



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

“SILICATOS DE SODIO: SÍNTESIS,
CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE SUS
PROPIEDADES COMO CERÁMICOS
ABSORBEDORES DE CO₂”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :
MARCO TULIO RODRÍGUEZ ALEGRE

DIRECTOR DE TESIS: DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA

México D.F., Septiembre de 2006





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

El presente trabajo fue realizado en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea. Se contó con el apoyo financiero del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT IN-103506). Agradezco tanto el apoyo económico como las facilidades otorgadas.

Agradecimientos

Agradezco a la I. Q. Leticia Baños, a la I. Q. Carmen Vázquez y al Dr. José Guzmán por la ayuda técnica otorgada en los equipos de difracción de rayos X, análisis térmicos y microscopia electrónica de barrido, respectivamente.

Agradezco al Dr Heriberto Pfeiffer por su apoyo y recomendaciones que fueron esenciales para la realización de este trabajo, así como su amistad.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por brindarme una formación profesional de calidad.

Agradezco a la I. Q. Ada Meza, al I. Q. Miguel Flores Galaz, al I. I. Q. Alejandro Rubio, y al I. Q. Alejandro Juvenal Guzmán, por sus valiosos comentarios y sugerencias, los cuales enriquecieron este trabajo.

Dedicatorias

A mis padres Juana Alegre y Miguel Rodríguez que aunque ya no están físicamente conmigo, cimentaron las bases del camino que me llevaron hasta aquí.

A mis hermanos por tener confianza en mi, pero principalmente a mi hermano Miguel por permitirme retomar el camino.

A mi esposa Eunice por su amor, comprensión y confianza.

A mi hijo Daniel por ser mi mayor felicidad.

A él destino por tenerme trazado hasta aquí este camino.

INDICE

Resumen	1
1. Introducción	2
1.1 Principales contaminantes atmosféricos	2
1.2 Problemática específica del bióxido de carbono (CO ₂)	4
1.3 Sensores de bióxido de carbono (CO ₂)	6
1.3.1 Definición de sensor	6
1.3.2 Tipos de sensores	6
1.3.3 Sensores para la detección de bióxido de carbono (CO ₂)	11
1.4 Captura de bióxido de carbono (CO ₂)	12
1.5 Hipótesis	14
1.6 Silicatos de sodio	14
1.6.1 Usos de los silicatos de sodio	16
1.7 Objetivo general	17
1.8 Objetivos específicos	17
2. Metodología	18
2.1 Síntesis	18
2.1.1 Metasilicato de sodio (Na ₂ SiO ₃)	18
2.1.2 Ortosilicato de sodio (Na ₄ SiO ₄)	20
2.2 Caracterización	21
2.2.1 Difracción de rayos X	21
2.2.2 Microscopia electrónica de barrido	23
2.2.3 Caracterización térmica y sorción de bióxido de carbono (CO ₂)	25
3. Resultados y Discusión	27
3.1 Metasilicato de sodio (Na ₂ SiO ₃)	27
3.1.1 Difracción de rayos X (química del estado sólido)	27
3.1.2 Difracción de rayos X (coprecipitación)	32
3.1.3 Microscopia electrónica de barrido	37

3.1.4 Estabilidad térmica	41
3.1.5 Caracterización de Metasilicato de sodio (Na_2SiO_3) después del proceso de sorción	44
3.1.6 Análisis Isotérmico de la sorción de bióxido de carbono (CO_2)	46
3.2 Ortosilicato de sodio (Na_4SiO_4)	52
4. Conclusiones	54
5. Anexo: hojas de seguridad	58
6. Bibliografía	62

RESUMEN

En este trabajo de tesis se realizaron estudios de síntesis y caracterización de dos diferentes silicatos de sodio, el metasilicato de sodio (Na_2SiO_3) y el ortosilicato de sodio (Na_4SiO_4), para poder determinar sus posibles aplicaciones como materiales captadores y/o sensores de bióxido de carbono (CO_2). El trabajo está dividido en cuatro capítulos, los cuales se describen a continuación.

En el capítulo uno se mencionan las problemáticas ambientales más importantes debido al exceso de CO_2 en la atmósfera, así como diferentes materiales absorbentes y detectores de CO_2 . Además, se describen estructuralmente los silicatos de sodio y sus usos más comunes. Posteriormente, se plantea la hipótesis del trabajo con la idea de estudiar la captura y/o detección de CO_2 en los silicatos de sodio, y se plantean los objetivos específicos del mismo.

En el capítulo dos se describe la metodología para la síntesis de los silicatos de sodio así como también se describen las diferentes técnicas usadas para la caracterización de los cerámicos.

El capítulo tres presenta los resultados y discusión de la síntesis y caracterización de los silicatos de sodio. Los resultados indican que los diferentes métodos de síntesis afectan tanto el tamaño de partícula obtenida, como la morfología de estas. Los análisis isotérmicos realizados a los silicatos, indicaron que los rangos de sorción de CO_2 , para el metasilicato de sodio son entre temperatura ambiente y 130°C , mientras que para el ortosilicato de sodio la sorción se presenta desde temperatura ambiente hasta 850°C . Estos análisis también indicaron dos procesos de sorción en las muestras: uno debido a una quimisorción superficial, y otro a un proceso de difusión de sodio dentro de las partículas. Se calcularon las energías de activación para estos dos procesos.

Finalmente se presentan el capítulo de conclusiones y perspectivas en el cuál se resumen los resultados del trabajo, haciendo una retrospectiva del mismo, y proponiendo el trabajo a seguir dentro de esta línea de investigación.

1. INTRODUCCIÓN

El aire es uno de los factores determinantes de la vida en la tierra. Diariamente todos los organismos dependen del aire, y específicamente, nuestros pulmones filtran alrededor de 15 Kg de aire atmosférico al día. Por otro lado, en toda la historia del hombre, éste ha arrojado materiales que pueden considerarse como contaminantes atmosféricos (humo, vapores, partículas suspendidas, líquidos y sólidos). Sin embargo, es a partir del desarrollo industrial que esta acción adquiere proporciones considerables, no sólo por la cantidad de contaminantes que llegan al ambiente, sino por su naturaleza [1].

Las principales fuentes contaminantes en nuestro medio provienen de: emisiones industriales, emisiones por vehículos de combustión interna, contaminación en los hogares y emisiones producidas por la incineración de basura. En las regiones altamente contaminadas se manifiestan algunos fenómenos atmosféricos muy característicos como: la lluvia ácida, el efecto invernadero y la inversión térmica. Los contaminantes atmosféricos amenazan constantemente nuestra salud, y por la complejidad de las combinaciones que forman y de la forma en que actúan, los riesgos son difíciles de estimar con exactitud [2].

1.1 PRINCIPALES CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

Algunos de los principales contaminantes que son emanados a la atmósfera son los siguientes:

Monóxido de carbono (CO): Es un gas no irritante, incoloro, inodoro, insípido y tóxico, que se produce por la combustión incompleta de materia orgánica como la madera, el carbón o el petróleo. Este tipo de combustión incompleta se genera en una atmósfera con insuficiencia de oxígeno, donde ocurre la siguiente reacción (C, en este caso, representa cualquier tipo de compuesto orgánico):



El CO debe su toxicidad en los seres humanos a su capacidad para combinarse con la hemoglobina produciendo la carboxihemoglobina (COHb), la cual no puede transportar el oxígeno porque la COHb y el O₂ compiten por el mismo grupo funcional de la hemoglobina. Sin embargo, el CO se combina unas 10 veces menos que el oxígeno con la hemoglobina y se

disocia unas 2200 veces menos que el oxígeno de la hemoglobina, lo que significa que la afinidad química de la hemoglobina por el CO es 220 veces mayor que por el oxígeno.

Óxidos de azufre (SO_x): El desarrollo industrial, principalmente en procesos metalúrgicos, y el incremento continuo de la cantidad de automóviles de combustión interna, generan contaminantes peligrosos para la vida diaria, como los óxidos de azufre que mediante otras reacciones químicas se transforman en ácido sulfúrico. El bióxido de azufre, SO₂, es un gas que pertenece a la familia de los óxidos de azufre, que se produce principalmente por la combustión de compuestos orgánicos, por ejemplo, los aceites que contienen azufre.

Este gas, incoloro y con sabor ácido picante, es percibido por el olfato en concentraciones de hasta 3 ppm. Cuando se encuentra en niveles de 1 a 10 ppm induce al aumento de la frecuencia respiratoria y el pulso. Sin embargo, si los niveles de concentración alcanzan las 20 ppm se produce una fuerte irritación en ojos, nariz, garganta, incrementa la crisis asmática y recrudece las alergias respiratorias. Finalmente, si la concentración y el tiempo de exposición aumentan, se producen afecciones respiratorias severas, donde una exposición a 400 - 500 ppm, aunque sea corta, puede resultar fatal para el organismo, al producir y agravar ciertos padecimientos cardiovasculares.

Óxidos de nitrógeno (NO_x): Los óxidos de nitrógeno son importantes contribuyentes de fenómenos nocivos como la lluvia ácida y la eutroficación en las zonas costeras. La eutroficación ocurre cuando un cuerpo de agua sufre un notable incremento de nutrientes, como los nitratos, reduciendo la cantidad de oxígeno disuelto y transformando el ambiente en un medio no viable para los seres vivientes. El nitrógeno no reacciona fácilmente con el oxígeno, pero en condiciones favorables reaccionan produciendo los óxidos de nitrógeno que son el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂), que se mantiene como mezcla en equilibrio con su dímero, el tetraóxido de nitrógeno (N₂O₄), a una temperatura de 25°C y una presión de una atmósfera (ecuaciones 1.2-1.4).



Bióxido de Carbono (CO₂): Uno de los principales gases contaminantes del aire es el bióxido de carbono. El CO₂ constituye el enlace indispensable que une al sol con la tierra por el intercambio bioquímico que permite que la energía luminosa se incorpore a los sistemas vivientes. A partir de la energía solar y con la intervención de moléculas como la clorofila y el agua, el CO₂ participa en la construcción de alimentos a través de la fotosíntesis en las plantas verdes (autótrofos). La energía contenida en los alimentos puede ser aprovechada dentro de la célula de la misma planta o de cualquier otro organismo (organismo heterótrofo) mediante procesos de oxidación que permiten "quemar" esos compuestos a través del proceso de respiración y así, el CO₂ regresa a la atmósfera.

Sin embargo, la quema de combustibles fósiles, que mantuvieron por miles de años al carbono sedimentado en las profundidades, y que ahora son utilizados como gas, petróleo y gasolina, ha puesto en circulación en la atmósfera enormes cantidades de carbono, las cuales no pueden ser capturadas por los procesos biológicos [3, 4].

1.2 PROBLEMÁTICA ESPECIFICA DEL BIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

La emisión de bióxido de carbono se ha incrementado sensiblemente en todo el mundo, y sus efectos tienen que ver con el aumento global de la temperatura (calentamiento global) que muchos investigadores afirman que está ocurriendo.

Principalmente la generación de CO₂ es causada por la quema de combustibles orgánicos para la generación de energía, tanto a nivel industrial como a nivel personal. Así mismo, el CO₂ es producido en grandes cantidades por la quema de desechos (basura). Finalmente, vale la pena mencionar que los efectos de concentración de CO₂ en la atmósfera tienen un ritmo estacional. En altas latitudes (al norte) se incrementa significativamente en el invierno cuando baja la actividad fotosintética en los bosques de hoja caduca. Este efecto se acentúa por el incremento en el uso de combustibles para mantener los sistemas de aire acondicionado en países de esas latitudes.

El efecto invernadero está asociado directamente con la acumulación de bióxido de carbono en la atmósfera, el cuál aumenta en la medida que consumimos combustibles fósiles, permitimos la tala de bosques en toda la superficie terrestre y continuamos contaminando el

mar con desechos y derrames de productos químicos. Otros contaminantes que contribuyen al efecto invernadero son el metano y los clorofluorocarbonos (CFC's, utilizados como propelentes de aerosoles y en sistemas de refrigeración) [5, 6].

Además, de acuerdo con las presentaciones y el reporte del taller sobre la contaminación del aire en México, celebrado en la ciudad de México el 13 de abril de 2004 [7], la contaminación del aire está ampliamente vinculada con daños a la salud. Específicamente en lo que respecta a problemas neurológicos, respiratorios y cardiacos principalmente, así como al desarrollo y aceleración de diferentes tipos de cáncer. Según la Organización Mundial de la Salud, la contaminación ambiental ocasiona más de 35,000 muertes prematuras cada año en Latinoamérica, en donde los grupos más afectados por la contaminación del aire son los niños y los ancianos.

Vale la pena mencionar que dentro de los objetivos establecidos en el protocolo de Kioto, se propone evitar y/o reducir la emisiones de gases que producen el efecto invernadero (bióxido de carbono CO_2 , monóxido de carbono CO , óxido nitroso N_2O , metano CH_4 , compuestos sulfurosos y compuestos fluorados). Este tratado propone el uso de nuevos tipos de energía renovable, cambio de combustibles y medidas de eficiencia energética entre otros. Además, se pretende generar nuevas tecnologías para la captura de los óxidos de carbono en sus diferentes formas, bióxido y monóxido de carbono (CO_2 y CO) [8].

Se dice que nuestro planeta está elevando su temperatura debido a que hemos aumentado la concentración de bióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera por la quema de combustibles fósiles (hidrocarburos, carbón mineral, etc.), y que es el CO_2 el que produce el llamado efecto invernadero. Por lo tanto, es de vital importancia para nuestro medio ambiente y para el futuro de nuestro planeta la detección, control y eliminación de CO_2 .

Una de las soluciones posibles que se plantean en este trabajo es la detección y/o sorción de CO_2 a través de procesos de fisisorción (enlace débil formado por fuerzas de Van der Waals, con energías de 5-40 kJ/mol) o quimisorción (enlace fuerte formado por enlaces iónico o covalente, con energías de 40-800 kJ/mol) en diferentes tipos de materiales cerámicos. En las siguientes secciones se hablará acerca de los sensores (sección 1.3) y captadores (sección 1.4) de CO_2 .

1.3 SENSORES DE BIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

1.3.1 DEFINICIÓN DE SENSOR

Un sensor es un dispositivo que detecta o sensa manifestaciones de cualidades o fenómenos físicos, como energía, velocidad, aceleración, tamaño, cantidad, etc. Un sensor, también es un dispositivo sensible que utiliza un fenómeno físico o químico dependiente de la naturaleza y el valor de la magnitud fisicoquímica a medir, lo cual permite la transducción del estímulo a una señal utilizada directa o indirectamente como medida [9].

Monitorear los gases peligrosos para la calidad del aire, seguridad o control de procesos es una tarea compleja. Al contrario de otros parámetros, en los que las medidas son directas (voltaje, temperatura, humedad, etc.) la medida de gases es mas complicada. Existen cientos de gases diferentes que se pueden encontrar mezclados en muy diferentes proporciones. Cada sensor tiene aplicaciones con requerimientos únicos. Por ejemplo, en algunos casos se requiere la detección de un gas específico, sin tener en cuenta las lecturas de otros gases de fondo. Otras aplicaciones pueden requerir de cuantificar las concentraciones de cada gas en un área determinada. La mayor parte de los sensores no son específicos para un determinado gas, sino que son sensitivos a un grupo o familia de gases. Para seleccionar un sensor o un sistema de detección de gases y conseguir el resultado óptimo se debe conocer los tipos de sensores disponibles y sus características de respuesta [10, 11].

1.3.2 TIPOS DE SENSORES

- **Sensor de gas combustible catalítico**

Una mezcla de gas combustible no arderá hasta que alcance una cierta temperatura de ignición. Sin embargo, ante la presencia de materiales catalíticos, el gas empezará a arder a

temperaturas más bajas. Un sensor de gas combustible catalítico utiliza una bobina de hilo de platino recubierto de un óxido de metal con tratamiento catalítico (figura 1).

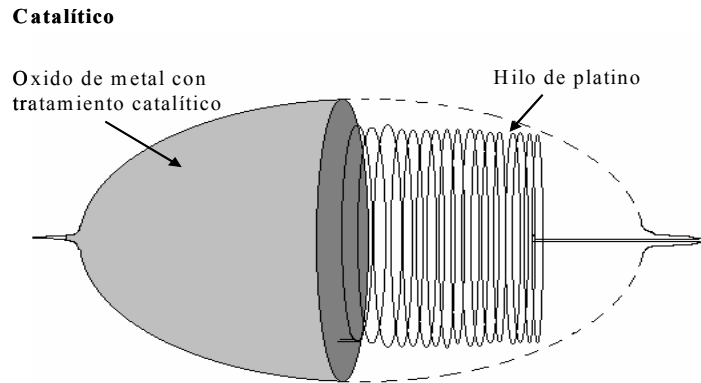


Figura 1. Sensor de gas combustible catalítico.

Ante la presencia del material catalítico, las moléculas de los gases combustibles arden en la superficie del sensor. El cambio de la temperatura en el hilo de platino modifica su resistencia eléctrica. Un circuito conectado producirá una señal proporcional a la concentración del gas [10]. Las características importantes de un sensor de gas combustible catalítico son:

- Es un sensor de propósito general, útil en instrumentos portátiles y fijos para detectar la mayor parte de los gases de hidrocarburos.
- Su tiempo de vida es de uno a dos años.
- Algunos productos químicos desactivan la catálisis y hacen que el sensor no responda. Este fenómeno catalítico, denominado envenenamiento, sucede durante la exposición a compuestos sulfurosos, de silicio y cloro.
- Es el detector típico de metano, para la medida correcta de otros gases se necesitan factores de corrección.

