de CO₂ del material impregnado con dietanolamina (DEA). A continuación se describen las etapas mencionadas.

2.1 Adquisición de muestra

Se utilizó una zeolita natural clinoptilolita, como fuente de Si y Al, para la preparación de material zeolítico. Se seleccionó esta zeolita debido a su abundancia en la naturaleza y en México.

Se identificaron algunas empresas distribuidoras de zeolita clinoptilolita en los estados de Sonora (1), Chihuahua (2), San Luis Potosí (3), Guadalajara (4), México D.F. (5), Puebla (6) y Oaxaca (7) como se muestra en la Figura 14. Se obtuvieron muestras de clinoptilolita de San Luis Potosí (Cli1), Puebla (Cli2) y Morelos (Cli3).

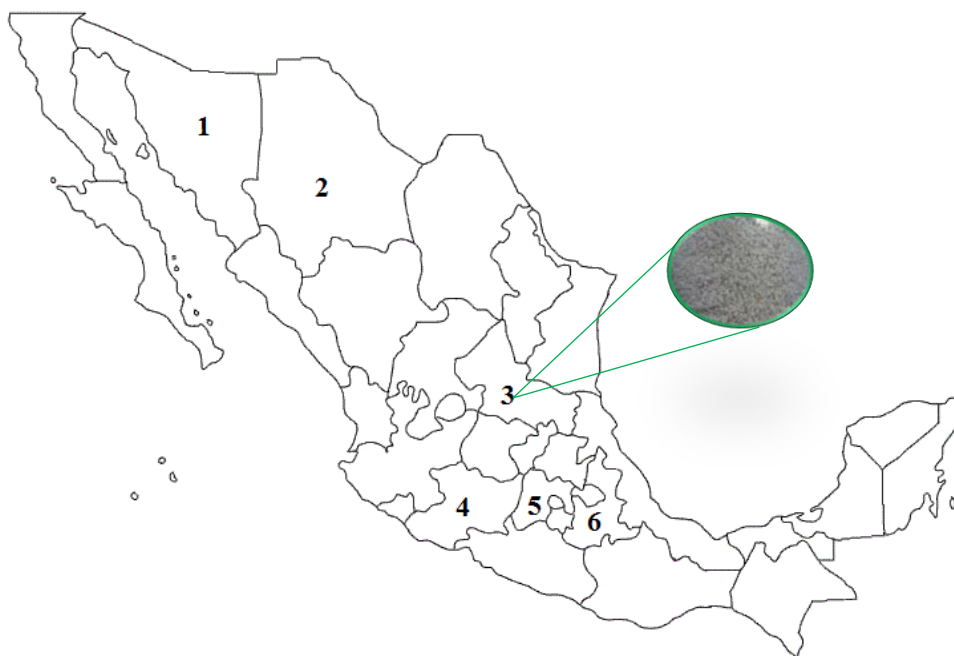


Figura 15: Distribuidoras de zeolita natural clinoptilolita en México.

2.2 Caracterización de muestras de zeolita clinoptilolita

Las muestras CLi1, CLi2 y CLi3 fueron analizadas mediante la técnica de espectroscopía dispersiva de rayos-X (EDX) para determinar la composición química y por difracción de rayos-X (DRX) para determinar la composición mineralógica. El conjunto de señales de haces difractados de las muestras de clinoptilolita constituyen un diagrama de DRX. Los difractogramas fueron comparados con los de la base de datos *Power Diffraction File de International Centre for Diffraction Data*, (PDF-ICDD), con el software *Diffraction Plus*, versión JCP2 (Camejo, 2013).

El análisis elemental de la composición química se realizó mediante un detector de EDX de la marca *Bruker* modelo *X Flash 6110*. La determinación mineralógica de las muestras se realizó con el objetivo de seleccionar la muestra de mayor pureza de clinoptilolita como fuente de Si/Al. Se utilizó un difractómetro de Rayos-X, marca *Bruker D8 Advance*

(geometría Bragg Brentano); con configuración de 2θ . El incremento fue de 0.02 grados, 2 segundos en cada paso y en un intervalo de 10-70 2θ . El análisis se realizó manteniendo una rotación de 15 rpm para disminuir la presencia de orientación preferencial. Los difractogramas obtenidos fueron ajustados con la técnica de Rietveld. Para el ajuste se empleó el software Topas versión 4.2 utilizando un polinomio de Chebychev de orden 4.

La morfología de las partículas de zeolita natural clinoptilolita se determinó mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB). Se utilizó un microscopio electrónico de barrido con presión variable con fuente de hexaboruro de lantano, de la marca *Jeol*, modelo *JSM-6510LV* y con un voltaje de aceleración de 15 kV a 5000x.

El uso de las técnicas analíticas antes mencionadas permitió realizar la valorización de la muestra de clinoptilolita utilizada en la preparación del material mesoporoso.

2.3 Preparación de materiales zeolíticos

Se realizaron las pruebas de preparación de materiales tipo MCM-41 mediante el método hidrotermal asistido con el surfactante bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) (Holmes *et al.*, 1998). A continuación se describe la experimentación realizada. Para la preparación de los materiales se implementó un diseño de experimentos factorial 2^k aleatorio con los factores experimentales: tiempo de síntesis, temperatura de síntesis, concentración de NaOH, concentración de CTAB y relación sólido/líquido (Tabla 12). El factor de respuesta fue la capacidad de adsorción de CO₂.

Tabla 10: Variables y niveles para el diseño de experimentos.

Variables	Nivel 1	Nivel 2
CTAB, g/mL (A)	0.015	0.03
Tiempo, h (B)	24	48
Temperatura, °C (C)	60	90
NaOH, M (D)	1	2
Relación sólido/líquido, g/mL (E)	0.1	0.2

Para cada experimento se preparó la solución de NaOH y se colocó en un matraz bola de 100 mL. Se añadió la correspondiente concentración de CTAB y se mantuvo en agitación durante 30 minutos. A la solución anterior se le añadió la zeolita natural clinoptilolita de acuerdo a la relación sólido/líquido establecida en el diseño experimental. El matraz se colocó a reflujo con agitación constante. Posteriormente, se filtró y se lavó el sólido con agua a una temperatura de 80°C. La muestra sólida se secó a 120 °C y se calcinó a 550 °C por 4 horas (Verboekend *et al.*, 2013). La figura 15 muestra la metodología antes mencionada.

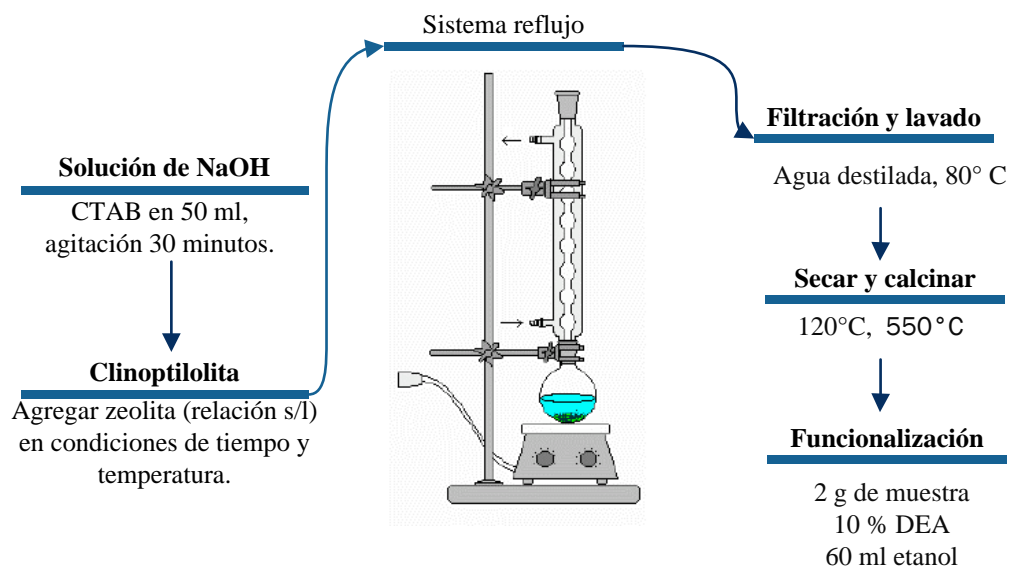


Figura 16: Sistema utilizado en la síntesis de materiales zeolíticos.

Para mejorar la capacidad de adsorber CO₂ se realizó la impregnación de DEA colocando en un matraz bola de 100 mL, 2 gramos de muestra sintetizada, 10 % de la solución de DEA y 60 mL de etanol. La impregnación se realizó para cada experimento sintetizado. El matraz se mantuvo en agitación constante por 30 minutos a 25°C; y posteriormente a sistema reflujo a 80 °C durante 2 h. El sólido resultante se secó a 79 °C (Bezerra *et al.*, 2014).

2.4 Caracterización de materiales elaborados

Los materiales obtenidos fueron caracterizados para determinar sus características físicas y químicas. A continuación se presenta la Tabla 13, que muestra las técnicas analíticas que se utilizaron en la caracterización de los materiales zeolíticos sintetizados.

Tabla 11: Técnicas de caracterización para los materiales preparados.

Información obtenida	Técnica
Fases minerales	Difracción de Rayos-X
Área superficial y distribución de tamaño de poro	Adsorción física de nitrógeno
Análisis cualitativo de grupos funcionales	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier
Morfología y tamaño de las partículas	Microscopía electrónica de barrido

2.4.1 Adsorción física de nitrógeno

La técnica se realizó en un equipo de adsorción física de N₂ de la marca *Mini Bel Sorp*. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas por 18 horas a una temperatura de 250° C en un flujo de N₂.

2.4.2 Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier

La caracterización se llevó a cabo en un espectrofotómetro de Infrarrojo FT-IR, Modelo *Nexus*, Marca *Thermonicolet* con una longitud de onda de 400 – 4000 cm⁻¹ a 64 barridos. Para ello se mantuvo una masa constante de las muestras de zeolita sobre el porta muestra del equipo de IR.

2.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido

La técnica se realizó en un microscopio electrónico de barrido con presión variable con fuente de hexaboruro de lantano, de la marca *Jeol*, modelo *JSM-6510LV* y con un voltaje de aceleración de 15 kV.

2.4.4 Adsorción-desorción de CO₂

Las pruebas de adsorción se realizaron mediante la técnica de desorción a temperatura programa, la cual se basa en la adsorción física del CO₂ sobre los materiales zeolíticos preparados (Bergadà, 2007). La cantidad de CO₂ adsorbido se cuantificó mediante la desorción del mismo gas a través de titulación directa con una solución de NaOH. Cada mL de NaOH (0.03 M) equivale a 0.15 mmol/g de CO₂. Una cantidad conocida se colocó en la probeta de valoración y se diluyó con agua desionizada en un volumen de 30 mL.

La Figura 16 describe el sistema empleado en las pruebas de adsorción-desorción de CO₂. Se colocaron 0.2 g del material zeolítico en una celda de vidrio en forma de U. Previo a la prueba, la muestra se desgasificó con N₂ durante 10 minutos a una temperatura de 75°C y a una presión de 4×10^5 Pa. A continuación se hizo pasar un flujo de 115 mL/min de CO₂ a la misma presión durante 15 minutos. Posteriormente se pasó un flujo de N₂ y se aumentó la temperatura hasta 110°C para llevar a cabo la desorción de CO₂. El perfil de temperaturas se muestra en la Figura 17.

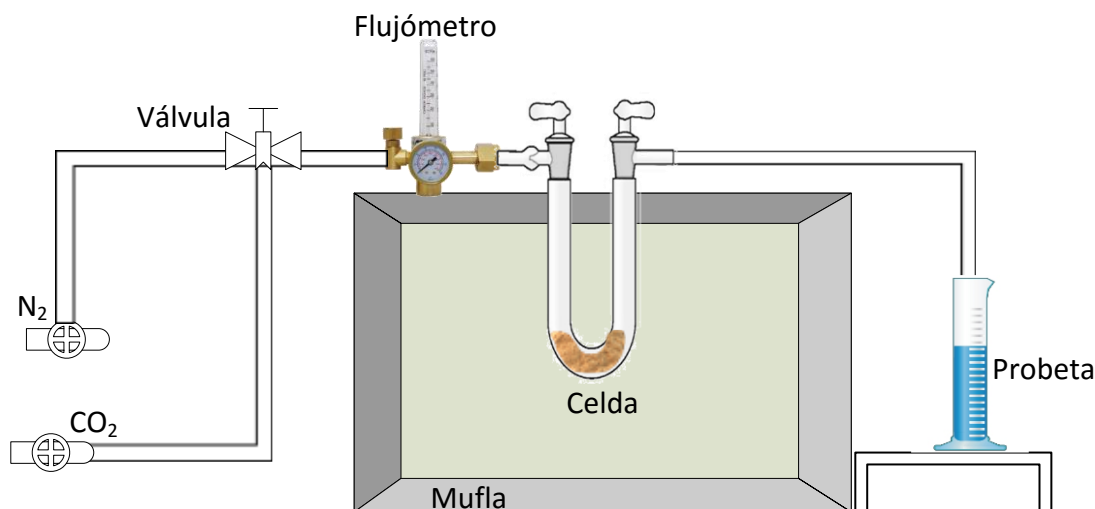


Figura 17: Sistema empleado en las pruebas de adsorción-desorción de CO₂.

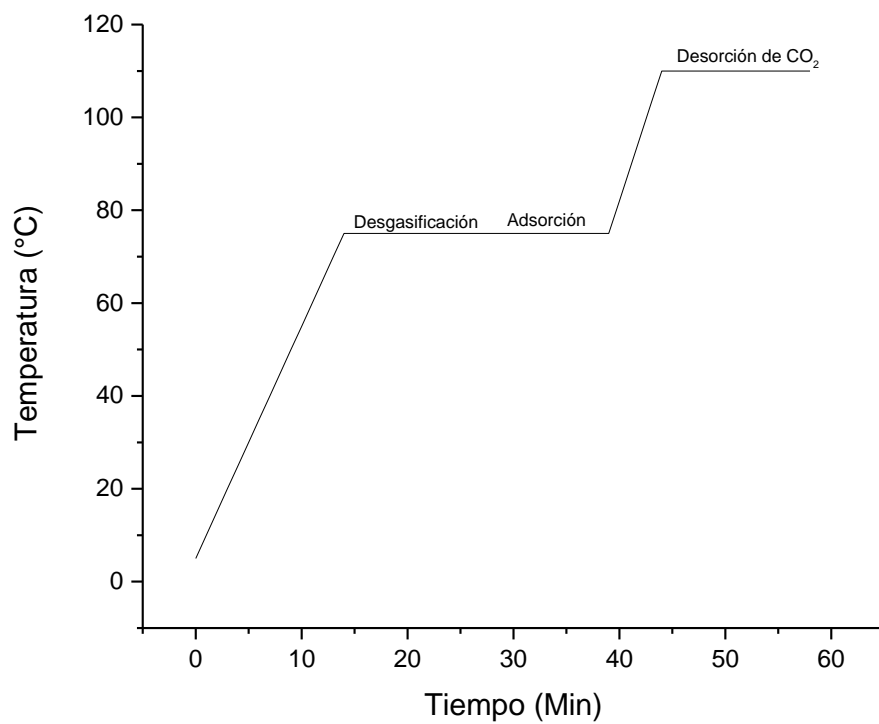


Figura 18: Comportamiento de tiempo y temperatura en las pruebas de adsorción-desorción CO₂.

Capítulo III. Resultados

3.1 Caracterización de muestras de clinoptilolita

3.1.1 Análisis químico de las muestras

Las muestras de zeolita natural clinoptilolita fueron analizadas mediante la técnica de espectroscopía dispersiva de rayos-X para determinar la composición química. Los resultados se muestran en la Tabla 14.

Tabla 12: Composición química de las muestras de zeolita, Cli1, Cli2 y Cli3.

Elemento	Muestra		
	Cli1	Cli2	Cli3
O	47.018	49.982	50.576
Si	37.668	35.47	20.386
Al	8.188	5.656	10.618
Ca	3.006	2.474	5.67
K	2.144	3.408	3.316
Na	0.662	1.39	3.284
Mg	0.546	0.834	5.588
Fe	0.766	0.784	0.560
Relación Si/Al	4.42	6.04	3.46
Relación $\left[\frac{\text{Al}}{\text{Na} + \text{K} + \frac{\text{Ca}}{2} + \frac{\text{Mg}}{2}} \right]$	0.80	1.23	0.59

La relación Si/Al de las tres muestras se encuentra dentro del intervalo esperado para la zeolita natural clinoptilolita. Es importante considerar la pureza de las muestras, es decir, no todo el Si ni el Al corresponden a la clinoptilolita. Comúnmente, en las zeolitas naturales se encuentran otros minerales como el cuarzo y algunos feldespatos. El valor de la relación $[Al/(Na+K+(Ca/2)+(Mg/2))]$ indica si se encuentran otros minerales en la muestra de

clinoptilolita. El valor esperado para la clinoptilolita debe ser cercano a 1.0 debido a que cada átomo de Al^{3+} debe estar compensado electrostáticamente por un catión Na^+ , K^+ , $(\text{Mg}^{2+}/2)$ o $(\text{Ca}^{2+}/2)$. De esta manera se esperaría que la muestra Cli1 y Cli2 tuvieran una mayor pureza que la muestra Cli3. Debido a que esta última tiene un valor de 0.53 se esperaría la presencia de una mayor cantidad de feldspatos, como la anortita la cual tiene una fórmula química de $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$.

La suma del porcentaje de Si y Al de Cli1 es 45.84. Este valor, en términos de una base libre de oxígeno, es decir, sin considerar a este elemento, representa el 86.58% del total de los elementos cuantificados. Lo anterior significaría que la máxima cantidad de material zeolítico a obtener podría el 86.58%.

