



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

“Estudio cinético de la captura
de dióxido de carbono (CO_2) en
el zirconato de sodio (Na_2ZrO_3)”

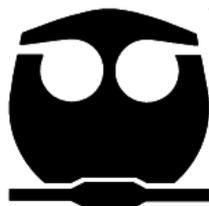
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

P R E S E N T A :

BERTHA ITZEL ALCÉRRECA CORTE



México D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Jurado asignado:

Presidente	Cira Piña Pérez
Vocal	Silvia del Socorro Pérez Casas
Secretario	Heriberto Pfeiffer Perea
1er. Suplente	Silvia Elena Castillo Blum
2º. Suplente	María de Lourdes Chávez García

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

Nombre completo y firma del asesor del tema:

Heriberto Pfeiffer Perea

Nombre completo y firma del sustentante:

Bertha Itzel Alcérreca Corte

Agradecimientos

El presente trabajo de tesis 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 Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Proyectos CONACYT-SEP-C01-46522, CONACYT-SEMARNAT 23418) a quien reconozco tanto el apoyo como las facilidades otorgadas. Agradezco el apoyo del I.Q. Esteban Fregoso y la I.Q. Cristina Pérez quienes ayudaron en el análisis de las muestras obtenidas así como las sugerencias realizadas a esta tesis por las profesoras del jurado.

Contenido

	Página
Resumen	1
Capítulo 1 Introducción	2
1.1 Componentes del aire	2
1.2 Contaminación del aire	2
1.3 Situación atmosférica actual	3
1.3.1 Efecto invernadero	3
1.3.2 Principales contaminantes atmosféricos	4
1.3.3 Protocolo de Kyoto	6
1.4 Problemática específica del dióxido del carbono (CO ₂)	7
1.5 Procesos para la eliminación de gases contaminantes	10
1.5.1 Adsorción	10
1.5.2 Absorción	11
1.6 Procesos y materiales para la captura de CO ₂	12
1.7 Cerámicos de elementos alcalinos	14
1.8 Zirconato de sodio (Na ₂ ZrO ₃)	16
1.9 Planteamiento del trabajo de tesis	18
1.10 Objetivos	18
1.10.1 Objetivos generales	18
1.10.2 Objetivos particulares	18
Capítulo 2 Metodología experimental	19
2.1 Reactivos	19
2.2 Metodología	19
2.2.1 Síntesis de Na ₂ ZrO ₃	19
2.2.1.1 Síntesis por química del estado sólido (ES)	20
2.2.1.2 Síntesis por coprecipitación (Cpp)	22
2.3 Técnicas de caracterización	23
2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)	23
2.3.1.1 Ley de Bragg	24

2.3.2	Microscopia electrónica de barrido (MEB)	26
2.3.3	Adsorción de N ₂ (método BET)	28
2.3.4	Análisis termogravimétrico (ATG)	29
Capítulo 3	Resultados y discusión	31
3.1	Síntesis de Na ₂ ZrO ₃	31
3.2	Caracterización del Na ₂ ZrO ₃	32
3.2.1	Difracción de rayos X (DRX)	32
3.2.1.1	DRX para ES	32
3.2.1.2	DRX para Cpp	33
3.2.2	Microscopia electrónica de barrido (MEB)	35
3.2.3	Adsorción de N ₂ (método BET)	37
3.3	Estabilidad térmica del Na ₂ ZrO ₃	38
3.4	Isotermas de absorción del CO ₂ en el Na ₂ ZrO ₃	41
3.4.1	Caracterización de Na ₂ ZrO ₃ después del proceso de absorción del CO ₂	44
3.4.1.1	DRX de Na ₂ ZrO ₃ después del proceso de absorción del CO ₂	44
3.4.1.2	MEB de Na ₂ ZrO ₃ después del proceso de absorción del CO ₂	45
3.4.1.3	Experimento del Choque Térmico	49
3.4.1.3.1	MEB	49
3.4.1.3.2	Adsorción de N ₂	50
3.5	Análisis cinético de las isotermas de absorción del CO ₂ en el Na ₂ ZrO ₃	51
Capítulo 4	Conclusiones y perspectivas	58
4.1	Conclusiones	58
4.2	Perspectivas	59

Resumen

El dióxido de carbono (CO_2), dentro de un porcentaje determinado, contribuye a que la Tierra tenga una temperatura habitable. Sin dióxido de carbono, la Tierra sería un bloque de hielo. Por el contrario, el exceso de CO_2 impide la salida de calor al espacio y provoca un calentamiento excesivo del planeta, fenómeno conocido como efecto invernadero. En los últimos años, la cantidad de dióxido de carbono ha aumentado considerablemente debido al uso excesivo de combustibles fósiles, lo que contribuye al calentamiento global del planeta. Ante dicha problemática ambiental, a nivel mundial, es de vital importancia el desarrollo de nuevos métodos para la captura directa y rápida del CO_2 .

En las últimas dos décadas, se han usado diferentes materiales para eliminar el CO_2 . Entre estos materiales están algunos cerámicos de elementos alcalinos como son, el óxido de litio (Li_2O), los zirconatos de litio (Li_2ZrO_3 y $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$), el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) y el metazirconato de sodio (Na_2ZrO_3), comúnmente llamado zirconato de sodio, como absorbentes de CO_2 . Entre todos estos materiales estudiados, se ha encontrado que el Na_2ZrO_3 es uno de los mejores, por presentar una mayor capacidad de captura de CO_2 .

Con base en lo anterior, en este trabajo se realizó un estudio cinético de la capacidad de sorción de CO_2 en el Na_2ZrO_3 . Este trabajo se divide en cuatro capítulos.

En el primer capítulo se presenta una introducción y generalidades del proyecto. En el segundo capítulo se describe la metodología seguida para la síntesis del Na_2ZrO_3 mediante dos técnicas utilizadas (química del estado sólido y coprecipitación) así como las técnicas de caracterización. Posteriormente, en el tercer capítulo se muestran y analizan los resultados obtenidos. Finalmente, en el cuarto capítulo se exhiben las conclusiones y perspectivas del trabajo.

Capítulo 1 . Introducción

En esta sección se presenta un breve panorama de la situación atmosférica actual, mostrando los principales contaminantes atmosféricos y profundizando en la problemática específica del CO₂. Se mencionan diferentes alternativas para la eliminación de CO₂ destacando ciertos materiales cerámicos. Finalmente, basado en los antecedentes, se propone el trabajo a realizar en la presente tesis.

1.1 Componentes del aire

Como componente ambiental, se considera al aire como la capa de la atmósfera de aproximadamente 500 000 millones de toneladas que rodea la Tierra donde los organismos desarrollan sus procesos biológicos. Se denomina aire puro, a la atmósfera que presenta la composición química esquematizada en la **Figura 1.1**.

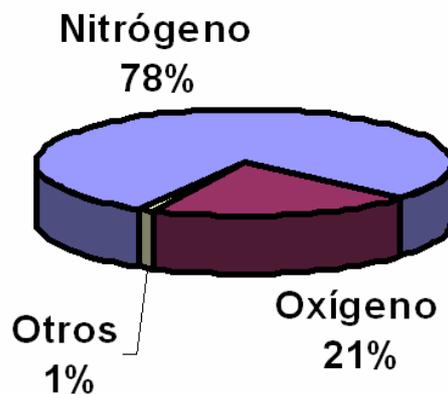


Figura 1.1 Composición porcentual en volumen del aire. Otros: CO₂, gases nobles, hidrógeno, metano, óxido nítrico, vapor de agua, ozono y partículas suspendidas.

1.2 Contaminación del aire

La contaminación del aire es la consecuencia de la emisión de sustancias tóxicas al aire. Hasta antes de la revolución industrial, la pureza del aire prácticamente sólo era alterada por causas naturales, como por ejemplo, las erupciones volcánicas. En la actualidad, los gases provenientes de la actividad antropogénica

han provocado grandes alteraciones que afectan la atmósfera, y consecuentemente la salud, la estabilidad del clima así como el desarrollo y preservación de los ecosistemas.

Bajo determinadas circunstancias, algunas sustancias químicas que se hallan en el aire contaminado pueden producir cáncer, malformaciones congénitas, daños cerebrales, trastornos del sistema nervioso, así como lesiones en las vías respiratorias e incluso pueden causar la muerte.¹

1.3 Situación atmosférica actual

La atmósfera terrestre constituye el más global de los bienes ambientales comunes. Cualquier transformación que presente la atmósfera en las concentraciones de los gases que forman parte de ella, particularmente los gases termo-activos o de efecto invernadero, afecta a la biosfera y a la humanidad en su conjunto.²

1.3.1 Efecto invernadero

A la Tierra llega una cantidad de radiación solar, de la cual parte es reflejada al espacio (aproximadamente un tercio) por la gran cantidad de ozono presente en la estratosfera y el resto es absorbida básicamente por el aire, suelo y agua dentro de la atmósfera terrestre.

Parte de las radiaciones absorbidas y emitidas por la Tierra quedan retenidas de forma similar a como sucedería en un invernadero, cuyo funcionamiento se basa en que el cristal que recubre las plantas deja pasar la radiación del Sol, y en cambio retiene la radiación emitida por el suelo y las plantas, creando un ambiente más cálido en el interior que en el exterior.

¹ M.J. Venegas Orozco, *Efecto del tamaño de partícula del ortosilicato de litio (Li₄SiO₄) en el proceso de sorción química del dióxido de carbono (CO₂)*, Ingeniero Químico, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores "Zaragoza", México, Noviembre 2006, p. 7

² *Hacia una estrategia nacional de acción climática: Síntesis ejecutiva*. México, SEMARNAT. Comisión intersecretarial de cambio climático, México, 2006, pp.1-3

Así pues, como se muestra en la **Figura 1.2**, la atmósfera es prácticamente transparente para la radiación procedente del Sol (principalmente en la parte visible de onda corta del espectro), pero no ocurre lo mismo para la radiación de onda larga (radiación infrarroja) que proviene del planeta. Esta última es absorbida por determinados gases presentes en la atmósfera.

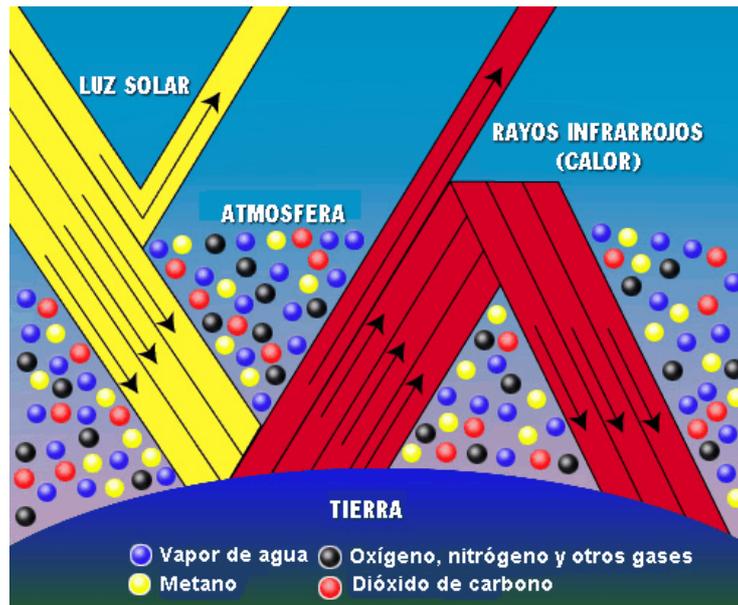


Figura 1.2 Esquema general del efecto invernadero. ³

Estos gases son conocidos como gases de efecto invernadero (GEI), y desempeñan un importante papel en el calentamiento de la atmósfera, ya que gracias a su existencia, la temperatura de la Tierra tiene un valor medio global de unos 15°C, esencial para la vida, en lugar de los -18°C que tendría si estos gases no estuviesen presentes en la atmósfera. ⁴

1.3.2 Principales contaminantes atmosféricos

A mayor concentración de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera, mayor la opacidad de ésta a la radiación infrarroja que emite la superficie terrestre

³ Avizora: www.avizora.com/atajo/images/Efecto_invernadero.gif

⁴ Física y sociedad: www.fisicaysociedad.es/

y mayor el efecto invernadero, con lo que se elevan la temperatura media global y el nivel del mar, tanto por dilatación térmica como por el derretimiento de los hielos terrestres en polos y glaciares. El cambio climático se perfila como uno de los mayores desafíos globales que enfrenta la humanidad. ³

En la **Tabla 1.1** se muestran los principales gases generadores del efecto invernadero producidos por actividad humana respecto al calentamiento global. El dióxido de carbono (CO₂) es el más abundante seguido en orden descendiente por metano (CH₄), compuestos fluorados: polifluorocarbonados (PFC), hidrofluorocarburos (HFC), hexafluoruro de azufre (SF₆) y óxidos nitrosos (N_xO).^{2,5}

Tabla 1.1 Gases generadores del efecto invernadero, sus orígenes y la contribución al calentamiento de la atmósfera. ²

Gas	Fuentes principales	Contribución al calentamiento (%)
Dióxido de carbono (CO ₂)	*Quema de combustible fósiles *Deforestación *Industria de la construcción	55
Clorofluorocarbonos (CFC) y gases afines (HFC y HCFC)	*Diversos usos industriales: refrigeradoras, aerosoles de espuma, disolventes. *Agricultura intensiva	24
Metano (CH ₄)	*Minería de carbón. *Fugas de gas *Deforestación *Respiración del plantas y suelos por efectos del calentamiento global.	15
Óxidos nitrosos (N _x O)	*Agricultura y deforestación intensiva *Quema de biomasa *Uso de fertilizantes *Quema de combustibles fósiles	6

⁵ Marian Koshland Science Museum: www.koshland-science-museum.org/

Las actividades humanas comunes, fundamentalmente la quema de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas) para la generación de energía y la destrucción de los bosques, son las principales fuentes actuales de emisión de CO₂ a la atmósfera.

Si las tendencias continúan como hasta ahora, entre los años 2030 y 2050 la atmósfera contendrá el doble de gases de invernadero que los que tenía a mediados del siglo pasado. Estas proyecciones se basan en las observaciones de la tasa de acumulación de CO₂ y otros gases que atrapan el calor en la atmósfera, y suponiendo que el calentamiento global no afectará dicha tasa. El efecto de la acumulación de esa cantidad de gases de invernadero será, según climatólogos, el calentamiento de la tierra en un promedio de entre 1.5 °C y 4.5 °C.²

1.3.3 Protocolo de Kyoto

El Protocolo de Kyoto es un acuerdo internacional cuya meta esencial es reducir la emisión de gases que causan el efecto invernadero, fenómeno que ha provocado el aumento de la temperatura del planeta.