• Sensor óptico

Muchos sensores utilizan tecnología infrarroja (IR). Un grupo de sensores IR son sencillos, robustos y útiles en la monitorización de la calidad del aire, al medir las concentraciones de dióxido de carbono o hidrocarburos (Figura 2).

Los gases cuyas moléculas constan de dos a más átomos diferentes, absorben en longitudes de onda específicas de radiación IR. De esta forma, las moléculas de gas pueden ser identificadas. La energía absorbida, dentro del espectro IR, hace que aumente la temperatura de las moléculas de gas, por lo que el aumento de temperatura es proporcional a la concentración del gas [11, 12].

Las características de los sensores IR son:

- No tiene contacto con el gas a medir. Por lo tanto, los elementos ópticos protegen los componentes del sensor. Por esto, el sensor puede medir durante largos periodos y en situaciones de alta concentración sin fallos. Además, no hay envenenamiento o contaminación del sensor.
- Fácil construcción de unidades contra explosión.
- La pérdida de señal debido a algún fallo en los componentes hará que se active la alarma.
- El sensor tendrá buena respuesta y precisión mientras se pueda mantener la lectura de calibración del gas a una concentración nula.
- Es ideal para utilizarse en altas concentraciones de gases combustibles, y también es muy efectivo en la monitorización de dióxido de carbono.

Sensor Infrarrojo

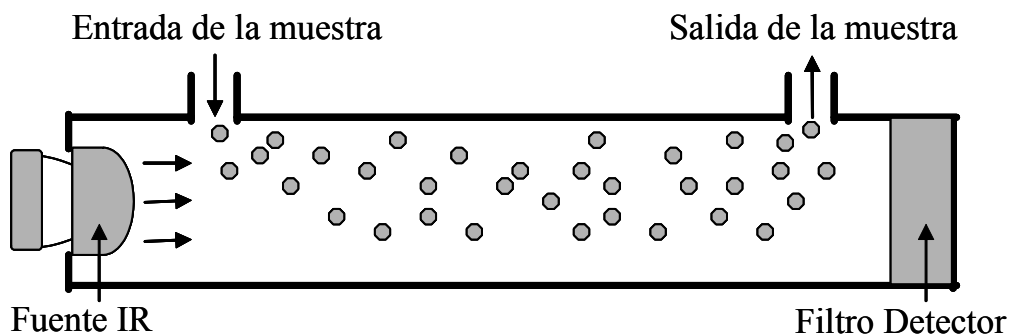


Figura 2. Esquema representativo de un sensor óptico, con detección infrarroja.

- **Sensor redox**

Un sensor electroquímico consiste de un electrodo sensor (cátodo) y un electrodo contador (ánodo) separados por una delgada capa de electrolito. El gas que se pone en contacto con el sensor reacciona en la superficie de este, y provoca una reacción de oxidoreducción (figura 3).

Los materiales del electrodo, específicamente diseñados para el gas de inertes, catalizan esa reacción, generando una corriente eléctrica proporcional a la concentración del gas. No todos los sensores electroquímicos tienen las mismas características de comportamiento y fiabilidad. Hay muchas formas de construir sensores electroquímicos y hay muchos fabricantes a su vez. Sin embargo, las características más importantes de un sensor electroquímico son:

- Consume poca potencia, por lo que es apropiado para unidades portátiles que se alimentan de baterías.
- Comparado con otros tipos de sensores, estos sensores son selectivos para un gas determinado. Sin embargo, algunos sensores tienen poca selectividad.
- Su vida media es normalmente de uno a tres años, aunque algunos tienen una especificación de dosis de exposición al gas, como el sensor de amonio (5000 ppm/h).

Básico

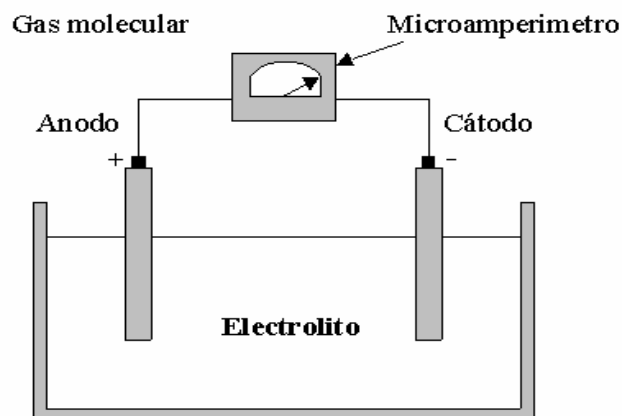


Figura 3. Sensor electroquímico con mecanismo redox.

Los sensores electroquímicos son válidos para medir unos 20 gases en concentraciones de ppm. Estos incluyen el monóxido de carbono, dióxido de nitrógeno, cloruros, sulfito de hidrógeno y dióxido de sulfuro. Su utilización está limitada para aplicaciones continuas, fijas y para control de procesos.

- **Sensor de estado sólido**

Un sensor de estado sólido consiste en uno a más óxidos de metales de transición. Estos óxidos se preparan y procesan para formar un sensor de película delgada. Se introduce un calentador dentro del sensor para mantenerlo a una temperatura óptima para la detección de gas (figura 4).

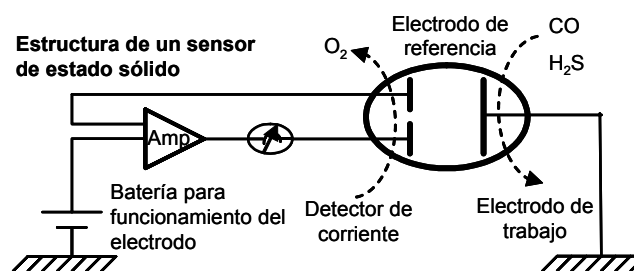


Figura 4. Sensor de estado sólido.

Ante la presencia de un gas, el óxido metálico hace que el gas se disocie en iones cargados, con lo cual, se genera una transferencia de electrones. Un par de electrodos parcialmente embebidos en el óxido mide el cambio de conductividad del sensor. Este cambio es proporcional a la concentración del gas. Los atributos más importantes de un sensor de estado sólido son:

- Es de los sensores más versátiles.
- Pueden detectar una gran gama de gases, en rangos de partes por millón.
- Se pueden conseguir diferentes características de respuesta variando la cantidad y/o tipo de óxido, las técnicas del proceso y la temperatura de trabajo.
- Su simplicidad de construcción resulta en una vida media de 10 a 25 años. Además, son sistemas robustos, que aguantan los choques y las vibraciones.

- Tiene una selectividad limitada y es susceptible a interferencias o gases de fondo que le pueden activar y dar falsas alarmas [10-12].

1.3.3 SENSORES PARA LA DETECCIÓN DE BIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

El control de la concentración de CO₂ es muy importante en muchas aplicaciones. Sistemas económicos y eficientes de detección se requieren para mejorar la calidad del aire, controlar procesos alimenticios y para la pronta detección de fuego. Hasta la fecha, se han utilizado sensores ópticos y electroquímicos, pero el alto costo de los sistemas y la falta de fiabilidad de los procesos electroquímicos presentan serias desventajas. Los sensores de gas en estado sólido, basados en óxidos metálicos pueden ser una alternativa prometedora, puesto que ofrecen buenas propiedades de detección y pueden ser producidos mucho más fácilmente.

Se han probado diferentes materiales cerámicos para la detección de CO₂ [13, 14]. Kim y colaboradores han realizado estudios de detección de CO₂ con óxidos de estaño dopado con lantano (La-SnO₂) y con el titanato de bario (BaTiO₃). Los estudios mostraron que el La-SnO₂ es muy adecuado para detectar pequeñas cantidades de CO₂, mientras que en el caso del BaTiO₃, solamente detecta concentraciones arriba del 1%. Además, en este mismo trabajo se demostró que en presencia de humedad, estos sensores reducen drásticamente su respuesta en la detección de CO₂ [13].

Marsal y colaboradores han hecho estudios de detección de CO₂ basada en cambios de resistencia en oxiclورو de lantano (LaOCl). Las pruebas realizadas para la detección de CO₂ con el oxiclورو de lantano mostraron una respuesta de alcance de concentraciones de CO₂ en 2000 ppm y 200 ppm de CO. Además, la temperatura óptima para una buena respuesta de CO₂ es alrededor de 300 °C [15].

En un artículo reciente (2006), Delgado y Michel proponen como material sensor de CO₂ a una perovskita, el cobaltato de samario dopado con bario (SmCoO₃-Ba), la cual presenta una buena sensibilidad a la detección de CO₂. La perovskita presenta un cambio de resistencia eléctrica a alta temperatura [16].

1.4 CAPTURA DE BIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

Además del estudio de diferentes materiales para la detección de CO₂, en la última década se han realizado estudios para capturar este mismo gas en diferentes tipos de materiales. Dentro de los compuestos estudiados para la sorción química y/o física de CO₂ tenemos los siguientes tipos de materiales:

- Zeolitas.
- Cal sódica.
- Espínelas.
- Perovskitas.
- Membranas poliméricas.

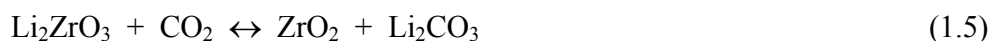
Sin embargo, cada uno de estos materiales presentan ciertas desventajas como pueden ser, una baja capacidad de absorción de CO₂, baja selectividad, no son reciclables, así como una baja estabilidad ante la temperatura, humedad, presión etc.

Con respecto a las zeolitas, éstas presentan una absorción muy baja de CO₂ (baja eficiencia). Además, de que este tipo de materiales no son recuperables. La cal sódica tiene una eficiencia muy alta, pero estos materiales tampoco son reciclables. Las perovskitas y las espínelas tienen bajos rendimientos de captura, y no son materiales recuperables. Finalmente, en el caso de las membranas poliméricas, éstas no presentan una sorción selectiva, con lo cual se saturan muy rápidamente [17].

Por lo antes mencionado, los nuevos materiales absorbentes de CO₂ deberán cubrir ciertas características como son las siguientes:

- Alta capacidad de captura.
- Alta selectividad.
- Buen comportamiento reciclable (recuperables).
- Estabilidad ante diferentes factores como temperatura, humedad, presión etc.

En este sentido, en 1998, Nakagawa propuso que el zirconato de litio (Li_2ZrO_3) reacciona con el CO_2 , en un rango de 450°C a 600°C [18]. Por otra parte, los productos reaccionan y regresan reversiblemente a zirconato de litio y dióxido de carbono a temperaturas arriba de 650°C (reacción 1.5).



Utilizando esta reacción, se propuso la posibilidad de un sistema de separación de CO_2 el cual opera alrededor de 550°C . Nakagawa propuso que el metazirconato de litio es un excelente absorbedor de CO_2 proponiendo a éste como un medio de absorción de CO_2 para cuartos limpios, libres de CO_2 . Para este material se observan varias ventajas. Primero, la temperatura de captura del CO_2 está entre 400 - 600°C , dicha temperatura es una ventaja ya que los gases de combustión salen a temperaturas entre 1000 - 1500°C . Por lo cual, el enfriamiento de estos sería menor que con otro tipo de materiales, como por ejemplo las membranas poliméricas en las cuales los gases de combustión tendrían que ser enfriados a temperaturas menores de 200°C para evitar su destrucción.

Por otro lado, trabajos posteriores demostraron que la reacción entre el zirconato de litio y el CO_2 es reversible y por lo tanto aplicable a la captura del CO_2 . Así mismo, la presencia de vapor de agua, promueve la captura de CO_2 . Esto debido a que el CO_2 en presencia de H_2O forma el ácido carbónico, el cual reacciona más fácilmente con el litio para formar el carbonato de litio. Por lo mencionado anteriormente la presencia de vapor de agua incrementa la cinética de la reacción [19, 20].

Desde 1998, año en el que Nakagawa publicó los estudios con el Li_2ZrO_3 , se han publicado trabajos con diferentes cerámicos de litio y sodio: el metazirconato de sodio (Na_2ZrO_3) el cual tiene una mejor captura de CO_2 que el Li_2ZrO_3 [21]; el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4), el cual absorbe CO_2 a temperaturas de 500°C y lo desorbe a temperaturas de 720°C [22, 23]; el óxido de litio (Li_2O), este material presenta buena eficiencia de captura de CO_2 , pero al parecer no es reciclable [24]; finalmente, el zirconato de seis litios ($\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$), el cual presenta muy alta eficiencia de captura de CO_2 (cuatro veces mayores a las obtenidas respecto al Li_2ZrO_3), pero no es reciclable [25].

1.5 HIPOTESIS

De trabajos anteriores, se sabe que el metazirconato de sodio (Na_2ZrO_3) y el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) presentan buenas propiedades de absorción de CO_2 . En ambos casos, la reacción está limitada por la reactividad del elemento alcalino (litio o sodio) y su posterior difusión. Además, la estructura soporte dada por los zirconatos o los silicatos permiten los procesos de reacción y difusión. Por lo tanto, se espera que la combinación química de estos iones, puedan generar nuevos materiales para la sorción de CO_2 (figura 5).

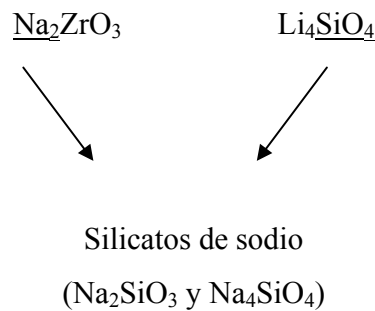


Figura 5. Esquema en el cual se presenta gráficamente la hipótesis planteada en este trabajo.

Por lo antes mencionado, en el presente trabajo de tesis, se propuso la idea de estudiar la captura y/o detección de CO_2 en los silicatos de sodio, tanto en el metasilicato de sodio (Na_2SiO_3), como en el ortosilicato de sodio (Na_4SiO_4). Por lo tanto, la hipótesis de este trabajo es la siguiente:

“El Na_2SiO_3 y el Na_4SiO_4 deben presentar buenas propiedades de sorción de CO_2 ”

1.6 SILICATOS DE SODIO

Los silicatos forman la mayor parte de los minerales existentes en la corteza terrestre. De acuerdo con su organización interna los silicatos dan diversos tipos de minerales como pegmatitas, rocas meteorizadas, rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. Además, con la ayuda de los silicatos se obtienen alimentos por medio de las plantas, materiales para la construcción y para la fabricación de utensilios como tazas, vasos, etc. [26].

La unidad fundamental de los silicatos es el ion $(\text{SiO}_4)^{4-}$, el cual está ordenado en forma de tetraedro regular. Los enlaces Si-O, del tetraedro, están unidos 50% iónicamente y 50% covalentemente [26].

La estructura de los silicatos puede presentarse en varias formas como se observa en la figura 6. Primeramente, se presenta la unidad discreta que es el ortosilicato $(\text{SiO}_4)^{4-}$. La siguiente estructura que puede presentarse está constituida por cadenas como en el metasilicato $(\text{SiO}_3)^{2-}$. Finalmente, también existen estructuras más complejas tales como dimeros, láminas infinitas y anillos [27]. Estas cargas negativas, de los diferentes silicatos, sirven para generar uniones con los cationes, y así, neutralizar sus cargas.

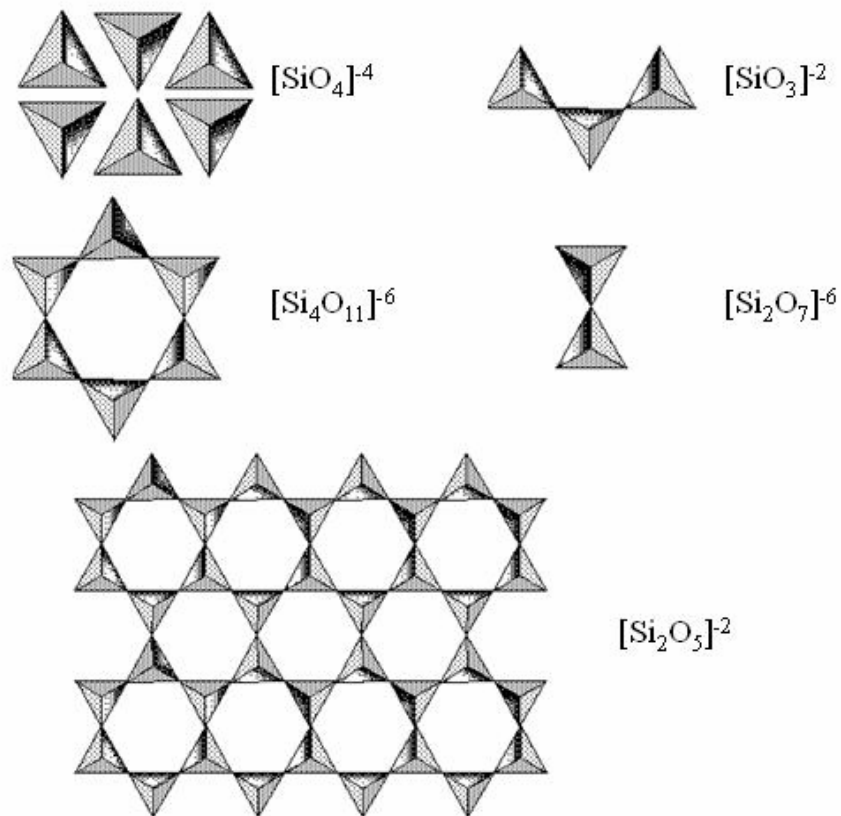


Figura 6 .Representación tetraédrica de diferentes silicatos.

Por lo tanto, las estructuras del metasilicato de sodio y del ortosilicato de sodio se pueden representar de acuerdo a la figura 7.