3.1.2 Difracción de Rayos-X

De acuerdo a DRX y a los resultados de la aplicación del método de Rietveld, las muestras Cli1, Cli2 y Cli3 presentan clinoptilolita en porcentajes de 51.84, 36.72 y 30.05%, respectivamente; además, se identificaron cuarzo y albita. En el caso de Cli3 se observan señales correspondientes a cuarzo y anortita (Figura 18).

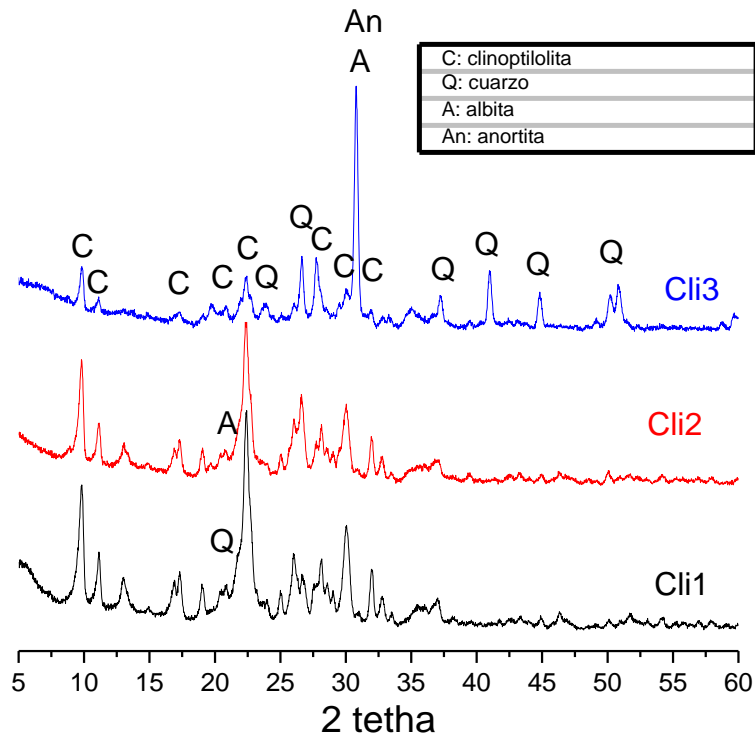


Figura 19: DRX de las muestras de clinoptilolita estudiadas.

La muestra CLi3 presenta feldespato cálcico. Existen algunos trabajos (8), en donde se ha realizado la captura de CO₂ con materiales naturales, tales como la montmorillonita, pero no se ha contemplado utilizar anortita. Yang *et al.*, (2008) realizaron el estudio de disolución de anortita en presencia de CO₂ y acetato. Estos autores contemplan el efecto que puede tener estos minerales en el almacenamiento geológico de CO₂ debido a la disolución de la anortita frente a CO₂ supercrítico.

Por otro lado, la muestra Cli2 presenta un mayor contenido de albita. La albita es un feldespato sódico y, al igual que en el caso de la anortita, la interacción con el CO₂ tiene

mayor relevancia en la etapa de almacenamiento geológico del GEI sobre yacimientos que pudieran contener estos feldespatos. Por lo tanto, se esperaría que la muestra Cli1 presentara una mayor capacidad para adsorber CO₂ debido al mayor contenido de clinoptilolita en la muestra.

Los resultados de la cuantificación de los minerales presentes en las muestras, mediante la técnica de Rietveld, se presentan a continuación en la Tabla 15.

Tabla 13: Identificación y cuantificación de minerales en las muestras de zeolita.

Muestra	Composición (DRX)
Cli1	Clinoptilolita (51.84%) Cuarzo (23.42%) Albita (24.74%)
Cli2	Clinoptilolita (36.72%) Cuarzo (24.54%) Albita (38.74%)
Cli3	Clinoptilolita (30.05%) Cuarzo (33.80%) Anortita (35.66%)

A partir de la cantidad estimada de clinoptilolita y albita en la muestra Cli1 se podría estimar que la máxima producción de material zeolítico sería de 76.58%. Este valor es ligeramente menor al estimado a partir del análisis elemental presentado en la Tabla 14.

3.1.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Las siguiente micrografía de MEB muestran la morfología de las partículas de la zeolita natural clinoptilolita, Cli1. La zeolita natural clinoptilolita se presenta en conglomerados de forma laminar, tal como indica la Figura 19 (Verboekend *et al.*, 2013; Behin *et al.*, 2016).

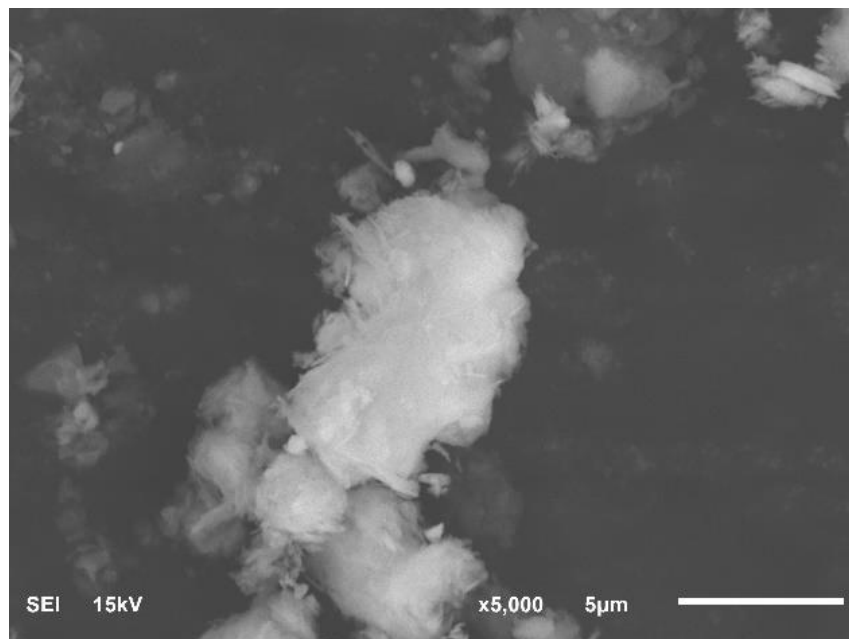


Figura 20: Micrografías de MEB de las partículas de a) Cli1, muestra original.

3.2 Preparación del material zeolítico utilizando la zeolita natural clinoptilolita

Se prepararon 32 materiales a partir de la muestra Cli1. En la muestra original de clinoptilolita también hay presencia de albita y cuarzo. En la Tabla 16 y 17 se representan la matriz del diseño experimental con el que se realizaron estos 32 experimentos, los resultados de la identificación de fases cristalinas, capacidad de adsorción de CO₂ y área superficial.

Tabla 14: Matriz del diseño experimental.

No. Exp.	Factores experimentales					Resultados		
	CTAB, g/mL (A)	Tiempo, h (B)	Temperatura, ° C (C)	NaOH, M (D)	Relación sólido/líquido g/mL (E)	Fases	Capacidad de adsorción de CO ₂ , mmol/g	Área superficial, m ² /g
1	0.015	24	60	1	0.1	A, C, P, Q	2.2	33.29
2	0.03	24	90	2	0.1	P	2.2	26.01
3	0.015	48	60	2	0.1	P	2	34.36
4	0.03	48	90	1	0.1	C, P, Q	2.5	38.99
5	0.03	24	60	1	0.1	A, C, P, Q	1.6	40.56
6	0.03	24	90	1	0.2	A, C, P, Q	2	27.42
7	0.015	48	90	2	0.1	P	2.6	30.05
8	0.015	48	60	2	0.2	P	2	26.60
9	0.03	24	60	2	0.1	A, C, P, Q	1.4	45.58
10	0.015	24	60	2	0.1	P	2	24.78
11	0.015	48	90	1	0.1	C, P, Q	1.6	30.34
12	0.015	24	90	2	0.2	P	1.8	21.37
13	0.03	48	60	1	0.1	C, P	1.5	33.42
14	0.03	24	90	2	0.2	P	1.6	27.68
15	0.03	24	60	1	0.2	A, C, P, Q	1.9	32.21
16	0.03	48	90	2	0.1	P	2.5	41.03
17	0.03	48	60	1	0.2	A, C, P, Q	2.4	29.28
18	0.03	48	90	2	0.2	C, P	2	28.81
19	0.03	24	60	2	0.2	A, C, P	1.7	25.35
20	0.03	24	90	1	0.1	C, P, Q	1.4	32.05
21	0.015	48	60	1	0.1	C, P, Q	1.4	28.25
22	0.03	48	60	2	0.2	P	1.7	23.77
23	0.015	48	60	1	0.2	A, C, P, Q	1.7	26.91
24	0.015	24	90	2	0.1	P	2.3	26.49
25	0.015	24	60	1	0.2	A, C, P, Q	1.8	25.00

A: albita; C: clinoptilolita; P: zeolita P; Q: cuarzo.

Tabla 15: Matriz del diseño experimental (Continuación).

No. Exp.	Factores experimentales					Resultados		
	CTAB, g/mL (A)	Tiempo, h (B)	Temperatura, ° C (C)	NaOH, M (D)	Relación sólido/líquido g/mL (E)	Fases	Capacidad de adsorción de CO ₂ , mmol/g	Área superficial, m ² /g
26	0.015	48	90	1	0.2	A, C, P, Q	1.5	26.42
27	0.015	24	60	2	0.2	A, C, P, Q	1.8	38.65
28	0.015	24	90	1	0.2	A, C, P, Q	2.2	30.41
29	0.015	48	90	2	0.2	P	1.9	25.48
30	0.03	48	60	2	0.1	P	1.5	32.48
31	0.015	24	90	1	0.1	C, P, Q	2.8	30.37
32	0.03	48	90	1	0.2	A, C, P, Q	1.8	29.77

A: albita; C: clinoptilolita; P: zeolita P; Q: cuarzo.

La zeolita P fue identificada en las 32 muestras preparadas, en 20 de ellas se identificó zeolita P, albita, clinoptilolita y cuarzo, minerales originales de la muestra original de Cli1. Mientras que el resto sólo contiene zeolita P. Ésta zeolita fue obtenida debido a que la albita y la clinoptilolita fueron las fuentes de Si y Al. El cuarzo es un mineral inerte bajo las condiciones hidrotermales alcalinas evaluadas en los experimentos realizados.

Una vez realizados los experimentos se realizó la caracterización mediante DRX, estos difractogramas fueron analizados de acuerdo a la formación de la zeolita P mostrando comportamientos similares unos con otros, por los que fueron agrupados en cuatro grupos.

La Figura 21 muestra los difractogramas clasificados en el grupo 1. La intensidad relativa del pico localizado en $22.5 2\theta$, que corresponde a la clinoptilolita. La intensidad relativa de la zeolita P en promedio es de 20.47 ± 1.16 lo que indica que la fuente de Si y Al fue la clinoptilolita debido a que la intensidad que corresponde a la albita permanece aproximadamente constante. Originalmente, la albita tiene una intensidad relativa de $28.22 2\theta$ y de 21.99 ± 1.19 , los cuales se aprecian en la figura 21. La presencia del halo amorfo obtenida entre 21 y $23 2\theta$, es diferente en cada difractograma. Por ejemplo, para los

experimentos 5, 6, 23 y 28 es evidente la presencia de esta señal que pertenece a un material amorfo, experimentos preparados a una concentración de NaOH 1M.

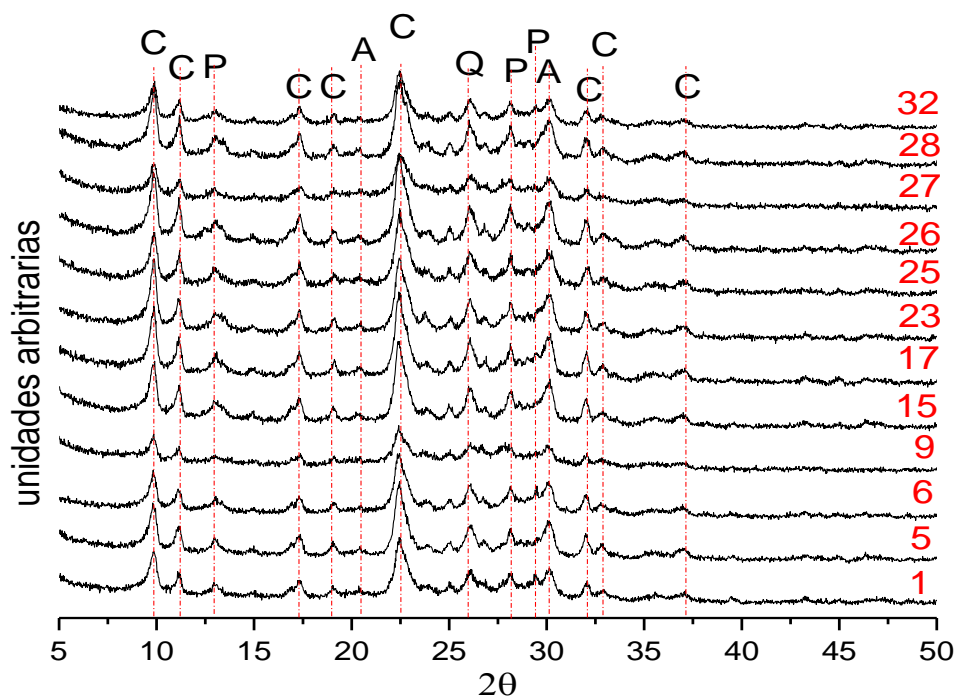


Figura 21: Difractogramas correspondientes al grupo 1 que muestran dobletes indicando la coexistencia de zeolita P tetragonal y cúbica.

En el grupo 2 (Figura 22) es notable la presencia de las señales de la zeolita P y también del halo amorfo que está superpuesto sobre las señales de los minerales originales de clinoptilolita. Como se observa, en este grupo los difractogramas presentan señales con dobletes. Por ejemplo, los picos a 12.49 y 13.41 2θ indican la coexistencia de zeolita P tetragonal y cúbica. Katović *et al.*, (1989) estudiaron la formación de estas zeolitas y establecieron que la formación de la zeolita P tetragonal ocurre en primer lugar respecto a la zeolita P cúbica. Estos autores explicaron que la formación de la zeolita P cúbica se lleva a cabo mediante la disolución de la especie tetragonal y observaron un mayor consumo de Al presente en el gel de síntesis.

En el presente estudio, la albita y la clinoptilolita fueron la fuente de Si y de Al para la formación de ambas zeolitas. Respecto al cuarzo, en el difractograma no se observan sus señales características (pico principal en 26.63 2θ) debido a la presencia del halo amorfo

superpuesto. Todos los experimentos que corresponden a los difractogramas del grupo 2 fueron realizados con la solución de NaOH de mayor concentración. Lo anterior indica que podría utilizarse una concentración menor para lograr la disolución de la clinoptilolita y albita y formar la zeolita P. Sin embargo, se debe realizar el análisis estadístico del diseño experimental para determinar si la concentración de NaOH tiene efecto significativo sobre la formación de la zeolita P.

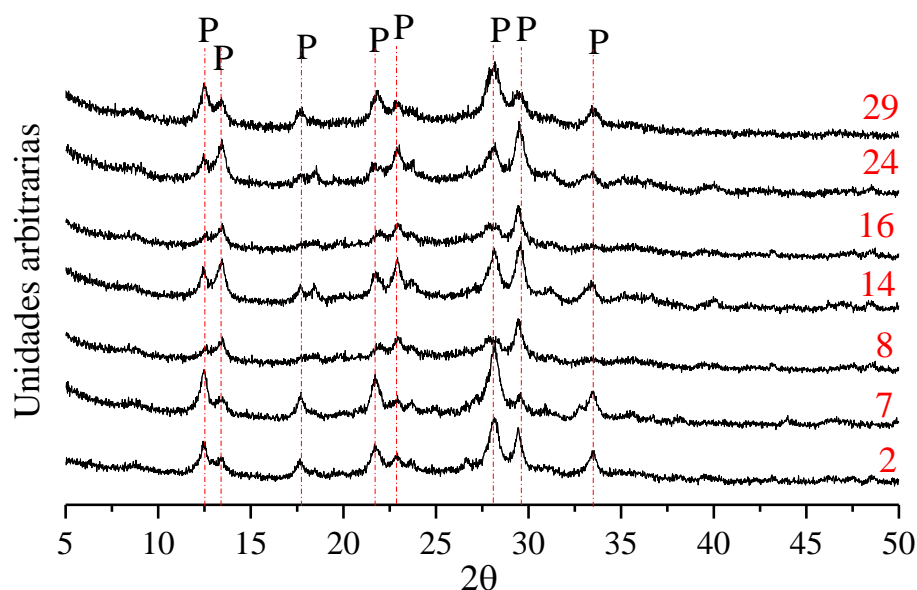


Figura 22: Difractogramas correspondientes al grupo 2 que muestran dobletes indicando la coexistencia de zeolita P tetragonal y cubica.

Respecto al grupo 3 (Figura 23), el doblete observado en los difractogramas del grupo 2 no fue identificado y solo se observaron las señales correspondientes a la zeolita P tetragonal. Al igual que en el caso del grupo 2, los difractogramas del grupo 3 fueron obtenidos con la concentración más alta de NaOH.