El acuerdo ambiental, firmado en la ciudad japonesa de Kyoto en 1997, exige que los países industrializados reduzcan sus emisiones de seis gases contaminantes (**Figura 1.3**), en especial el dióxido de carbono en un promedio de 5% entre los años 2008 y 2012, con relación a las emisiones registradas en 1990.⁶



Figura 1.3. Principales gases de efecto invernadero considerados como los más peligrosos en el Protocolo de Kyoto.⁶

⁶ RESA: http://www.resa-bcn.com/mnu/sp/kyoto_sp.htm

1.4 Problemática específica del dióxido de carbono (CO₂)

El dióxido de carbono, también denominado bióxido de carbono, óxido de carbono (IV) y anhídrido carbónico, es un gas cuyas moléculas están compuestas por dos átomos de oxígeno y uno de carbono. Su fórmula química es CO₂. A temperatura ambiente (20 °C - 25 °C), el dióxido de carbono es un gas inodoro e incoloro, ligeramente ácido e inflamable. El dióxido de carbono contribuye a que la Tierra tenga una temperatura habitable, siempre y cuando se mantenga en unas cantidades determinadas. Sin dióxido de carbono, la Tierra sería un bloque de hielo. Por otro lado, un exceso de CO₂ impide la salida de calor al espacio y provoca un calentamiento excesivo del planeta, fenómeno conocido como efecto invernadero. En los últimos años la cantidad de dióxido de carbono ha aumentado mucho debido a un uso excesivo de combustibles orgánicos lo que contribuye al calentamiento global del planeta.² Las concentraciones de dióxido de carbono (CO₂) se han incrementado, de 270 ppm antes de la revolución industrial, a más de 380 ppm en la actualidad, la más alta concentración registrada durante los últimos 650 mil años. En la **Figura 1.4** se muestran las concentraciones atmosféricas de CO₂ del año 1800 al 2000, a partir testigos de hielo y mediciones directas efectuadas en las últimas décadas.

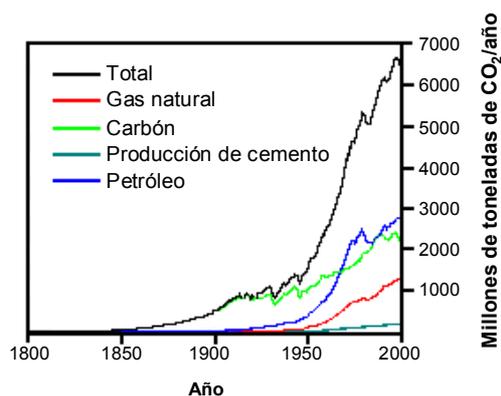


Figura 1.4 Millones de toneladas de CO₂ emitidas al año en Estados Unidos durante los últimos 200 años.⁷

⁷ Secretaria de medio ambiente y recursos naturales (SEMARNAT), Comisión Intersecretarial de Cambio Climático (CICC) www.semarnat.gob.mx/queessemarnat/cambioclimatico/ (IPCC 2001 TIE)

Durante los últimos 50 años, los países desarrollados emitieron a la atmósfera alrededor de 600 mil millones de toneladas de CO₂, en su gran mayoría provenientes de la quema de combustibles fósiles. Durante el mismo periodo, los países en desarrollo emitieron casi 500 mil millones de toneladas de CO₂, de las cuales sólo 37% corresponde a combustibles fósiles, en tanto 63% se debe a la destrucción de la cobertura vegetal.² Por lo tanto existen “responsabilidades comunes pero diferenciadas” dado que existen economías de países de desarrollo intermedio como México que comparten problemas con países en desarrollo y también con países desarrollados. Por el volumen total de sus emisiones, México ocupa el 14º lugar entre los 25 mayores emisores del planeta. (Tabla 1.2).³

Tabla 1.2 Los 25 mayores emisores de GEI en 2000. PVT: posición por volumen total; VT CO₂e: volumen total de emisiones en millones de toneladas de CO₂ equivalente³

PVT	País	VT CO ₂ e	%
1	Estados Unidos	6928	20.6
2	China	4938	14.7
3	UE-25	4725	14.0
4	Federación Rusa	1915	5.7
5	India	1884	5.6
6	Japón	1317	3.9
7	Alemania	1009	3.0
8	Brasil	851	2.5
9	Canadá	680	2.0
10	Reino Unido	654	1.9
11	Italia	531	0.6
12	República Checa	521	1.5
13	Francia	513	1.5
14	México	512	1.5
15	Indonesia	503	1.5
16	Australia	491	1.5
17	Ucrania	482	1.4
18	Irán	480	1.4
19	Sudáfrica	417	1.2
20	España	381	0.1
21	Polonia	381	1.1
22	Turquía	355	1.1
23	Arabia Saudita	341	1.0
24	Argentina	289	0.9
25	Paquistán	285	0.8
	Emisores Top-25	27915	83.0
	Resto del mundo	5751	17.0
	Desarrollados	17355	52.0
	En desarrollo	16310	48.0
	Mundial	33.665	100.0

Las Figuras 1.5 y 1.6 muestran las principales fuentes antropogénicas de emisiones de GEI en México durante el año 2002 y el porcentaje de cada uno de los GEI producido.³

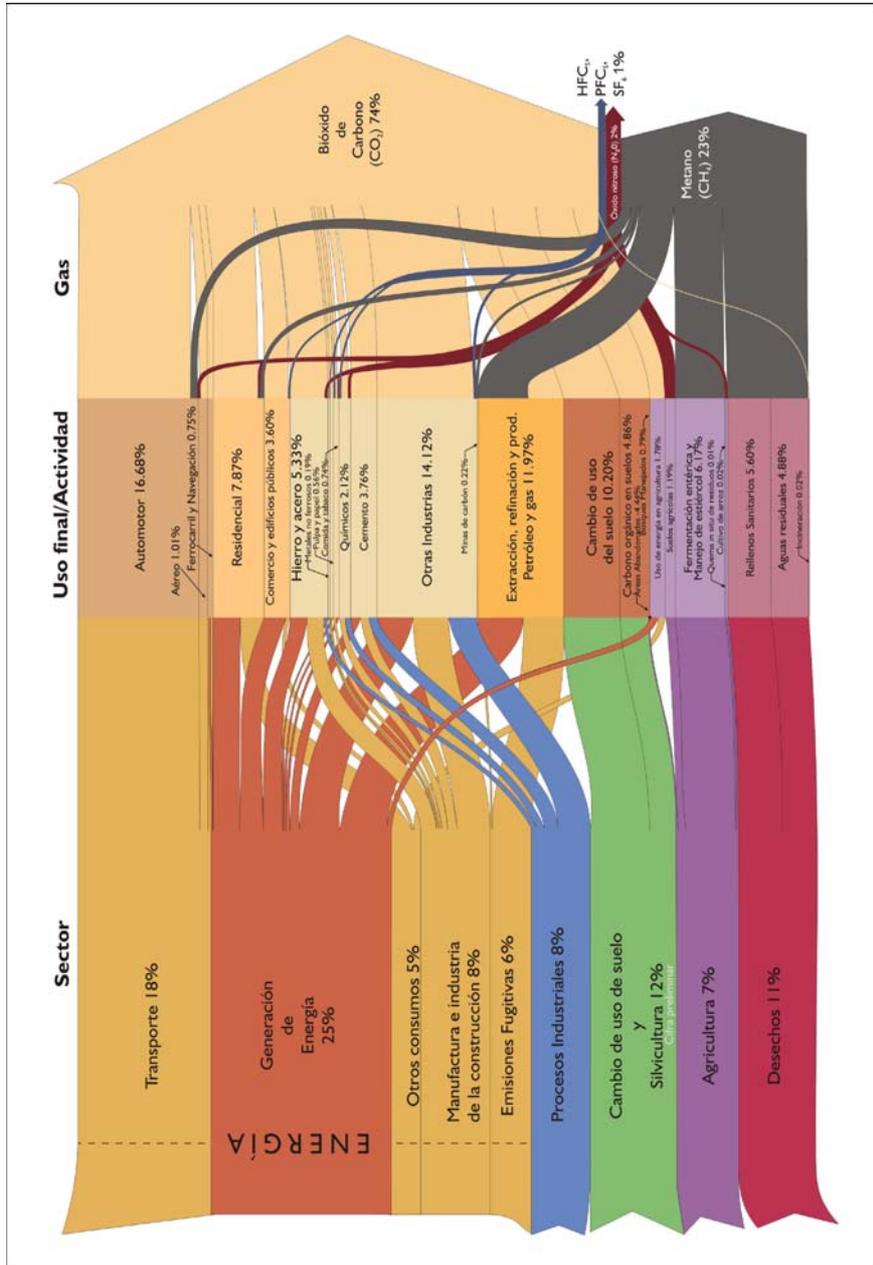


Figura 1.5. Emisiones de GEI, por fuente y gas, México 2002: 643 millones 183 mil toneladas de CO₂ equivalente de todos los GEI.⁸

⁸ Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero (INEGEI) 2002: www.ine.gob.mx/dgicurg/cclimatico/download/inegei_res_ejecutivo_prensa.pdf. Diagrama a partir de una idea de: WRI, 2005. *Navigating the Numbers. Green House Gas Data and International Climate Policy*. pp. 4-5.

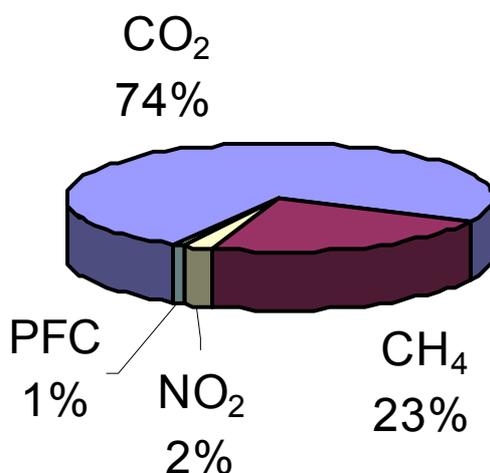


Figura 1.6. Emisiones de GEI en México en el año 2002 son 643,183 Gg de CO₂ equivalente de todos los GEI. ⁹

1.5. Procesos para la eliminación de gases contaminantes

Los métodos de control de la contaminación atmosférica incluyen la eliminación del producto peligroso antes de su uso, la eliminación del contaminante una vez formado, o la alteración del proceso para que no produzca el contaminante. Los contaminantes producidos por los automóviles pueden controlarse consiguiendo una combustión lo más completa posible de la gasolina. Las partículas emitidas por las industrias pueden eliminarse por medio de ciclones, precipitadores electrostáticos y filtros. Los gases contaminantes pueden retenerse como líquidos o sólidos, o transformarlos químicamente para producir sustancias inocuas.

Los equipos de depuración para corrientes de gases contaminantes forman parte de procesos fisicoquímicos de: absorción o adsorción. ⁹

1.5.1 Adsorción

En química, la adsorción de una sustancia es su acumulación en una determinada superficie. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la

⁹ E.N. Martín, V.M.Melón, A.P. Sánchez, *Depuración de Emisiones Atmosféricas Industriales*, Ingeniería Química, España, 2000.

superficie de un cuerpo sólido o líquido. Considérese una superficie limpia expuesta a una atmósfera gaseosa. En el interior del material, todos los enlaces químicos (ya sean iónicos, covalentes o metálicos) de los átomos constituyentes están satisfechos. En cambio, por definición, la superficie representa una discontinuidad de esos enlaces. Para esos enlaces incompletos, es energéticamente favorable el reaccionar con lo que se encuentre disponible, y por ello se produce de forma espontánea. La naturaleza exacta del enlace depende de las particularidades de los especímenes implicados. La cantidad de material que se acumula depende del equilibrio dinámico que se alcanza entre la tasa a la cual el material se adsorbe a la superficie y la tasa a la cual se evapora, y que normalmente dependen de forma importante de la temperatura. Cuanto mayor sea la tasa de adsorción y menor la de desorción, mayor será la fracción de la superficie disponible que será cubierta por material adsorbido en el equilibrio.

La fisisorción es la forma más simple de adsorción, y es debida a fuerzas débiles atractivas, generalmente fuerzas de van der Waals, donde la energía de enlace es tan sólo de 10 kJ/mol aproximadamente. Dado que estas fuerzas son omnipresentes, resulta que rápidamente cualquier superficie limpia expuesta al ambiente acumula una capa de material fisisorbido.

1.5.2 Absorción

La absorción en química es un proceso químico en el cual átomos, moléculas o iones pasan de una primera fase a otra incorporándose al volumen de la segunda fase. Esta segunda fase puede ser líquida, gaseosa o sólida. Así pues, a diferencia de la adsorción, no es un proceso de superficie, sino de volumen. En el caso de los procesos químicos se denomina generalmente como quimisorción.

La quimisorción ocurre cuando se forma un enlace químico entre las especies involucradas, donde la energías de enlace son de cuando menos 100-200 kJ/mol. De tal forma, en aquellos sistemas en donde se presentan tanto procesos de

adsorción y/o absorción, o se desconoce cuál es el proceso, se le denomina simplemente sorción.²

1.6. Procesos y materiales para la captura de CO₂

La separación del dióxido de carbono por procesos de sorción (química y/o física) es una operación comercial usada en todas partes el mundo. Se usan diversas técnicas, tales como, separación criogénica, procesos de separación y de adsorción por membranas (adsorción por oscilación de la presión (PSA, por sus siglas en inglés), adsorción por oscilación del vacío (VSA, siglas en inglés) y adsorción por oscilación de la temperatura (TSA, siglas en inglés)).¹⁰

Además, en los últimos 20 años, se han informado investigaciones activas sobre la separación del dióxido carbono por procesos de sorción 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
- Magnesia y litia
- Hidrotalcitas
- Espinelas
- Perovskitas
- Membranas poliméricas
- Carbón activado

Algunos de estos materiales (zeolitas y carbón activado) presentan estructuras de tipo poroso, los cuales se utilizan para la sorción de N₂ y CO₂ a temperatura ambiente, al poseer grandes áreas superficiales y diámetros de poro adecuados. Por lo cual, estos materiales porosos tienen un mayor volumen de captura en comparación con otros materiales.¹⁰

¹⁰ A. Macario, A. Katovic, G. Giordano, F. Lucolano, *Microporous and Mesoporous Materials*, 81 (2005) 139.