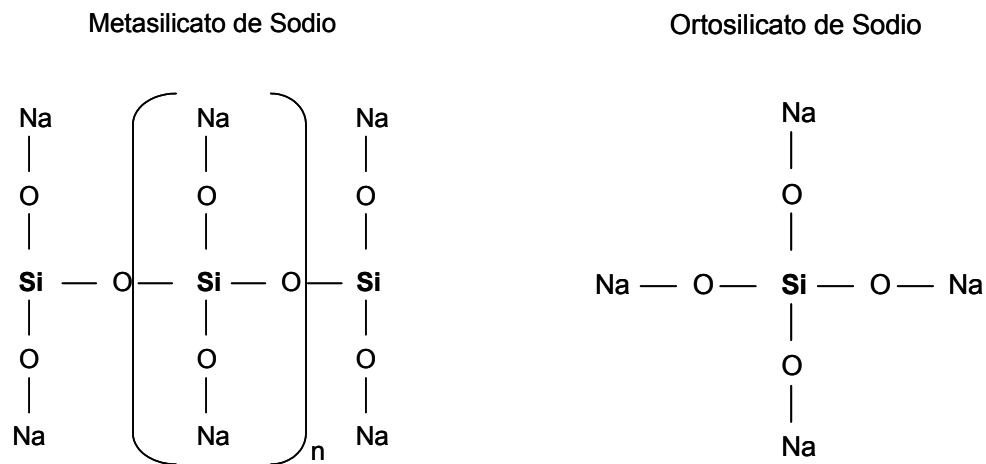


Figura 7. Estructura química bidimensional del metasilicato de sodio (Na_2SiO_3) y del ortosilicato de sodio (Na_4SiO_4)

1.6.1 USOS DE LOS SILICATOS DE SODIO

En general, los silicatos de sodio son utilizados en una gran variedad de aplicaciones, tales como:

- En la Industria de detergentes: Una solución de silicato de sodio es utilizada como ayudante en el control de la viscosidad y de esta manera obtener un polvo detergente de densidad óptima.
- En la ingeniería civil: El silicato de sodio es usado como ligante en la industria de la construcción. Con éste se pueden producir diferentes tipos de cementos tales como cementos a prueba de ácido y cementos refractarios. Además es utilizado en materiales de aislación térmica.
- En la solidificación de suelos: El silicato de sodio se combina con otros químicos para formar un gel insoluble, el cual cementa y sella los suelos porosos.
- En la industria de papel y cartón: El silicato de sodio es un *buffer* alcalino que regula la intensidad de la acción alcalina, además de prevenir una

descomposición no necesaria de las materias primas que son utilizadas en los procesos de blanqueos.

- En la industria cerámica: Los silicatos de sodio son defloculantes en la elaboración de suspensiones estables de arcillas (Cementos de arcillas refractarios y esmalte para vidriados cerámicos, en la fabricación de morteros de arcilla refractaria y morteros básicos).

Además, existen otras muchas aplicaciones para este tipo de materiales, tales como: la industria de la fundición, la industria textil, la industria del petróleo, tratamiento de aguas, etc. [28]. Los silicatos de sodio son usados en todas estas industrias como cerámicos puros, o previamente hidratados, dada su gran afinidad a la captura de agua. Como se puede observar los silicatos tienen variadas aplicaciones pero ninguna aplicación es encaminada a la absorción o detección de gases contaminantes. Por ello, en este trabajo se propone una nueva aplicación para los silicatos de sodio; la captura y/o detección de bióxido de carbono.

1.7 OBJETIVO GENERAL

En el presente proyecto de tesis se realizará el estudio de los silicatos de sodio como posibles materiales absorbedores y/o sensores de CO₂. Específicamente, se plantea el estudio del ortosilicato de sodio (Na₄SiO₄) y el metasilicato de sodio (Na₂SiO₃).

1.8 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- 1- Sintetizar el Na₂SiO₃ y el Na₄SiO₄ por diferentes métodos.
- 2- Caracterizar el Na₂SiO₃ y el Na₄SiO₄.
- 3- Determinar la estabilidad térmica de los silicatos de sodio.
- 4- Evaluar las propiedades del Na₂SiO₃ y del Na₄SiO₄ como materiales absorbentes o detectores de CO₂.

2. METODOLOGIA

En esta sección se presenta la descripción de la síntesis de los silicatos de sodio en estudio, el metasilicato de sodio Na_2SiO_3 y el ortosilicato de sodio Na_4SiO_4 . Además, se describen las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo.

2.1 SÍNTESIS

2.1.1 METASILICATO DE SODIO (Na_2SiO_3)

La química del estado sólido es el estudio de los materiales sólidos, sean de base molecular, metálica, cristalina o cerámica. La química del estado sólido estudia tanto la síntesis química como la estructura y las propiedades químicas de los sólidos. De esta forma, tiene una interacción intensa con la física del estado sólido, la mineralogía, la cristalografía, la cerámica, la metalurgia, la termodinámica, la ciencia de materiales y la electrónica [29].

Los métodos que se usan para la síntesis de sólidos son de gran importancia, debido a la naturaleza del sólido. Dichos sólidos pueden presentar una estructura cristalina o amorfa. Un material es cristalino cuando los átomos que constituyen al sólido forman una red periódica; y un material es amorfo si sus componentes no guardan ninguna relación periódica [30].

Reacciones en estado sólido

En una reacción en estado sólido, los reactivos son mezclados mecánicamente y la velocidad de reacción depende del tamaño de las partículas de los reactivos, de la homogeneización de la mezcla y de la temperatura. Estas reacciones se llevan a cabo entre los 1000°C y 1500°C , durante tiempos largos, debido a las características de los reactivos sólidos (altos puntos de fusión).

La primera etapa de la reacción es la formación del núcleo del compuesto. La nucleación es un proceso difícil, por la diferencia en estructura entre los reactivos y los

productos, además de la gran cantidad de reorganizaciones en la estructura para la formación de los productos. Por otra parte, al presentarse agregados de partículas, no existe entre las partículas un contacto adecuado en la superficie, lo que produce una resistencia. También son importantes tanto los factores termodinámicos (al considerar los cambios de energía libre involucradas en la reacción) como los factores cinéticos (al considerar la velocidad a la que ocurre la reacción) [31].

La forma general en la cual se realiza la síntesis por química del estado sólido es la siguiente:

- Se pesan cantidades estequiométricas de reactivos y se mezclan mecánicamente. Se trituran los sólidos con el fin de disminuir el tamaño de las partículas. Estas mezclas no deben ser mayores a 20 g, debido a fenómenos físicos como gradiente de temperatura y procesos de homogenización.
- Se calcinan a tiempos largos y temperaturas altas, dependiendo de la naturaleza de los reactivos.

Método de preparación del metasilicato de sodio (Na_2SiO_3) por química del estado sólido

Para la preparación del Na_2SiO_3 se mezclaron mecánicamente en un mortero de ágata proporciones estequiométricas de carbonato de sodio (Na_2CO_3 , SIGMA-ALDRICH) y dióxido de silicio (SiO_2 , SIGMA-ALDRICH). Posteriormente, se colocaron diferentes muestras en un crisol de porcelana y se calcinaron a distintas temperaturas (500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C y 950°C), durante 4 horas. La reacción química esperada es la siguiente:



Precipitación de un reactivo para la formación de un producto en estado sólido

Usando el procedimiento de coprecipitación, el tamaño de partículas y los tiempos prolongados de homogenización pueden abatirse. Los reactivos se disuelven en agua, o en otro disolvente, en cantidades estequiométricas. Después, el disolvente se evapora dejando un polvo fino precipitado. El precipitado es una mezcla de iones, por lo cual los procesos

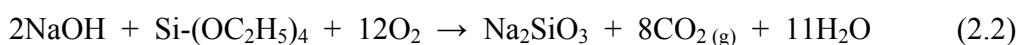
cinéticos se ven reducidos al mínimo. Como consecuencia de esto, los polvos son calcinados, en muchos casos, a menor temperatura [32].

Sin embargo, este método no se puede utilizar bajo las siguientes condiciones:

- Cuando los reactivos tienen diferente solubilidad en el disolvente.
- Los reactivos no precipitan a velocidades similares.
- Cuando ocurren soluciones sobresaturadas.

Método de preparación del metasilicato de sodio (Na₂SiO₃) por coprecipitación

Para la preparación del Na₂SiO₃ por el método de coprecipitación se mezclaron cantidades estequiométricas de hidróxido de sodio (NaOH, J.T.Baker) y Tetraetil ortosilicato (Si-(OC₂H₅)₄, TEOS, Aldrich al 97% de pureza). Primero, se agregaron las cantidades correspondientes de NaOH en agua, con agitación constante hasta disolver el NaOH completamente. Después, se añadió la cantidad correspondiente de TEOS, gota a gota, sin detener la agitación. Una vez finalizada la adición de TEOS, se continuó con la agitación por una hora para homogenizar la mezcla. Después, se procedió a calentar la mezcla entre 70°C y 80°C hasta sequedad (esto se hizo para poder evaporar el agua y que las partículas se precipitarán). Por último, ya seca la muestra, se procedió a separarla en seis muestras diferentes para calcinarlas a diferentes temperaturas (500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C y 950°C), durante 4 horas. La reacción química esperada es la siguiente:



2.1.2 ORTOSILICATO DE SODIO (Na₄SiO₄)

El ortosilicato de sodio también fue preparado por química del estado sólido, la técnica fue descrita anteriormente (sección 2.1.1). Para la preparación de el Na₄SiO₄ se mezclaron mecánicamente en un mortero de ágata las cantidades estequiométricas de Na₂CO₃ ó NaOH (con un 20% de exceso de NaOH ya que se pensaba que el sodio se estaba sublimando y por ello no se podría llegar al producto deseado) y SiO₂. Posteriormente, se procedió a colocar la

muestra en un crisol de porcelana para su calcinación a 850°C durante ocho horas. La reacciones químicas esperadas son las siguientes:



2.2 CARACTERIZACIÓN

Una vez sintetizados los silicatos de sodio por los métodos anteriormente mencionados, las muestras se caracterizaron por diferentes técnicas. Las técnicas de caracterización empleadas fueron: difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (ATG) y microscopia electrónica de barrido (MEB).

2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los materiales sólidos pueden ser clasificados de acuerdo a distintas propiedades, entre las más importantes se encuentran la de ser amorfo o cristalino. En la investigación de la estructura microscópica de la materia, se emplean comúnmente técnicas de difracción, en ellas, las longitudes de onda empleadas son comparables a las dimensiones atómicas que se desean estudiar.

La difracción de rayos X es una de las principales técnicas de información en cristalografía para la determinación estructural. El principio de esta técnica se basa en la interacción que se produce entre un haz de rayos X monocromáticos y un grupo de átomos. Así, después de que un átomo es expuesto a una determinada radiación, este la difracta en forma de una onda electromagnética que se interfiere (constructiva o destructivamente) con la señal difractada de los átomos vecinos. Por ello, cuando la muestra analizada está compuesta por una estructura que no presenta ordenamiento atómico (amorfa), no se obtiene ningún patrón definido de la señal total. Por el contrario, cuando se analiza una muestra que posee un gran ordenamiento atómico (cristal) se obtienen señales formando patrones muy bien definidos [33].

La expresión matemática que describe las bases de la interferencia constructiva para la difracción de rayos X en los sólidos, está dada por la ley de Bragg.

$$2d_{hkl}\text{sen}(\theta) = n\lambda \quad (2.5)$$

Donde:

d_{hkl} = distancia interplanar del arreglo cristalino.

θ = ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal.

λ = longitud de onda de la radiación de rayos X incidente.

n = número entero.

En los difractómetros modernos la lectura puede hacerse desde $\theta = 0.01^\circ$ a más de 120° . Para la lectura de los datos en el espectro de rayos X se permite identificar los ángulos en que se presentan los picos de difracción y las intensidades con que se presentan. A través de estos datos podremos identificar la estructura del material que se está analizando [34].

Considere los siguientes ejemplos:

1. La ley de Bragg puede escribirse como $d_{hkl} = n\lambda / (2*\text{sen}\theta)$.

Cuando se conoce el valor de λ y se determina el valor de θ que produce reflexión, puede hallarse el espaciamiento interplanar, d_{hkl} .

2. La ley de Bragg puede escribirse como $\theta = \text{sen}^{-1}(n\lambda / 2*d_{hkl})$.

Cuando se conoce d_{hkl} y λ los valores medios de θ permiten determinar la orientación de los planos cristalinos con relación al haz.

3. El análisis de la forma del haz difractado suministra información sobre la perfección del cristal.

La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de las fases cristalinas presentes en una muestra. La difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de anchura comparable a la longitud de onda de la radiación [35, 36].

Igualmente, cuando los coeficientes de difracción son similares en una mezcla de compuestos, se puede realizar un análisis cuantitativo. Este análisis se realiza mediante la medición promedio de los picos más intensos de cada fase cristalina presente en la muestra. El grado de error, en este tipo de mediciones, es normalmente igual al $\pm 3\%$ [35].

El difractómetro de rayos X en el cual se trabajo es de la marca BRUKER axs, modelo D8 ADVANCE, con un paso de 0.03° , un voltaje de 30 volts y 35 miliamperes (figura 8).



Figura 8. Difractometro de rayos-X para el análisis estructural de las muestras.

2.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es extraordinariamente útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de la muestra, y en muchos casos se pueden realizar análisis de tipo elemental.

El microscopio electrónico de barrido presenta, de manera general, un haz de electrones con una potencia entre 1 y 50 kV y un vacío de 10^{-7} bars. Los electrones se hacen incidir sobre una muestra gruesa opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra, describiendo un conjunto de líneas paralelas, como resultado de esta interacción entre los electrones incidentes con la muestra, se produce una serie de fenómenos, entre los

que cabe destacar la emisión de electrones secundarios con energías de unas pocas decenas de electrón-voltios y la reflexión de los electrones primarios que dan lugar a un haz de electrones retrodispersos de alta energía.

La intensidad de la emisión de estos dos haces depende fuertemente del ángulo de incidencia del haz de electrones sobre la superficie del material. Sin embargo, la resolución del equipo dependerá directamente del tamaño del haz de electrones que se emplee para barrer.

Al barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeño y de alta energía, se va generando una imagen punto a punto de ella, de esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla. Si repetimos la operación varias veces y empezamos a barrer la muestra, esa imagen punto a punto representará las características topográficas de la superficie. Por lo tanto, la imagen en la pantalla del microscopio electrónico de barrido es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación [37].

La microscopía electrónica de barrido es una técnica instrumental que encuentra gran cantidad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología. El equipo permite obtener imágenes de muestras tanto en alto vacío como en presión variable. El equipo está capacitado para obtener buenas imágenes a bajo potencial, lo que permite en algunos casos (ciertas muestras biológicas, polímeros, aluminio, etc.) no tener que realizar pretratamiento de las muestras. Se trata de un equipo que es útil para el estudio de muestras típicas en ingeniería (materiales, circuitos, etc.) y de muestras de origen biológico o mineral (figura 9) [38].

El microscopio electrónico de barrido utilizado, es de la marca Cambridge, modelo Stereoscan, con un voltaje de 20 Volts, utilizando electrones secundarios. Además, ya que las muestras de silicato de sodio no son conductoras, estas se tuvieron que recubrir previamente con oro. El recubrimiento con oro, no afecta la morfología de las partículas. Por lo tanto, el análisis morfológico no se ve afectado.



Figura 9. Microscopio electrónico de barrido.

2.2.3 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA Y SORCIÓN DE BIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

Para caracterizar térmicamente y analizar las capacidades de sorción, química y/o física, de CO₂ de los silicatos de sodio se utilizó un equipo de análisis termogravimétrico.

La definición generalmente aceptada de análisis térmico es: un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura, mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de productos industriales, tales como polímeros, productos farmacéuticos, cerámicos, arcillas y minerales, metales, aleaciones, etc. [39].

Específicamente, en un análisis termogravimétrico se registran continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de: una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y un microprocesador/microordenador para el

control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. Además, existe la opción de añadir un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en las que este gas debe cambiarse durante el experimento.

La información que proporcionan los métodos termogravimétricos está limitada en su mayor parte a las reacciones de descomposición, de oxidación y a procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción. Quizá las aplicaciones más importantes de los métodos termogravimétricos se encuentran en el estudio de polímeros. Los termogramas proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas [40].

Para el estudio de estabilidad térmica, las muestras de Na_4SiO_4 y Na_2SiO_3 fueron analizadas en un equipo marca TA Instruments (figura 10). Los análisis se hicieron en atmósfera de aire, N_2 y CO_2 , a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, de temperatura ambiente hasta 1000°C . En el caso de los análisis isotérmicos, realizados al Na_2SiO_3 , las muestras se calentaron a una velocidad de $100^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar las temperaturas de interés (80°C , 100°C y 120°C), dejando posteriormente a cada una de estas temperaturas por lapsos de 5 horas.