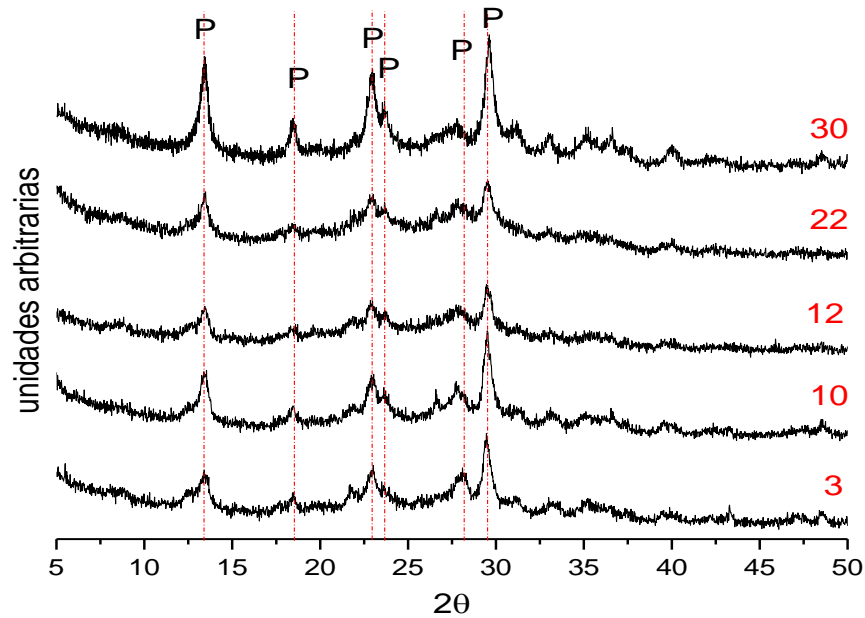


Figura 23: Difractogramas correspondientes al grupo 3 que muestran la coexistencia de zeolita P tetragonal.

En la Figura 23 se observan dos picos de diferente forma y amplitud. Por ejemplo, el difractograma del experimento 22 tiene picos más anchos en comparación a los del experimento 30. La única diferencia en los factores experimentales para obtener estos experimentos fue la relación sólido/líquido. Para el experimento 22 fue de 0.2 y para el 30 0.1 g/mL. Esto podría indicar que una mayor cantidad de la muestra de clinoptilolita promueve un lento crecimiento de los cristales de la zeolita P.

Para el caso de los experimentos 10 y 12, la diferencia fue en la temperatura y en la relación sólido/líquido, en donde, para el primero, la intensidad es mayor respecto al experimento 12. El experimento 10 fue realizado con una menor relación sólido/líquido y menor temperatura lo que promueve un rápido crecimiento de los cristales de la zeolita P.

La Figura 24 muestra los difractogramas clasificados en el grupo 4, donde se identificó clinoptilolita, zeolita P y cuarzo. Los picos principales de la albita no se observan lo que indica su disolución bajo las condiciones evaluadas en cada experimento. Además, no se observan señales pertenecientes a la zeolita P tetragonal ni cúbica.

Los experimentos del grupo 4 mantienen baja concentración de NaOH y baja relación solido/liquido. En el caso del experimento 11 y 21 la única diferencia en su preparación fue la temperatura, 90 y 60° C, respectivamente. En el difractograma del experimento 12 las señales de la zeolita P tetragonal y cúbica son de menor intensidad que en caso del experimento 11. Para este último experimento las señales de la zeolita P tetragonal son de menor intensidad que los correspondientes de la especie cúbica. Esto indica que ocurre la disolución de la tetragonal para formar la cúbica. Lo anterior también fue descrito por Katović *et al.*, (1989).

A continuación se propone la secuencia de formación de las zeolitas utilizando la muestra de clinoptilolita:

Clinoptilolita/albita → material amorfo → zeolita P tetragonal → zeolita P cúbica.

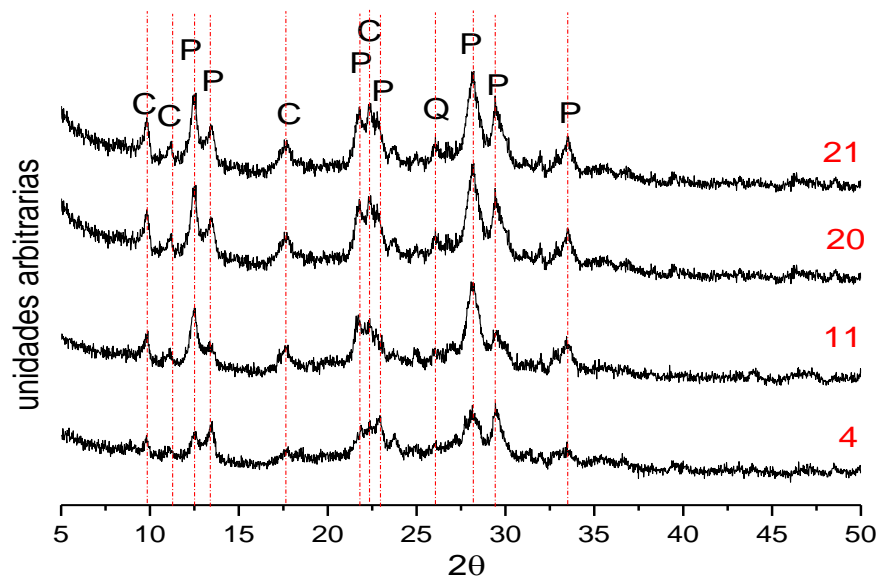


Figura 24: Difractogramas correspondientes al grupo 4 que muestran la presencia de clinoptilolita, zeolita P y cuarzo.

Por otra parte, los difractogramas de los experimentos 13, 18, 19 y 31 no fueron clasificados en alguno de los grupos mencionados debido a que no se observó una similitud entre estos. Por lo tanto, estos se presentan de manera separada. La Figura 25 muestra el difractograma del experimento 13 en donde se observan las señales de la zeolita P cúbica de mayor intensidad respecto a las correspondientes de la zeolita P tetragonal. El difractograma del

experimento 18 (Figura 26) muestra una mayor intensidad de las señales de la zeolita P tetragonal respecto al del experimento 13. La única similitud entre los experimentos fue la preparación a una relación alta de CTAB y al mayor tiempo de reacción, 0.03 g/mL y 48 horas, respectivamente. Sin embargo no se observa una correlación entre los resultados obtenidos.

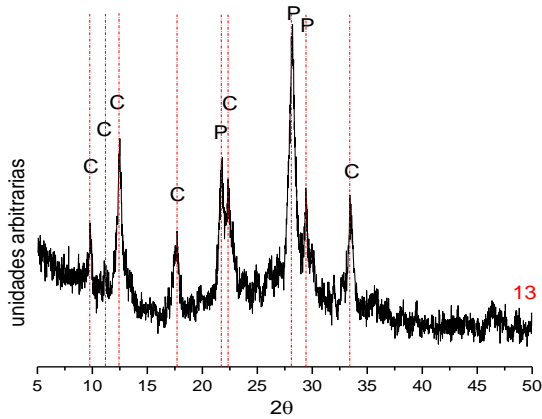


Figura 25: Diffractograma del experimento 13 con señales de zeolita P cúbica.

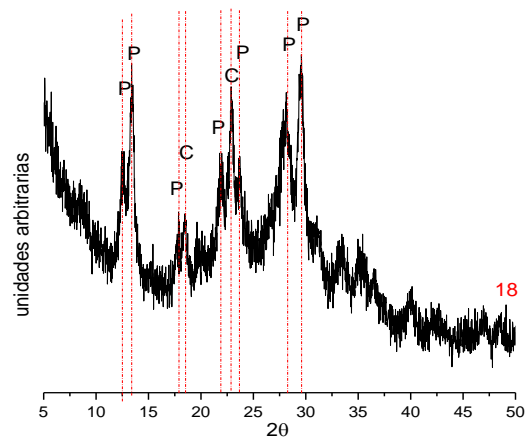


Figura 26: Diffractograma del experimento 18 con señales de zeolita P tetragonal.

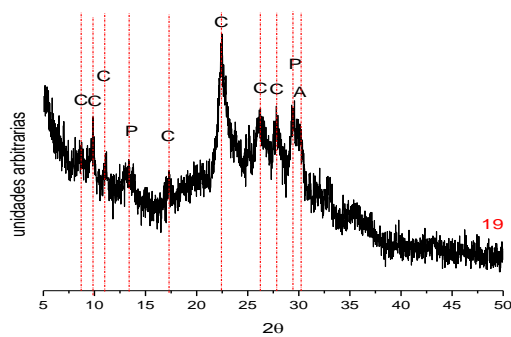


Figura 27: Diffractograma del experimento 19 con señales de clinoptilolita.

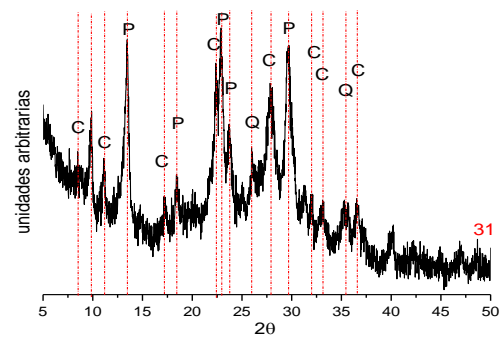


Figura 28: Diffractograma del experimento 31 con señales de zeolita P, cuarzo y clinoptilolita.

En todos los difractogramas se observa el halo amorfo. El difractograma del experimento 19 (Figura 27) fue preparado a 2 M de NaOH y solo tiene albita, clinoptilolita y zeolita P.

Mientras que el que tiene clinoptilolita, zeolita P y cuarzo fue preparado a 1 M de NaOH (Figura 28). Sin embargo y, debido a que no hay una correlación clara, a continuación se presenta el análisis estadístico con el objetivo de encontrar una relación entre los factores experimentales y las intensidades relativas de cada fase mineralógica identificada.

A partir de la medición del pico principal de cada fase mineralógica identificada, se estimó la intensidad relativa para cada difractograma. Es decir, se midió cada intensidad y se calculó el porcentaje relativo. Los resultados se muestran de manera gráfica en las Figura 28.

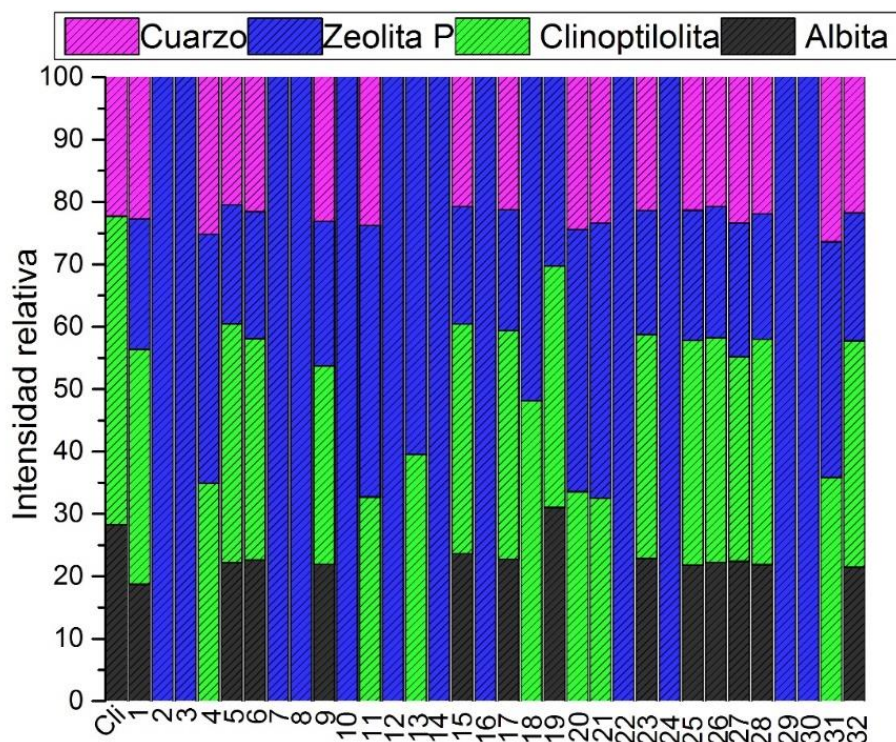


Figura 29: Fases mineralógicas identificadas en las 32 muestras del material zeolítico sintetizado con zeolita natural clinoptilolita.

3.2.1 Análisis estadístico de las fases identificadas (DOE)

Para conocer la influencia significativa de los factores estudiados sobre las fases mineralógicas identificadas, se realizó el análisis estadístico mediante Statgraphics. En la Tabla 18 se muestra el Análisis de Varianza (ANOVA), con un nivel de significancia (α) de 0.05, para la intensidad relativa de la zeolita P.

Tabla 16: Análisis de varianza del diseño experimental respecto a las fases identificadas, zeolita P.

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón-F	Valor -P
A:CTAB	335.13	1	335.13	0.85	0.3690
B:Tiempo	1887.29	1	1887.29	4.81	0.0434
C:Temperatura	1233.93	1	1233.93	3.15	0.0951
D:NaOH	23004.0	1	23004.0	58.67	0.0000
E:Relación s/l	2218.39	1	2218.39	5.66	0.0302
AB	30.0522	1	30.0522	0.08	0.7854
AC	2.1157	1	2.1157	0.01	0.9424
AD	517.316	1	517.316	1.32	0.2676
AE	11.8707	1	11.8707	0.03	0.8641
BC	3457.43	1	3457.43	8.82	0.0090
BD	366.281	1	366.281	0.93	0.3482
BE	60.7861	1	60.7861	0.16	0.6990
CD	753.73	1	753.73	1.92	0.1846
CE	1.86471	1	1.86471	0.00	0.9459
DE	23.4884	1	23.4884	0.06	0.8098
Total error	6273.97	16	392.123		
Total (corr.)	40177.7	31			

Los resultados del ANOVA indican que el factor tiempo de reacción y la concentración de NaOH tienen un efecto estadísticamente significativo en la síntesis de la zeolita P (señalado

en color rojo en la Tabla 18). La Figura 29 presenta el diagrama de Pareto en el que también se observa la influencia significativa que tienen los factores. La concentración de NaOH tiene un efecto positivo sobre la intensidad de la zeolita P. El factor tiempo de reacción y la relación sólido/líquido tiene un efecto negativo sobre la intensidad relativa de la zeolita P. Para el caso de las combinaciones de factores, se observa que la interacción tiempo: temperatura tiene un efecto negativo sobre la presencia de la zeolita P.

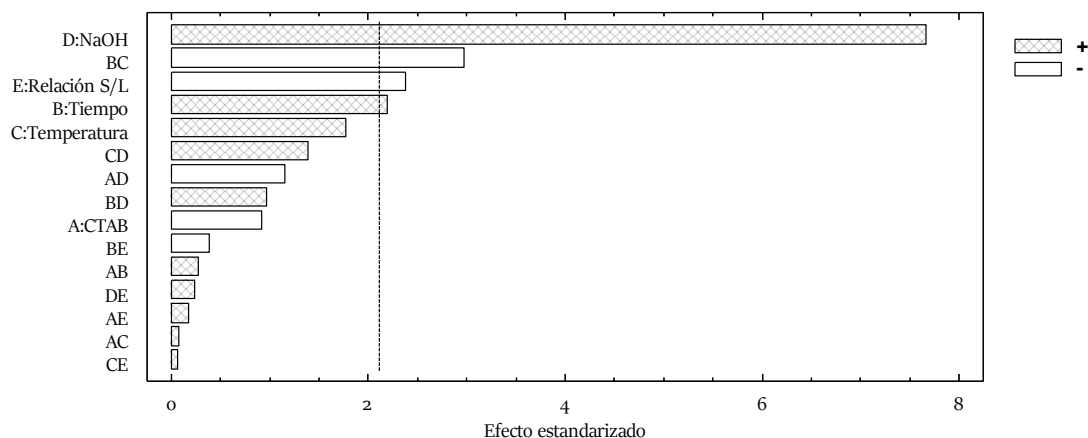


Figura 30: Diagrama de Pareto con variables significativas en la zeolita P donde A: CTAB (mg/l), B: tiempo (h), C: temperatura (°C), D: concentración de NaOH (M) y E: relación s/l (g/mL).

A continuación se presenta la ecuación de regresión considerando los efectos de los factores e interacciones de influencia significativa a la formación de la zeolita P.

$$\text{Zeolita P [\%]} = 56.11 + 7.67B + 6.21C + 26.82D - 8.32E - 10.39BC + 4.85CD + \dots \text{ ec. (1)}$$

La Figura 30 muestra los residuos de los datos experimentales con respecto a los valores esperados en la distribución normal. Los datos tienen un coeficiente de determinación R^2 de 84.4 % y un R^2 ajustado de 69.7 % que representa el porcentaje de variación en la variable de la respuesta en relación con una o más variables predictivas.

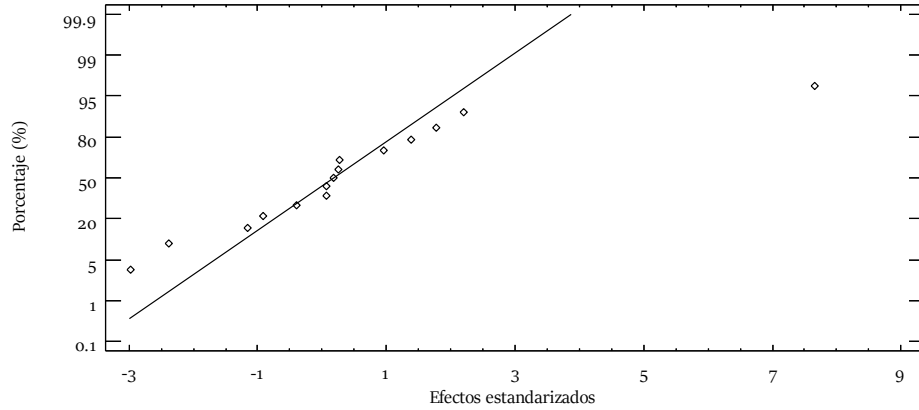


Figura 31: Gráfica de probabilidad normal con 69.7 % de variabilidad respecto a las intensidades de la zeolita P.

Se realizó el análisis estadístico respecto a las otras fases identificadas, albita, clinoptilolita y cuarzo. El cual se representa mediante el diagrama de Pareto y la ecuación de regresión considerando los factores e interacciones de influencia significativa para cada fase.