También, en los últimos años, los compuestos de tipo hidrotalcita (que pertenecen a una gran clase de arcillas aniónicas) han recibido una atención considerable debido a su comportamiento como buenos captosres de bióxido de carbono a bajas temperaturas. ¹¹

Por otra parte, se ha informado la ventaja de utilizar un proceso reactivo a alta temperatura para separar el CO₂, basado en reacciones de carbonatación del óxido de calcio, cal sódica, magnesia o litia entre otras. Este tipo de proceso presenta una gran ventaja ya que su porcentaje de absorción de CO₂ es bueno a temperaturas mayores a 500 °C. ¹²

Algunos óxidos metálicos con estructura de tipo perovskita (ABO₃, donde los pares catiónicos pueden ser: A¹⁺ - B⁵⁺, A²⁺ - B⁴⁺ ó A³⁺ - B³⁺), también fueron investigados por sus capacidades de retención de CO₂, demostrando ser útiles como materiales para la captura de CO₂ en un intervalo de temperaturas de 550 °C a 850 °C. ¹³

Sin embargo, cada uno de estos materiales presenta 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.

Especialmente, 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. ¹⁴

¹¹ Z. Yong, A. E. Rodriguez , *Energy Conversion and Management*, 43 (2002) 1865.

¹² M.V. Iyer, H.Gupta, B.B. Sakadjian, L.S. Fan, *Industrial & Engineering Chemical Research*, 43 (2004) 3939.

¹³ K. Nomura, K. Tokumistu, T. Hayakawa, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 246 (2000) 69.

¹⁴ S. K. Wirawan, D. Creaser, *Microporous and Mesoporous Materials*, 91 (2006) 196.

Por lo antes mencionado, los nuevos materiales absorbedores de CO₂ deberán cubrir ciertas características como las siguientes:¹⁵

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

1.7. Cerámicos de elementos alcalinos

En 1998, Nakagawa y Ohashi propusieron que el zirconato de litio (Li₂ZrO₃) reacciona con el CO₂, en un intervalo de 450°C a 600°C mediante la producción de carbonato de litio (Li₂CO₃) y óxido de zirconio (ZrO₂).¹⁶ Además, los productos pueden reaccionar reversiblemente a temperaturas mayores a 700 °C (**Reacción 1.1**).



Utilizando esta reacción, se propuso la posibilidad de un sistema de separación de CO₂ el cual opera alrededor de 550°C. Nakagawa propuso que el metazirconato de litio es un excelente absorbedor de CO₂, proponiendo a éste como un medio de absorción de CO₂ para cuartos libres de CO₂. Para este material se observan varias ventajas. Primero, la temperatura de captura del CO₂ está entre 400-600 °C, dicha temperatura es una ventaja ya que los gases de combustión salen a temperaturas elevadas. Por lo cual, el enfriamiento de éstos sería menor que con otro tipo de materiales, como por ejemplo las membranas poliméricas en las

¹⁵ H. Pfeiffer, P. Bosch, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 1704.

¹⁶ K. Nakagawa, T. Ohashi, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 1344.

cuales los gases de combustión tendrían que ser enfriados a temperaturas menores de 200 °C para evitar su destrucción.

Lo anterior dio pie a trabajos posteriores proponiendo cerámicos de elementos alcalinos para la absorción de CO₂ y estos trabajos demostraron que la reacción entre el zirconato del litio y el CO₂ es reversible y por lo tanto aplicable a la captura del CO₂. Así mismo, la presencia de vapor de agua, promueve la captura de CO₂. Esto debido a que el CO₂ en presencia de vapor de H₂O forma el ácido carbónico a temperaturas mayores a 150°C (**Reacción 1.2**) reaccionando más fácilmente con el litio para formar el carbonato de litio. Por lo mencionado anteriormente la presencia de vapor de agua incrementa la velocidad o rapidez de la reacción. ^{17,18}



Desde 1998, año en el que Nakagawa publicó el estudio con el Li₂ZrO₃, se han publicado trabajos con diferentes cerámicos de litio y sodio: el metazirconato de sodio (Na₂ZrO₃) el cual tiene una mejor captura de CO₂ que el Li₂ZrO₃; ¹⁹ el ortosilicato de litio (Li₄SiO₄), el cual absorbe CO₂ a temperaturas de 500°C y lo desorbe a temperaturas de 720°C; ^{20,21} el óxido de litio (Li₂O), este material presenta buena eficiencia de captura de CO₂, pero al parecer no es reciclable; ²² y finalmente, el pirozirconato de litio (Li₆Zr₂O₇), el cual presenta muy alta eficiencia de captura de CO₂ (cuatro veces mayores a las obtenidas respecto al Li₂ZrO₃), pero no es reciclable. ¹⁵

Por lo tanto, el empleo de diferentes cerámicos de elementos alcalinos, como materiales absorbentes de CO₂ puede presentar una nueva y mejor opción. Las

¹⁷ K. Essaki, K. Nakagawa, M. Kato H. Uemoto, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 37 (2004) 772.

¹⁸ J. S. Lee, J. H. Lee, S. H. Hong, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 1431.

¹⁹ C. Gaver, W. Heschel, *Journal of Materials Science*, 41 (2006) 2405.

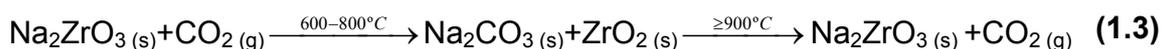
²⁰ D. Cruz, S. Bulbulian, E. Lima, H. Pfeiffer, *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 909.

²¹ M.E. Bretado, V.G. Velderrain, V.C. Martínez, A.L. Ortiz, *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 863.

²² H. A. Mosqueda, C. Vazquez, P. Bosch, H. Pfeiffer, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 2307.

ventajas que en principio presenta este tipo de sistemas se basa en el hecho de que la reacción entre el CO₂ y el cerámico es selectiva, por lo cual la presencia de N₂, o algún otro gas de combustión, no interfiere con la reacción. Además, la reacción de sorción del CO₂ se lleva a cabo a temperaturas relativamente altas, por lo cual, el proceso de enfriamiento no es necesario. Finalmente, como la extracción de CO₂ se lleva a cabo a más altas temperaturas (**Reacción 1.1**), se podría aprovechar el mismo calor generado durante la combustión para la parte final del proceso de separación y regeneración del cerámico.

Para el metazirconato de sodio (Na₂ZrO₃) se ha observado que el CO₂ es captado a temperaturas mayores que el compuesto isoestructural de litio, Li₂ZrO₃, (**Reacción 1.3**).²³



1.8 Zirconato de sodio (Na₂ZrO₃)

El metazirconato de sodio (Na₂ZrO₃), comúnmente llamado como zirconato de sodio, se prepara convencionalmente por reacción en estado sólido a altas temperaturas usando óxido de zirconio y carbonato de sodio en cantidades estequiométricas.

Se han utilizado las técnicas de difracción de rayos X y de electrones, microscopía electrónica y resonancia magnética nuclear de sólidos para elucidar la estructura y ordenamiento de Na₂ZrO₃. Toda esta información muestra que la estructura de cristal es monoclinico cuyos parámetros de celda unitaria son: $a=0.5623$ nm, $b=0.9749$ nm, $c=1.1127$ nm y $\beta=99.98^\circ$ (8 fórmulas por celda unitaria) revelan una estructura de cloruro de sodio distorsionada.²⁴

²³ H. Pfeiffer, C. Vázquez, V. Lara, P. Bosch, *Chemistry of Materials*, 19 (2007), 922.

²⁴ T.J. Bastow, M.E. Hobday, M.E. Smith, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 3 (1994) 49.

En 1930, d'Ans y Loffer aislaron y describieron por primera vez el Na_2ZrO_3 quienes estudiaron parte del sistema $\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2$. Posteriormente en 1962, Grizik y Plyushchev estudiaron la reacción de ZrO_2 (s) con Na_2CO_3 (s) en un intervalo de temperatura de 1073 a 1673 K obteniendo solamente el compuesto Na_2ZrO_3 (s) el cual descompone a 1573 K sin determinar el punto de fusión bajo condiciones normales. d'Ans y Loffer sugirieron el Na_2ZrO_3 funde incongruentemente alrededor de 1773 K. En 1966, Claverie y colaboradores mostraron a 840 K un cambio irreversible para Na_2ZrO_3 (s) de fase cúbica a monoclinica. En el año 1985, Beyer y colaboradores informaron una transición no isotérmica en un intervalo de temperatura de 1025 a 1110 K. ²⁵

El Na_2ZrO_3 es un material absorbente de CO_2 alternativo a otros sorbentes más costosos a base de litio como Li_2ZrO_3 o Li_4SiO_4 , considerados aceptores de CO_2 muy efectivos debido a la captura reversible/ regeneración del CO_2 , así como a las propiedades termodinámicas satisfactorias a ciertas temperaturas. El Na_2ZrO_3 presenta excelente estabilidad térmica así como una alta rapidez y capacidad de captura de CO_2 .

En el año 2004, A. López Ortiz y colaboradores²⁶ sintetizaron el Na_2ZrO_3 por química del estado sólido. Consecutivamente, analizaron y demostraron que el Na_2ZrO_3 es un buen captor de CO_2 . Posteriormente, T. Zhao ²⁷ analizó el efecto del tamaño de partícula de Na_2ZrO_3 en el proceso de sorción de CO_2 . Dicho análisis mostró que al disminuir el tamaño de partícula, la velocidad de captura aumenta considerablemente.

Sin embargo, todos los estudios antes mencionados describen cualitativamente la absorción de CO_2 en el Na_2ZrO_3 . Es por esto, que el objetivo de este trabajo de tesis es el realizar un análisis cinético cuantitativo.

²⁵ S. Dash, D.D. Sood, R. Prasad, *Journal of Nuclear Materials*, 228 (1996) 83.

²⁶ A. Lopez-Ortiz, N.G. Pérez-River, D. Lardizabal-Gutierrez, *Sep. Sci. Tec.*, 39 (2004) 3559.

²⁷ T. Zhao, E. Ochoa-Fernández, M. Ronning, D.Chen, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 3294.

1.9 Planteamiento del trabajo de tesis

De trabajos anteriores,^{16,23,26} se sabe que el metazirconato de litio (Li_2ZrO_3) y el metazirconato de sodio (Na_2ZrO_3) 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 permite los procesos de reacción y difusión.

Sin embargo, esto sólo ha sido demostrado cualitativamente. Por lo tanto, en el presente trabajo se pretende realizar un análisis cinético (cuantitativo) de la quimisorción de CO_2 y difusión de sodio en el material Na_2ZrO_3 .

1.10 Objetivos

1.10.1 *Objetivos generales*

El presente proyecto plantea estudiar el mecanismo y la cinética de reacción del CO_2 con el Na_2ZrO_3 .

1.10.2 *Objetivos particulares*

- a) Síntesis de Na_2ZrO_3 .
- b) Caracterización del Na_2ZrO_3 por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y adsorción de nitrógeno por el método BET.
- c) Análisis térmico de la sorción de CO_2 en el Na_2ZrO_3 .
- d) Análisis cinético de las isotermas de sorción del CO_2 en el Na_2ZrO_3 .

Capítulo 2. Metodología experimental

En este capítulo se presentan los diferentes métodos para sintetizar y caracterizar el zirconato de sodio (Na_2ZrO_3). Se presentan los fundamentos de las técnicas empleadas para la caracterización de las diferentes muestras de sintetizadas.

2.1. Reactivos

A continuación se mencionan algunas propiedades de los reactivos utilizados en el presente trabajo: ^{28,29}

Carbonato de sodio (Na_2CO_3): Marca Aldrich, 99.9% de pureza, peso molecular: 105.99 g/mol, punto de fusión: 851°C

Óxido de zirconio (ZrO_2): Marca Aldrich, 99.9% de pureza, peso molecular: 123.22 g/mol.

Acetato de zirconio ($\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$): Marca Aldrich, concentración de Zirconio en ácido acético diluido: 15-16%, densidad: 1.279 g/mL a 25°C.

Dióxido de carbono (CO_2): Marca Praxair, grado de pureza 3 (99.9 %), peso molecular: 44 g/mol.

2.2. Metodología

2.2.1 Síntesis de Na_2ZrO_3

La síntesis del metazirconato de sodio se realizó por dos métodos diferentes: Química del estado sólido y coprecipitación. Las cantidades de reactivos utilizadas

²⁸ Sigma-Aldrich: www.sigma-aldrich.com

²⁹ Praxair: www.praxair.com/praxairspain.nsf/

fueron calculadas estequiométricamente. Sin embargo, en cada reacción se agregó un 5% de exceso de reactivo de sodio, debido a que el sodio a altas temperaturas tiende a sublimar y por ello debe compensarse la pérdida de éste.³⁰

Para facilitar la identificación de las muestras durante el trabajo experimental, así como en los siguientes capítulos de este trabajo, en la **Tabla 2.1** se muestra el etiquetado utilizado para las muestras obtenidas de acuerdo a la técnica utilizada.

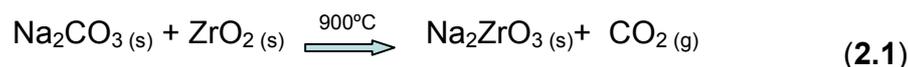
Tabla 2.1 Identificación de las muestras obtenidas de acuerdo al método de síntesis.

Identificación	Método de síntesis
ES	Química del Estado Sólido
Cpp	Coprecipitación

2.2.1.1. Síntesis por química del estado sólido (ES)

La química del estado sólido es el estudio de los materiales sólidos, sean de base molecular, metálica, cristalina o cerámica. Además, estudia tanto la síntesis química, así como la estructura y propiedades químicas de los sólidos. En general, la preparación de los materiales por química del estado sólido se lleva a cabo mediante una mezcla y calcinación de dos o más sustancias sólidas, hasta lograr la homogeneidad entre ellas obteniendo un nuevo producto.³¹

En este trabajo, la síntesis de Na₂ZrO₃ por química del estado sólido, se realizó mediante la mezcla mecánica, en un mortero de ágata, de óxido de zirconio (ZrO₂) con carbonato de sodio (Na₂CO₃) hasta asegurar la mayor homogeneidad posible. Los cálculos se realizaron de acuerdo a la estequiometría en la reacción esperada (**Reacción 2.1**):



³⁰ H. Pfeiffer, K. M. Knowles, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 2433.