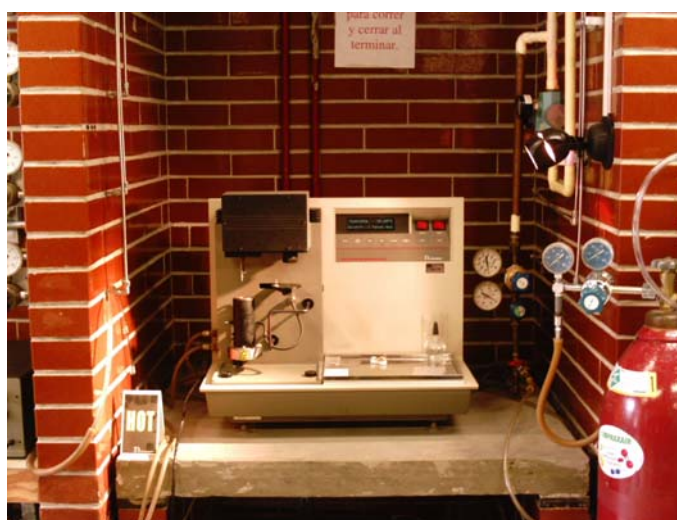


Figura 10. Imagen del equipo de análisis termogravimétrico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la síntesis, caracterización y evaluación de sorción de CO₂ en los silicatos de sodio (Na₂SiO₃ y Na₄SiO₄).

3.1 METASILICATO DE SODIO (Na₂SiO₃)

El metasilicato de sodio fue sintetizado por dos diferentes métodos descritos anteriormente: reacción en estado sólido y coprecipitación. Este material fue caracterizado por diferentes técnicas, como DRX, MEB y ATG. Inicialmente, se presentan los resultados de caracterización de rayos-X para las muestras sinterizadas por química de estado sólido (Q.E.S).

3.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (QUÍMICA DEL ESTADO SÓLIDO)

La mezcla de Na₂CO₃ y SiO₂ fue calcinada a 500°C por 4 horas. El patrón de difracción mostró la presencia de Na₂CO₃ y SiO₂ en una proporción de 24.7% y 75.3%, respectivamente (figura 11).

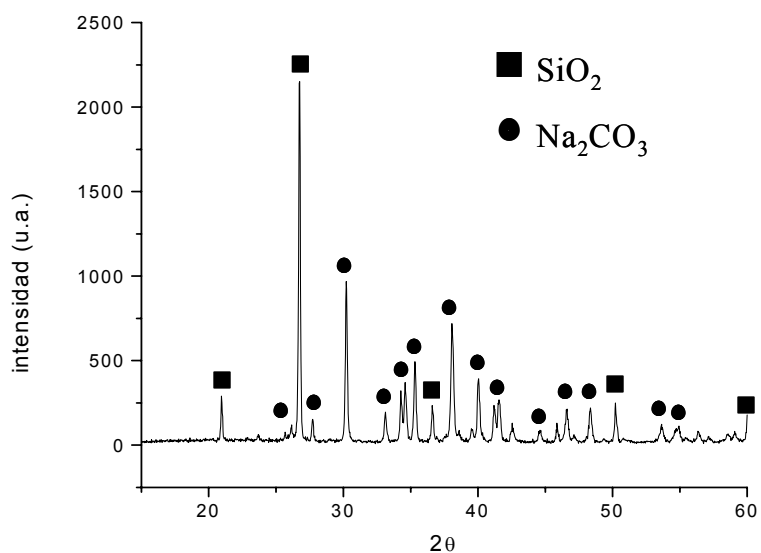


Figura 11. DRX, muestra calcinada a 500°C.

En estos resultados se puede observar claramente, que la reacción química para la formación del Na_2SiO_3 no se ha llevado a cabo. Por lo tanto, otra muestra fue calcinada a 600°C también durante cuatro horas. Los resultados de esta prueba se muestran en la siguiente figura (figura 12).

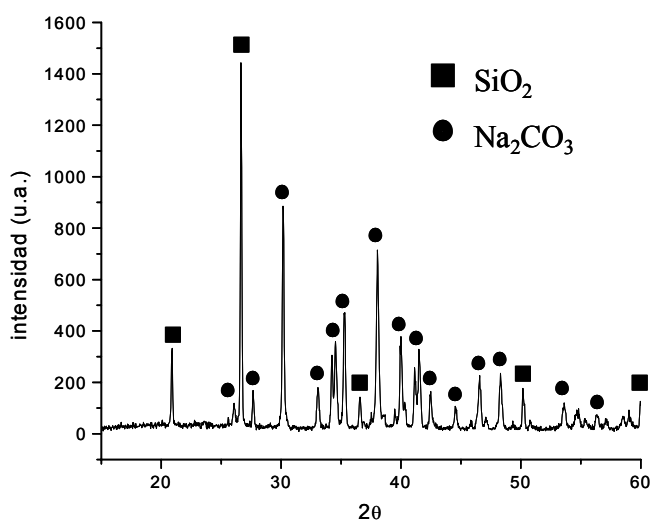


Figura 12. DRX, muestra calcinada a 600°C .

Nuevamente, los productos detectados por DRX, como nos muestra la figura 12, fueron el SiO_2 con un 81% y el Na_2CO_3 en una proporción del 19%. Lo que nos indica nuevamente que la reacción no se ha llevado a cabo a esta nueva temperatura. Únicamente, se observó una disminución de aproximadamente un 5% de Na_2CO_3 , la cual puede ser atribuida a descomposición del carbonato.

Una tercera muestra se calcinó a 700°C durante 4 horas. En esta muestra se puede observar ya la formación de nuestro producto de interés, el Na_2SiO_3 en un 4.3%. El resto de los productos fueron el SiO_2 con una proporción del 72% y Na_2CO_3 con un 23.7% (figura 13).

Se puede observar que a pesar de que aún coexisten los reactivos, ya se inició la reacción entre los reactivos debido a la presencia de Na_2SiO_3 . Sin embargo, aún a 700°C la cinética de la reacción debe ser muy lenta ya que después de 4 horas solo se han obtenido un 4.3%.

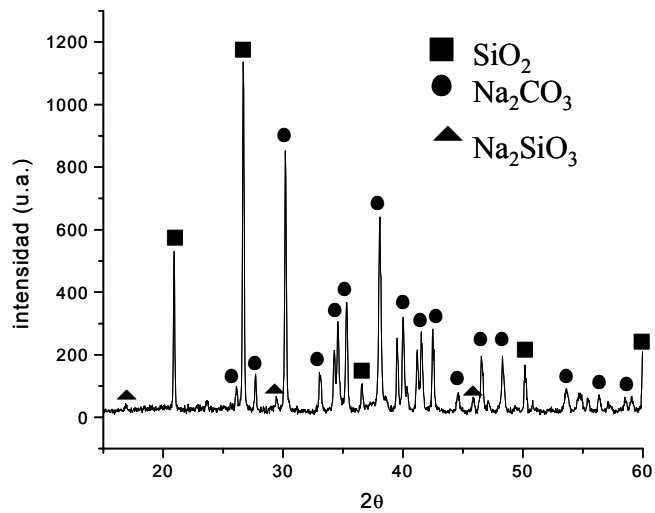


Figura 13. DRX, muestra calcinada a 700°C

Por lo antes mencionado, se aumentó la temperatura 100°C más para incrementar la cinética de la reacción. Los resultados a 800°C se muestran en la figura 14. El porcentaje obtenido de Na_2SiO_3 se incrementó hasta un 15.2%, obteniéndose también un 50.3% de SiO_2 y un 34.55% de Na_2CO_3 . Se observó un aumento de aproximadamente 11% del material de interés, por ello se procedió a la calcinación de una nueva muestra a 900°C durante 4 horas esperando un aumento en la composición del Na_2SiO_3 .

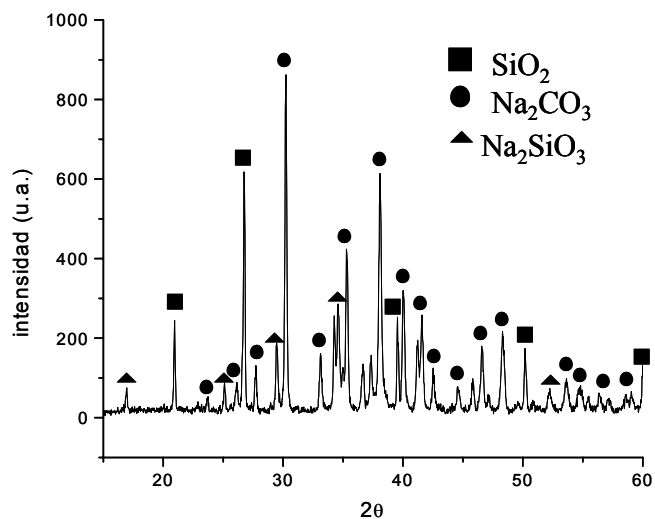


Figura 14. DRX, muestra calcinada a 800°C.

A 900°C se observó un cambio drástico en la síntesis del material, observándose que los reactivos desaparecieron totalmente, obteniéndose el Na_2SiO_3 de forma pura (figura 15),

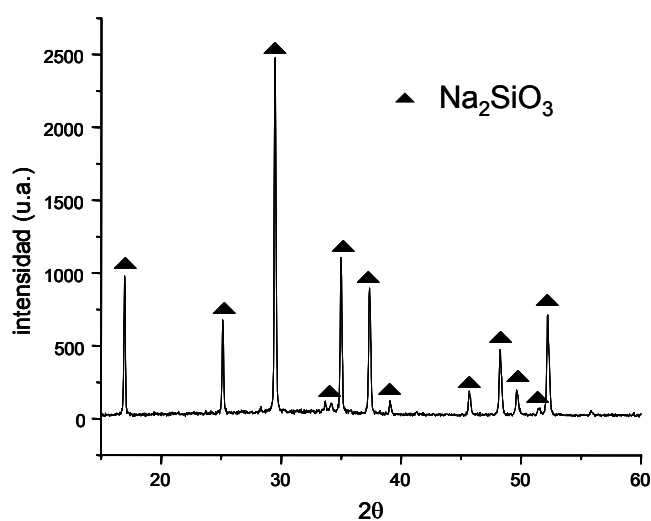


Figura 15. DRX, muestra calcinada a 900°C.

A pesar de haber obtenido el Na_2SiO_3 puro a 900°C se decidió preparar otra muestra a 1000°C para poder continuar con el estudio cinético y analizar la estabilidad térmica del material. Los resultados obtenidos nos muestran la aparición de una fase amorfa (figura 16).

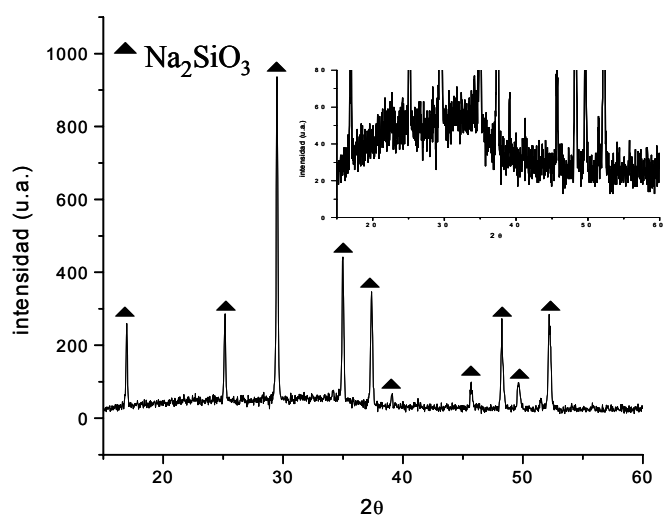
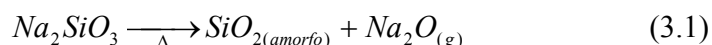


Figura 16. DRX, muestra calcinada a 1000°C. En el recuadro superior derecho se observa la formación de una fase amorfa.

La formación de este compuesto amorfo se atribuyó a la descomposición térmica del silicato de sodio, mediante la sublimación del sodio en forma de óxido de sodio (Na_2O) y la consecuente formación de un óxido de silicio amorfo, tal cual se representa en la siguiente reacción (reacción 3.1).



Los resultados de los análisis de las muestras en DRX se resumen en la figura 17.

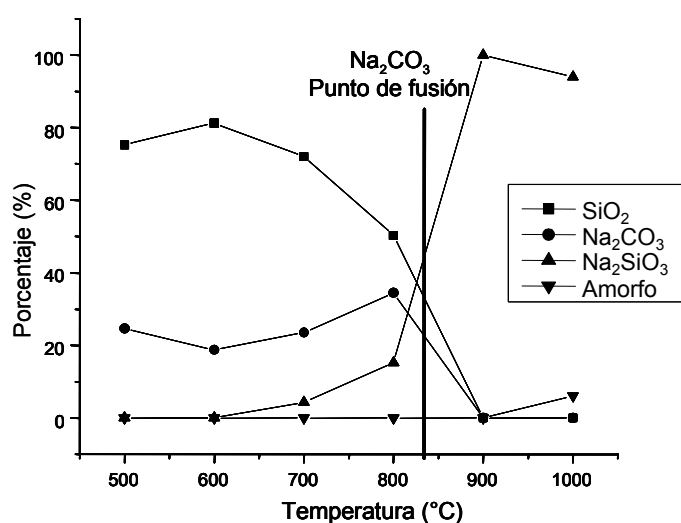


Figura 17. Análisis de las diferentes composiciones químicas, respecto a los cambios de temperaturas, a partir de los difractogramas obtenidos.

Como se puede observar en la figura anterior, la desaparición del Na_2CO_3 y SiO_2 está correlacionada con la aparición del Na_2SiO_3 . Además, los mejores porcentajes de Na_2SiO_3 (900°C) se obtienen por arriba del punto de fusión del Na_2CO_3 . Por lo tanto, la reacción (3.2) debe de estar limitada por la viabilidad y difusión del sodio, ya que al pasar al estado líquido reacciona mucho más rápidamente con el SiO_2 para formar el Na_2SiO_3 .



Sin embargo, como se puede observar en la figura 17, cuando la temperatura de calcinación es incrementada hasta 1000°C se observa la descomposición del Na_2SiO_3 mediante la formación de una fase amorfa.

3.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (COPRECIPITACIÓN)

El precipitado obtenido de la mezcla de NaOH y $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ sin calcinar fue analizada por DRX. El patrón de difracción mostró la presencia de dos diferentes silicatos de sodio, el Na_2SiO_3 , así como el $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$. También, el difractograma mostró un pico, en 30.06° , el cual no pudo ser identificado (figura 18).

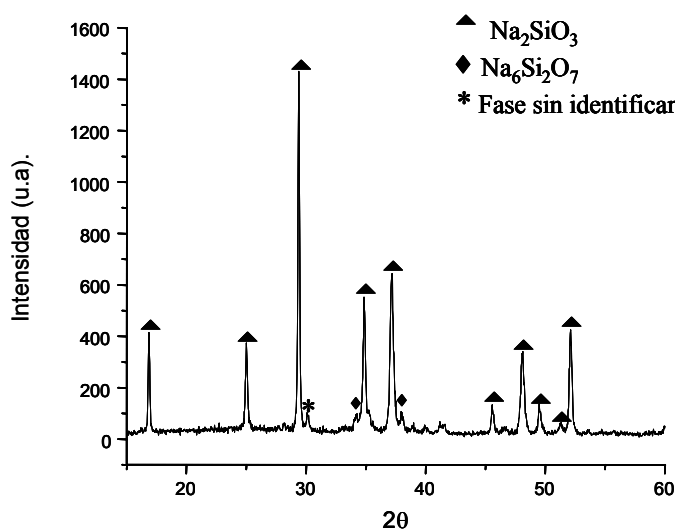


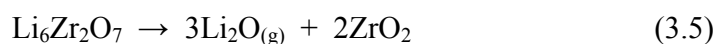
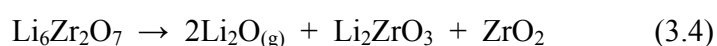
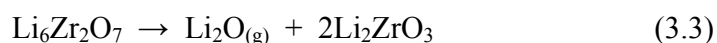
Figura 18. Patrón de difracción de rayos X de la muestra preparada por precipitación, antes de cualquier proceso de calcinación.

Como se puede observar en la figura 18, la muestra obtenida sin calcinar por coprecipitación, produjo un 87.1 % de Na_2SiO_3 , 6.5 % de $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ y 6.4 % de una fase la cual no pudo ser identificada.

La formación de $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ debe de estar asociada a una formación incompleta de las cadenas de $(\text{SiO}_3)^{2-}$ (ver figura 6). Puesto que el $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ es un dímero y no una cadena “polimérica”. Esto puede ser debido a la falta de calentamiento para la formación total de las cadenas. Además, teniendo en cuenta que el $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ tiene una relación molar Na/Si de 3, la

cual es mayor a la relación molar Na/Si en el Na_2SiO_3 la cual es igual a 2. Por lo tanto, debe de existir una parte de silicio que no ha reaccionado con el sodio, formando muy probablemente algún tipo de óxido. Por lo antes mencionado, se puede suponer que el pico no identificado en 30.06° debe de estar asociado a la formación de una fase de silicio.

Estudios previos [25] han mostrado la formación de fases similares al $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ a bajas temperaturas ($\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$). Esta fase, $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, se forma debido a la existencia de microambientes, los cuales están enriquecidos con litio. Además, esta fase no es estable y se descompone a altas temperaturas de acuerdo a las siguientes reacciones:



Cada una de estas tres reacciones se ve favorecida en función de la temperatura, al incrementar la temperatura se favorece la sublimación de litio, en forma de óxido de litio (Li_2O), con la consecuente descomposición de los zirconatos de litio.

Por lo anteriormente descrito, muy probablemente la presencia de $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ se deba a factores similares. Por esto, se decidió calentar la muestra a bajas temperaturas, inicialmente a 300°C , para tratar de inducir la siguiente reacción:



en donde el exceso de sodio, mostrado como óxido de sodio (Na_2O), no alcance a sublimarse y reaccione paralelamente con el exceso de silicio para formar Na_2SiO_3 .