La Figura 31 representa el diagrama de Pareto respecto a la fase albita, considerando a la relación sólido/líquido y a la interacción entre tiempo: temperatura con influencia significativa de forma positiva, es decir, favorecen la presencia de la albita. La concentración de NaOH, la temperatura, tiempo y la interacción concentración de NaOH: relación sólido/líquido, influyen de manera negativa en la formación de albita.

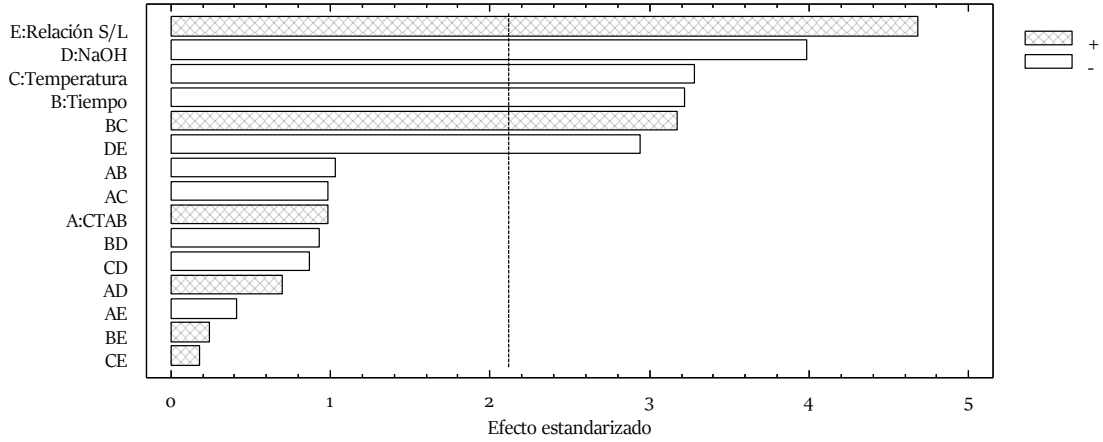


Figura 32: Diagrama de Pareto con variables significativas en la albita donde A: CTAB (mg/l), B: tiempo (h), C: temperatura (°C), D: concentración de NaOH (M) y E: relación s/l (g/mL).

A continuación se presenta la ecuación de regresión estimada para el caso de las intensidades relativas de la albita.

$$\text{Albita [\%]} = 9.21 - 3.64B - 3.71C - 4.51D + 5.29E + 3.59BC - 3.33DE \dots \text{ec. (2)}$$

Respecto al análisis estadístico de la clinoptilolita, se generó el diagrama de Pareto que se muestra en la Figura 32. Se observa la influencia significativa y negativa de la concentración de NaOH y efecto positivo de la interacción entre el tiempo y la temperatura.

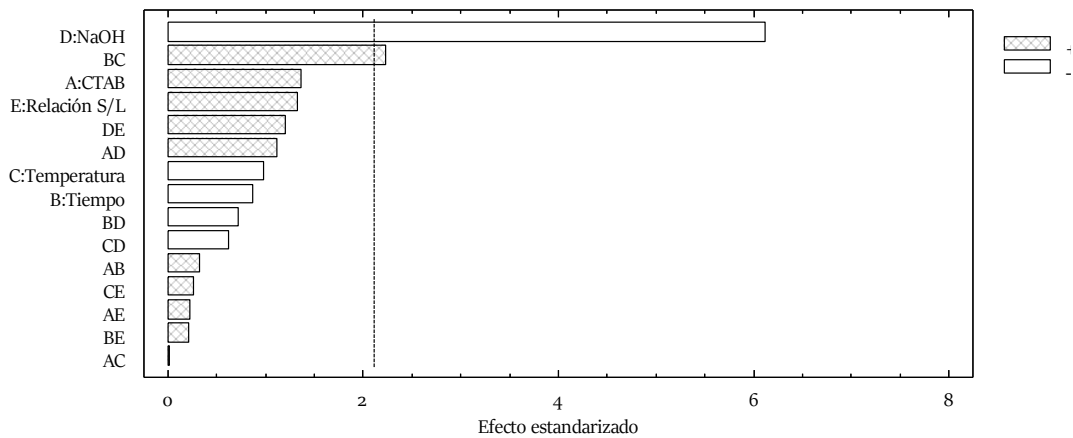


Figura 33: Diagrama de Pareto con variables significativas en la clinoptilolita donde A: CTAB (mg/l), B: tiempo (h), C: temperatura (°C), D: concentración de NaOH (M) y E: relación s/l (g/mL).

También se presenta la ecuación de regresión para la clinoptilolita.

$$\text{Clinoptilolita [\%]} = 9.21 - 3.64B - 3.71C - 4.51D + 5.29E + 3.59BC - 3.33DE \dots \text{ec. (3)}$$

Para el caso de la fase identificada, cuarzo, se presenta la Figura 33 que muestra la influencia negativa de la concentración de NaOH, como factor con efecto significativo.

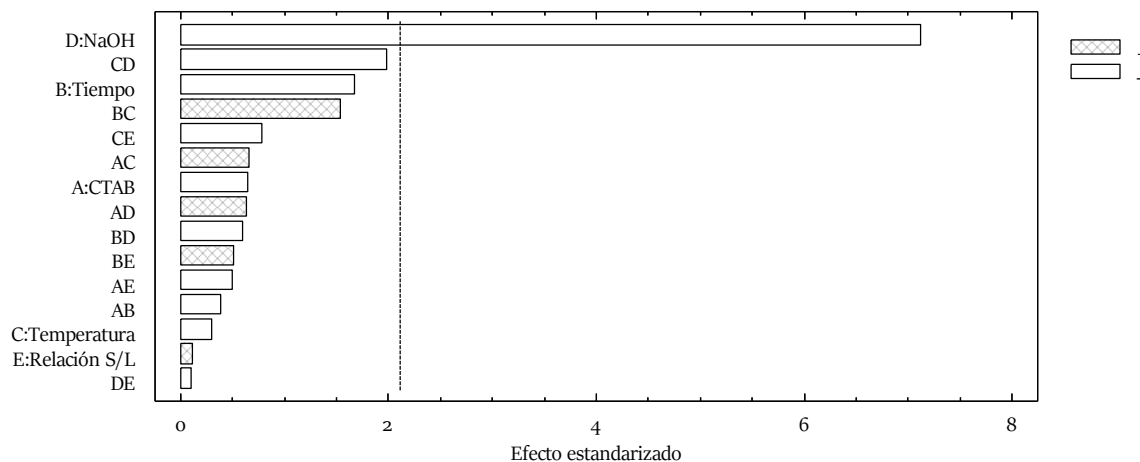


Figura 34: Diagrama de Pareto con variables significativas en el cuarzo donde A: CTAB (mg/l), B: tiempo (h), C: temperatura (°C), D: concentración de NaOH (M) y E: relación s/l (g/mL).

$$\text{Cuarzo [\%]} = 12.001 - 9.08D \dots \text{ec. (4)}$$

De acuerdo a los modelos de regresión de cada una de las fases identificadas, se determinó la combinación de factores estudiados para mejorar el rendimiento en cada una de las variables de respuesta, en este caso, fueron cada una de las intensidades relativas en los difractogramas de las fases identificadas. La Tabla 19 muestra los factores experimentales con valores codificados y reales para maximizar la intensidad de la zeolita P.

Tabla 17: Valores de los factores experimentales que permiten obtener la máxima intensidad de la zeolita P.

Factor	Valor codificado	Valor real
CTAB	-1	0.015 mg/L
Tiempo	-1	24 h
Temperatura	-1	60° C
NaOH	1	2 M
Relación sólido/líquido	-1	0.1 g/mL

La Tabla 20 presenta los valores de las intensidades para el rendimiento de la variable de respuesta, los valores consisten en la máxima intensidad para la zeolita P, la mínima para clinoptilolita y albita y, en el caso del cuarzo, una intensidad relativa promedio.

Tabla 18: Porcentaje de la intensidad relativa de las fases.

Fases	Albita	Zeolita P	Clinoptilolita	Cuarzo
Intensidad relativa (%)	15.5	47.26	24.04	13.20

De acuerdo a la Tabla 20 se considera que los cambios de intensidades observados en los espectros de DRX se deben principalmente a la mayor presencia de zeolita P. En este sentido, las fuentes de Si y Al en la formación de zeolita P fueron la albita y la clinoptilolita. Se observa el efecto que tiene el factor experimental “tiempo de reacción” sobre la variación de las intensidades de los tres aluminosilicatos: zeolita P, clinoptilolita y albita. Es decir, para el caso de la zeolita P, el efecto es positivo mientras que para la albita y clinoptilolita es negativo por lo que las intensidades de la zeolita P aumentan conforme también aumenta el tiempo de reacción mientras que las intensidades de la albita y clinoptilolita disminuyen. Esto

se observa directamente a partir de las ecuaciones 1, 2 y 3 debido a los coeficientes estimados para cada factor y combinación de factores.

Si bien no se puede hacer una relación del análisis estadístico con la fenomenología de los procesos de síntesis de zeolitas, a continuación se presentará un análisis de los resultados y la comparación con otros trabajos de la literatura sobre síntesis de zeolita P.

De acuerdo a Breck (1974), la síntesis de zeolita P se lleva a cabo con valores iniciales de relación Si/Al desde 1.5 hasta 8 (Breck, 1974). En el presente trabajo la muestra Cli1 tiene un valor de la relación Si/Al de 4.42, el cual se encuentra dentro del intervalo recomendado para la síntesis de esta zeolita.

El método hidrotermal se utiliza en la síntesis de zeolitas en el que se hace variar las condiciones tales como la temperatura, tiempo, concentración molar del medio básico, para cada tipo de zeolita deseada para su posterior nucleación y formación de cristales (Cundy y Cox, 2003). De acuerdo a la literatura, la temperatura incide directamente sobre la despolimerización de los materiales de partida, es decir, acelera el rompimiento de las especies Si-O y Al-O presentes en la misma. El tiempo de reacción es un factor importante en la síntesis de zeolitas, ya que influye en el rompimiento de las especies Al-O-Si de los silicatos originales, en el caso del presente trabajo, de la clinoptilolita y albita (Schott y Oelkers, 1995; Ocanto *et al.*, 2012). La concentración de NaOH es un factor determinante para la nucleación y posterior obtención de cristales. Cundy y Cox, (2005) reportan que el aumento de la temperatura, tiempo de reacción y concentración de NaOH influyen de manera positiva en el crecimiento de los cristales formados a partir de la polimerización de las especies de Si y Al. Sin embargo, con un tiempo de reacción prolongado los cristales formados pueden comenzar a disolverse en el medio alcalino lo que propicia la formación de nuevos silicatos. Si el tiempo es prolongado se lograría formar cuarzo el cual es considerado el último silicato en la cadena de formación de zeolitas.

Lo anterior puede ocurrir en condiciones homogéneas, es decir, cuando al tiempo inicial las especies están disueltas y en fase homogénea. Una vez mezcladas, comienza a generarse el gel de síntesis y a su vez, la polimerización. En el presente estudio la síntesis del material zeolítico se realizó en un medio heterogéneo debido a que la fuente de Si y Al provienen de

la clinoptilolita y la albita. Por lo anterior, en primer lugar ocurrió la disolución de la clinoptilolita y la albita para dejar disponibles en la reacción al Si y al Al.

El uso del surfactante CTAB en la síntesis de materiales silícicos es útil para crear una estructura mesoporosa propia de los materiales MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41) o para la creación de cristales de zeolitas de tamaño nano (Holmes *et al.*, 1998). En el medio alcalino se propicia la formación de los núcleos que dan origen a pequeños cristales de zeolita. Bajo la presencia del CTAB, las especies de Si y Al se agrupan en las micelas del CTAB. Sin embargo, en el presente estudio esto último no ocurrió del todo. Holmes *et al.*, (1998) realizó una descripción de lo que ocurre cuando en el medio de síntesis existe la presencia de CTAB. En primer lugar se realiza la formación de los núcleos de especies de Si, principalmente $\text{Si}(\text{OSi})_3$. A la vez, se lleva a cabo la formación de las micelas del surfactante las comienzan a interactuar con las especies de Si. Una vez ocurrido esto, las especies de Si iniciales se transforman a $\text{Si}(\text{OSi})_4$.

Debido a la presencia de otras especies en el medio diferentes a las de Si o Al, no ocurrió completamente la interacción con el CTAB. Por lo tanto, en algunos casos si hubo la formación de pequeños cristales y en otros casos debido, entre otras cosas, a que no existió la concentración mínima de micelas de CTAB en el medio. En el presente estudio, las relaciones molares de CTAB utilizadas fueron bajas en relación y se deduce que, al utilizar concentraciones más altas de CTAB, se pudo obtener la formación de platillas con estructura mesoporosas o cristales de zeolitas de tamaño nano.

Una vez presentado el análisis de los resultados para las intensidades de las nuevas especies de Si formadas en el presente estudio, a continuación se presenta el análisis estadístico para los resultados del área superficial de los materiales zeolíticos sintetizados.

3.2.2 Análisis estadístico del área superficial

De igual forma, se realizó un análisis estadístico para evaluar los efectos significativos de los factores estudiados sobre el área superficial calculada mediante la técnica de adsorción física de N_2 . En la Tabla 21 se muestra los valores del ANOVA indicando los efectos significativos sobre la variable de respuesta con un nivel de confianza del 95.0%. Los resultados indican que la relación sólido/líquido tiene un efecto significativo ya que presenta un valor P de 0.0098, valor bajo respecto al nivel de significancia α de 0.05.

Tabla 19: Análisis de varianza del diseño de experimentos respecto al área superficial.

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:CTAB	96.758	1	96.758	3.86	0.0669
B:Tiempo	0.0500861	1	0.0500861	0.00	0.9649
C:Temperatura	24.1791	1	24.1791	0.97	0.3404
D:NaOH	8.1891	1	8.1891	0.33	0.5754
E:Relación S/L	214.939	1	214.939	8.58	0.0098
AB	0.218791	1	0.218791	0.01	0.9267
AC	1.14005	1	1.14005	0.05	0.8337
AD	2.99635	1	2.99635	0.12	0.7339
AE	74.2067	1	74.2067	2.96	0.1044
BC	110.462	1	110.462	4.41	0.0519
BD	6.67403	1	6.67403	0.27	0.6127
BE	13.572	1	13.572	0.54	0.4723
CD	14.4614	1	14.4614	0.58	0.4583
CE	1.52339	1	1.52339	0.06	0.8083
DE	0.327645	1	0.327645	0.01	0.9104
Error total	400.659	16	25.0412		
Total (corr.)	970.356	31			

El diagrama de Pareto estandarizado se representa en la Figura 34, el cual indica el efecto negativo de la relación sólido/líquido, como factor significativo sobre la variable de respuesta.

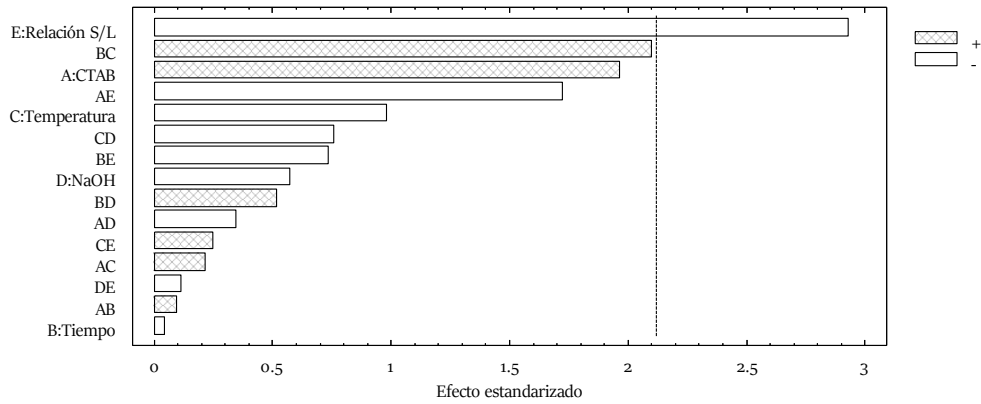


Figura 35: Diagrama de Pareto con la relación sólido/líquido como efecto significativo sobre el área superficial de los materiales zeolíticos.

Los residuos de los datos experimentales respecto a los valores esperados al realizar la distribución normal se muestran en la Figura 35. Estos resultados tienen un coeficiente de determinación R^2 de 58.71 % que representa el porcentaje de variación en la variable de la respuesta en relación con una o más variables predictivas.

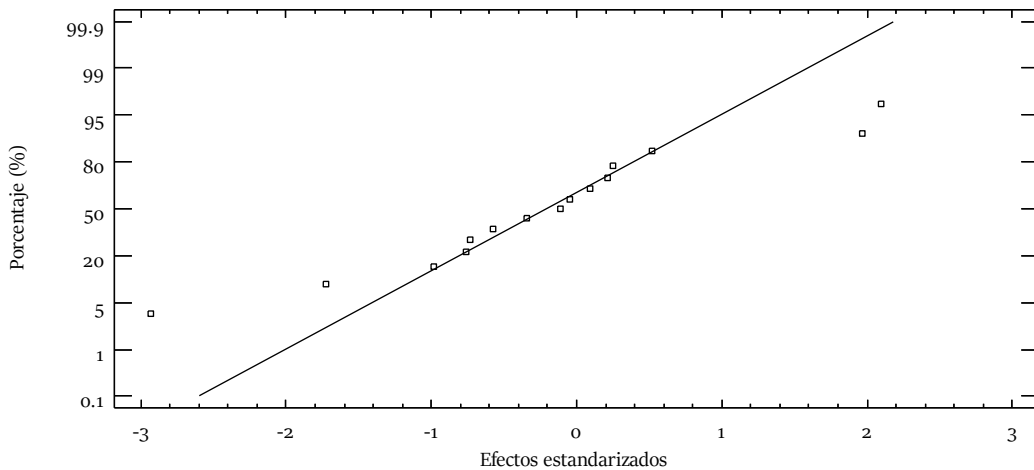


Figura 36: Gráfica de probabilidad normal del área superficial.