³¹ A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, John Wiley Sons, Chichester, UK, 2001.

Posteriormente, la mezcla se calcinó en una mufla a 900 °C por 4 horas con una molienda intermedia utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min, hasta llegar a la temperatura deseada, tal como se esquematiza en la **Figura 2.1**. En la **Figura 2.2** se muestra el procedimiento experimental de molienda efectuada así como la calcinación posterior del polvo obtenido.

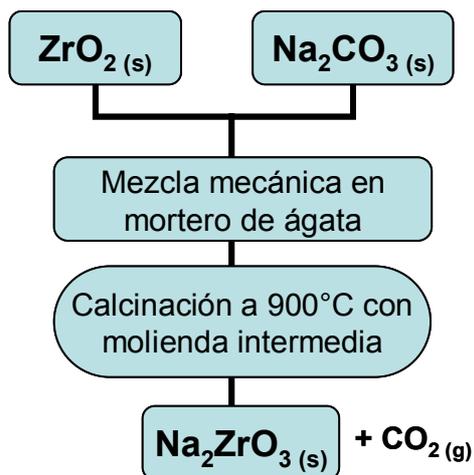


Figura 2.1 Diagrama de la síntesis por química del estado sólido.

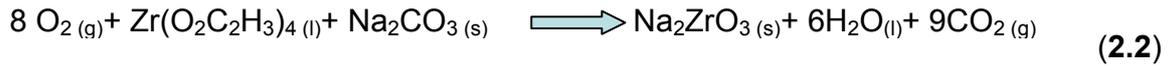


Figura 2.2 Procedimiento experimental de molienda y calcinación en mufla.

La muestra obtenida se etiquetó con las siglas ES y la temperatura de síntesis. Por lo tanto, el nombre de la muestra es ES900.

2.2.1.2. Síntesis por coprecipitación (Cpp)

En este trabajo, para la síntesis por coprecipitación se utilizó una solución acuosa de Na_2CO_3 a la cual se agregó por goteo acetato de zirconio ($\text{Zr}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_4$) esperando obtener la siguiente **reacción 2.2**:



*Las moléculas de O_2 se toman del ambiente.

Durante el proceso de mezclado de los reactivos, se mantiene en agitación mecánica constante incluso una hora hasta obtener una solución homogénea. Después la solución se calienta a 70°C en parrilla hasta sequedad, manteniendo la agitación en todo momento. (**Figura 2.3**).

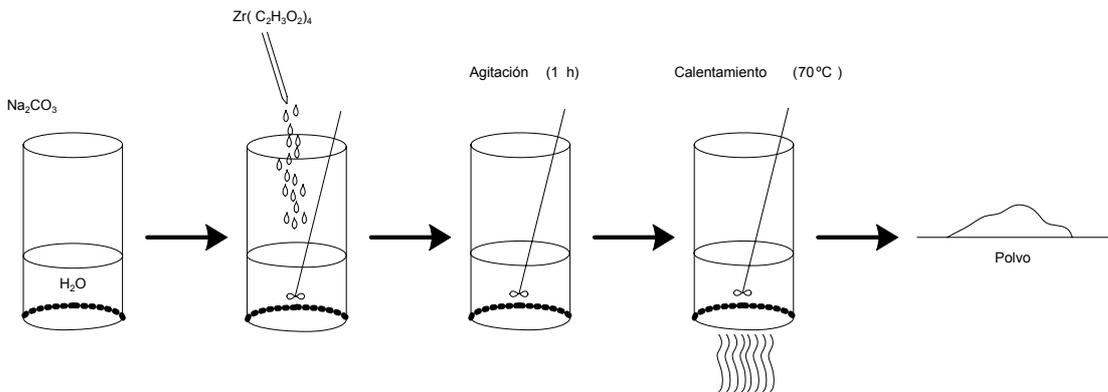


Figura 2.3 Esquema de síntesis mediante coprecipitación.

El polvo obtenido es molido en mortero de ágata y se fraccionó en 5 partes las cuales cada una se calcinó a 600°C , 700°C , 800°C , 850°C y 900°C respectivamente por 4 horas con molienda intermedia. La coprecipitación tiene como propósito optimizar de preparación del cerámico y la búsqueda de diferentes tamaños de partícula. Las muestras obtenidas se etiquetaron con las siglas Cpp y la temperatura de síntesis, por ejemplo: Cpp900.

2.3. Técnicas de caracterización

Las técnicas a utilizar para efectuar la caracterización de las muestras obtenidas son las siguientes:

2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través del compuesto sujeto a estudio. El haz de rayos X se difracta en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse, aplicando la ley de Bragg (ver sección 2.3.1.1)

Cuando los rayos X alcanzan un átomo interactúan con sus electrones exteriores. Estos reemiten la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones y con pequeños cambios en su frecuencia. Los rayos X reemitidos desde átomos vecinos interfieren entre sí, constructiva o destructivamente.

En el diagrama de la **Figura 2.4** se esquematizan los rayos X que inciden sobre los planos de un cristal. Los átomos superiores reemiten la radiación tras ser alcanzados por ésta. Los puntos en los que la radiación se superpone constructivamente se muestran como la zona de intersección de los anillos. Se puede apreciar que existen ángulos privilegiados en los cuales la interferencia es constructiva, en este caso hacia la derecha con un ángulo en torno a 45°. ³²

³² Enciclopedia libre Wikipedia: <http://es.wikipedia.org>

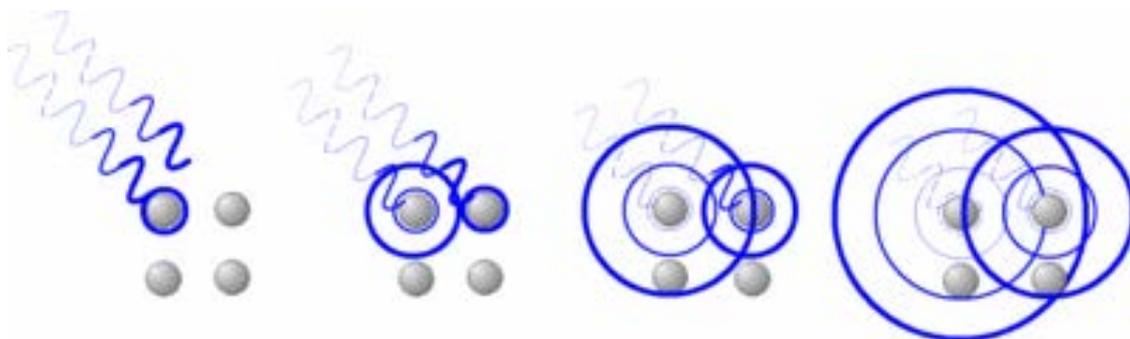


Figura 2.4 La radiación incidente llega a átomos consecutivos con un ligero desfase (izquierda). La radiación difractada por cada átomo (círculos) interfiere con la radiación difractada por los átomos adyacentes. Las direcciones en las que los círculos se superponen son direcciones de interferencia constructiva.³²

2.3.1.1 Ley de Bragg

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición se expresa en la ley de Bragg en la **ecuación 2.1**:³³

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} (\theta) \quad (2.1)$$

Donde

- n es un número entero,
- λ es la longitud de onda de los rayos X,
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina,
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión (ver **Figura 2.5**).

³³ D.A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, Mc. Graw Hill, España 1992.

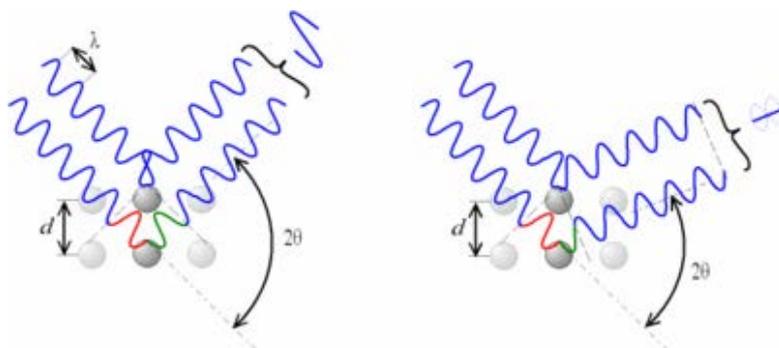


Figura 2.5 Cuando el ángulo de desviación es 2θ , el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (figura izquierda) o destructiva (figura derecha).³²

La difracción por rayos X es el método más importante, de tipo no destructivo, para analizar materiales variados, como: polvos, metales, productos de corrosión, cristales, cerámicos, etc.

La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa, y en muchos casos cuantitativa, de la composición de una muestra cristalina. La representación gráfica de la composición de las muestras se denomina difractograma.

En este trabajo, la difracción de rayos X se utilizó para determinar la composición química en forma de polvos de cada una de las muestras preparadas por los diferentes métodos de síntesis. El equipo utilizado fue un difractómetro de la marca Bruker axs, modelo Advance D8, el cual se muestra en la **Figura 2.6**.

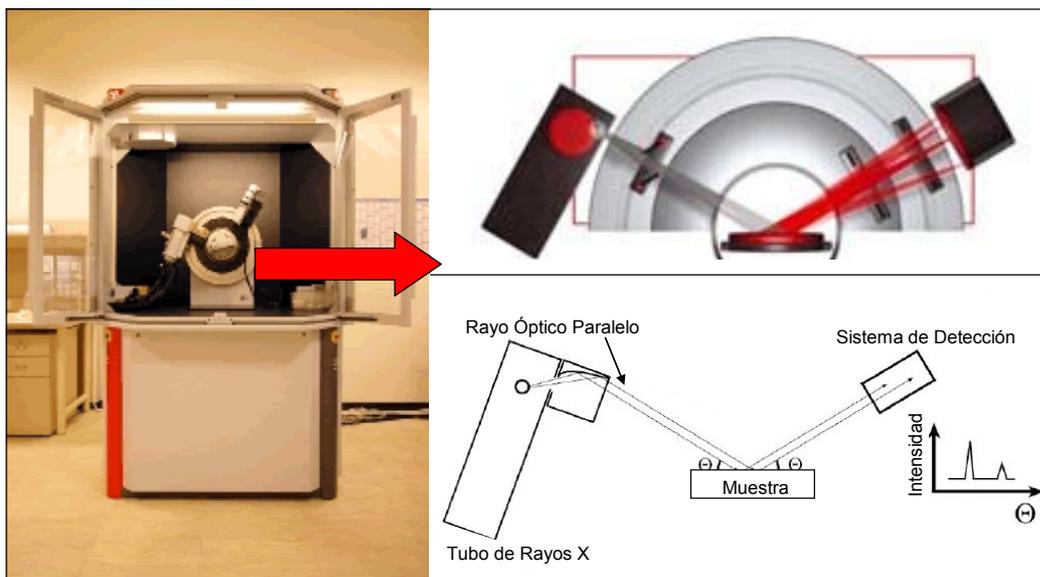


Figura 2.6 Difractómetro Bruker axs, Advance D8 y esquemas representativos del funcionamiento.

2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En muchos campos de la química, de la física, de la ciencia de materiales, de la geología y de la biología, es cada vez más importante el conocimiento detallado de la naturaleza física de las superficies de los sólidos. El método clásico para obtener tal información es la microscopía óptica, que hoy en día sigue siendo una técnica muy importante para la caracterización de las superficies. Sin embargo, la microscopía electrónica de barrido es una técnica instrumental con 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 a presión variable. Obteniendo amplificaciones mucho mayores a las observadas en un microscopio óptico.

Para obtener una imagen de la superficie de una muestra sólida, la muestra se barre mediante un rastreo programado con un haz de electrones muy finamente focalizado. En este rastreo, el haz de electrones barre la superficie en línea recta y vuelve a la posición inicial. Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. Como consecuencia de ello, se producen en la

superficie diversos tipos de señales, una de estas señales generadas son los electrones secundarios, los cuales, sólo llegan a chocar con la muestra hasta con una profundidad aproximada de dos nanómetros. Los electrones secundarios emitidos por la superficie de la muestra son detectados, y esta información se almacena en un sistema computarizado donde se convierte en una imagen.³³

Para el estudio de MEB, en este trabajo se empleó un microscopio de la marca Cambridge Stereoscan 440 (**Figura 2.7**), donde el objetivo era analizar el tamaño de partícula y morfología de las muestras obtenidas en los diferentes tipos de síntesis. Además, es posible realizar un análisis químico elemental de las muestras mediante espectrometría de energía dispersada (EDS, por sus siglas en inglés) acoplada al microscopio. Para esto, como el Na_2ZrO_3 no es conductor, la muestras tuvieron que ser recubiertas con oro para hacerlas conductoras.



Figura 2.7 Microscopio Electrónico de Barrido Cambridge Stereoscan 440.

El recubrimiento con una película de oro (Au) se realizó mediante la generación de un plasma en el aparato Fine Coat Ion Sputter JFC 110. El procedimiento experimental para la preparación y análisis de las muestras en MEB se muestra en la **Figura 2.8**.



Figura 2.8. Procedimiento experimental para el análisis mediante MEB.

2.3.3 Adsorción de N_2 (método BET)

El método BET, desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller en 1938 para la determinación de superficies, se basa en la adsorción de un gas inerte a baja temperatura sobre una superficie sólida. En el caso de muestras con una superficie específica expuesta igual o superior a $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$, el gas analítico que se utiliza es el nitrógeno, mientras que para materiales con superficies específicas inferiores a $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$, el gas utilizado es el criptón.³⁴

La técnica BET permite evaluar el área total expuesta de la muestra y la distribución del tamaño de los poros mediante la utilización del nitrógeno como gas adsorbente.