Los resultados obtenidos por DRX de la muestra calcinada a 300°C se muestran en la figura 19.

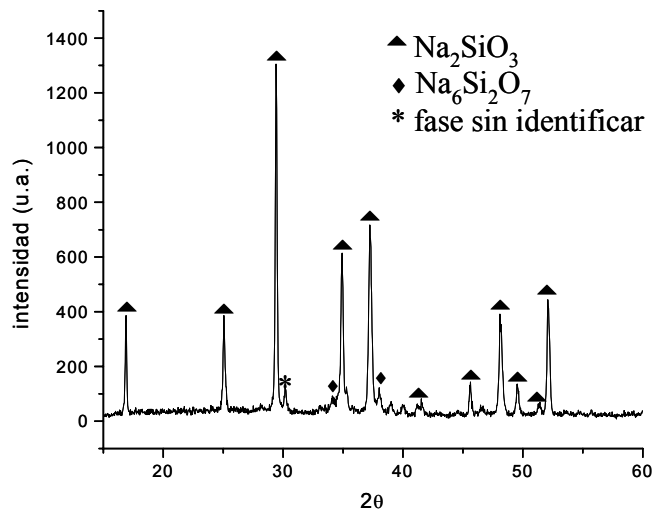


Figura 19. Patrón de difracción de rayos X de la muestra calcinada a 300°C.

Nuevamente, los productos detectados por DRX fueron 85.5 % de Na_2SiO_3 , el $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ en un 6.3 % y un 8.2 % de la fase no identificada. Por lo tanto, este primer tratamiento térmico no modificó los productos detectados.

Se decidió preparar una tercera muestra que fue calcinada a 500°C, esperando que tanto la fase no identificada, así como la fase de $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ desaparecieran. El difractograma correspondiente a esta calcinación se muestra en la figura 20.

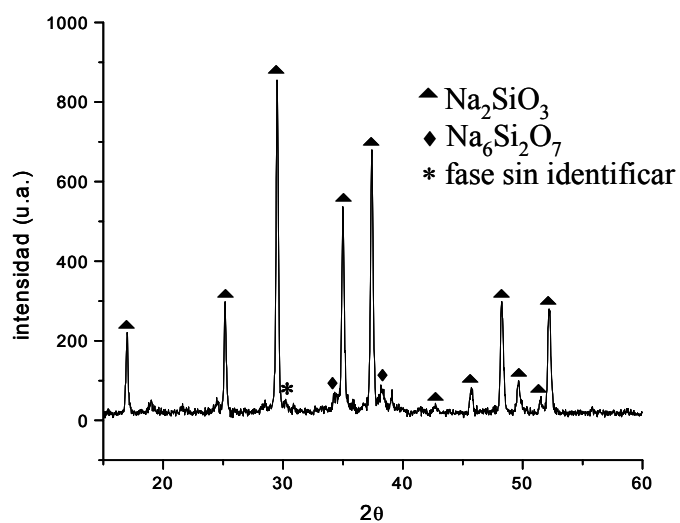


Figura 20. Patrón de difracción de rayos X de la muestra calcinada a 500°C.

En esta muestra se observa una pequeña disminución de la fase no identificada obteniéndose solo un 5.2%, así como un 6.5% de $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ y 88.3% de Na_2SiO_3 . Debido a que la fase no identificada disminuye al aumentar la temperatura de calcinación, se decidió calcinar la muestra a 700°C (figura 21).

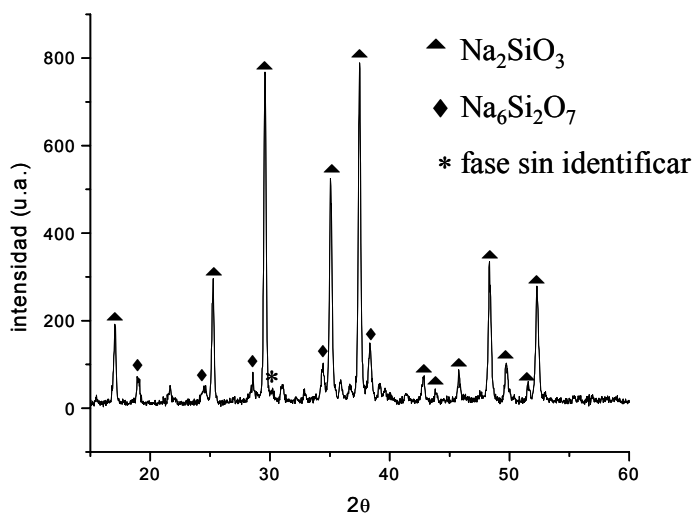


Figura 21. Patrón de difracción de rayos X de la muestra calcinada a 700°C .

Se pudo observar una disminución de la fase no identificada ya que de esta se obtuvo un 4.5%, un 11% de $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ y 84.5% de Na_2SiO_3 . Se procedió nuevamente a calcinar una muestra, pero esta ocasión a 850°C , esperando una mayor disminución de la fase no identificada y un aumento en la pureza del Na_2SiO_3 (figura 22).

El difractograma de la figura anterior muestra un porcentaje de la fase no identificada de un 6.3%, así como un 8.2% de $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ y 85.5% de Na_2SiO_3 . Finalmente, la muestra fue calcinada a 900°C , condiciones en las cuales se obtuvo el Na_2SiO_3 puro por el método de química del estado sólido. Los resultados se muestran en la figura 23.

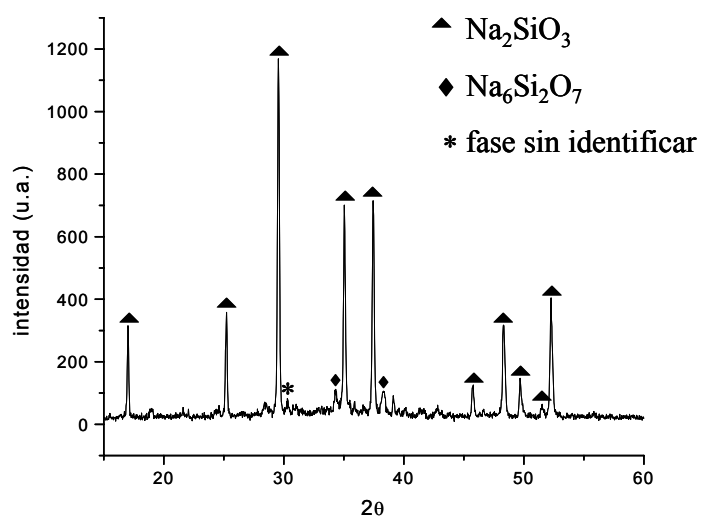


Figura 22. Patrón de difracción de rayos X de la muestra calcinada a 850°C.

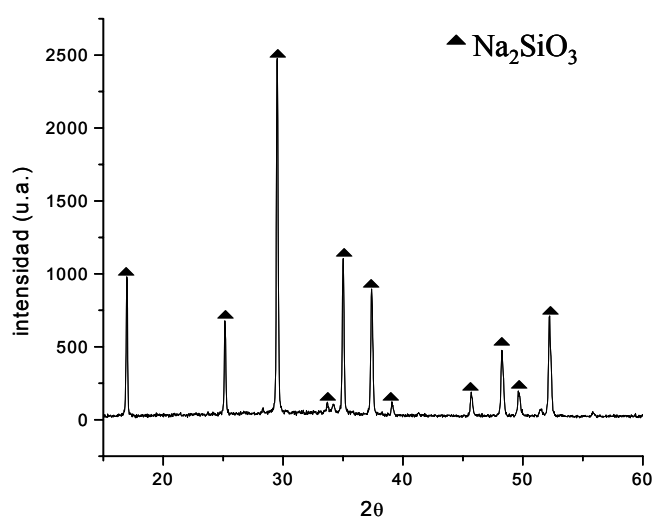


Figura 23. Patrón de difracción de rayos X de la muestra calcinada a 900°C.

Al igual que en química del estado sólido, el Na_2SiO_3 se obtuvo prácticamente puro. Tanto el pico del óxido de silicio como el $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ desaparecieron. Por lo tanto, los resultados de DRX muestran que el Na_2SiO_3 se puede obtener de forma pura hasta 900°C. Sin embargo, los dos métodos de síntesis muestran mecanismos de formación muy diferentes.

3.1.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Se realizó un estudio de microscopia electrónica de barrido en diferentes muestras, preparadas tanto por química del estado sólido como por coprecipitación. Este estudio se realizó para determinar el tamaño de partícula, morfología y textura de las partículas obtenidas en cada método de síntesis. Se hizo sobre las siguientes muestras; 1) química del estado sólido calcinada a 900°C, 2) coprecipitación sin calcinar y 3) coprecipitación calcinada a 850°C. En cada una de estas tres muestras se obtuvo el Na_2SiO_3 .

Al analizar los cerámicos sintetizados por química del estado sólido, se pudo observar que las partículas obtenidas resultaron ser de formas poliédricas con superficies planas bien definidas (figura 24).

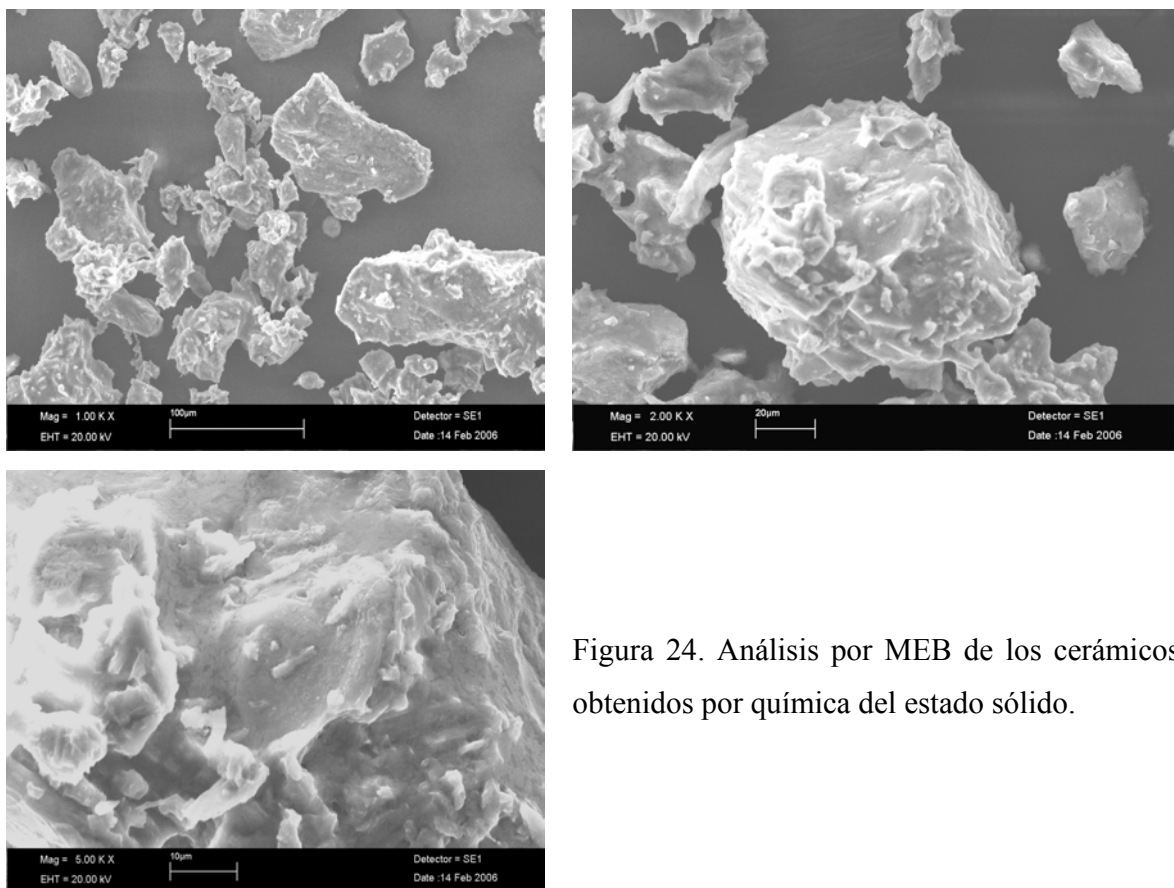


Figura 24. Análisis por MEB de los cerámicos obtenidos por química del estado sólido.

En general, se obtuvieron partículas con tamaños incluso mayores a 100 μm de diámetro, esto debido a un efecto de sinterización (crecimiento de partículas debido a un efecto térmico). Además, las partículas presentan una textura lisa y densa, así como algunas pequeñas partículas unidas a la superficie, debido a la sinterización que se presentó, por las altas temperaturas que se manejaron en este método de síntesis.

Por otro lado, el análisis microscópico de las partículas sinterizadas por el método de coprecipitación sin calcinar, mostraron diferencias significativas, con respecto a las partículas observadas con el método de química del estado sólido (figura 25). Los silicatos de sodio preparados por coprecipitación presentaron estructuras agrietadas debido al método de síntesis. Esto es causado porque al precipitar los cristales de Na_2SiO_3 , algunas moléculas de agua y otros gases quedan parcialmente atrapadas. Posteriormente, al secar la muestra, las moléculas de agua y gas se evaporan produciendo una forma porosa-laminar en las partículas. Además, al no ser calentada la muestra, la sinterización no se ha efectuado. Esto se puede observar mas claramente al observar el tamaño de partículas, las cuales están entre 5 μm y 20 μm (figura 25). Las partículas más grandes son aglomerados de partículas pequeñas debido a que como se mencionaba no se lleva a cabo aún el efecto de sinterización. Finalmente, la formación de filamentos puede estar asociada a la estructura básica del Na_2SiO_3 , la cual es una cadena de $(\text{SiO}_3)^{2-}$. Por lo tanto, cuando el Na_2SiO_3 precipita, varias cadenas del compuesto se unen para formar los filamentos.

La última muestra analizada por MEB fueron las partículas sintetizadas por coprecipitación y calcinadas a 850°C. En este caso, se pueden observar partículas densas y rugosas, así como aglomerados de partículas, esto debido al proceso de sinterización el cual ya se llevó a cabo en las partículas (figura 26). Se puede observar que las partículas tienen un tamaño aproximado de 5 μm y 10 μm , las cuales están sinterizadas y formando partículas mucho mayores, de hasta 100 μm o más.

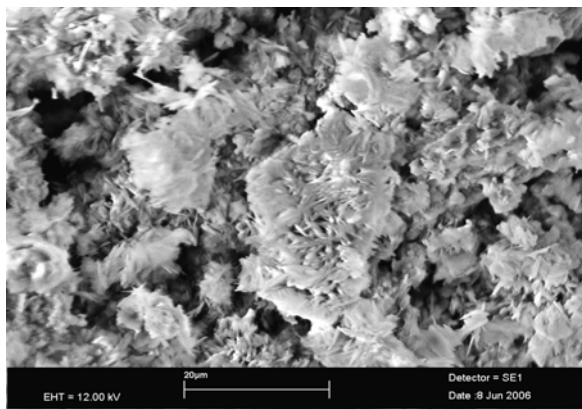
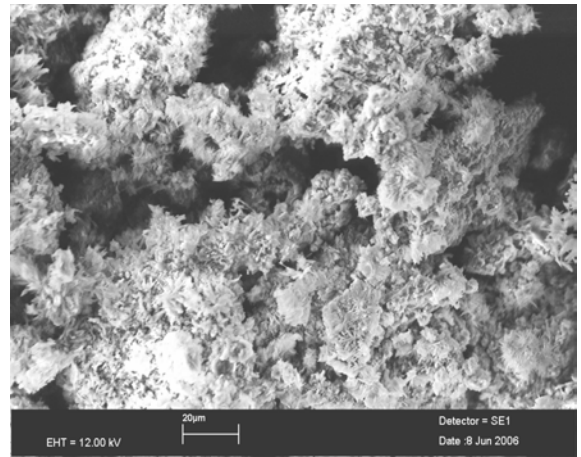
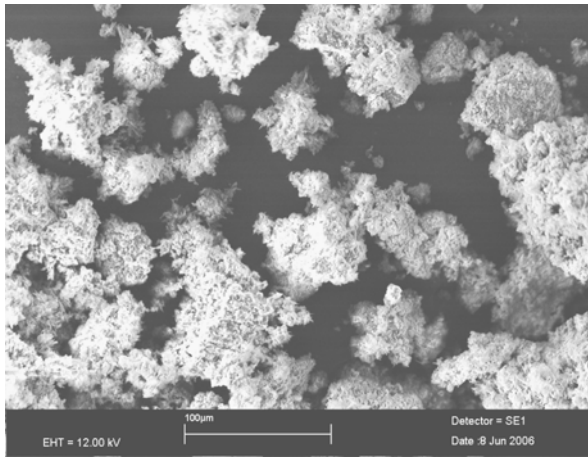


Figura 25. Análisis por MEB de los cerámicos obtenidos por coprecipitación, sin calcinar.

En comparación con las partículas de Na_2SiO_3 antes de cualquier proceso de calentamiento, el tamaño aumentó drásticamente así como también se observó la desaparición de los filamentos. Todo esto se puede atribuir al proceso de calentamiento, el cual indujo la sinterización de las partículas con la consecuente desaparición de los filamentos.

Por el contrario, al comparar las muestras calcinadas por química del estado sólido y por coprecipitación, se observan diferencias con respecto a la morfología de estas, ya que la muestra obtenida por química del estado sólido muestra una morfología más densa y lisa, debido a que el SiO_2 descompone arriba de 1000°C y el carbonato de sodio descompone aproximadamente a 850°C , esto quiere decir que al óxido de silicio no le sucede nada mientras que el carbonato de sodio se descompone quedando el sodio alrededor de las partículas de óxido de silicio para su reacción, haciendo esto más homogénea la formación de las partículas de Na_2SiO_3 .