Se presenta la ecuación de regresión (ec. 6) que permite predecir la respuesta de los factores experimentales, la cual está basada solo en los factores significativos.

$$\text{Área superficial (m}^2\text{/g)} = 38.1906 - 51.8338E \dots \dots \dots \text{(ec. 6)}$$

La ecuación 6 se utilizó para determinar la combinación de factores que puede obtener la máxima área superficial. El resultado se muestra en la Tabla 22.

Tabla 20: Valores de los factores experimentales que permiten calcular una máxima área superficial.

Factor	Valor codificado	Valor real
CTAB	1	0.03 g/mL
Tiempo	1	48 h
Temperatura	1	90° C
NaOH	-1	1 M
Relación sólido/líquido	-1	0.1 g/mL

De acuerdo al análisis estadístico estimado, el valor de área superficial máximo es de 38.84 m² por cada gramo de zeolita sintetizada con los factores experimentales mostrados en la Tabla 22. Las condiciones de la Tabla 22 coinciden con las condiciones del experimento 4 de la matriz de experimentos (Tabla 16) en el que se obtuvo un área superficial experimental de 38.9 m² por cada gramo de zeolita sintetizada.

Un análisis estadístico múltiple evalúa las condiciones de mejor rendimiento de las fases identificadas y área superficial, que coinciden con el experimento 27, mencionadas en la Tabla 17. Respecto al área superficial, el valor de mejor rendimiento es de 31.28 m² por cada gramo de zeolita. Mientras que el experimento 27 presenta un área superficial de 38.65 m² por cada gramo de zeolita sintetizada.

El valor del área superficial está influenciado por los siguientes factores principales: relación s/l, factor significativo antes mencionado, y a las fases mineralógicas presentes, entre ellas, zeolita P. El área superficial de la zeolita P calculada es significativa respecto a las reportadas, 39 y 42.08 m² por cada gramo de zeolita P, Derkowski *et al.*, (2007) y Tang *et al.*, (2015), respectivamente.

El área superficial reportada y el tamaño de poro de la zeolita P entre 0.31x0.44 nm (Derkowski *et al.*, 2007) son factores que permiten una captura de CO₂ significativa, debido al tamaño de molécula que presenta.

3.2.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Las siguientes micrografías de MEB de las Figuras 36 y 37, muestran la morfología de las partículas de los materiales zeolíticos sintetizados en los experimentos 13 y 18, respectivamente. En la micrografía 36 se observan partículas esféricas de la zeolita P identificada de 1 y 4 μ . En la micrografía 37 se observa una mayor cantidad de partículas esféricas de 2 a 4 μ respecto a las observadas en la 36, esto es debido a la aglomeración de las partículas de menor tamaño. Los estudios realizados por Yaping *et al.*, (2008) y Cao *et al.*, (2008) demuestran la misma morfología de las partículas de la zeolita P.

En la síntesis de materiales zeolíticos, además de la fuente de Si y Al, la concentración de NaOH influye en el proceso, ya que es un factor determinante para la nucleación y posterior obtención de cristales. Por otro lado, el uso de compuestos surfactantes en condiciones hidrotermales como agentes directores de la estructura, provoca la reacción de polimerización a partir de moléculas pequeñas tales como los núcleos formados en las primeras horas de reacción (Cundy, 2005).

Jiang *et al.*, (2016) reportaron que, al disminuir la relación molar de CTAB, el tamaño de cristales aumenta. Lo anterior se debe a que parte del ensamble del CTAB son destruidas por interacciones entre las especies altamente hidrofílicas y extremos hidrofílicos de la misma molécula. Por otro lado, las interacciones hidrofóbicas forman la estructura micelar. Estos oligómeros de aluminosilicato aniónicos pueden difundirse en la región de grupos de amonio para equilibrar las superficies hidrofílicas catiónicas de las micelas lo que provoca un alto grado de polimerización. Como resultado de esta fuerte interacción entre los oligómeros y las micelas de CTAB se crean estructuras menos ordenadas y la formación de nano cristales.

Con el aumento de la relación molar de CTAB, las superficies hidrofílicas catiónicas de las micelas aumenta. A continuación, la interacción entre nano cristales y las micelas de CTAB son más fuertes y el tamaño de las partículas cristalinas disminuye (Jiang *et al.*, 2016).

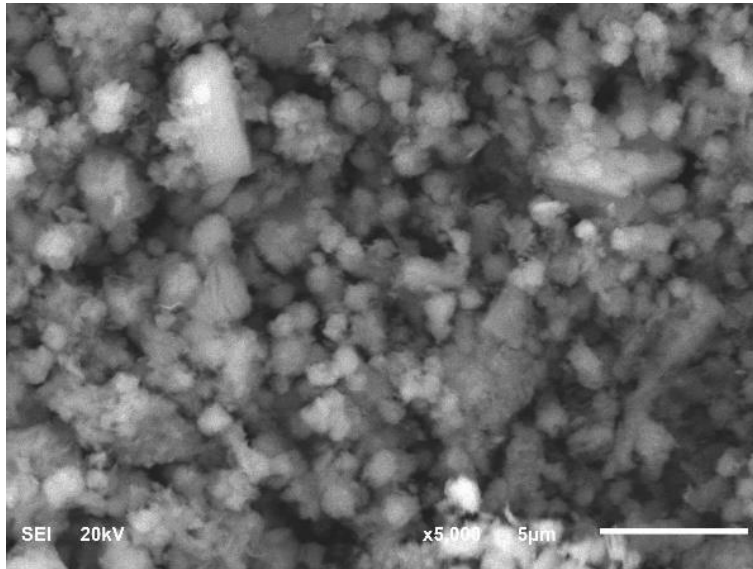


Figura 37: Micrografías de MEB del experimento 13 (0.03 g/mL CTAB, 48 h, 60°C, 1M NaOH y relación s/l de 0.1 g/mL).

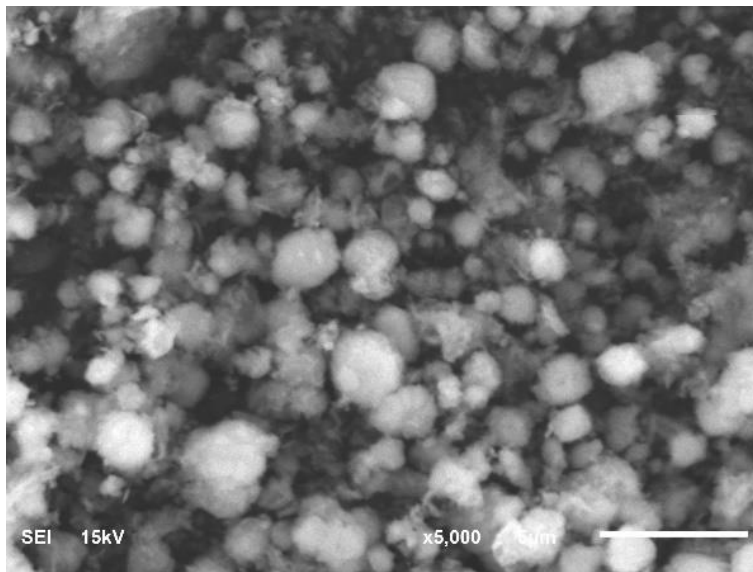


Figura 38: Micrografías de MEB del Experimento 18 (0.03 g/mL CTAB, 48 h, 90°C, 2 M NaOH y relación s/l de 0.2 g/mL).

Las micrografías de la Figura 38 corresponden al experimento 27 del diseño factorial, imagen muestra la morfología de las partículas, en este caso compuesto por albita, clinoptilolita, zeolita P y cuarzo; por ello se observan partículas esféricas de 1 y 4µm de zeolita P (Cao *et al.*, 2008), y también conglomerados de forma laminar de 5 µm para clinoptilolita (Verboekend *et al.*, 2013).

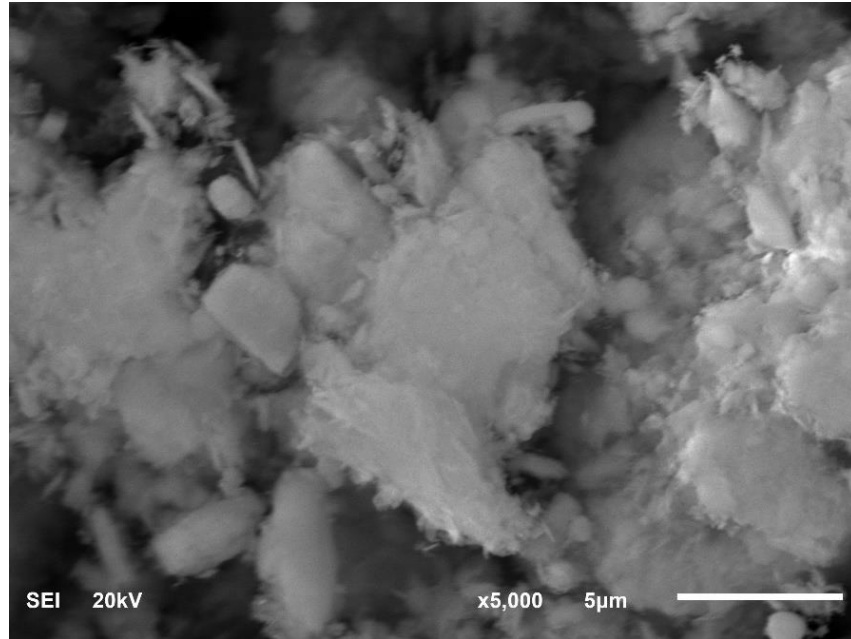


Figura 39: Micrografías de MEB de las partículas del experimento 27 (0.015 g/mL CTAB, 24 h, 60°C, 2 M NaOH y relación s/l de 0.2 g/mL).

La Tabla 23 presenta la composición química del experimento 27 realizado mediante la técnica de espectroscopía dispersiva de Rayos-X, antes (27) y después (27A) de la impregnación con DEA.

Tabla 21: Composición química del experimento 27.

Elemento	27	27A
O	41.75	41.29
Si	33.68	35.41
Al	9.65	9.78
Ca	3.6	3.3
K	2.18	2.12
Na	3.47	3.69
Mg	0.63	0.6
Fe	1.81	1.49
C	1.39	0.89
Cu	0.97	0.87
Zn	0.85	0.53
Relación Si/Al	3.49	3.62

La relación de Si/Al del experimento 27 con y sin DEA, presentadas en la Tabla 23, se encuentran dentro del intervalo de la zeolita natural clinoptilolita (Hernández, 2010) pero no dentro del intervalo de la zeolita P (Cao *et al.*, 2008). Lo anterior es debido a otros minerales presentes como el cuarzo, considerando que no todo el silicio y aluminio corresponden a la clinoptilolita o zeolita P.

Por otro lado, en la Tabla 23 se muestran los valores de los cationes de compensación, tales como Ca, K, Na y Mg que están presentes antes y después del proceso de impregnación de DEA. Se observa que la presencia de grupos amino en el material no tiene influencia significativa en la composición elemental.

3.2.4 Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier.

En la Figura 39 se presenta el espectro de FT-IR de la zeolita natural clinoptilolita (Cli1), las señales correspondientes a la estructura de la zeolita se muestran en la Tabla 24. De acuerdo al espectro de Cli1 y las bandas en la región 3500 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} , se corrobora la fácil hidratación del material debido a la vibración de las moléculas de agua asociadas con los iones de compensación presentes. Por otro lado, se aprecia estiramiento simétrico Si-O-Si en la región de 1040 cm^{-1} , región en la cual también pueden aparecer las vibraciones debidas a Si-O y Si-O-Al.

La descripción del espectro de clinoptilolita es similar a los reportados por Montes-Luna *et al.*, (2015) y Rangriwatananon *et al.*, (2008). Sin embargo no se detectó la presencia de otros componentes, mientras que los resultados de DRX detectaron la presencia de albita y cuarzo, los cuales contribuyen en la síntesis de material como fuente de silicio y aluminio.

Tabla 22: Frecuencias y bandas vibracionales correspondientes al espectro de infrarrojo de clinoptilolita natural (Cli1).

Número de onda (cm-1)	Tipo de vibración
470-779	Estiramiento y flexión de enlaces O-Si-O
580-650	Torsión a los enlaces Al-O-Si
1040	Estiramiento asimétrico del Si-O
1220-1350	Estiramiento Si-O
1460-1520	Vibración Si-O-Si
1740-1850	Deformación de enlaces O-H
3500-1630	Tensión y flexión de enlaces O-H

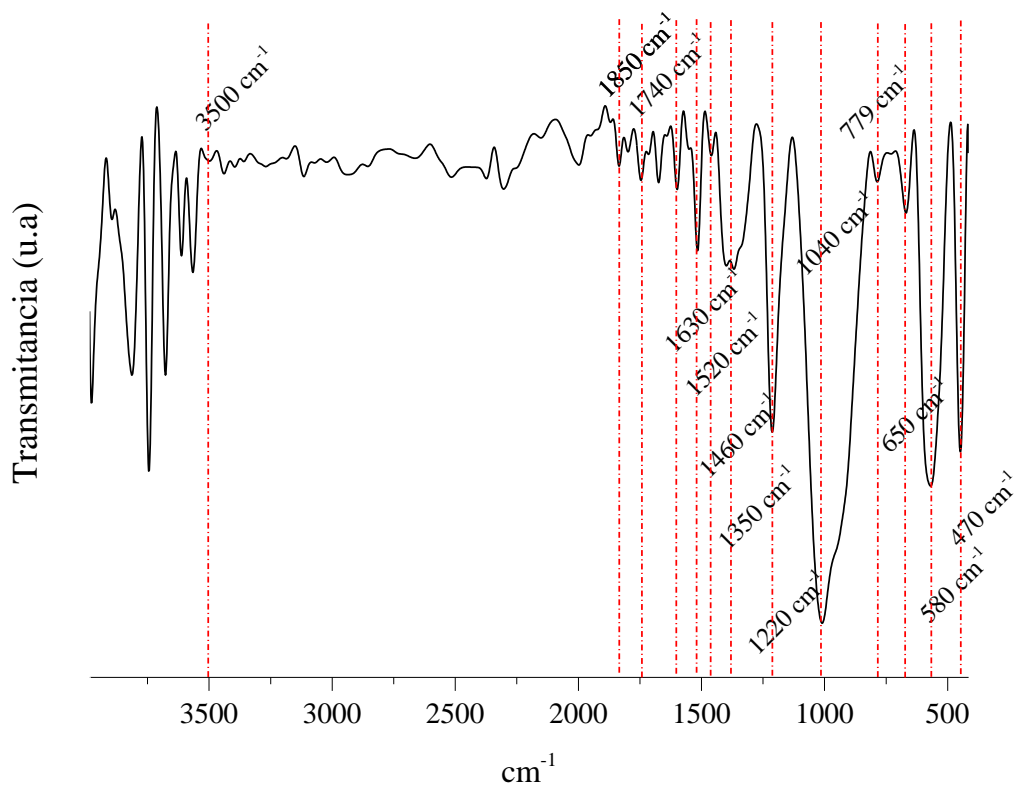


Figura 40: Espectro de FT-IR de zeolita natural clinoptilolita, muestra original (Cli1).

Posteriormente, la Figura 40 muestra el espectro del experimento 27 obtenidos mediante FT-IR, en el que se identifica las frecuencias vibracionales de los grupos funcionales presentes antes y después del proceso de impregnación de DEA, a y b respectivamente. Los grupos funcionales y vibraciones identificadas se muestran en la Tabla 25.

Tabla 23: Frecuencias y bandas vibracionales correspondientes al espectro de infrarrojo del experimento 27.

Número de onda (cm ⁻¹)		Tipo de vibración
a	b	
436-779	436-779	Estiramiento y flexión de enlaces O-Si-O de zeolita P.
---	494	Flexión tetraédrica T-O de zeolita P.
577-779	577-779	Estiramiento y flexión de enlaces O-Si-O
968-1240	968-1240	Estiramiento asimétrico Si-O
-----	1350-1460	Estiramiento de enlaces C-N de DEA
1520-1630	1520-1630	Estiramiento de enlaces O-H ; Vibración Si-O-Si
-----	1740-1990	Deformación de enlaces O-H
2270-2510	2270-2510	Triple enlace C≡N

Liu, *et al.*, (2015) y Rubinson, (2006), reportan las mismas bandas de la Tabla 25, respecto a materiales zeolíticos impregnados con aminas secundarias, en las regiones atribuidas al estiramiento de los enlaces C-N y a las de triple enlace.

Por otra parte, la hidratación libre en la muestra a y b se corroboran las bandas presentadas en la tabla 25, correspondientes a las frecuencias vibracionales con los enlaces O-H (Huang *et al.*, 2013).

La banda correspondiente en la región 968 cm⁻¹, es una señal fuerte correspondiente a las vibraciones de estiramiento asimétrico del Si-O correspondiente SiO₄. Esta banda se presenta en ambos espectros, sin embargo en el espectro sin amina se ve reducida. Esto puede indicar que la impregnación de amina en el material zeolítico influye en la intensidad de las bandas.

Un pico débil entre 3300-3500 y 1650 a 1580 cm⁻¹, se debe probablemente a las vibraciones de absorción de tensión del enlace N-H también correspondiente a la amina secundaria

utilizada (Liu *et al.*, 2015; Ullah *et al.*, (20015). Cabe destacar que en ambos espectros no hay diferencia significativa, excepto por la intensidad de los picos atribuidos a la impregnación de amina.

De acuerdo a DRX, en el experimento 27 hay presencia de clinoptilolita y zeolita P. Las bandas de IR en 460 y 793 cm^{-1} son asignadas a la flexión interna tetraédrica T-O y el enlace simétrico tetraédrico externo que se extiende en la zeolita natural clinoptilolita. Mientras que para la zeolita P, se reportan estas mismas bandas en 435 y 772 cm^{-1} (Shindo *et al.*, 2008).