Esta técnica consta de dos fases: En la primera fase, la muestra se coloca en un equipo a vacío, proceso al que se llama desgasificación o activación; y en la segunda fase se inyecta nitrógeno. El nitrógeno es adsorbido por la superficie de la muestra hasta saturarse. Entonces, la presión del equipo comienza a subir y este efecto relaciona la cantidad que entró de nitrógeno al equipo antes de cambiar la presión y cuantifica el área superficial de la muestra de acuerdo al gas

³⁴ E. M. Mc Cash, *Surface Chemistry*, Oxford University Press, New York, USA 2001.

inyectado. Para el cálculo de área superficial por el método BET, en este trabajo, se utilizó un aparato ASAP 2020 Surface Area and Porosity Analyzer marca Micromeritics (**Figura 2.9**). Este analizador cuenta con 2 estaciones de activación y dos de análisis.

En la **Figura 2.9** se observa en el centro el analizador completo. Se muestra a la izquierda con aumento, el área de desgasificación o activación de la muestra y en la derecha se ubica el área de análisis antes de cubrir el portamuestras con un dewar conteniendo nitrógeno líquido.

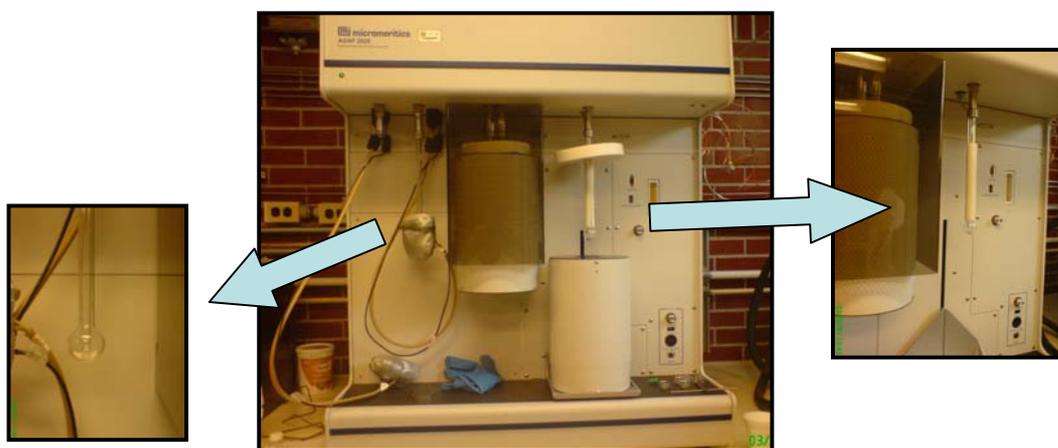


Figura 2.9 Analizador de área superficial ASAP 2020.

A los tubos portamuestras se les agregó una barra de vidrio adicional del largo del portamuestras llamado *filler rod*, el cual ayuda a reducir el vacío dirigiendo el nitrógeno a cuantificar el área superficial con mayor precisión. Se utiliza cuando las áreas superficiales esperadas son muy pequeñas (alrededor de $1 \text{ m}^2/\text{g}$).

2.3.4 Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico es una técnica que mide la variación de masa en un compuesto, en función de la temperatura y/o el tiempo. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra. Sin embargo, existen cambios que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la oxidación, la desorción, la

absorción, la adsorción y la vaporización. Todos estos cambios pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico.

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la cantidad de masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo, al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de la masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.³³

Con el fin de analizar la cantidad de CO_2 que pueden absorber las muestras de Na_2ZrO_3 y poder llevar a cabo la cinética de reacción, se usó un equipo TA Instruments modelo 2950 Thermogravimetric Analyzer (**Figura 2.10**). Inicialmente, se determinó la estabilidad térmica del material ante una atmósfera de aire y de N_2 con un aumento de temperatura de 5°C por minuto, desde 25°C a 1000°C . También se hizo este mismo análisis bajo una atmósfera saturada de CO_2 en las mismas condiciones dinámicas de temperatura para la estabilidad térmica. Después, se realizaron estudios isotérmicos cinéticos en algunas de las muestras de Na_2ZrO_3 a las siguientes temperaturas, 150°C , 200°C , 250°C , 300°C , 500°C , 550°C , 600°C y 700°C por 5 horas. Por cuestiones prácticas, sólo se realizó un experimento a cada temperatura de análisis.



Figura 2.10 Analizador Termogravimétrico TA Instruments modelo 2950.

Capítulo 3. Resultados y discusión

3.1. Síntesis de Na_2ZrO_3

La síntesis del zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) se llevó a cabo por dos diferentes métodos de síntesis: Química del Estado Sólido y Coprecipitación. Mediante Química de Estado Sólido (muestra ES900, calcinada a 900°C por 4 horas), se obtuvo un polvo blanco. En el caso de la síntesis por Coprecipitación (muestras Cpp) se obtuvieron polvos de diferentes coloraciones, dependiendo la temperatura de calcinación. En la **Figura 3.1** se ilustran las diferentes coloraciones obtenidas.

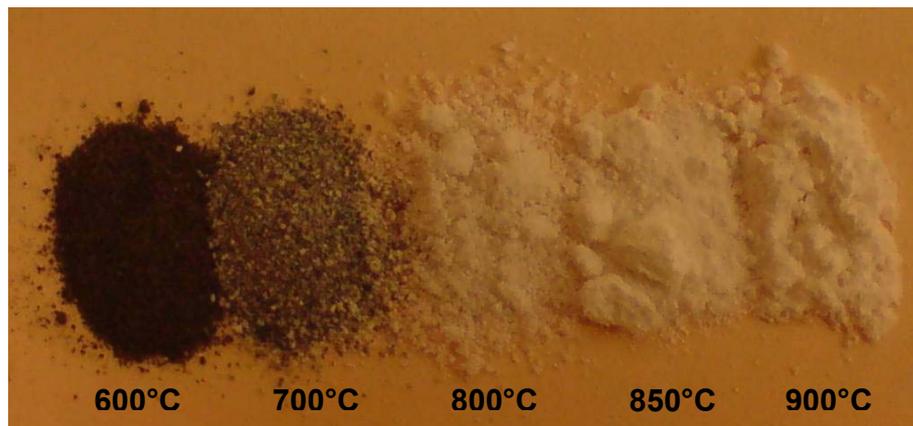


Figura 3.1 Coloraciones obtenidas para las muestras sintetizadas por el método de síntesis de coprecipitación.

En las muestras de coprecipitación, las coloraciones negra y grisácea obtenidas para las muestras calcinadas entre 600°C y 800°C , pueden atribuirse a la presencia de residuos orgánicos, específicamente carbón, generado durante la reacción de síntesis.

3.2. Caracterización del Na_2ZrO_3

3.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

En el estudio de DRX, se determinó la o las fases cristalinas presentes en las diferentes muestras. En la **Figura 3.2** se muestra el concentrado de los difractogramas obtenidos para las muestras ES y Cpp.

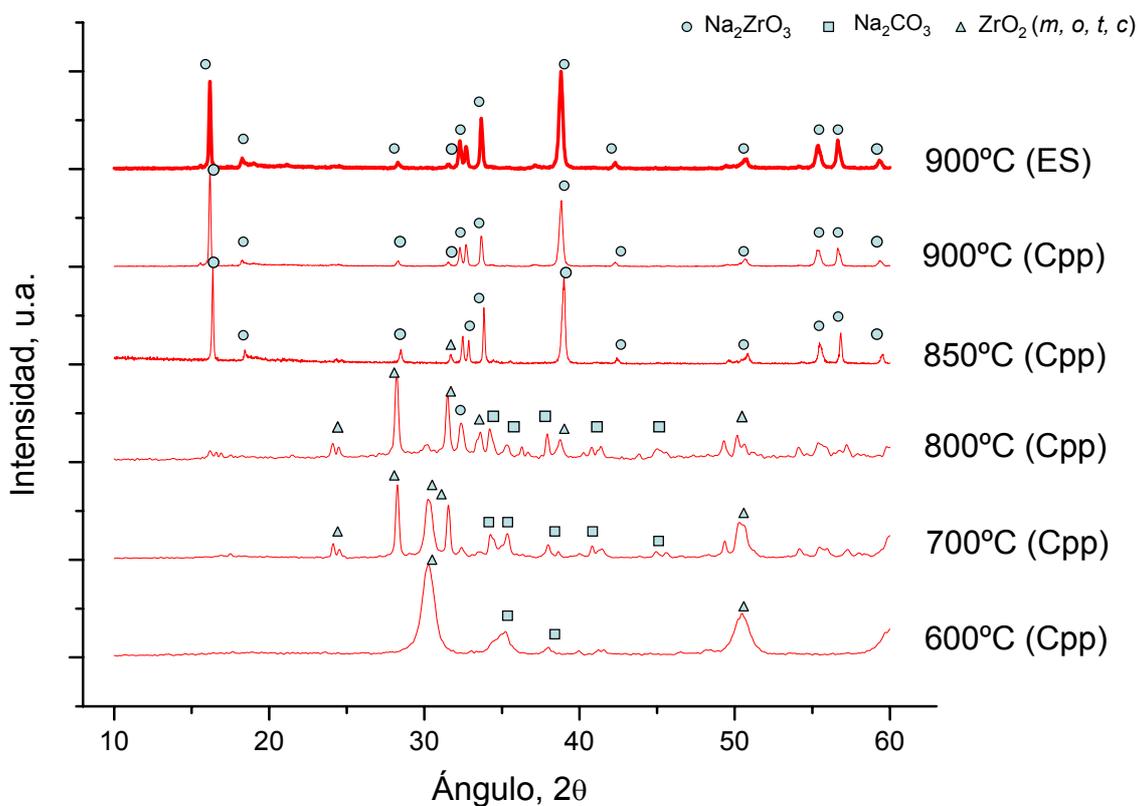


Figura 3.2. Concentrado de los difractogramas del compuesto Na_2ZrO_3 sintetizado por dos métodos diferentes: ES o Cpp.

3.2.1.1. DRX para ES

Bajo las condiciones de síntesis por el método de ES, el Na_2ZrO_3 se obtuvo puro como se puede ver en el difractograma correspondiente de la **Figura 3.2**. El patrón de difracción obtenido, ajustó con la tarjeta 35-0770 de la base de datos JCPDS

(por sus siglas en inglés Joint Committee of Powder Diffraction Standards), el cual corresponde al Na_2ZrO_3 .

Por lo tanto, este método de síntesis fue adecuado para la obtención del Na_2ZrO_3 . Sin embargo, las altas temperaturas y tiempos de calcinación, pueden producir tamaños de partícula muy grande debido a un efecto de sinterización (ver sección 3.3). En base a esto, se sintetizó el Na_2ZrO_3 por un método alternativo para tratar de obtenerlo con menor tamaño de partícula.

3.2.1.2. DRX para Cpp

En la sección 3.1 se describieron cualitativamente las diferentes muestras obtenidas por el método de Cpp. En el estudio en DRX, mediante los patrones de difracción obtenidos es posible adquirir una relación cualitativa y cuantitativa de los compuestos presentes en las muestras. En la **Tabla 3.1** se indica la relación cualitativa de los compuestos y las fases cristalinas encontradas en las muestras sintetizadas.

Tabla 3.1 Compendio de los compuestos y las fases cristalinas encontradas en las muestras sintetizadas por el método de Cpp.

Fase cristalina: *m* (monoclínica), *o* (ortorrómbica), *t* (tetragonal), *c* (cúbica).

Temperatura (°C)	ZrO ₂				Na ₂ CO ₃	Na ₂ ZrO ₃
	<i>m</i>	<i>o</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>m</i>	<i>m</i>
600	✓	✓	✓	x	✓	x
700	✓	✓	✓	✓	✓	✓
800	✓	✓	✓	✓	x	✓
850	✓	x	x	✓	x	✓
900	x	x	x	x	x	✓

A una temperatura de calcinación a 600°C, coexisten Na_2CO_3 y diferentes fases cristalinas de zirconio (ZrO_2), principalmente las fases cristalinas ortorrómbica y tetragonal. La aparición del Na_2CO_3 claramente indica que la reacción no se está llevando a cabo bajo estas condiciones. Además, la fase estable del ZrO_2 es la

fase monoclinica. Sin embargo, cuando se impurifica este óxido con pequeñas cantidades de otros metales, se pueden estabilizar otras fases como son la ortorrómbica, tetragonal y cúbica.³⁵ Por lo tanto, la presencia de las fases ortorrómbica y tetragonal sugiere que el sodio está iniciando su incorporación dentro del ZrO_2 para la formación del zirconato.

En el patrón de difracción correspondiente a $700^\circ C$, a pesar de que persiste tanto el Na_2CO_3 , así como diferentes fases cristalinas de óxidos de zirconio (IV), como las fases monoclinica y cúbica, también se detecta la aparición de pequeñas cantidades de Na_2ZrO_3 (4.5 %) aludiendo la formación del compuesto se está efectuando pero con una cinética de reacción muy lenta.

A $800^\circ C$, se mantienen las fases a excepción del Na_2CO_3 , el cual ya no se detectó. Además, el contenido de Na_2ZrO_3 se incrementó hasta 16.2 %.

En el difractograma correspondiente a $850^\circ C$, disminuye drásticamente la intensidad de los picos para los óxidos de zirconio, quedando 12.3 %. En este caso, la intensidad de los picos de Na_2ZrO_3 se incrementó considerablemente hasta cuantificar un 87.7 %. Finalmente a $900^\circ C$, se identificó solamente la presencia Na_2ZrO_3 .

La relación de compuestos presentes en las fracciones de Cpp se resume en la **Figura 3.3**. La desaparición de los reactivos está correlacionada con la aparición de Na_2ZrO_3 e indica que la temperatura adecuada para la síntesis del material cerámico es $900^\circ C$ siendo una temperatura mayor al punto de fusión del Na_2CO_3 ($851^\circ C$) asegurando la eliminación del reactivo. Lo anterior sugiere que la formación del Na_2ZrO_3 (**reacción 2.1**) debe estar limitada por la viabilidad y difusión del sodio.