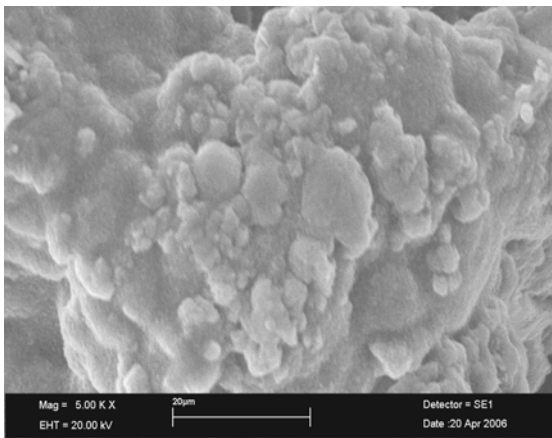
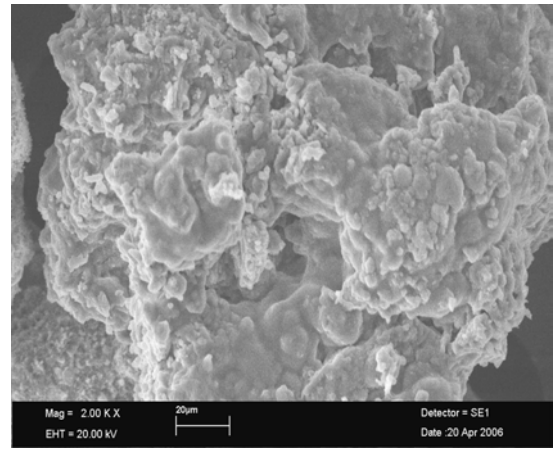
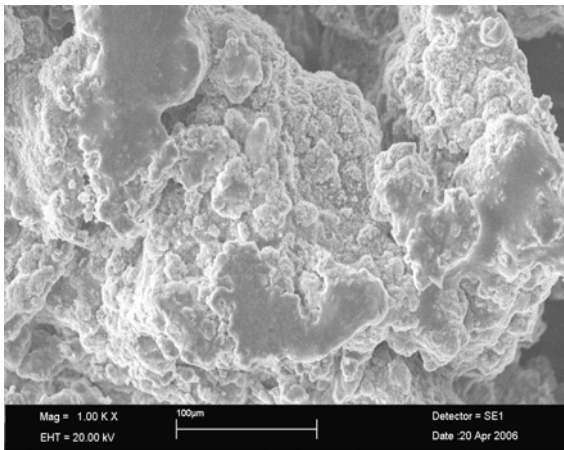


Figura 26. Análisis por MEB de los cerámicos obtenidos por coprecipitación, calcinada 850°C.

Por el contrario, las partículas formadas por coprecipitación, no son tan homogéneas y lisas, debido a que la formación del Na_2SiO_3 se produjo desde antes del proceso de calcinación. Por ello, la sinterización de las partículas al calentar la muestra se lleva a cabo entre partículas de Na_2SiO_3 , obsérvese el conglomerado de partículas (figura 26).

3.1.4 ESTABILIDAD TÉRMICA

Para la realización del estudio de la estabilidad térmica del Na_2SiO_3 se utilizó la muestra preparada por química del estado sólido calcinada a 900°C , debido a su alta pureza y homogeneidad en la densidad de las partículas. La estabilidad térmica se realizó haciendo estudios termogravimétricos en tres diferentes gases: aire, nitrógeno y bióxido de carbono.

La muestra de Na_2SiO_3 analizada en atmósfera de aire se muestra en el termograma de la figura 27. Como se puede observar, la muestra de Na_2SiO_3 aparenta tener una ganancia de peso, lo cual no ocurre. Esa pequeña ganancia observada es debida simplemente a un ajuste de la balanza al inicio del proceso. Posteriormente, se observa una pequeña pérdida de peso de aproximadamente 0.07% , debido a la pérdida de agua (deshidratación), la cual se encuentra fisisorbida en la superficie de las partículas.

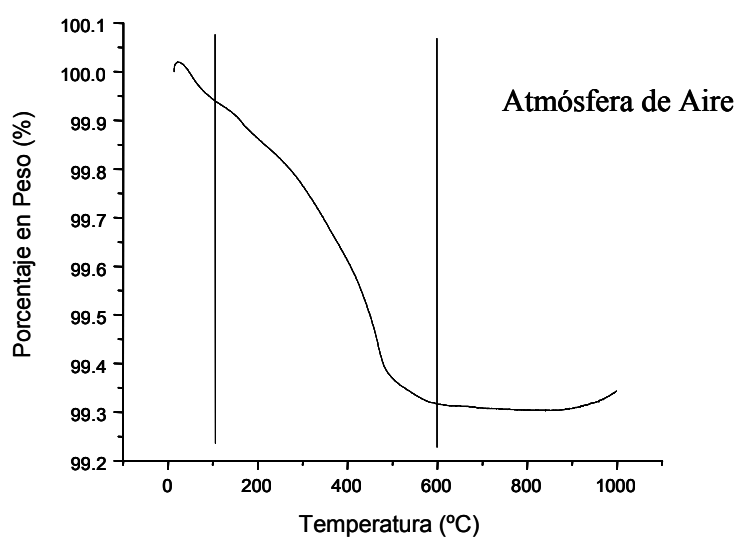


Figura 27. Termograma de Na_2SiO_3 analizado en atmósfera de aire. Las líneas verticales indican las diferentes etapas de pérdida de peso.

La segunda pérdida de peso, que se presenta entre 100°C y 600°C , fue de aproximadamente 0.65% y se atribuyó a un proceso de deshidroxilación debido a una quimisorción de agua en la muestra. Tanto la fisisorción, como la quimisorción son procesos que se presentan por el contacto del vapor de agua, presente en el ambiente, con la muestra.

Por lo tanto, y a pesar de estas reacciones del Na_2SiO_3 con el vapor de agua, la estabilidad del material es alta, ya que la pérdida de peso total es menor al 1%.

La muestra de Na_2SiO_3 analizada en atmósfera de nitrógeno se observa en la figura 28. Como se puede ver, este termograma es muy parecido al termograma en atmósfera de aire. Inicialmente, tan solo se observa la pérdida de agua adsorbida entre 20°C y 100°C , de aproximadamente 0.1%.

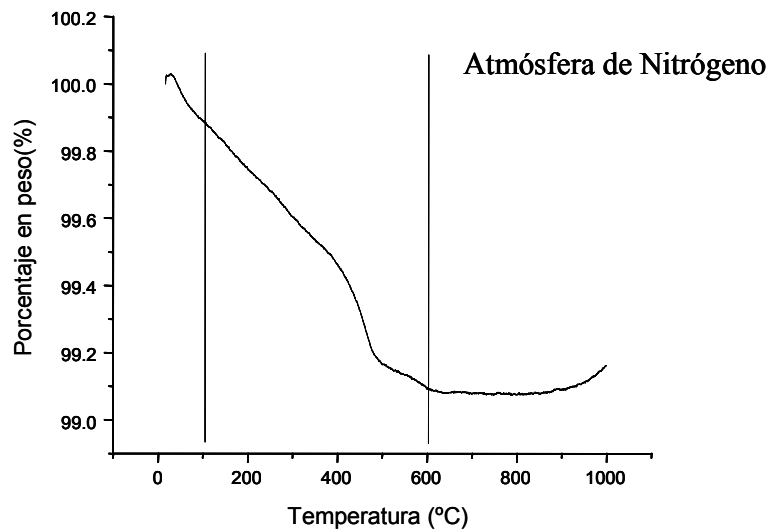


Figura 28. Termograma de Na_2SiO_3 analizado en atmósfera de nitrógeno. Las líneas verticales indican las diferentes etapas de pérdida de peso.

La segunda pérdida de peso se da en el rango de temperaturas entre 100°C y 600°C (0.8%). Este proceso se atribuyó a una deshidroxilación debido a la quimisorción de agua, lo cual genera la formación de hidroxilos en la superficie de la muestra. En este tipo de atmósfera la muestra de Na_2SiO_3 también presentó una estabilidad muy alta, siendo la pérdida de peso total no mayor al 1%. Por lo tanto, ambas muestras (N_2 y aire) presentan un comportamiento térmico muy similar. Por otra parte, se puede deducir que la presencia de O_2 en el aire no favorece procesos de oxidación alguno y/o descomposición del Na_2SiO_3 . Si el oxígeno estuviera favoreciendo alguno de estos procesos, el termograma en atmósfera de nitrógeno tendría que haber sido diferente al termograma en atmósfera de aire. Sin embargo, ambos procesos resultaron ser muy similares y estables con respecto a la pérdida o ganancia de peso.

Por último, la muestra de Na_2SiO_3 fue analizada en una atmósfera de CO_2 . Los resultados obtenidos de este análisis son mostrados en el termograma de la figura 29.

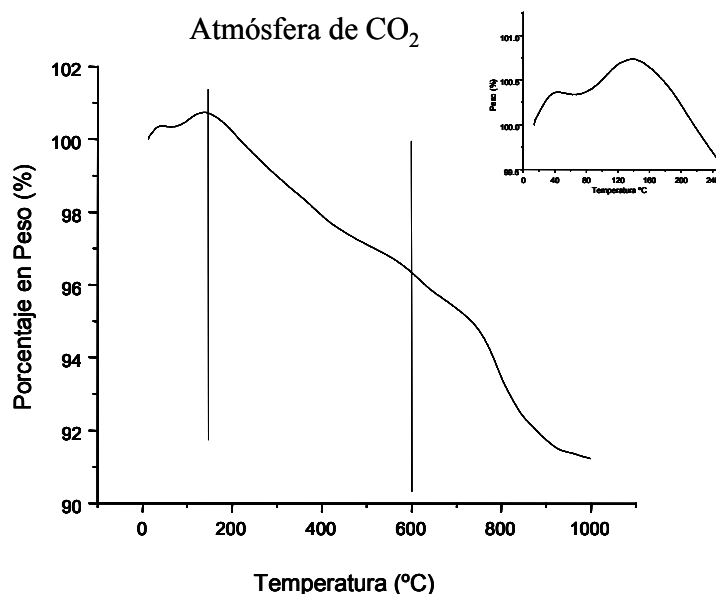
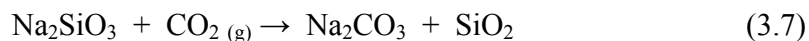


Figura 29. Termograma de Na_2SiO_3 analizado en atmósfera de CO_2 . Las líneas verticales indican las diferentes etapas de pérdida de peso. Además, en el recuadro superior derecho se observa una ampliación de la ganancia de peso a bajas temperaturas.

Se puede observar que primeramente la muestra presenta una ganancia de aproximadamente el 0.75%, entre 20°C y 130°C , la cuál se atribuyó a un proceso de sorción de CO_2 en el Na_2SiO_3 . Después, se observa una pérdida de peso entre 130°C y 600°C de aproximadamente 5%, siendo atribuida a un proceso de deshidroxilación debido a la absorción de agua en la muestra. Posteriormente, se observa una segunda pérdida entre 600°C y 1000°C , de un 4.7%. Este proceso fue atribuido a una descarbonatación, debido a la producción de CO_2 a las altas temperaturas.

Se puede observar una mayor pérdida de peso en la atmósfera de CO_2 , con respecto a los análisis térmicos realizados en aire y N_2 , probablemente debido a que el CO_2 induce una mayor deshidroxilación. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de que las pérdidas de peso se deban a un proceso mixto de deshidroxilación y descarbonatación debidos a la presencia de CO_2 en la atmósfera.

Como se pudo observar en el termograma 29, a bajas temperaturas se presenta una sorción de CO₂. Por lo tanto, se decidió estudiar la sorción de CO₂ para poder determinar si este proceso es químico o físico. En caso de ser un proceso de quimisorción, la reacción llevada a cabo sería la siguiente:



3.1.5 CARACTERIZACIÓN DE METASILICATO DE SODIO (Na₂SiO₃) DESPUÉS DEL PROCESO DE SORCIÓN

En esta sección se realizó una caracterización del Na₂SiO₃ después de los procesos de sorción de CO₂ en el rango de temperatura entre 80°C-120°C. De acuerdo a lo observado en el termograma de sorción de CO₂ (figura 29), se hicieron análisis isotérmicos en atmósfera de CO₂ a 80°C, 100°C y 120°C, durante 5 horas. Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente sección (3.1.6). Adicionalmente al estudio cinético, a las muestras resultantes se les realizaron pruebas de caracterización por DRX y MEB.

La figura 30 presenta el difractograma realizado a la muestra de Na₂SiO₃ después de ser sometida a un análisis isotérmico a 120°C en una atmósfera de CO₂ por 5 horas. Se puede observar en este difractograma la aparición de picos correspondientes al carbonato de sodio, lo que claramente indica que la sorción de CO₂ llevada a cabo en la muestra es una quimisorción.

Por otro lado, a esta muestra se le realizaron análisis morfológicos mediante MEB. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 31.

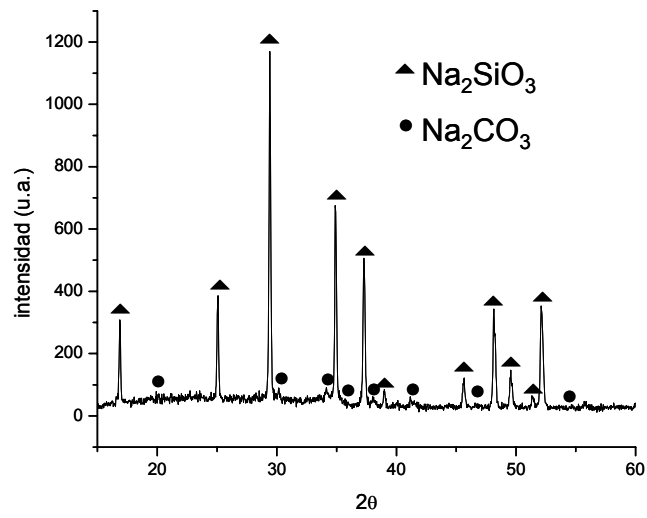


Figura 30. DRX de la muestra de Na₂SiO₃ tratada térmicamente en atmósfera de CO₂ a una temperatura de 120°C.

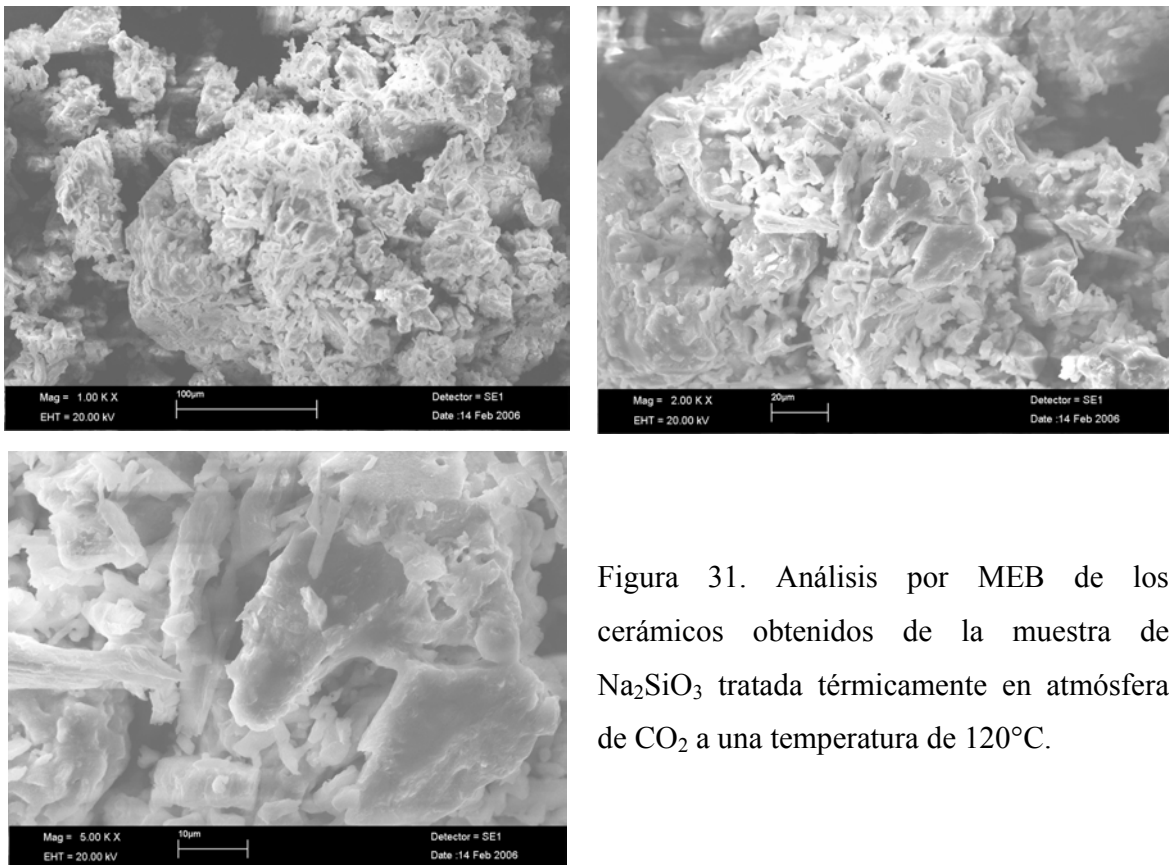


Figura 31. Análisis por MEB de los cerámicos obtenidos de la muestra de Na₂SiO₃ tratada térmicamente en atmósfera de CO₂ a una temperatura de 120°C.