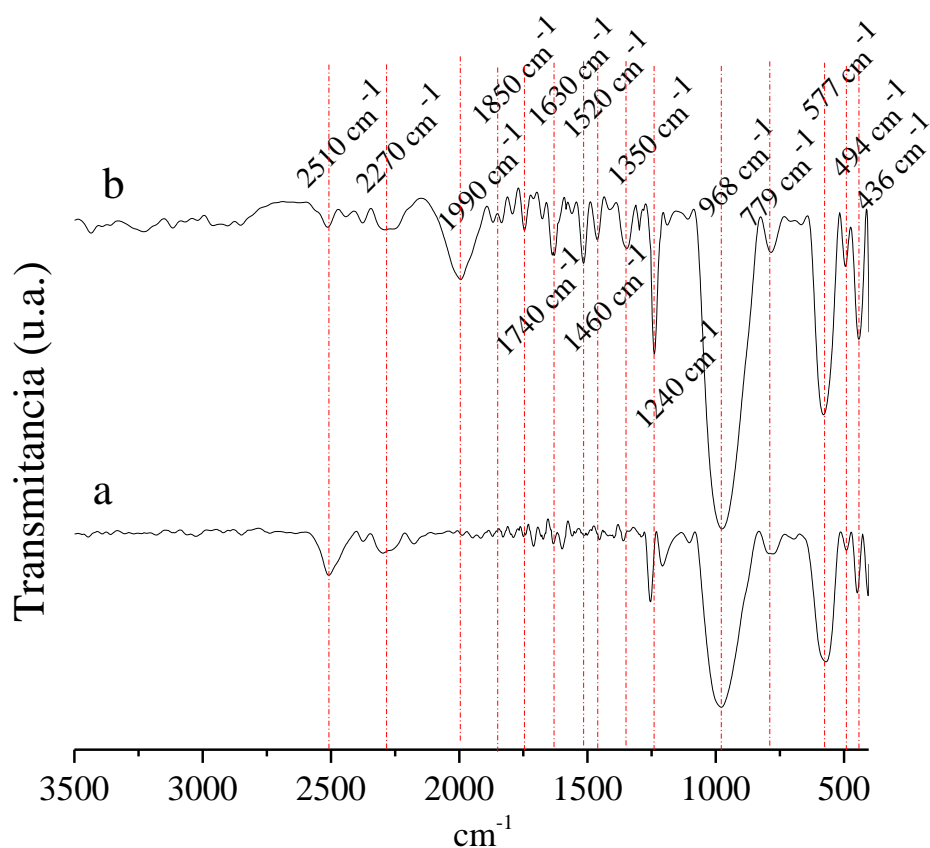


Figura 41: Espectro de FT-IR del experimento a) 27 sin DEA (0.015 g/mL CTAB, 24 h, 60°C, 2M NaOH y relación s/l de 0.2 g/mL) y, b) 27 con DEA.

3.2.5 Captura de CO₂

El análisis estadístico del diseño de experimentos del anexo 5.2 evalúa los factores que influyen o no significativamente para obtener el mejor rendimiento respecto a la máxima capacidad de adsorción. Los resultados del análisis indican que la máxima capacidad de adsorción estimada es de 2.31 mmol de CO₂ por cada gramo de material zeolítico sintetizado, cual corresponde con las condiciones del experimento 4. El experimento 4 tiene una capacidad de adsorción real de 2.5 mmol de CO₂ por cada gramo, considerando que esta capacidad se ve influenciada por el 10 % de DEA impregnada en el material, el cual genera sitios a fin del CO₂.

Por otro lado, el análisis estadístico múltiple considera las fases identificadas y el área superficial para evaluar los factores en estudio en el mejor rendimiento de la máxima intensidad de zeolita P y la máxima área superficial. Los resultados de este análisis indican que las mejores condiciones son del experimento 27.

En la Tabla 26 se presenta la capacidad de adsorción de CO₂ de la zeolita natural clinoptilolita antes y después de la impregnación del 10 % de DEA con 1.4 y 1.5 mmol/g, respectivamente. La capacidad de adsorción de CO₂ en la zeolita natural se ve limitado por la distribución del tamaño de poro que presenta, debido a esto, la impregnación de moléculas de DEA en el material no tiene influencia significativa. Las moléculas de DEA pudieron influir en la obstrucción de moléculas de CO₂ sobre la clinoptilolita.

Tabla 24: Capacidad de adsorción calculada mediante titulación directa.

Material	Capacidad de adsorción (mmol/g)	Área superficial (m²/g)
Cli1	1.4	19.56
Cli1-A	1.5	NR
Experimento 4	2.5	38.99
Experimento 27	1.8	38.65

NR: No reportado

En el caso de los materiales sintetizados y a la evaluación del análisis estadístico, la capacidad de adsorción mostrados en la Tabla 26 del experimento 4 y 27 están influenciados con el 10% de DEA impregnada. Los 2.5 mmol/g del experimento 4 están relacionados con la clinoptilolita, zeolita P y cuarzo; y con el área superficial de 38.99 m²/g, mientras que 1.8 mmol/g del experimento 27 por la presencia de clinoptilolita, zeolita P, cuarzo y albita y un área de 38.65 m²/g. Lo cual indica que no existe relación entre la capacidad de adsorción y el área superficial, pero puede estar relacionada con la presencia de la zeolita P, quien presenta un área superficial de 39 m²/g (Derkowski *et al.*, 2007).

Los resultados de capacidad de adsorción, 1.8 mmol/g, considerando el análisis estadístico de las fases mineralógicas y el área superficial, son significativos respecto a la capacidad de adsorción inicial de Cli1 con 1.4 mmol/g, y también significativa en relación a la reportada por Hernández (2010), quien indican que la capacidad de la clinoptilolita natural es de 0.168 mmol de CO₂ por gramo.

El uso de una zeolita natural como materia prima en la síntesis de materiales zeolíticos es debido a la abundancia en la naturaleza y en México. Además, se consideran beneficios económicos y ambientales relacionados a su aprovechamiento. La intención fue disminuir la huella de carbono involucrada en la preparación de los materiales zeolíticos utilizando reactivos sintéticos. En cuanto al beneficio económico, puede atribuirse al CO₂ capturado como materia prima para diversas aplicaciones, tales como producción y embotellado de bebidas, transporte y conservación de alimentos, y extinción de incendios (Clodic *et al.*, 2005).

Capítulo IV. Conclusiones

Mediante este trabajo de investigación se determinó que el uso de zeolita natural clinoptilolita, que también presenta como impurezas a la albita y al cuarzo, puede ser utilizado como fuente de silicio y aluminio en la síntesis de zeolita P. La capacidad de adsorción de CO₂ del material sintetizado aumentó de manera significativa. Lo anterior se concluye a partir de lo siguiente:

- La zeolita natural clinoptilolita proveniente del estado de Puebla presentó una pureza del 51.84% y una relación Si/Al de 4.42. Este valor se encuentra dentro lo recomendado para la síntesis de zeolitas P.
- A partir del análisis de los resultados se determinaron las mejores condiciones de síntesis a escala laboratorio, las cuales fueron: concentración de CTAB, 0.015 g/mL; tiempo de reacción, 24 h; temperatura de reacción, 60 °C; concentración de NaOH, 2 M y, relación sólido/líquido de 0.2 g/mL. Con estas condiciones se obtuvo un material zeolítico con un área superficial de 38.65 m²/g y, de acuerdo al análisis de intensidades en los espectros de DRX, una intensidad relativa de 47.26 % de zeolita P.
- El tiempo de reacción y concentración de NaOH son factores que influyen de manera directa en el proceso de síntesis de zeolita, ya que forman parte del rompimiento de enlaces Al-O-Si para la nucleación y formación de cristales estables. Por el otro lado, el uso de surfactante CTAB influyó en la síntesis para crear una estructura mesoporosa o cristales de zeolitas de tamaño nano, debido a que las relaciones molares de CTAB utilizadas fueron bajas respecto a los ya estudiados. Respecto a la relación sólido/líquido y a los difractogramas de DRX se deduce que a una mayor cantidad de la muestra de clinoptilolita promueve un lento crecimiento de los cristales de la zeolita P.
- El material zeolítico sintetizado tiene una capacidad de adsorción de CO₂ de 1.8 mmol/g de zeolita sintetizada. Este valor es significativo respecto a la capacidad inicial de 1.4 mmol CO₂/g de la zeolita natural clinoptilolita.

- De acuerdo al análisis de DRX se determinó que la secuencia de formación de la zeolita P se realiza debido a la disolución de la zeolita P tetragonal para formar la zeolita P cúbica y, la secuencia de formación fue de la siguiente manera:
Clinoptilolita/albita → material amorfo → zeolita P tetragonal → zeolita P cúbica.

Capítulo V. Referencias bibliográficas

5.1 Artículos científicos

- Ackley, M., W., Rege, S., U., Saxena, H., 2003. Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous and Mesoporous Materials*.6. 25-42.
- Alabadi, A., Razzaquea, S., Yanga, Y., Chenb, S., Tana, B., 2015. Highly porous activated carbon materials from carbonized biomass with high CO₂ capturing capacity. *Chemical Engineering Journal*. 281 (1).606-612.
- An, W., Zhou, X., Liu, X., Chai, P., W., Kuznicki, T., Kuznicki, S., M., 2014. Natural zeolite clinoptilolite-phosphate composite Membranes for water desalination by pervaporation. *Journal. of Membrane Science*. 470. 431-438.
- Araki, S., Kiyohara, Y., Tanaka, S., Miyake, Y., 2012. Adsorption of carbon dioxide and nitrogen on zeolite rho prepared by hydrothermal synthesis using 18-crown-6 ether. *Journal of Colloid and Interface Science*. 388. 285-190.
- Baerlocher, Ch., Meier, W. M., Olson, D. H. Atlas of Zeolite Framework Types. Sixth revised edition. Elsevier. 2007. 398 pp.
- Bai, M., Zhang, Z., Fu, X., 2016. A review on well integrity issues for CO₂ geological storage and enhanced gas recovery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 59. 920–926.
- Bai, R., Yang, M., Hu, G., Xu, L., X. Hu, Li, Z., Wang, S., Dai, W., Fan, M., 2015. A new nanoporous nitrogen-doped highly-efficient carbonaceous CO₂ sorbent synthesized with inexpensive urea and petroleum coke. *Carbon*. 81.465–473.
- Barrer, FRS. R., M. Hydrothermal Chemistry of zeolites. Department of chemistry imperial college of Science and Technology. London 1982.360.
- Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T-W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCulle, S.B., Higgins, J.B., Schlenker, J.L. 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystals templates. *Journal of American Chemical Society*. 114. 10834-10843.

- Behin, J., Kazemian, H., Rohani, S., 2016. Sonochemical synthesis of zeolite NaP from clinoptilolite. *Ultrasonics Sonochemistry*. 28. 400-408.
- Belmabkhout, Y., de Weireld, G., Sayari, A., 2009. Amine-bearing mesoporous silica for CO₂ and H₂S removal from natural gas and biogas. *Langmuir*. 25(23). 13275-13278.
- Bezerra, D., P., M., da Silva, F.W., S. de Moura P., A., S., Sousa, A., G., S., Vieira, R., R-C, E., S., Azevedo, D.C., 2014. CO₂ adsorption in amine-grafted zeolite 13X. *Applied Surface Science*. 314. 314-321.
- Bonenfant, D., Kharoune, M., Niquette, P., Mimeault, M., & Hausler, R. 2008. Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites. *Science and Technology of Advanced Materials*. 9(1).
- Breck D., W., 1973. Zeolite molecular sieves. Structure, Chemistry, and use. Wiley-Interscience Publication. Edition 99. Editorial Wiley, 1973. New York. 771.
- Brunduy, A., Cerri, G., 2015. Thermal transformation of Cs-clinoptilolite to CsAlSi₅O₁₂. *Microporous and Mesoporous Materials*. 208. 44-49.
- Chang, A. C., C. Chuang, S. S., Gray M., Soong, Y., 2003. In-Situ Infrared Study of CO₂ Adsorption on SBA-15 grafted with - (aminopropyl) triethoxysilane. *Energy Fuels*. 17 (2), 468-473.
- Cai, W., Tan, L., Yu, J., Jaroniec, M., Liu, X., Cheng, B., Verpoort, F., 2014. Synthesis of amino-functionalized mesoporous alumina with enhanced affinity towards Cr(VI) and CO₂. *Chemical Engineering Journal*. 239. 207-215.
- Cao J-L., Liu X-W., Fu R., Tan Z-Y. (2008). Magnetic P zeolites: Synthesis, characterization and behavior in potassium extraction from seawater. *Separation and Purification Technology*. (63). 92-100.
- Chalal, N., Bouhali, H., Hamaizi, H., Lebeau, B., Bengueddach, A., 2015. CO₂ sorption onto silica mesoporous materials made from nonionic surfactants. *Microporous and Mesoporous Materials*. 210. 32-38.

- Cheung, O., Bacsik, Z., Liu, Q., Mace, A., Hedin, N., 2013. Adsorption kinetics for CO₂ on highly selective zeolites NaKA and nano-NaKA. *Applied Energy*. 112. 1326-1336.
- Convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático, 1992. GE.05-62301 (S) 220705 220705.
- Cormos C.C., 2016. Evaluation of reactive absorption and adsorption systems for post-combustion CO₂ capture applied to iron and steel industry. *Applied Thermal Engineering*. 105.56–64.
- Cundy, C., S., Cox, P., A., 2003. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest to the present time. *Chemical Review*. 103. 663-701.
- Cundy, C., S., Cox, P., A., 2005. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*. 82. 1-85.
- De Fazio, A., Brotzu, P., Ghiara, M.R., Fercia, M.L., Lonis, R., Sau, A., 2008. Hydrothermal treatment at low temperature of Sardinian clinoptilolite-bearing ignimbrites for increasing cation exchange capacity. *Periodico di Mineralogia*. 77. 79-91.
- Derkowski, A., Franus, W., Beran E., Czímerová A., 2006. Properties and potential applications of zeolitic materials produced from fly ash using simple method of synthesis. *Powder Technology*. 166. 47 – 54.
- Derkowski, A., Franus, W., Beran E., Czímerová A., 2007. Textural properties vs. CEC and EGME retention of Na-X zeolite prepared from fly ash at room temperature. *International Journal of Mineral Processing*. 82 (2007) 57 – 68.
- Díaz, E., Muñoz, E., Vega, A., & Ordóñez, S. (2008). Enhancement of the CO₂ retention capacity of X zeolites by Na- and Cs-treatments. *Chemosphere*, 70(8), 1375–82.
- Ding, Y., Alpay, E., 2000. Equilibria and kinetics of CO₂ adsorption on hydrotalcite adsorbent. *Chemical Engineering Science*. 55(17). 3461-3474.
- Espejel, A., F., Solís, L., M., Schouwenaars, R., Ramírez, Z., R., M., 2015. Síntesis de zeolita p utilizando jales de cobre. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 14 (1). 205-212.

- Estrategia Nacional de Cambio Climático. 2013. Diario Oficial de la Federación.
- Feliczak-G, A., Jadach, B., Piotrowska, H., Murias, M., Lulek, J., Nowak, I., 2015. Synthesis and characterization of SBA-16 type mesoporous materials containing amine groups. *Microporous and Mesoporous Materials*. 220. 231-238.
- Forbes Sarah. Petrotecnia, 2005. Secuestro geológico como solución del cambio climático, Estados Unidos.
- Gargiulo, N., Verlotta, A., Peluso, A., Aprea, P., Caputo, D., 2015. Modeling the performances of a CO₂ adsorbent based on polyethylenimine-functionalized macro-/mesoporous silica monoliths. *Microporous and Mesoporous Materials*. 215. 1-7.
- Hahn, M., W., Steib, M., Jentys, A., Lercher, J., A., 2015. Mechanism and Kinetics of CO₂ Adsorption on Surface Bonded Amines. *Journal of physical chemistry*. 119. 4126-4135.
- Hansen, S., Hakansson, U., Landa-Canovas, AR. y Falth, L., 1993. On the crystal chemistry of NaP zeolites. *Zeolites*. 13(4), 276-280.
- Hefti, M., Marx, D., Joss, L., Mazzotti, M., 2015. Adsorption equilibrium of binary mixtures of carbon dioxide and nitrogen on zeolites ZSM-5 and 13X. *Microporous and Mesoporous Materials*. 215. 215-228.
- Hernández, M.A., 2010. Comparación de la capacidad de adsorción de CO₂ en clinoptilolitas naturales y tratadas químicamente. *Superficies y Vacío*. 23. 67-72.
- Hernández-Huesca, R., Aguilar-Armenta, G., 2002. Calores isostéricos de adsorción de CO₂ en zeolitas naturales mexicanas. *Revista de la Sociedad Química de México*. 46. 109-114.
- Heydari-Gorji, A., Belmabkhout, Y., Sayari, A., 2011. Polyethylenimine-impregnated mesoporous silica: effect of amine loading and surface alkyl chains on CO₂ adsorption. *Langmuir*. 27(20). 12411-12416.
- Hosseini, B., Nourbakhsh, A.A., MacKenzie, K.J.D., 2015. Magnesiothermal synthesis of nanostructured SiC from natural zeolite (clinoptilolite) and mesoporous carbon CMK-1. *Ceramics International*. 41. 8809-8813.