³⁵ A.R. West, *Solid State Chemistry and its Application*, John Wiley and Sons, Great Britain, 1984, 663-664

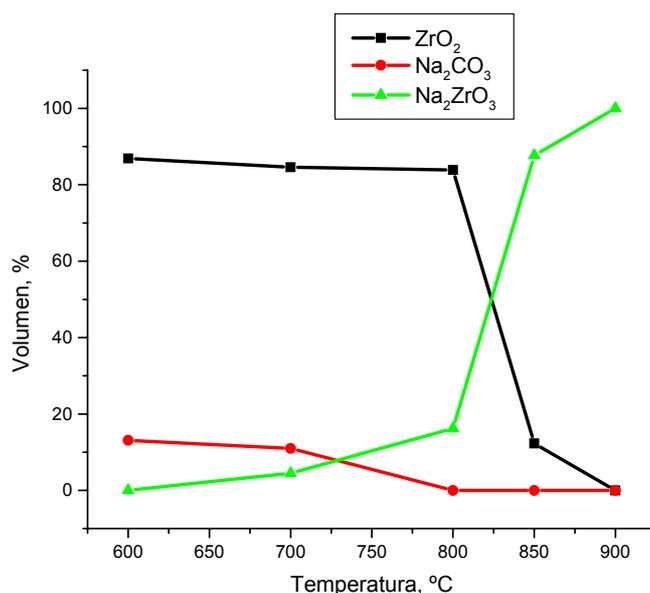


Figura 3.3 Relación volumétrica de los compuestos presentes respecto a la temperatura de calcinación para las muestras de Cpp.

La intención de realizar la síntesis del Na₂ZrO₃ por el método de Cpp era tratar de disminuir la temperatura de síntesis. Sin embargo, en este caso la temperatura de obtención fue la misma tanto por ES como por Cpp. El método de ES resulta más sencillo pero dependiendo del tamaño de partícula deseado será el método de síntesis a seguir. Estudios previos^{1,36} muestran que mediante el método de Cpp se obtiene menor tamaño de partícula con mayor homogeneidad.

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se recurrió al análisis por MEB para determinar el tamaño de partícula, morfología y textura obtenida por los diferentes métodos de síntesis. Las muestras analizadas fueron: ES900 y Cpp900.

En la **Figura 3.4**, se muestran las micrografías de la muestra ES900. Las partículas son poliédricas, densas, con un tamaño de partícula promedio de 1 μm.

³⁶ M.J. Venegas, E. Fragoso-Israel, R. Escamilla, H. Pfeiffer, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 2407.

Además, las partículas están agregadas y forman aglomerados de 23 μm que exhiben superficies principalmente rugosas con algunas de apariencia plana más definida.

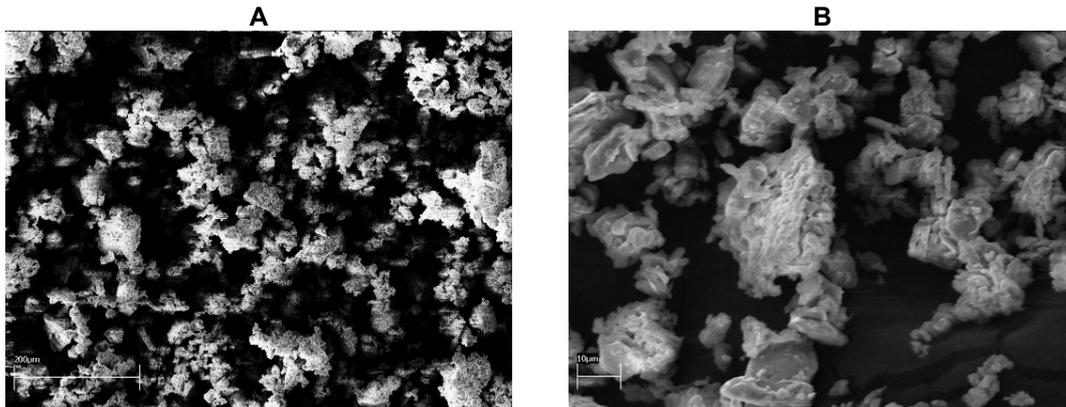


Figura 3.4 Micrográficas de la muestra ES900: A (200 μm) y B (10 μm).

En la muestra Cpp900 (**Figura 3.5**), se observan partículas poliédricas con un tamaño promedio de partícula de 2 μm y forman aglomerados de 44 μm . Las partículas son altamente densas y presentan superficies rugosas.

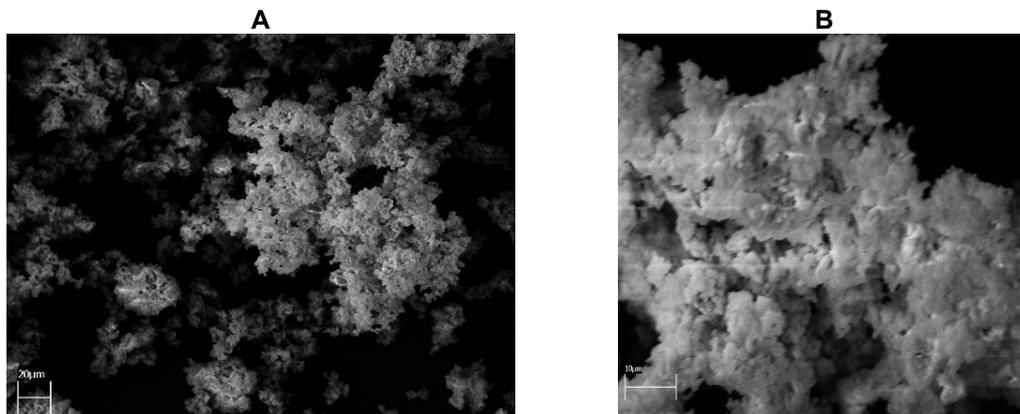


Figura 3.5 Micrográficas de la muestra Cpp900: A (20 μm) y B (10 μm).

A diferencia de lo que se podría esperar, el tamaño de partícula fue menor para la muestra ES900, en comparación con la muestra Cpp900.

3.2.3. Adsorción de N₂ (método de BET)

Con el método BET, se corroboró que el tamaño de partícula está asociado a un aumento del área expuesta en la partícula. Se confirmaron las observaciones de menor tamaño de partícula por el método de ES que por Cpp (ver **Figuras 3.4** y **3.5**). En la **Figura 3.6** se presentan las isotermas de sorción para las muestras ES900 y Cpp900 las cuales son curvas típicas del tipo III, que corresponden a materiales no porosos. ³⁴

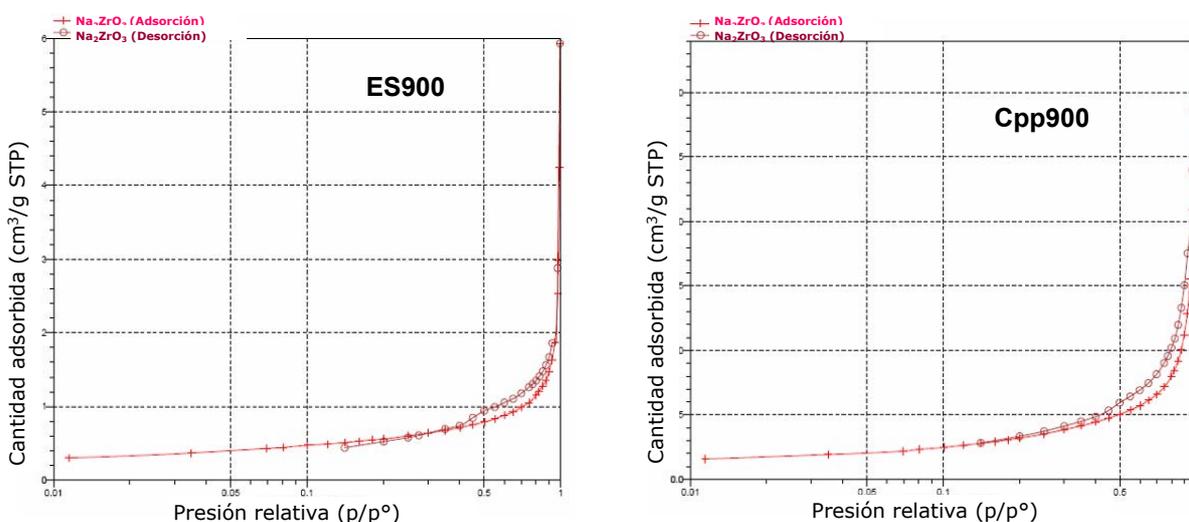


Figura 3.6 Isotermas de sorción de las muestras ES900 y Cpp900.

Los resultados del área superficial se presentan en la **Tabla 3.2** donde, a pesar de que el área es considerablemente pequeña, en ambos casos, la muestra ES900 presenta un área 60% mayor respecto a Cpp900.

Tabla 3.2. Resultados de adsorción de N₂.

Muestra	Área superficial BET
ES900	2.0608 m ² /g
Cpp900	1.2497 m ² /g

Basados en los estudios de DRX, MEB y adsorción de N_2 , se decidió que los estudios de estabilidad térmica y captura de CO_2 se realizaran solamente en la muestra de Na_2ZrO_3 sintetizada por el método de química del estado sólido (ES900), debido a su alta pureza, homogeneidad en la densidad de las partículas y mayor área superficial.

3.3. Estabilidad térmica del Na_2ZrO_3

Primeramente se realizó el análisis termogravimético (dinámico) donde se comprobó la estabilidad térmica del material cerámico de Na_2ZrO_3 en tres diferentes gases: aire, N_2 y CO_2 .

En la **Figura 3.7** se presentan los termogramas correspondientes a la estabilidad térmica del material cerámico en atmósferas de aire y de N_2 .

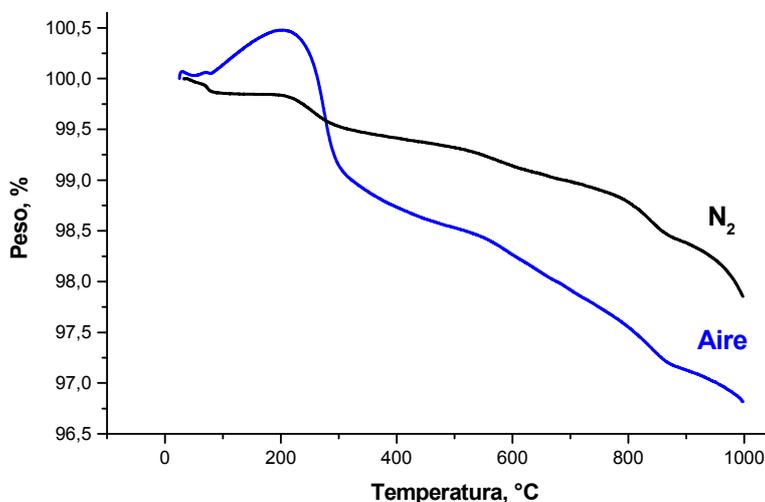


Figura 3.7 Termograma de Na_2ZrO_3 analizada en aire y N_2 .

En atmósfera de aire, la muestra de Na_2ZrO_3 , al inicio presenta una ligera ganancia de peso debida al ajuste de la balanza. El detrimento de peso esperado antes de $100^\circ C$, es prácticamente imperceptible debido a la pérdida de agua fisiorbida en la superficie de las partículas. Lo anterior demuestra que el material no es higroscópico.

Posteriormente, entre 100°C y 250°C, existe un incremento en 0.47 % en peso atribuible a la absorción de CO₂ contenido en el aire atmosférico utilizado para realizar el estudio. La siguiente pérdida de peso que se presenta entre 250°C y 1000°C, fue de aproximadamente 1.58 % atribuible a procesos de deshidroxilación y descarbonatación debido a una quimisorción de agua, lo cual genera la formación de hidroxilos en la superficie de la muestra. Por lo tanto, a pesar de estas reacciones del Na₂ZrO₃ con el vapor de agua, la estabilidad del material es alta, ya que la pérdida de peso total hasta temperaturas de 1000°C es de aproximadamente tan sólo 3 %.

La muestra de Na₂ZrO₃ analizada en atmósfera de N₂ presenta un termograma muy parecido al termograma en atmósfera de aire. Inicialmente, se observa la deshidratación superficial entre 20°C y 100°C, de aproximadamente 0.15%.

La segunda pérdida de peso se da en el intervalo de temperaturas entre 100°C y 600°C (0.85%). Este proceso también se atribuyó a una deshidroxilación y descarbonatación. Vale la pena mencionar que en este caso no se observó el incremento de peso asociado a la absorción de CO₂ como era de esperarse al usarse N₂ puro como atmósfera. En esta atmósfera la muestra de Na₂ZrO₃ también presentó una estabilidad muy alta, siendo el decremento de peso total no mayor al 2.15 %. Por lo tanto, ambas muestras (aire y N₂) presentan un comportamiento térmico muy similar.

Por otra parte, se puede deducir que la presencia de O₂ en el aire no favorece procesos de oxidación y/o descomposición del Na₂ZrO₃. Si el oxígeno estuviera favoreciendo alguno de estos procesos, el termograma en atmósfera de N₂ sería diferente al del aire. Sin embargo, ambos procesos resultaron ser muy similares y estables con respecto a la pérdida o ganancia de peso, mostrándose únicamente una diferencia causada por la presencia de CO₂ en el aire.

Ulteriormente, se realizó un análisis termogravimétrico del material cerámico en presencia de CO₂, para determinar las temperaturas y capacidades de sorción. Los resultados obtenidos de este análisis se muestran en el termograma de la **Figura 3.8**.

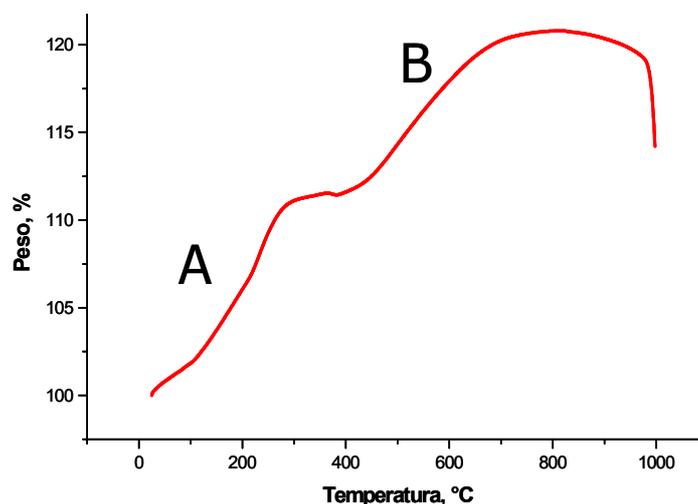
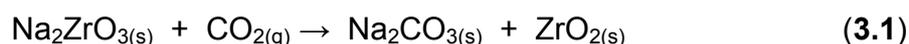


Figura 3.8. Termograma de Na₂ZrO₃ analizado en atmósfera de CO₂.

La absorción de CO₂ en la muestra de Na₂ZrO₃ revela dos procesos cinéticos diferentes marcados en el termograma como A y B.