Como se puede observar en la figura anterior, la morfología es muy diferente, en comparación con la morfología del Na_2SiO_3 antes de la sorción de CO_2 (figura 24). Mientras que la superficie de las partículas de Na_2SiO_3 en estado puro son densas y lisas, la superficie de las partículas tratadas térmicamente en atmósfera de CO_2 son rugosas y aparentemente con mucha porosidad. Esto se explica debido a la formación de carbonato de sodio en la superficie de las partículas causado por la quimisorción de CO_2 . Se observa también que los tamaños de partículas no cambian considerablemente, debido a que la reacción entre el Na_2SiO_3 y CO_2 , se lleva a cabo únicamente en la superficie de las partículas. Por lo tanto, el volumen de las partículas no se ve modificado considerablemente.

3.1.6 ANÁLISIS ISOTÉRMICO DE LA SORCIÓN DE BIÓXIDO DE CARBONO (CO_2)

Para la realización del estudio de sorción de CO_2 en el Na_2SiO_3 , se realizaron análisis termogravimétricos, haciendo isotermas de sorción a diferentes temperaturas. Según los resultados obtenidos en el termograma de la figura 29, las temperaturas que se escogieron para hacer este estudio fueron 80°C , 100°C y 120°C . El análisis isotérmico realizado a las temperaturas antes señaladas se presenta en la figura 32.

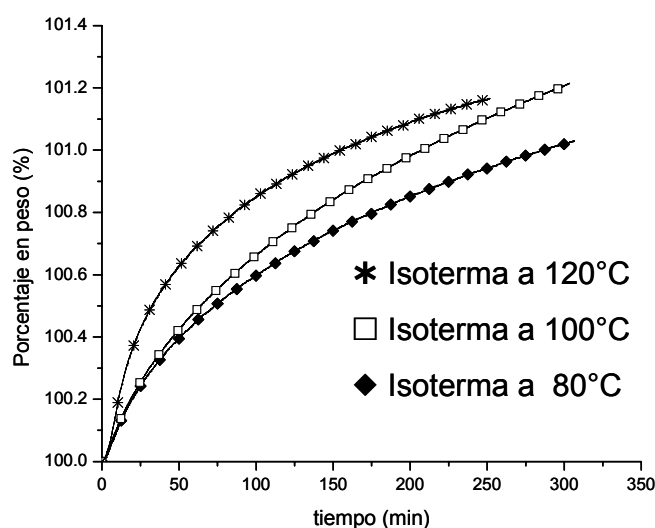


Figura 32. Análisis isotérmicos del Na_2SiO_3 , en un ambiente de CO_2 a diferentes temperaturas.

Como se puede observar el aumento en la temperatura favorece la cinética de reacción. Específicamente, a tiempos cortos se puede observar que la pendiente de la curva aumenta al

incrementar la temperatura. Las pendientes observadas dentro de los primeros 50 minutos, a 80°C, 100°C y 120°C fueron 0.01036, 0.01072 y 0.01930 respectivamente. Esto claramente indica que la velocidad de reacción aumenta con el incremento de la temperatura.

Trabajos previos han mostrado que la sorción de CO₂ en el Na₂ZrO₃ y Li₄SiO₄ se lleva a cabo en dos etapas [24, 41 y 42]. La primera etapa se lleva a cabo como una quimisorción superficial de CO₂ en las partículas del cerámico. En este caso, el CO₂ reacciona con el Na₂SiO₃ formándose carbonato de sodio en la superficie de las partículas. La segunda etapa es la difusión, en donde el sodio dentro de la partícula comienza a difundir a través del Na₂CO₃ formado en el exterior de las partículas de Na₂SiO₃, para poder reaccionar en la superficie con el CO₂. Este doble proceso se esquematiza en la figura 33.

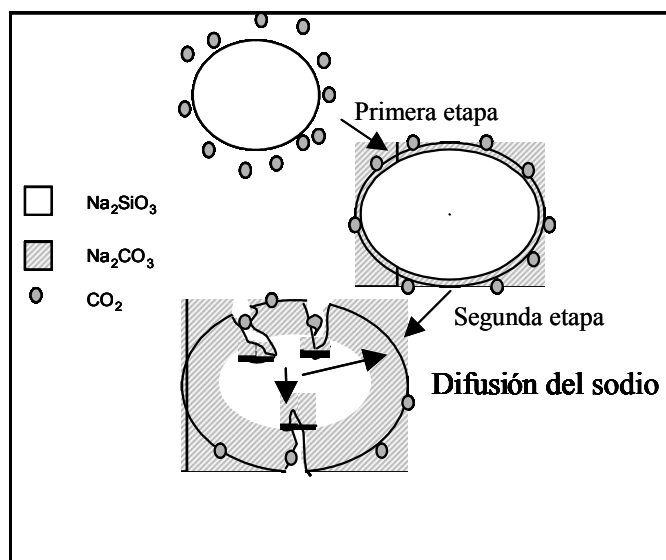


Figura 33. Esquema representativo de las dos etapas presentes en el proceso de sorción de CO₂ en el Na₂SiO₃. 1) Sorción superficial y 2) difusión del sodio.

Basado en lo antes mencionado, se realizaron ajustes a las curvas experimentales, utilizando un modelo matemático de doble exponencial. Los resultados se muestran en la figura 34.

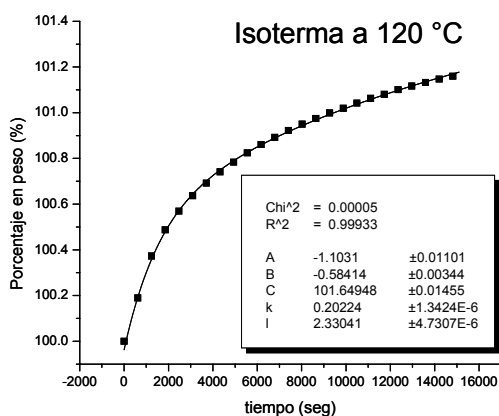
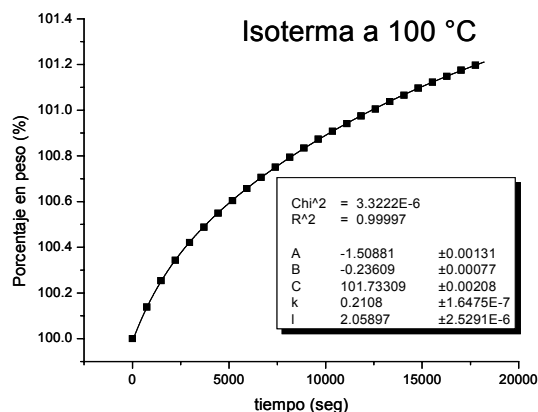
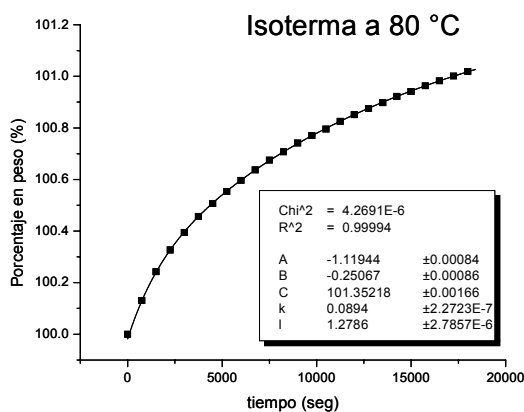


Figura 34. Ajuste matemático de los experimentos isotérmicos. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas a los ajustes de un modelo matemático de una doble exponencial.

Los resultados obtenidos efectivamente ajustaron a un modelo matemático de una doble exponencial (ecuación 3.8). Este modelo fue el que mejor ajustó, los resultados se presentan en las tablas 1 y 2.

$$y = Ae^{-kx} + Be^{-lx} + C \quad (3.8)$$

Donde x es el tiempo de reacción, y es el porcentaje en peso, k y l son las constantes de cada uno de los procesos y A , B y C son los factores pre-exponenciales.

Con muy pocas excepciones, y como se pudo corroborar con los análisis isotérmicos realizados a las muestras, la velocidad de reacción aumenta con la temperatura. Por lo tanto, se decidió utilizar la expresión matemática de Arrhenius la cual se muestra en la ecuación 3.9. Es evidente que determinando el valor de k y l para varias temperaturas, la representación gráfica

de $\ln k$ ó $\ln l$ en función de $1/T$, dará como resultado la energía de activación (E_a) a partir de la pendiente de la curva [43].

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (3.9)$$

Tabla 1: Valores de la constante l .

Temperatura °K	1/Temp. (K ⁻¹)	Valores de l	$\ln(l)$
353.15	0.00283	1.2786	0.24576
373.15	0.00268	2.05897	0.72220
393.15	0.00254	2.33041	0.84604

Tabla 2: Valores de la constante k .

Temperatura °K	1/Temp. (K ⁻¹)	Valores de k	$\ln(k)$
353.15	0.00283	0.0894	-2.41463
373.15	0.00268	0.2108	-1.55684
393.15	0.00254	0.20224	-1.59830

Graficando los valores obtenidos en las tablas 1 y 2 y analizando los resultados por el modelo de Arrhenius para la obtención de la energía de activación de nuestro proceso, se obtuvieron los resultados que se muestran en las figuras 35 y 36.

Según el modelo de Arrhenius (ecuación 3.9), se tendrá que la energía de activación para nuestro proceso será el producto de la pendiente obtenida por la constante de los gases, $E_a = mR$, teniendo en este caso R un valor de 8.314 J/mol °K. Con los valores obtenidos, en el caso de l , se obtuvo un valor de $E_a = 17482.33$ J/mol y para el caso de k , la energía de activación fue de 23967.74 J/mol.

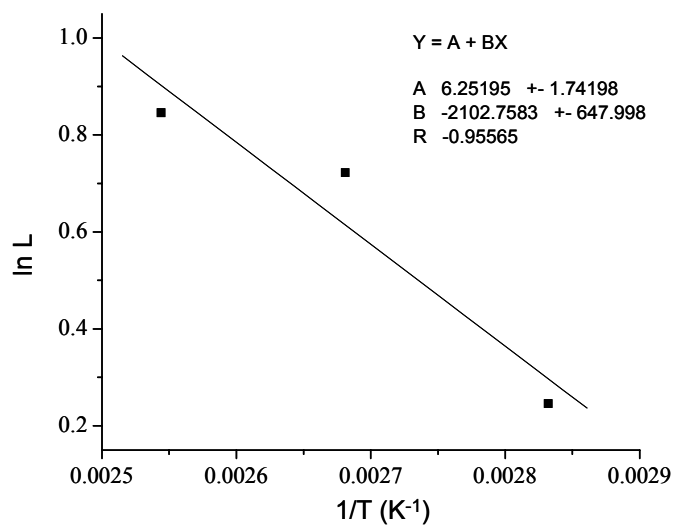


Figura 35: Grafica de los valores de l en función del inverso de la temperatura, para la obtención de la energía de activación según el modelo de Arrhenius.

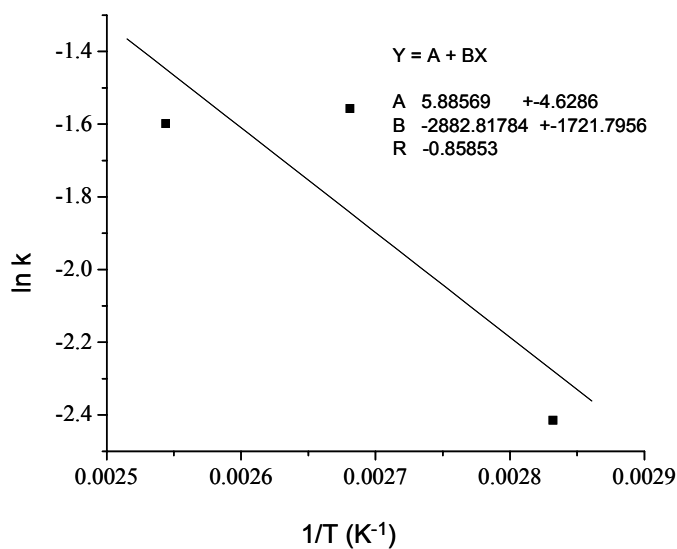


Figura 36. Grafica de los valores de k en función del inverso de la temperatura, para la obtención de la energía de activación según el modelo de Arrhenius.

En este caso, se determinó cuál energía de activación corresponde a cada uno de los procesos. En otras palabras, cuál E_a corresponde al proceso de reacción del CO_2 con el Na_2SiO_3 en superficie, y cuál de las energías de activación es debida al efecto de difusión.

Se debe tomar en cuenta que en tiempos cortos se lleva a cabo únicamente la reacción en superficie del CO_2 con el Na_2SiO_3 , dando paso después al proceso de difusión.

Por lo tanto, ajustando los valores obtenidos en tiempos cortos (aproximadamente 30 min) a un modelo de una simple exponencial para cualquiera de las tres isotermas, el valor de la constante deberá ser muy parecido a cualquiera de los valores obtenidos para l o k en el modelo de la doble exponencial. El valor que sea igual o más cercano al obtenido en la doble exponencial, nos indicará cual energía de activación corresponde al proceso de reacción en superficie y por ende cual energía de activación corresponde al proceso difusivo.

Analizando los resultados se pudo observar que la energía de activación para el proceso de reacción en superficie, son los valores asociados a la constante l , la cual tiene un valor de E_a igual a 17482.33 J/mol, y por lo tanto, para al proceso de difusión, le corresponde la energía de activación de 23967.74 J/mol.

Los valores obtenidos para cada proceso justifican los valores obtenidos para las correlaciones lineales (R) obtenidas en cada caso. Para el proceso de la reacción en superficie (caso l), es mayor que el obtenido para el proceso difusivo (caso k), debido a que a tiempos cortos se lleva a cabo simplemente la reacción del CO_2 con el Na_2SiO_3 . Sin embargo, a tiempos más largos se presentan ambos procesos, tanto la difusión como la reacción en superficie, y por lo tanto el valor de R obtenida para la segunda etapa del proceso es un poco menos exacto.

3.2 ORTOSILICATO DE SODIO (Na_4SiO_4)

La síntesis del ortosilicato de sodio se intentó realizar por los mismos métodos que el Na_2SiO_3 , reacción en estado sólido y coprecipitación. Sin embargo, en ninguno de los casos fue posible obtenerlo de manera pura. El mayor rendimiento se obtuvo al realizar la síntesis por el método de química de estado sólido. Estos resultados se muestran en el difractograma de la figura 37.

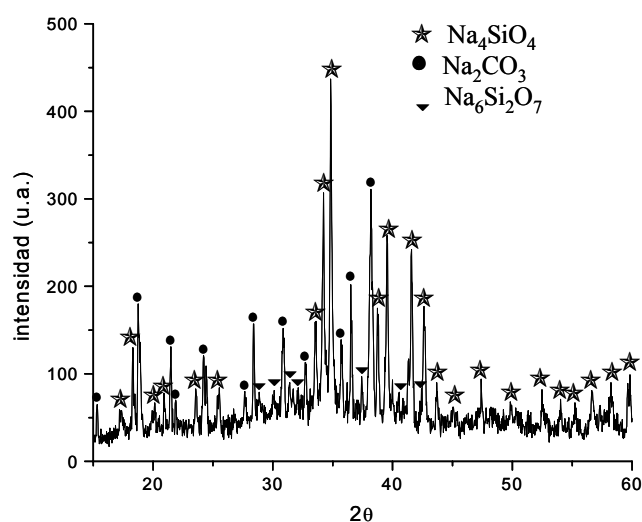


Figura 37. DRX de la muestra de Na_4SiO_4 calcinada a 850°C durante 12 horas.

El difractograma de la muestra calcinada a 850°C durante 12 horas, arrojó un porcentaje de 74.7% de Na_4SiO_4 , 19% de Na_2CO_3 , así como un 6.3% de $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$. El método de síntesis por química del estado sólido es el que mayor porcentaje de Na_4SiO_4 dió. El material resulta ser demasiado inestable y reacciona muy rápidamente con el CO_2 presente en el ambiente. Precisamente esta alta reactividad del Na_4SiO_4 con el CO_2 sugiere que este material puede ser usado como un material captor de CO_2 .

En base al resultado anterior, se decidió realizar un análisis de sorción de CO_2 . Las pruebas realizadas en ATG se muestran en la figura 38.

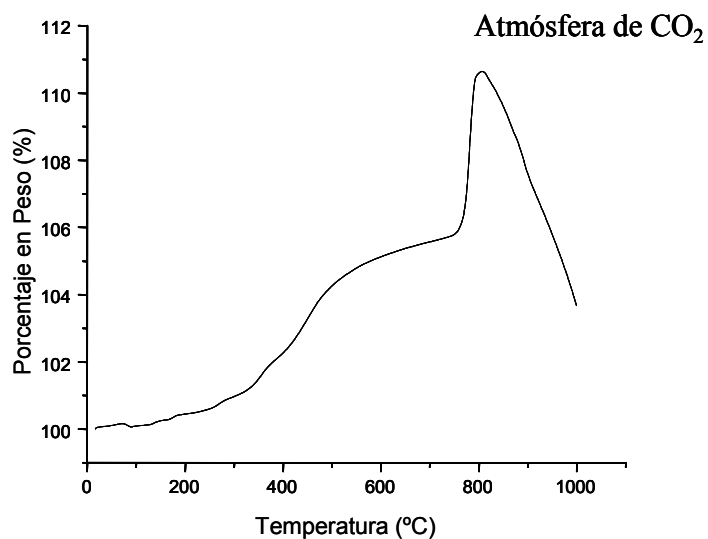


Figura 38. Termograma de Na₄SiO₄ analizado en atmósfera de CO₂.