- Huang, C-H., Klinthong, W., Tan, C-S., 2013. SBA-15 grafted with 3-aminopropyl triethoxysilane in supercritical propane for CO₂ capture. *The Journal of Supercritical Fluids*. 77. 117-126.
- Hudson, M., R., Queen, W., L., Mason, J., A., Fickel, D., W., Lobo, R., F., Brown C., M., 2012. Unconventional, highly selective CO₂ adsorption in zeolite SSZ-13. *Journal of the American Chemical Society*. 134. 1970–1973.
- Hun, L., C., Hun, H., D., Jung, H., Chung, W., Hyun, J., D., 2015. Effects of pore structure and PEI impregnation on carbon dioxide adsorption by ZSM-5 zeolites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 23. 251-256.
- Jiang, Q., Rentschler, J., Sethia, G., Weinman, S., Perrone, R., Liu, K. 2013. Synthesis of T-type zeolite nanoparticles for the separation of CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ by adsorption process. *Chemical Engineering Journal*. 230. 380-388.
- Jiang, Y., Wang, Y., Zhao, W., Huang, j., Zhao, Y., Yang, G., Lei, Y., Chu, R., 2016. Effect of (Si+Al)/CTAB ratio on crystal size of mesoporous ZSM-5 structure over methanol-to-olefin reactions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 61.234–240.
- Jing, Y., Wei, L., Wang, Y., Yu, Y., 2014. Synthesis, characterization and CO₂ of mesoporous SBA-15 adsorbents functionalized with melamine-based and acrylate-based amines dendrimers. *Microporous and Mesoporous Materials*. 183. 124-133.
- Jinsheng Wang, J., Wang Z., Ryana, D., Lan, C., 2015. A study of the effect of impurities on CO₂ storage capacity in geological formations. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 42. 132–137.
- Joshi, M.S., Joshi, V.V. 1985. Hydrothermal transformation of clinoptilolite. *Bulletin of Material Science*. 7(5). 475-481.
- Kacem, M., Pellerano, M., Delebarre, A., 2015. Pressure swing adsorption for CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separation: comparison between activated carbons and zeolites. *Fuel Processing Technology*. 138. 271-283.

- Kamali, M., Vaezifar, S., Kolahduzan, H., Malekpour, A., Abdi, M.R. 2009. Synthesis of nanozeolite A from natural clinoptilolite and aluminum sulfate; optimization of the method. *Powder Technology*. 189. 52-56.
- Kang, Sh-J., Egashira, K., Yoshida, A., 1998. Transformation of a low-grade Korean natural zeolite to high cation exchanger by hydrothermal reaction with or without fusion with sodium hydroxide. *Applied Clay Science*. 13. 117-135.
- Katović, A., Subotić, B., Smit, I., Despotović, L.A., Crystallization of tetragonal (B₈) and cubic (B₁) modifications of zeolite NaP from freshly prepared gel. Part 1. Mechanism of the crystallization. *Zeolites*. 9. 45-53.
- Kazemian, H., Modarress, H., Kazemi, M., Farhadi, F., 2009. Synthesis of submicron zeolite LTA particles from natural clinoptilolite and industrial grade chemicals using one stage procedure. *Powder Technology*. 196. 22-25.
- Keeling David. Instituto Scripps de Oceanografía, 1958. Administración Oceánica y Atmosférica Nacional, 2015.
- Klinton, W., Huang, Ch-H., Tan, Ch-S., 2014. Polyallylamine and NaOH as a novel binder to pelletize amine-functionalized mesoporous silicas for CO₂ capture. *Microporous and Mesoporous Materials*. 197. 278-287.
- Kuramochi, T., Ramírez, A., Turkenburg, W., Faaij A., 2012. Comparative assessment of CO₂ capture technologies for carbon-intensive industrial processes. *Progress in Energy and Combustion Science*. 38. 87-112.
- Lee, C., H., Hyeon, D., H., Jung, H., Chung, W., Jo, D., H., Shin, D., K., Kim, S., H., 2015. Effect of pore structure and Pei impregnation on carbon dioxide adsorption by ZSM-5 zeolites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 23. 251-256.
- Congreso General de los Estados Unidos Mexicanos. Ley General de Cambio Climático. Última reforma publicada en el Diario Oficial de la Federación el 2 de marzo del 2015.
- Ley General del Equilibrio Ecológico para la Protección al Ambiente. Última reforma publicada DOF 04-06-2012.

- Lin, L-Y, Bai, H., 2013. Efficient Method for Recycling Silica Materials from Waste Powder of the Photonic Industry. *Environmental Science Technology*. 47(9):4636–4643.
- Lin, L-Y., Bai, H. 2013. Facile and surfactant-free route to mesoporous silica-based adsorbents from TFT-LCD industrial waste powder for CO₂ capture. *Microporous and Mesoporous Materials*. 170. 266-273.
- Lin, L-Y., Bai, H., 2012. Aerosol processing of low-cost mesoporous silica spherical particles from photonic industrial waste powder for CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*. 197. 215-222.
- Liu, L., Du, T., Li, G., Yang, F., Che, Sh. 2014. Using one waste to tackle another: preparation of a CO₂ capture material zeolite from laterite residue and bauxite. *Journal of hazardous Materials*. 278. 551-558.
- Liu, Y., Hu, J., Ma., X., Liu, J., Lin, Y., S., 2016. Mechanism of CO₂ adsorption on Mg/DOBDC with elevated CO₂ loading. *Fuel*. 181.340–346.
- Liu, Z., Pudasainee, D., Qingxia, L., Gupta, R., 2015. Post-combustion CO₂ capture using polyethyleneimine impregnated mesoporous cellular foams. *Separation and Purification Technology*. 156. 259-268.
- M., Moliner, 2012. Direct Synthesis of Functional Zeolitic Materials. *ISRN Materials Science*. 2012, 24.
- Ocanto, F., Linares, C., Urbina, N., C., Figueredo, E., García, R., 2012. Síntesis de zeolitas tipo cancrinitas nitradas, a partir de materia prima no convencional, utilizando un diseño estadístico factorial 2³. *Revista Ingenieria*. 19 (3). 15-22.
- Ozekmekci, M., Salkic, G., Ferdi, F., M., 2015. Use of zeolites for the removal of H₂S: A mini-review. *Fuel Processing Technology*. 139. 49-60.
- Panel Intergubernamental de Cambio Climático (IPCC, 1996). Inventarios nacionales de gases de efecto invernadero, IPCC-96.
- Panel Intergubernamental de Cambio Climático (IPCC, 1996). Tecnologías, Políticas y medidas para mitigar el cambio climático.

- Panel Intergubernamental de Cambio Climático (IPCC, 2013). Inventarios nacionales de gases de efecto invernadero.
- Panel Intergubernamental de Cambio Climático 2007. Informe de Síntesis del IPCC. Tercer Informe de Evaluación.
- Pham, T-H., Lee, B-K, Kim, J., Lee C-H., 2016. Enhancement of CO₂ capture by using synthesized nano-zeolite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 64. 220–226.
- Protocolo de Kioto de la convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, 1998.
- Rangriwatananon, K., Chaisena, A. y Thongkasam, C., 2008. Thermal and acid treatment on natural raw diatomite influencing in synthesis of sodium zeolites. *Journal of Porous Materials*. 15, 499-505.
- Rekha, P., Sharma, V., Mohanty, P., 2016. Synthesis of cyclophosphazene bridged mesoporous organosilicas for CO₂ capture and Cr (VI) removal. *Microporous and Mesoporous Materials*. 219. 93-102.
- Ridha, F., N., & Webley, P., A., 2009. Investigation of the possibility of low pressure encapsulated of carbon dioxide in potassium chabazite (KCHA) and sodium chabazite (NaCHA) zeolites. *Journal of Colloid Interface Science*. 337(2). 332-337.
- Rubin, E., Marks, A., Mantipragada, H., Versteeg, P., Kitchi, J., 2010. Prospects for improved carbon capture technology. Report to the congressional research service, Washington D.C. from Carnegie Mellon University.
- San, O., Abali, S., Hosten, C., 2003. Fabrication of microporous ceramics from ceramic powders of quartz-natural zeolite mixtures. *Ceramics International*. 29(8). 927-931.
- Sánchez, L., G., 2009. Fundamentos científicos del calentamiento global. Cambio climático. XIII Jornadas ambientales. Aquilafuente, Salamanca España.

- Sanhueza, V., Kelm, U., Alfaro, G., 2011. Síntesis de zeolita NaP-GIS con diferentes morfologías a partir de dos diatomitas. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 10, 117-123.
- Sanz, R., Calleja, G., Arencibia, A., Sans-Pérez, E., S., 2015. CO₂ capture with pore-expanded MCM-41 silica modified with amino groups by double functionalization. *Microporous and Mesoporous Materials*. 209. 165-171.
- Schott, J., Oelkers, H., 1995. Dissolution and crystallization rates of silicate minerals as a function of chemical affinity. *Pure and Applied Chemistry*. 67 (6). 903-910.
- Secretaria de Energía, 2010. Energías Renovables para el Desarrollo Sustentable en México.
- Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2005. Informe de la calidad del aire mediante el Sistema de Información y Seguimiento de Sustancias Agotadoras de la Capa de Ozono (SISSAO).
- Serna-Guerrero, R., Sayari, A., 2010. Modeling adsorption of CO₂ on amine-functionalized mesoporous silica. 2: kinetics and breakthrough curves. *Chemical Engineering Journal*. 161 (1-2). 182-190.
- Shindo, T., Nagai, Y., Ikeuchi, T., Ozawa, S., 2010. Synthesis of MCM-41 with zeolite P from natural clinoptilolite for silica-alumina source under hydrothermal conditions in alkaline media. *International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources*. 18(1). 1-6.
- Shindo, T., Narita, Ch., Ozawa, S., 2008. Synthesis and characterization of mesoporous molecular sieve MCM-41 prepared from natural clinoptilolite zeolite. *International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources*. 15(2). 46-49.
- Son, W.J., Choi, J.S., Ahn, W-S., 2008. Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-lodaded mesoporous silica materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. 113. 31-40.
- Steeneveldt, R., Berger, B., Torp, T.A., 2006. CO₂ capture and storage closing the knowing-doing gap. *Chemical Engineering Research and Design*. 84(A9), 739-763.

- Subagyono, D.J.N., Liang, Z., Knowles, G.P., Webley, P.A., Chaffee, A.L., 2011. PEI modified mesocellular siliceous foam: a novel sorbent for CO₂. *Energy Procedia*. 4. 839-843.
- Susanto, V., Sasaki, K., Sugai, Y., Kawasaki, W., 2016. Field test study on leakage monitoring at a geological CO₂ storage site using hydrogen as a tracer. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 50. 37–48.
- Tunc, T., Demirkiran, S., 2014. The effects of mechanical activation on the sintering and microstructural properties of cordierite produced from natural zeolite. *Powder Technology*. 260. 7-14.
- Ullah, R., Atilhan, M., Aparicio, S., Canlier, A., Yavuz, C., T., 2015. Insights of CO₂ adsorption performance of amine impregnated mesoporous silica (SBA-15) at wide range pressure and temperature conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 43. 22–32.
- Vargas, D., Giraldo, L., & Moreno-piraján, J., 2014. Adsorción de dióxido de carbono a diferentes presiones sobre carbones activados obtenidos por activación química. *Revista de química teórica y Aplicada*. 71 (45). 123–128.
- Waldron, K., Wu, Z., Zhao, D., Dong, C., X., Selomulya, C., 2015. On the improvement of pore accessibility through post-synthesis hydrothermal treatments of spray dried SBA-15 microspheres. *Chemical Engineering Science*. 127. 271-284.
- Wang, C., H., Lu, C., Bai, H., Hwang, J., F., Lee, H., H., Chen, W., Kang, Y., Chen, S-T., Su, F., Kuo, S-C., Hu, F-C., 2012. Pilot-scale production of mesoporous silica-based adsorbent for CO₂ capture. *Applied Surface Science*. 258. 6943–6951.
- Wang, Y., Lin, F., 2009. Synthesis of high capacity cation exchangers from a low-grade Chinese natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*. 166. 1014-1019.
- Wong-Ng, Kaduk, J., A., Huang, Q., Espinal, L., Li, L., Burrell, J., W., 2013. Investigation of NaY zeolite with adsorbed CO₂ by neutron powder diffraction. *Microporous and Mesoporous Materials*. 172. 95-104.

- Yamazaki, T., Katoh, M., Ozawa, S., & Ogino, Y., (1993). Adsorption of CO₂ over univalent cation-exchanged ZSM-5 zeolites. *Molecular Physics*. 80(2), 313–324.
- Yan, X., Zhang, L., Zhang, Y., Qiao, K., Yan, Z., Komarneni, S., 2011. Amine-modified mesocellular silica foams for CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*. 2. 918-924.
- Yang, F-M., Chen, L., Au, Ch-T., Yin, Sh-F., 2015. Preparation of triethylenetetramine-modified zirconosilicate molecular sieve for carbon dioxide adsorption. *Environmental Progress and Sustainable Energy*. 34(6). 1814- 1821.
- Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R., B., Bland, A., E., Wright, I., 2008. Progress in carbon dioxide separation and capture: a review. *Journal of Environmental Sciences*. 20(1). 14-27.
- Yaping, Y., Xiaoqiang, Z., Weilan, Q., Mingwen, W., (2008). Synthesis of pure zeolites from supersaturated silicon and aluminum alkali extracts from fused coal fly ash. *Fuel*. (87). 1880-1886.
- Yoleva, A., Djambazov, S., Chernev, G., 2011. Influence of the puzzolanic additives trass and zeolite on cement properties. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 46(3). 261-266.
- Zhang, Z., Zhao, Y., Gong, Q., Li, Z., Li, J., 2013. MOFs for CO₂ capture and separation from flue gas mixtures: the effect of multifunctional sites on their adsorption capacity and selectivity. *Chemical Communications*.49. 653-661.
- Zhong, D-L., Wang, J-L., Lu, Y-Y., Li, Z., Yan, J., 2016. Precombustion CO₂ capture using a hybrid process of adsorption and gas hydrate formation. *Energy*. 102. 621-629

5.1 Páginas consultadas

- Centro Internacional para la Investigación del Fenómeno de El Niño (CIIFEN), 2010. Página consultada: 12 Marzo 2015.
- Martínez, A., P., F., Patiño., G., Carlos, 2011. Cambio climático y recursos hídricos. Revista de Ciencia y Desarrollo. Fecha consultada: 18 Marzo 2016.
- Observatorio de Cambio Climático de Yucatán, 2010. Página consultada: 12 marzo 2015.
- Keeling, (1958). Scripps Institution of Oceanography. Instituto Scripps de Oceanography. National Oceanic and Atmospheric Administration.
- R. J. Barthelmie, (2010). Climate change impacts on wind energy: a review. En Renewable and Sustainable Energy Review. National Renewable Energy Laboratory. EUA. Fecha consultada: 08 Diciembre 2015.
- Raynaud, D., J. Jouzel, J.M. Barnola, J. Chappellaz, R.J. Delmas & C. Lorius, 1993. The ice core record of greenhouse gases.
- USGCRP, 2009. United States Global Change Research Program. Cambridge University Press, New York, NY, USA. Fecha consultada: 12 Diciembre 2015.
- Serena, D., P., A., 2010. La nanotecnología. Libros de catarata, Fuencarral. Madrid. 41-4.
- Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, Marzo, 2014. Fecha consultada: 28 Enero 2016.
- Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, Abril, 2014. Cambio climático. Visión general de gases de efecto invernadero. Fecha consultada: 02 Enero 2016.
- Muhlia, A. 2014 Los flujos de radiación solar de onda corta: la radiación global, directa y difusa. Observatorio de Radiación Solar, Instituto de Geofísica, UNAM.
- United States Nuclear Regulatory Commission (USNRC, 2010). Advancing the Science of Climate Change. National Research Council. The National Academies Press, Washington, DC, USA.
- Weir, J. (2007). Global Warming. Earth Observatory. Fecha consultada: 6 mayo 2016.

World Energy Outlook 2010. International Energy Agency. To be published in November 2010. Fecha consultada: 6 Abril 2016.

Collins, S., L., Swinton, S., M., Anderson, C., W., Gragson, T., L., and Grimm, N, B, 2007. Integrated science for society and environment: A strategic research initiative. USA: National Science Foundation.

Capítulo VI. Anexos

6.1 Análisis estadístico completo respecto a las fases identificadas.

6.1.1 Análisis de varianza para Albita

De acuerdo al análisis estadístico, se presenta la Tabla ANOVA, indicando los factores e interacciones significativos en relación a la fase identificada, albita. Los factores significativos se muestran en rojo de la misma Tabla 27, tales como tiempo, temperatura, concentración de NaOH, la relación s/l y la interacción entre el tiempo y la temperatura.

Tabla 25: Análisis de varianza del diseño experimental respecto a Albita.

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:CTAB	39.792	1	39.792	0.97	0.3395
B:Tiempo	424.91	1	424.91	10.35	0.0054
C:Temperatura	441.763	1	441.763	10.76	0.0047
D:NaOH	652.787	1	652.787	15.90	0.0011
E:Relación s/l	898.199	1	898.199	21.88	0.0003
AB	43.6575	1	43.6575	1.06	0.3177
AC	39.9128	1	39.9128	0.97	0.3388
AD	19.9861	1	19.9861	0.49	0.4953
AE	7.07041	1	7.07041	0.17	0.6836
BC	413.308	1	413.308	10.07	0.0059
BD	35.7646	1	35.7646	0.87	0.3645
BE	2.43384	1	2.43384	0.06	0.8107
CD	31.0868	1	31.0868	0.76	0.3970
CE	1.33467	1	1.33467	0.03	0.8592
DE	355.163	1	355.163	8.65	0.0096
Error total	656.708	16	41.0442		
Total (corr.)	4063.88	31			

La Figura 41 indica los residuos de los datos experimentales con respecto a los valores esperados en la distribución normal en el análisis estadístico de albita, con un coeficiente de determinación R^2 de 83.8 % y un R^2 ajustado de 68.7 %.