El proceso A, de 20°C a 300°C, indica un aumento en peso de aproximadamente 11.44 %. Para el proceso B, de 400°C a 700°C, muestra un incremento en peso de 9.34 %, obteniéndose una ganancia total de 20.78 % en peso.

Existe una ganancia de peso considerable en la atmósfera de CO₂, respecto a los análisis térmicos realizados en aire y N₂. Esta ganancia de peso se debe atribuir al proceso de quimisorción donde la reacción efectuada es la siguiente:



La capacidad teórica (CT) máxima de absorción de CO₂ para el material cerámico respecto al Na₂CO₃ a obtener es de 23.75%.

El proceso A se asocia al proceso de quimisorción superficial, mientras que el proceso B, esta asociado a la difusión del sodio desde el interior de las partículas de Na_2ZrO_3 hasta la superficie pasando por la capa externa de Na_2CO_3 formada para seguir formando el carbonato correspondiente tal cual lo describió Nakawaga para el caso del Li_2ZrO_3 (ver sección 1.7).¹⁶ Con base en los resultados obtenidos se decidió realizar diferentes isotermas de absorción en las zonas A y B.

3.4 Isotermas de absorción del CO_2 en el Na_2ZrO_3

Dados los dos procesos que se llevan a cabo durante la absorción de CO_2 , se establecieron diferentes isotermas para realizar el estudio cinético del proceso de retención de CO_2 . Las temperaturas escogidas fueron: 150, 200, 250, 300, 550, 600, 650 y 700°C. Las temperaturas se eligieron dentro del intervalo de incremento de porcentaje en peso en cada proceso.

Las **Figuras 3.9** y **3.10** presentan todas las isotermas de absorción realizadas en atmósfera de CO_2 manteniendo la temperatura constante por 18000 segundos (5 horas) con una rampa de calentamiento de 100°C/min en un flujo de CO_2 de 2 lb/in².

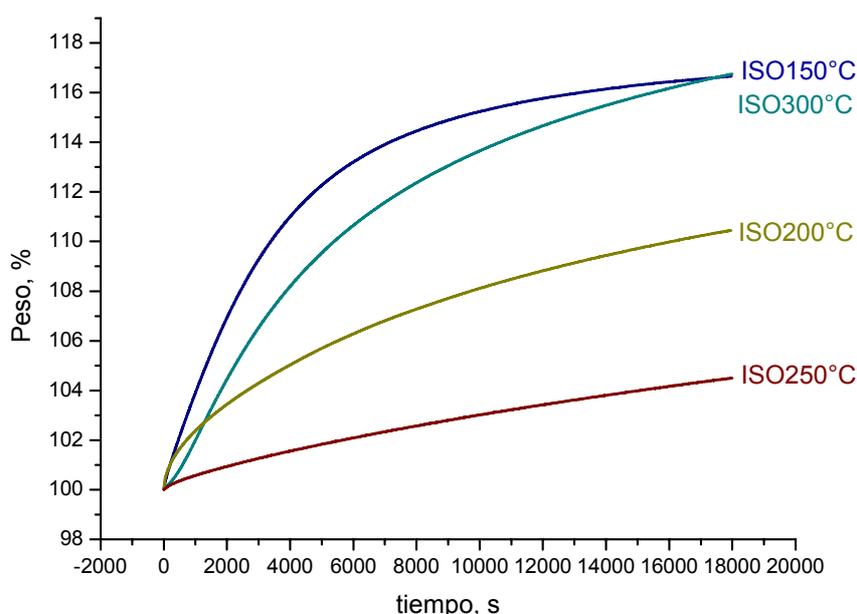


Figura 3.9 Isotermas de absorción de CO_2 de temperaturas bajas para la muestra ES900.

En la **Figura 3.9**, se muestran las isotermas realizadas a temperaturas bajas donde en general se observan cinéticas más lentas en la absorción de CO₂ a tiempos cortos alcanzando, al tiempo total del estudio, un máximo de eficiencia menor respecto a la CT calculada (23.75%).

La isoterma de 150°C (ISO150°C), es la que presenta mayor absorción de CO₂ respecto a 300°C, 200°C y significativamente mayor a 250°C. Lo anterior es contrario a lo esperado dado que en otros materiales generalmente al aumentar la temperatura, la cinética incrementa linealmente. Para la ISO150°C, en 7200 segundos (dos horas) es notable un aumento en peso del 14%, es decir un 59% de eficiencia de absorción de CO₂, mientras que al transcurrir el tiempo total del estudio, aumenta al 17% en peso incrementando a 70% de eficiencia respecto a la CT.

Para 300°C, en 2 horas aumenta 11% en peso (49% eficiencia) y al final alcanza el 17% en peso, o bien 71% de eficiencia, como en el caso de 150°C. En 200°C, las primeras dos horas incrementa 7% en peso y en total un 10% en peso obteniendo no más de 44% de eficiencia.

La isoterma de 250°C es el caso más interesante, al presentar menor absorción que 150°C y 200°C contrario a lo esperado. Cualitativamente, para ISO250°C el primer par de horas presenta una absorción máxima del 2% en peso (10% de eficiencia) y en el tiempo total de absorción, no alcanza más que 4% en peso mostrando 19% de eficiencia total.

En la **Figura 3.10**, se muestran las isotermas realizadas a temperaturas altas donde se observa una relación lineal entre el incremento del porcentaje en peso en función del tiempo. A tiempos cortos, se observan cinéticas más rápidas en la absorción de CO₂ alcanzando los primeros 60 segundos, una considerable eficiencia respecto a la final.

La isoterma de 550°C (ISO550°C), es la que presenta menor absorción de CO₂ de las isotermas a temperaturas altas. Alrededor de 60 segundos, es notable un aumento en peso del 15%, es decir una 64% de eficiencia de absorción de CO₂, mientras que al transcurrir el tiempo total del estudio, aumenta al 19% en peso (78% de eficiencia respecto a la CT).

Para 600°C, en un minuto muestra 19% en peso (58% eficiencia) y al final alcanza el 21% en peso, o bien 87% de eficiencia. En 650°C, los primeros 20 segundos incrementa 19% en peso (80% eficiencia) y en total un 20% en peso obteniendo no más de 83% de eficiencia.

En el caso de 700°C, es evidente la cinética de absorción de CO₂ es más rápida alcanzando en menor tiempo casi 20% en peso con un 82% de eficiencia manteniéndose constante la absorción el resto del calentamiento. Como se podría esperar, la velocidad de captura de CO₂ en estas muestras es muy alta a tiempos cortos, alcanzando eficiencias totales de hasta 87%.

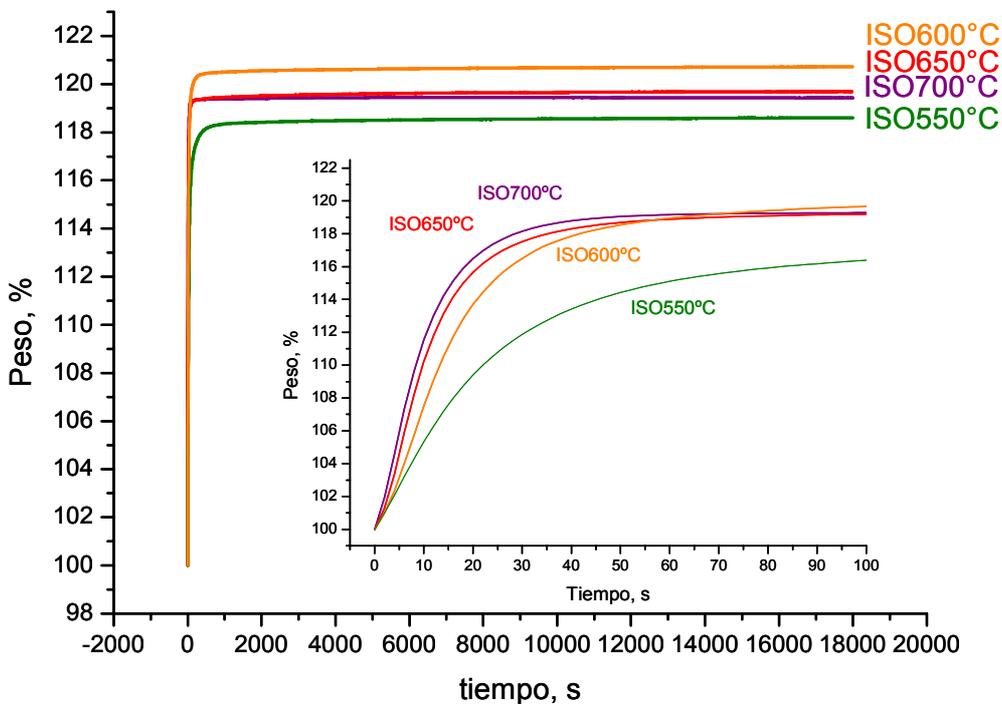


Figura 3.10 Isotermas de absorción de CO₂ de temperaturas altas para la muestra ES900 mostrando el tiempo total y los primeros 300 segundos de absorción.

3.4.1 Caracterización de Na_2ZrO_3 después del proceso de absorción del CO_2

Adicionalmente, al análisis isotérmico, las muestras de Na_2ZrO_3 procedentes de las isothermas de absorción del CO_2 se caracterizaron por DRX y MEB.

3.4.1.1 DRX de Na_2ZrO_3 después del proceso de absorción del CO_2

Se realizaron los difractogramas correspondientes para las muestras de Na_2ZrO_3 obtenidas de las isothermas de absorción del CO_2 . Debido a la cantidad insuficiente de producto obtenido después de los análisis isotérmicos, únicamente se realizó una caracterización cualitativa por DRX. Por ejemplo, la **Figura 3.11** presenta el patrón de difracción obtenido para la muestra de Na_2ZrO_3 tratada isotérmicamente a 150°C en una atmósfera de CO_2 , donde se observa cierta dificultad para determinar correctamente los compuestos presentes.

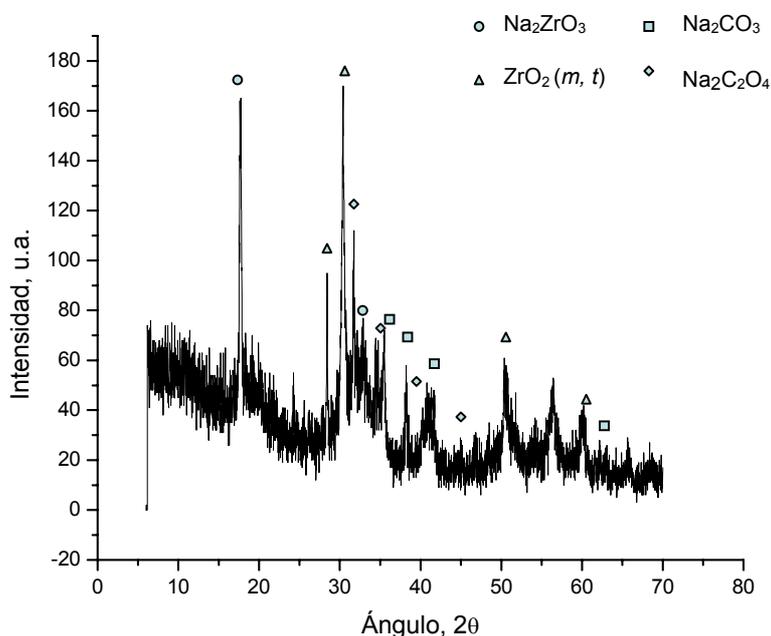


Figura 3.11 Difractograma correspondiente a la muestra ISO150°C.

En la **Tabla 3.3** se indica cualitativamente los compuestos identificados por la base de datos de JCPDS para las diferentes muestras.

Tabla 3.3 Compuestos identificados en las muestras de Na_2ZrO_3 obtenidas de las isotermas de sorción del CO_2 .

▲ *predomina*, ■ *existente*, — *no hay*

Muestra	ZrO_2		Na_2CO_3		$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Na_2ZrO_3
	Óxido de zirconio	Baddeleyita	Carbonato de sodio	Natrita	Natroxalato	Zirconato de sodio
ISO150°C	▲	—	■	■	■	▲
ISO200°C	■	—	—	■	■	▲
ISO250°C	■	—	■	—	—	▲
ISO300°C	▲	—	■	—	■	—
ISO550°C	▲	▲	■	■	■	—
ISO600°C	▲	▲	■	—	■	—
ISO650°C	▲	▲	—	—	■	—
ISO700°C	■	▲	■	—	■	—

De acuerdo a la reacción de quimisorción propuesta (**reacción 3.1**), sus productos concuerdan perfectamente obteniendo el ZrO_2 en dos diferentes fases: Óxido de zirconio y Baddeleyita; el Na_2CO_3 : Carbonato de sodio y Natrita; y a bajas temperaturas hasta 250°C, aún se determinó de Na_2ZrO_3 residual.

3.4.1.2 MEB de Na_2ZrO_3 después del proceso de absorción del CO_2

El estudio de MEB se realizó sólo en algunas de las muestras con el fin de realizar un análisis comparativo. La **Figura 3.12** presenta las micrografías de las muestras analizadas después de la absorción de CO_2 .

Las micrografías de las muestras de temperaturas bajas (150, 250 y 300°C), se muestran homogéneas, de textura lisa y con bordes ligeramente redondeados. Esta morfología es muy parecida a la morfología observada en el Na_2ZrO_3 antes del proceso de absorción de CO_2 .

Las muestras tratadas isotérmicamente a 600 y 650°C no presentan cambios morfológicos importantes respecto a las muestras anteriores. Sin embargo, la muestra tratada a 700°C sí cambió su morfología. En este caso, se formaron partículas con forma de filamentos o agujas.