Como se puede observar en el termograma, este material resultó ser muy buen absorbedor de CO₂, obteniéndose un aumento de peso de hasta 11% en rangos de temperatura de 200°C a 850°C. Se presenta una primera ganancia de peso, desde temperatura ambiente hasta 750°C, donde se lleva a cabo la sorción superficial del CO₂ con las partículas del Na₄SiO₄. Después, se presenta otra ganancia de peso entre 750°C y 800°C, ésta debido al efecto difusivo el cual se comienza a presentar. Un comportamiento similar se ha reportado para la sorción de CO₂ en óxido de litio (Li₂O), observándose una sorción química en dos etapas, la primera una quimisorción superficial, y a temperaturas más altas, la etapa de difusión [24].

4. CONCLUSIONES

Al hacer una comparación entre la hipótesis y los resultados obtenidos, se puede concluir que efectivamente tanto el Na_2SiO_3 como el Na_4SiO_4 son materiales cerámicos capaces de sorber bióxido de carbono. Mientras que el Na_2SiO_3 absorbe el CO_2 a bajas temperaturas (80-120°C), el Na_4SiO_4 inicia el proceso de absorción a temperaturas mayores de 200°C.

En lo referente a los objetivos se concluyó lo siguiente.

1- Se logró la síntesis del Na_2SiO_3 por dos diferentes métodos, reacción en estado sólido y coprecipitación. En ambos casos se obtuvieron purezas del 100%. Por otro lado, la síntesis del Na_4SiO_4 únicamente se realizó de manera parcial, obteniéndose un máximo rendimiento del 75 %, por el método de química del estado sólido.

2- Se realizó la caracterización tanto del Na_2SiO_3 como del Na_4SiO_4 por las siguientes técnicas: difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y análisis termogravimétrico.

3- Se determinó la estabilidad térmica del Na_2SiO_3 en diferentes atmósferas (aire, N_2 y CO_2). En aire y N_2 , el material fue altamente estable, mientras que en una atmósfera de CO_2 , se observó un proceso de sorción a bajas temperaturas. Para el caso del Na_4SiO_4 únicamente se analizó la estabilidad en atmósfera de aire y de CO_2 . Este material resultó ser altamente reactivo en presencia de CO_2 .

4- Al evaluar las propiedades de sorción de CO_2 del Na_2SiO_3 se determinó que este material podría ser empleado como sensor de estado sólido para la detección de CO_2 , a bajas temperaturas (80-120°C). En el caso del Na_4SiO_4 , se determinó que es un buen absorbente de CO_2 . Sin embargo, se requiere de más estudios para la comprensión total de los mecanismos de sorción.

Finalmente, a continuación se hace un resumen general de los resultados y conclusiones, añadiendo algunas observaciones y perspectivas de este trabajo de tesis.

Se logró realizar la síntesis del metasilicato de sodio (Na_2SiO_3) por los métodos de química del estado sólido y coprecipitación. En el caso de coprecipitación, la síntesis del material se obtuvo con una pureza del 87.1%, sin necesidad de un tratamiento térmico. Por el contrario, en el caso de química del estado sólido se requirió de un tratamiento térmico a 900°C durante 4 horas para la obtención del cerámico puro.

Ambos métodos de síntesis son muy recomendables para la preparación del material. Sin embargo, dependiendo de las necesidades que se requieran en el material, será el método de síntesis a utilizar. Por un lado, si no se requiere una pureza muy alta el método recomendado será el de coprecipitación ya que en este método de síntesis no se requiere calcinación. Por otro lado, si el tamaño de partícula es importante, por química del estado sólido se obtiene un tamaño de partícula mucho más grande ($100\ \mu\text{m}$) que por el método de coprecipitación ($5\ \mu\text{m}$).

En la caracterización, los métodos utilizados, DRX y MEB, resultaron ser muy útiles para la comprensión de la formación del Na_2SiO_3 . Además de que estos análisis produjeron información muy útil para el estudio posterior de sorción de CO_2 . La caracterización por DRX, dio los resultados de pureza, mientras que los análisis en MEB proporcionaron información acerca de la morfología y las diferencias que se presentaban entre los diferentes métodos de preparación, así como los cambios morfológicos después de la sorción de CO_2 en el material.

Se realizaron análisis de estabilidad térmica para el Na_2SiO_3 en diferentes atmósferas: aire, N_2 y CO_2 , donde se observaron las propiedades de sorción del material, así como sus posibles usos. Se observó que el Na_2SiO_3 presenta una buena estabilidad en atmósferas de aire y nitrógeno. Sin embargo, se detectó una variación de peso al realizar el estudio en una atmósfera de CO_2 esto debido a una reacción de sorción del CO_2 .

Se analizaron las propiedades de sorción de CO_2 del Na_2SiO_3 a bajas temperaturas, por medio de la realización de isothermas a 80°C , 100°C y 120°C . Estos análisis isotérmicos experimentales se ajustaron a un modelo matemático de doble exponencial, debido a que se detectó que la sorción de CO_2 se lleva a cabo en dos procesos. El primer proceso corresponde

a una quimisorción superficial de CO_2 en las partículas de Na_2SiO_3 , y el segundo proceso es debido a la difusión del sodio a través del carbonato formado en la superficie, durante el primer proceso.

Se realizaron pruebas de DRX y MEB a la muestra de Na_2SiO_3 sometida a atmósfera de CO_2 , para corroborar que se estaba formando carbonato de sodio. Además, de observar en MEB el cambio de morfología que presentaba la muestra después de la sorción de CO_2 , observándose la formación de filamentos y poros causados por la formación del carbonato de sodio en la superficie de las partículas.

Se determinaron las energías de activación para los dos procesos involucrados en el mecanismo de sorción de CO_2 en el Na_2SiO_3 , tanto la reacción en superficie como el proceso difusivo. La energía de activación para el proceso difusivo (23967.74 J/mol) es mayor que para reacción en la superficie (17482.33 J/mol), debido en cierta forma a la saturación que se presenta en superficie. Por lo tanto, se requiere mayor energía para que los iones de sodio difundan hacia la superficie y reaccionen con el CO_2 del ambiente.

Por las propiedades que presenta el Na_2SiO_3 a bajas temperaturas, así como la pequeña cantidad que sorbe de CO_2 , hacen de este material una posible opción para la generación de un sensor de estado sólido. Obviamente, se requiere más y diferentes tipos de estudios para poder sustentar esta propuesta. Inicialmente, se debe de generar películas de Na_2SiO_3 soportado sobre alguna material no conductor para realizar pruebas eléctricas a diferentes temperaturas y en flujos con diferentes concentraciones de CO_2 .

En base a los resultados obtenidos, la siguiente fase de investigación se puede enfocar a la elaboración de un sensor experimental, para determinar la eficiencia, durabilidad, saturación y tipo de respuesta. Por otra parte se pueden iniciar estudios de dopado con otros elementos para tratar de modificar las temperaturas de respuesta de detección y tal vez captura de CO_2 . Finalmente, este mismo material (Na_2SiO_3) se puede probar como sensor de otro tipo de gases contaminantes, como son; CO , NO_x y SO_x , entre otros.

Con respecto a la síntesis del Na_4SiO_4 , esta no se logró al 100%, tan solo se logró aproximadamente un 75% de pureza por el método de química del estado sólido. Este material

resultó ser muy reactivo al ambiente, se intentaron diferentes métodos de síntesis y también se intentó sintetizar en diferentes equipos y en atmósferas inertes pero no se obtuvieron mejores resultados.

Se realizaron pruebas de estabilidad térmica en atmósfera de CO_2 , para observar su comportamiento, ya que el Li_4SiO_4 absorbe una buena cantidad de CO_2 . Efectivamente, el Na_4SiO_4 también absorbió una buena cantidad de CO_2 aproximadamente el 11% de su peso a temperaturas altas.

Se recomienda hacer un estudio mucho más profundo de la sorción de CO_2 en el Na_4SiO_4 . Basado en el hecho de que este material es nuevo y no se han realizado ningún tipo de análisis en esta área de tratamiento de gases de CO_2 . Se propone, primeramente mejorar el método de síntesis y posteriormente realizar diferentes estudios de sorción más detallados.

5. ANEXO: HOJAS DE SEGURIDAD

Carbonato de sodio (Na_2CO_3)

Peligros: Irrita los ojos.

Primeros auxilios: Tras inhalación, aire fresco.
Tras contacto con la piel, aclarar con bastante agua. Eliminar la ropa contaminada.
Tras contacto con los ojos, aclarar con abundante agua y párpados abiertos, llamar al oftalmólogo.
Tras ingestión, beber abundante agua y llamar al medico.

Almacenamiento: Bien cerrado seco, temperatura de almacenamiento sin limitaciones.

Propiedades físicas y químicas:

Estado físico:	Sólido
Color:	Blanco
Olor:	inodoro
Valor pH a 25°C	11.5
Punto de fusión:	854 °C
Punto de ebullición:	1600 °C (descomposición)
Densidad a 20 °C:	2.53 g/cm ³
Solubilidad en agua a 20 °C:	220 g/l

Toxicidad: Tras inhalación de polvos, fuertes irritaciones de las mucosas.
Tras contacto con la piel, leves irritaciones.
Tras contacto con los ojos: irritaciones.
Tras ingestión, irritaciones de las mucosas en la boca, garganta, esófago, y tracto estomago-intestinal.

Dióxido de sílice (SiO₂)

Peligros: Producto no peligroso.

Primeros auxilios: Tras inhalación, aire fresco.
Tras contacto con la piel, aclarar con bastante agua. Eliminar la ropa contaminada.
Tras contacto con los ojos, aclarar con abundante agua y párpados abiertos, llamar al oftalmólogo.
Tras ingestión, beber abundante agua y llamar al medico.

Almacenamiento: Bien cerrado, refrigeración entre 2 y 8 °C.

Propiedades físicas y químicas:

Estado físico:	líquido.
Color:	inoloro o blanco.
Olor:	inodoro.
Valor pH:	6.0-8.0
Densidad:	1.05-1.1 g/cm ³

Toxicidad: No pueden excluirse características peligrosas, pero son poco probables si su manipulación es adecuada.
El producto debe manejarse con las precauciones adecuadas para los productos químicos.

Hidróxido de sodio (NaOH)

Peligros: Provoca quemaduras graves.

Primeros auxilios: Tras inhalación, aire fresco, avisar al medico.
Tras contacto con la piel, aclarar con bastante agua. Extraer la sustancia por medio de algodón impregnado con polietilenglicol 400, Despojarse inmediatamente de la ropa contaminada.
Tras contacto con los ojos, aclarar con abundante agua manteniendo los párpados abiertos (almenos durante 10 minutos), llamar al oftalmólogo.
Tras ingestión, beber abundante agua, evitar vómitos, y llamar al medico.

Almacenamiento: Bien cerrado, refrigeración entre 5 y 30 °C, no almacenar en recipientes de aluminio, estaño o zinc.

Propiedades físicas y químicas:

Estado físico:	líquido.
Color:	inoloro.
Olor:	inodoro.
Valor pH a 20 °C:	13.8
Densidad a 20 °C:	1.11 g/cm ³

Toxicidad: Tras inhalación, quemaduras de las mucosas.
Tras contacto con la piel, quemaduras, necrosis.
Tras contacto con los ojos, quemaduras, necrosis, riesgo de ceguera.
Tras ingestión, quemaduras en la boca, faringe, esófago, y tubo gastro-intestinal. Existen riesgos de perforación intestinal.

Tetraetil ortosilicato (Si(C₂H₅O)₄)

Peligros: inflamable.

Primeros auxilios: Tras inhalación, aire limpio, reposo, avisar al medico.
Tras contacto con la piel, quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con bastante agua o bañarse.
Tras contacto con los ojos, aclarar con abundante agua manteniendo los párpados abiertos, llamar al oftalmólogo.
Tras ingestión, beber abundante agua, enjuagar la boca, y llamar al medico.

Almacenamiento: Bien cerrado, en materiales a prueba de incendio, separado de ácidos y oxidantes, mantener el lugar fresco, seco y bien ventilado.

Propiedades físicas y químicas:

Estado físico:	líquido.
Color:	incoloro.
Olor:	picante.
Punto de ebullición:	168 °C
Punto de fusión:	-77 °C
Densidad relativa:	0.93 g/cm ³
Solubilidad en agua:	hidrolizado lentamente.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. www.pvem.org.mx/contaminación
2. www.jmarcano.com/recursos/contamin/catmosf
3. E. Jones, “Breve Introducción a la Ecología”, Editorial Cátedra, primera edición, España, 1995, 62.
4. J. M Cuadrat y M. F. Pita, “Climatología”, Editorial Cátedra, primera edición, Madrid, 1997, 9.
5. B. J. Gutierrez, “Climatología y ciencia del suelo”, Editorial Fundación Conde del Valle de Salazar, primera edición, España, 1994, 32.
6. M. Z. Pugcerver, “El Clima”, Editorial Prensa Científica, primera edición, Barcelona España, 1991, 36.
7. www.semarnat.gob.mx
8. <http://unfccc.int/resource/does/convkp/kpspan.pdf>
9. R. P. Areny and J. G. Webster, “Sensors and signal conditioning” Editorial John Wiley and Sons, inc; USA, 1991, 2.
10. J. J. Carr, “Sensor and Circuits”, Editorial Prentice Hall, Englewood New Jersey, 1993, 19.
11. <http://www.idm-instrumentos.es>
12. S. S. Soliman, “Señales y Sistemas”, Editorial Prentice Hall, USA, 1991, 78.
13. D. H. Kim, J. Y. Yoon, H. C. Park, K. H. Kim, Sensors and Actuators B, Vol 62, 2000, 61.
14. M. S. Lee, J. U. Meyer, Sensors and Actuators B, Vol 68, 2000, 293.
15. A. Marsal, G. Dezanneau, A. Cornet, J. R. Morante, Sensors and Actuators B, Vol 95, 2003, 266.
16. E. Delgado, C. R. Michel, Materials Letters, Vol 60, 2006, 1613.
17. S. K. Wirawan, D. Creaser, Microporous and Mesoporous Materials, Vol 91, 2006, 196.
18. K. Nakagawa, T. Ohashi, Journal of the Electrochemical Society, Vol 145, 1998, 1344.
19. K. Essaki, K. Nakagawa, M. Kato H. Uemoto, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol 37, 2004, 772.
20. J. S. Lee, J. H. Lee, S. H. Hong, Journal of the European Ceramic Society, Vol 24, 2004, 1431.

21. C. Gaver, W. Heschel, *Journal of Materials Science*, Vol 41, 2006, 2405.
22. D. Cruz, S. Bulbulian, E. Lima, H. Pfeiffer, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol 179, 2006, 909.
23. M. E. Bretado, V. G. Velderrain, D. L. Gutiérrez, V. C. Martínez, A. L. Ortiz, *Catalysis Today*, Vol 107-108, 2005, 863.
24. H. A. Mosqueda, C. Vazquez, P. Bosch, H. Pfeiffer, *Chemistry of Materials*, Vol 18, 2006, 2307.
25. H. Pfeiffer, P. Bosch, *Chemistry of Materials*, Vol 17, 2005, 1704.
26. N. N. Greenwood y A. Earnshaw, "Chemistry of the elements", Editorial Pergamon Press, New York, USA, 1984.
27. E. Moore Y W. Smath, "Química del estado sólido", Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, Delaware, USA, 1995.
28. <http://es.wikipedia.org/wiki/Silicato>
29. D. Segal, "Chemical synthesis of advanced ceramic materials", Editorial Cambridge University Press, Printed in Great Britain at the University Press, Cambridge 1991, 23.
30. A. K. Cheetham, P. Day, "Solid State Chemistry" Editorial Clarendon press-oxford, 1987, 1.
31. H. M. Rosenberg, "The Solid State", Third edition, Editorial Oxford physics state series, No 9 printed in Great Britain, 1989, 18.
32. L. Smart, E. Moore "Solid State Chemistry", Second edition, Editorial Chapman and Hall 1996, 117.
33. W. David, L. Hukins, "X-ray Diffraction by Disordered and ordered systems", First edition, Editorial Oxford, 1981, 1.
34. A. Helen, L. Eleanor, "X-ray Diffraction procedures", Second edition, Editorial A, Wiley-Interscience publication, 1974, 120.
35. B.E. Warren, "X-ray diffraction", Editorial Dover publications, Cambridge Massachusetts, 1990, 27.
36. J. Wormald, "Métodos de difracción", Editorial Reverté, México, 1979, 9.
37. J. F. Shackelford, "Ciencia de materiales para ingenieros", Tercera edición, Editorial, Prentice, México D.F., 1995, 193.
38. W. F. Shackelford, "Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales" Segunda edición, Editorial Mc Graw Hill, España, 1993, 155.

39. C. M. Earnest, "Compositional analysis by Thermogravimetry", Editorial ASTM, USA, 1988, 1.
40. D. Skoog, J. Holler, T. Nieman, "Principios de análisis instrumental" Quinta edición, Editorial Mc Graw Hill, Madrid España, 2001, 864.
41. J. I. Ida, Y. S. Lin, Environmental Science & Technology, Vol 37, 2003, 1999.
42. R. Xiong, J. I. Ida, Y. S. Lin, Chemical Engineering Science, Vol 58, 2003, 4377.
43. G. W. Castellan, "Fisicoquímica" Segunda edición en español, Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, USA, 1987, 856.