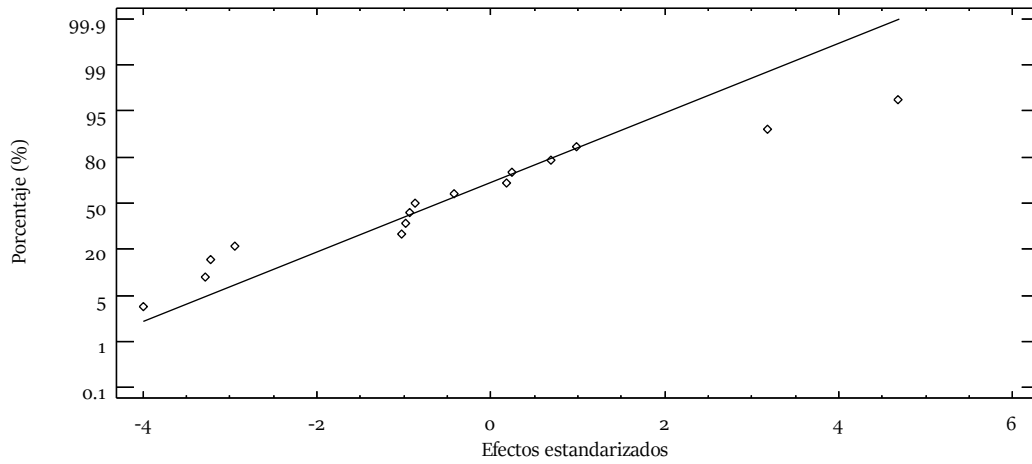


Figura 42: Probabilidad normal con 68.7 % de variabilidad respecto a albita.

6.1.2 Análisis de varianza para Clinoptilolita

En la Tabla 28 se presenta el ANOVA respecto a la clinoptilolita, corroborando la interacción de la concentración de NaOH y la interacción entre el tiempo y la temperatura, marcados en rojo de la misma Tabla, como influyentes en la fase mencionada.

Tabla 26: Análisis de varianza del diseño experimental respecto a la clinoptilolita.

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:CTAB	278.784	1	278.784	1.87	0.1908
B:Tiempo	114.376	1	114.376	0.77	0.3945
C:Temperatura	143.276	1	143.276	0.96	0.3420
D:NaOH	5580.5	1	5580.5	37.35	0.0000
E:s/l	265.658	1	265.658	1.78	0.2011
AB	15.3752	1	15.3752	0.10	0.7525
AC	0.017618	1	0.017618	0.00	0.9915
AD	186.905	1	186.905	1.25	0.2799
AE	7.81916	1	7.81916	0.05	0.8219
BC	747.046	1	747.046	5.00	0.0399
BD	77.8496	1	77.8496	0.52	0.4808
BE	6.52377	1	6.52377	0.04	0.8371
CD	56.9743	1	56.9743	0.38	0.5456
CE	10.0658	1	10.0658	0.07	0.7985
DE	217.1	1	217.1	1.45	0.2456
Error total	2390.46	16	149.404		
Total (corr.)	10098.7	31			

La Figura 42 indica los residuos de los datos experimentales con respecto a los valores esperados en la distribución normal con un coeficiente de determinación R^2 de 76.3 % y un R^2 ajustado de 54 %.

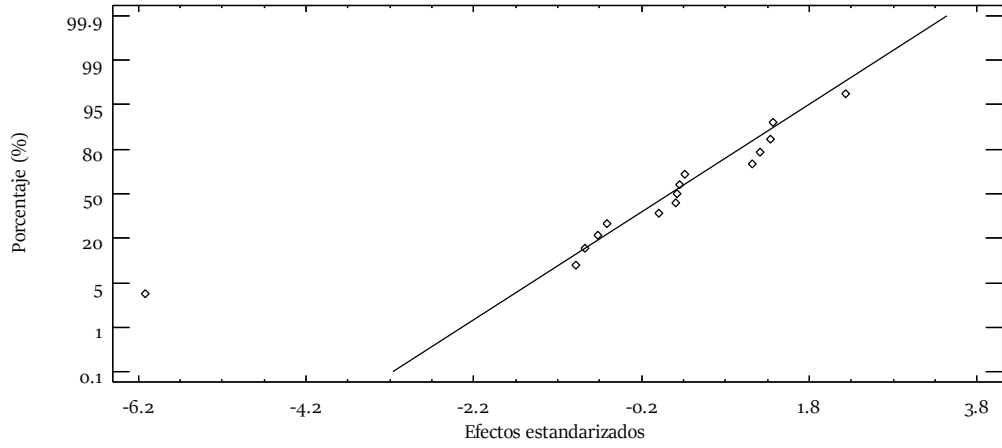


Figura 43: Probabilidad normal con 54 % de variabilidad respecto a las intensidades de la clinoptilolita.

6.1.3 Análisis de varianza para Cuarzo

En la Tabla 29 se muestra el ANOVA del diseño de experimentos en relación a la fase de cuarzo, en el que se indica la influencia significativa de la concentración de NaOH en la fase mencionada. De acuerdo al ajuste realizado en la distribución normal con un coeficiente de determinación R^2 de 79.6 % y un R^2 ajustado de 60.6 % (Figura 43).

Tabla 27: Análisis de varianza del diseño experimental respecto al cuarzo.

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:CTAB	22.0746	1	22.0746	0.42	0.5247
B:Tiempo	147.256	1	147.256	2.82	0.1124
C:Temperatura	4.57676	1	4.57676	0.09	0.7709
D:NaOH	2643.85	1	2643.85	50.66	0.0000
E:Relación s/l	0.690154	1	0.690154	0.01	0.9099
AB	7.81607	1	7.81607	0.15	0.7039
AC	22.3766	1	22.3766	0.43	0.5219
AD	21.1845	1	21.1845	0.41	0.5331
AE	12.8354	1	12.8354	0.25	0.6267
BC	124.051	1	124.051	2.38	0.1427
BD	18.7912	1	18.7912	0.36	0.5569
BE	13.5593	1	13.5593	0.26	0.6172
CD	205.362	1	205.362	3.93	0.0647
CE	32.4158	1	32.4158	0.62	0.4422
DE	0.540311	1	0.540311	0.01	0.9202
Error total	835.04	16	52.19		
Total (corr.)	4112.42	31			

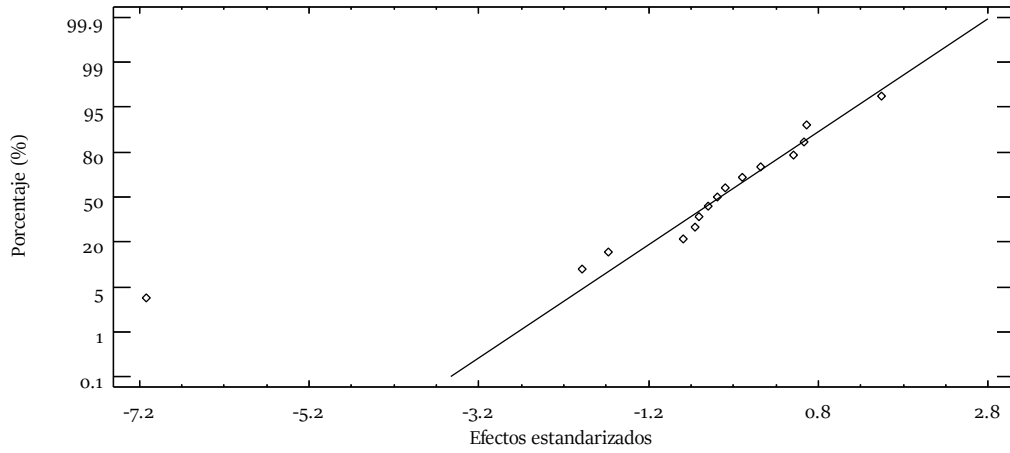


Figura 44: Probabilidad normal con 60 % de variabilidad respecto al cuarzo.

6.2 Análisis estadístico de la capacidad de adsorción de CO₂

En la Tabla 30 se muestra el ANOVA de los efectos principales y la interacción de los efectos, sobre la capacidad de adsorción de CO₂ para indicar cuáles de ellos, y sus combinaciones, son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0% y 16 grados de libertad.

Tabla 28: Análisis de varianza del diseño de experimentos respecto a la capacidad de adsorción de CO₂.

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A	0.112813	1	0.112813	1.12	0.3058
B	0.0003125	1	0.0003125	0.00	0.9563
C	0.525313	1	0.525313	5.21	0.0364
D	0.0153125	1	0.0153125	0.15	0.7018
E	0.0903125	1	0.0903125	0.90	0.3579
AB	0.577813	1	0.577813	5.73	0.0292
AC	0.0078125	1	0.0078125	0.08	0.7843
AD	0.0903125	1	0.0903125	0.90	0.3579
AE	0.227812	1	0.227812	2.26	0.1522
BC	0.0028125	1	0.0028125	0.03	0.8694
BD	0.262812	1	0.262812	2.61	0.1259
BE	0.0078125	1	0.0078125	0.08	0.7843
CD	0.0703125	1	0.0703125	0.70	0.4159
CE	0.632813	1	0.632813	6.28	0.0234
DE	0.165312	1	0.165312	1.64	0.2185
Error total	1.6125	16	0.100781		
Total (corr.)	4.40219	31			

Los resultados del ANOVA que presentaron un valor de P bajo ($p < \alpha$) indican que el efecto de dichos factores es estadísticamente significativo. Bajo esta consideración destaca el factor

la temperatura, la interacción concentración de CTAB: tiempo de reacción; y la interacción temperatura: relación sólido/líquido.

La Figura 44 presenta el diagrama de Pareto estandarizado el cual expresa el efecto positivo o negativo de los factores significativos. La línea punteada sobre el gráfico determina si el efecto es estadísticamente significativo en un nivel de significancia de 5%. Dichos efectos son transformados a un estadístico-t dividido entre su error estándar y representados en orden decreciente de la magnitud absoluta. Tales resultados indican la influencia significativa de forma positiva del tiempo de reacción y de la interacción concentración de CTAB: tiempo de reacción; también de forma negativa de la interacción temperatura: relación sólido/líquido.

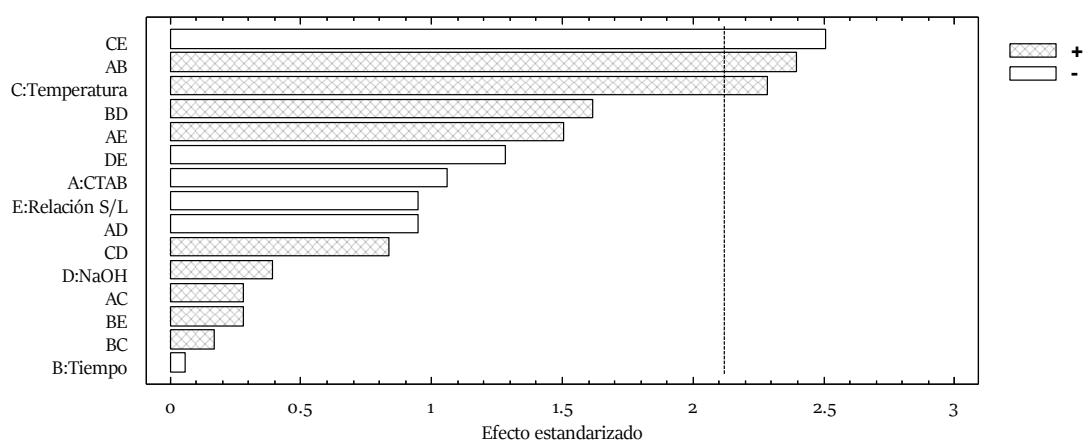


Figura 45: Diagrama de Pareto con efectos significativos en la capacidad de adsorción de CO_2 donde A: CTAB (mg/l), B: tiempo (h), C: temperatura ($^{\circ}C$), D: concentración de NaOH (M) y E: relación s/l (g/mL)

La Figura 45 indica los residuos de los datos experimentales con respecto a los valores esperados cuando su distribución es normal. Los datos tienen un coeficiente de determinación R^2 de 63.4% que representa el porcentaje de variación en la variable de la respuesta en relación con una o más variables predictivas.

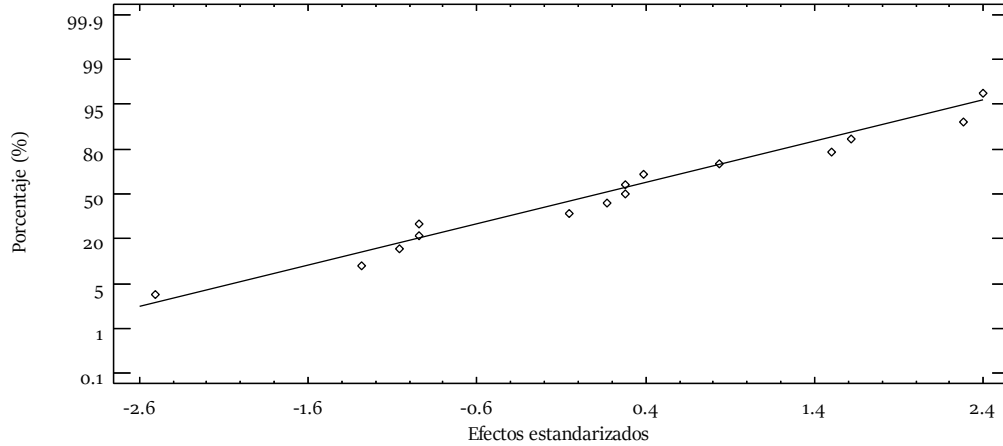


Figura 46: Probabilidad normal con 29 % de variabilidad en la capacidad de adsorción de CO₂.

De acuerdo con el principio de parsimonia o K.I.S.S. (Keep It Simple Statistically-subsistencia del más simple estadístico), los efectos insignificantes deberán removerse del modelo. En la Figura 46 se observan solo los factores y combinación de factores con efecto significativo sobre la capacidad de adsorción de CO₂.

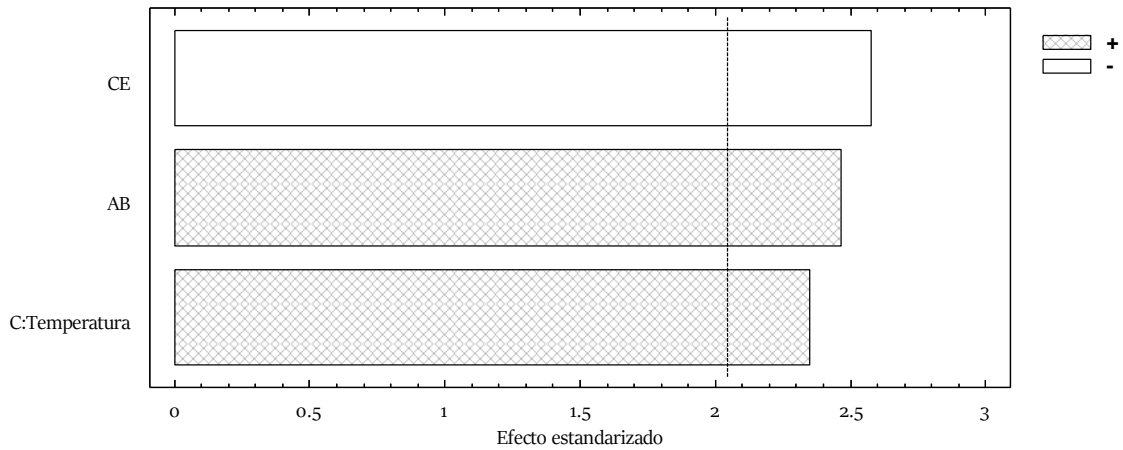


Figura 47: Diagrama de Pareto efectos significativos en la capacidad de adsorción de CO₂ donde A: CTAB (mg/l), B: tiempo (h), C: temperatura (°C) y E: relación s/l (g/mL).

EL software Statgraphics muestra la ecuación de regresión que considera los efectos de los factores e interacciones de estos que son significativos sobre la capacidad de adsorción de

CO₂. Dicha ecuación es utilizada para predecir la respuesta en valores específicos de los factores experimentales (ec. 5).

$$\text{Capacidad (mmol/g)} = 0.37 - 53.75A - 0.03B + 0.04C + 14.06E + 1.49AB - 0.18CE \dots \text{ec. (5)}$$

Esta ecuación se utilizó para determinar que combinación de factores puede mejorar el rendimiento de la respuesta, en este caso, la máxima capacidad de adsorción. El resultado se muestra en la Tabla 31.

Tabla 29: Valores de los factores experimentales que permiten calcular una máxima capacidad de adsorción de CO₂.

Factor	Valor máximo codificado	Valor máximo decodificado
CTAB	1	0.03
Tiempo	1	48
Temperatura	1	90
NaOH	-1	1.0
Relación sólido/líquido	-1	0.1

De acuerdo con el análisis estadístico, la capacidad de adsorción máxima calculada fue 2.31 mmol de CO₂ por cada gramo de material zeolítico sintetizado con los factores experimentales contenidos en la Tabla 31, los cuales coinciden con los valores de los factores del experimento 4.

La capacidad de adsorción se ve influenciada por los factores significativos mencionados y, debido a la funcionalización con DEA, ya que genera sitios de adsorción sobre la superficie, lo que potencialmente conduce a una mayor selectividad de CO₂ (Bezerra *et al.*, 2014).

El experimento 4 contiene clinoptilolita, zeolita P y cuarzo, como fases mineralógicas. Estos resultados demuestran que la formación de la zeolita P se debe a la albita, como fuente de silicio (Hansen *et al.*, 1993).

Estudios realizados por Rangriwatananon *et al.*, 2008, y Sanhueza *et al.*, 2011, indican que 24 horas de reacción favorece a formación de la zeolita P, y a 48 horas incrementa la cristalización de la misma. El cuarzo, por otro lado, es un mineral que a veces puede no involucrarse en el proceso de síntesis (Rangriwatananon *et al.*, 2008).