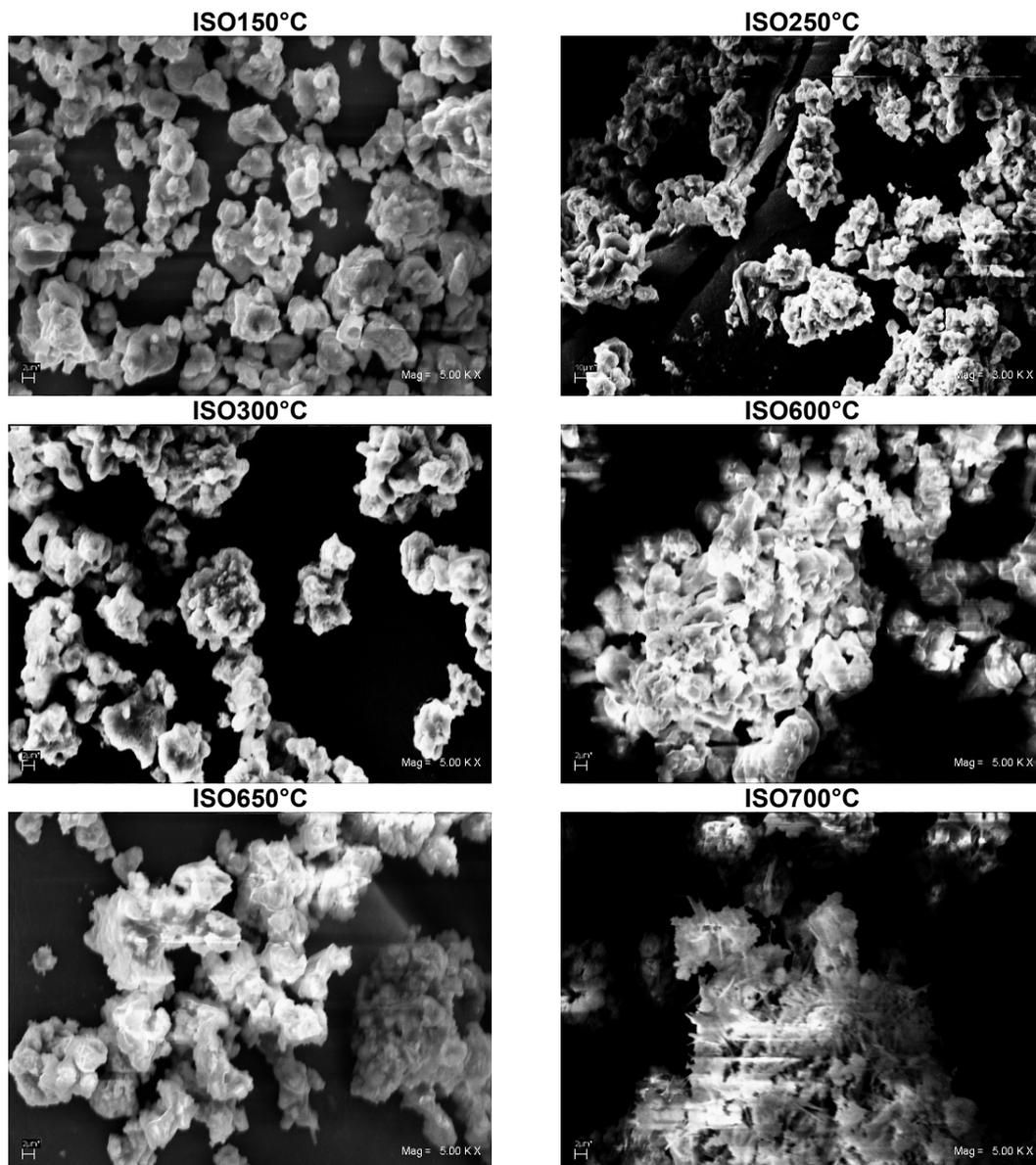


Figura 3.12 Micrografías de las isoterms realizadas a Na_2ZrO_3 después del proceso de absorción del CO_2 .

Para determinar la composición química de estas partículas se hizo un análisis químico elemental EDS de la muestra ISO700°C y de la muestra tratada a 150°C (ISO150°C) con fines comparativos. Tanto la **Tabla 3.4**, así como las **Figuras 3.13** y **3.14** muestran los resultados obtenidos.

Tabla 3.4 Elementos encontrados en las muestras de Na₂ZrO₃ después del proceso de absorción del CO₂ mediante el análisis EDS.

Elemento	% elemental		% atómico	
	ISO150°C	ISO700°C	ISO150°C	ISO700°C
C	42.84	83.49	58.63	91.05
O	30.44	8.32	31.28	6.82
Na	9.85	2.25	7.05	1.28
Zr	16.87	5.94	3.04	0.85
Total	100	100	100	100

El análisis EDS confirma lo obtenido en DRX (ver **Tabla 3.3**), donde la muestra ISO150°C exhibe menor porcentaje de C y un mayor porcentaje de Na, O y Zr respecto a ISO700°C donde crece el porcentaje de C al disminuir el porcentaje de los otros elementos. En otras palabras, el aumento de C se asocia a una mayor carbonatación de la muestra. Sin embargo, se debe aclarar que el análisis químico elemental EDS resulta de un sondeo puntual semicuantitativo el cual se complementa con otras técnicas de caracterización para las muestras.

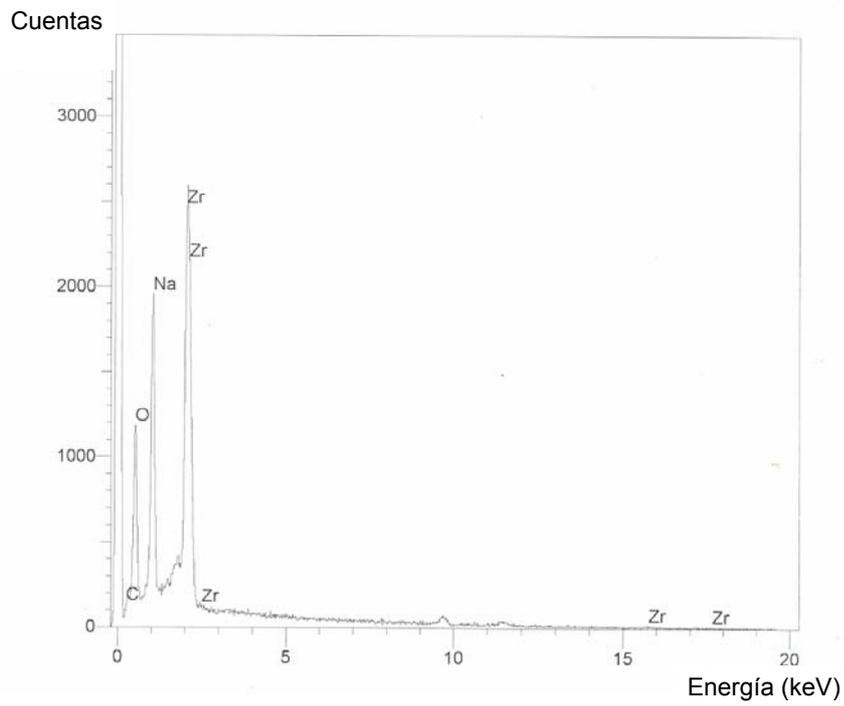


Figura 3.13 Gráfica del análisis elemental para ISO150°C.

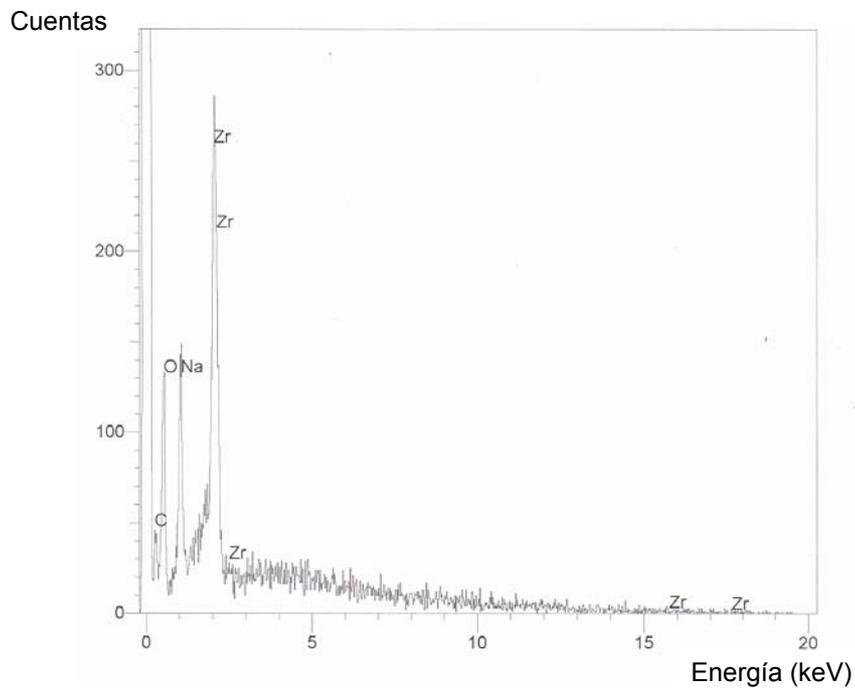


Figura 3.14 Gráfica del análisis elemental para ISO700°C.

3.4.1.3 Experimento de Choque Térmico

A partir de las isotermas a baja temperatura mostradas en la **Figura 3.9**, es notable que las cinéticas de absorción de CO_2 a 200 y 250°C son mucho más lentas que a 150°C. Este comportamiento sale de lo que normalmente se podría esperar. Esta observación, se puede atribuir a que el material se esté sinterizando muy rápidamente debido al choque térmico causado durante la primera parte del experimento (100°C/min). De ser lo anterior cierto, el área superficial disminuiría, y la capacidad de captura de CO_2 , también se vería afectada.

Para corroborar lo anterior, se calentaron aproximadamente 120 mg de muestra de ES900, a una velocidad de 250°C/min hasta 250°C en un equipo de análisis termogravimétrico, durante 5 minutos en ausencia del flujo de CO_2 . La muestra final se etiquetó como CH250 y se caracterizó por XRD, MEB y BET para confirmar lo antes planteado.

3.4.1.3.1 MEB

La **Figura 3.15** revela micrografías de una muestra homogénea cuya morfología es similar a las muestras de temperaturas bajas (de textura lisa y con bordes ligeramente redondeados). El tamaño promedio de partícula es de 1 μm , formando aglomerados menores a 11 μm presentando una ligera diferencia significativa respecto a la muestra original.

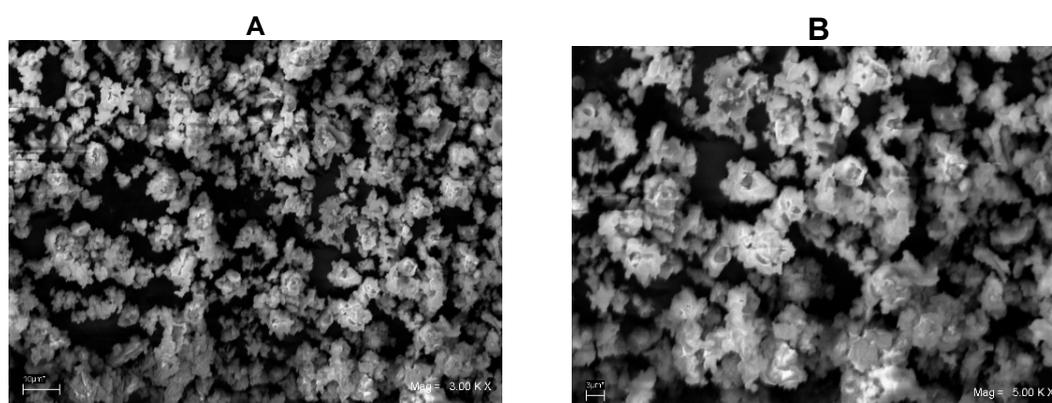


Figura 3.15 Micrografías de la muestra de Na_2ZrO_3 CH250 después del calentamiento térmico a 250°C/min. A (10 μm) y B (3 μm)

3.4.1.3.2 Adsorción de N₂

La muestra CH250 pretende dar una posible explicación a la anomalía en la tendencia en las isothermas de sorción de CO₂. La **Figura 3.16** es la representación gráfica de la isoterma de adsorción correspondiente a la muestra de choque térmico. La isoterma es una curva típica del tipo III³⁴ (formación de multicapas en la muestra), pero también existe cierta diferencia en la adsorción y desorción (histéresis) siendo indicativo de cierta porosidad en el material.

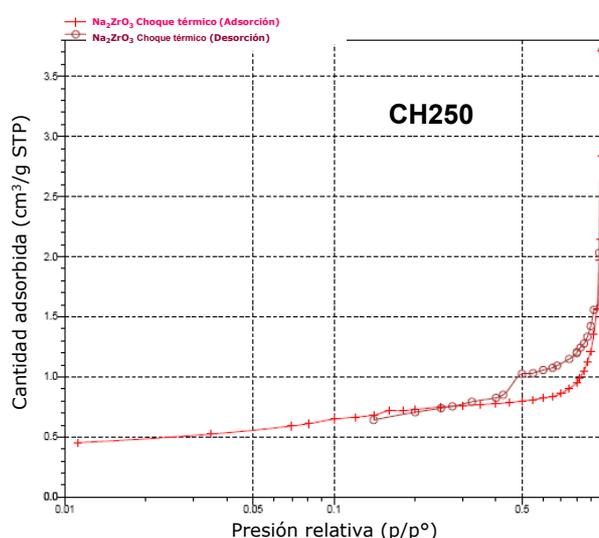


Figura 3.16 Isoterma de adsorción logarítmica para la muestra CH250.

La **Tabla 3.5** concentra los datos obtenidos en el análisis de área superficial, para las muestras ES900 y CH250. Se agregó el tamaño y volumen de poro dado que esta muestra CH250 sí presenta cierta porosidad producida por la sinterización del Na₂ZrO₃ (**Figura 3.17**) a diferencia del material analizado anteriormente que no era poroso.

Tabla 3.5. Resultados de adsorción de N₂

Muestra	Área superficial BET	Tamaño del poro	Volumen del poro
ES900	2.0608 m ² /g	No hay	No hay
CH250	2.6330 m ² /g	46.3850 Å	0.000321 cm ³ /g

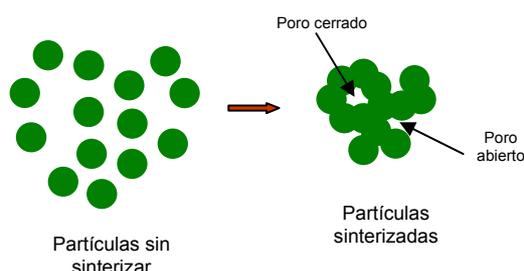


Figura 3.17 Representación gráfica de la formación de porosidades al sinterizarse las partículas en la muestra.

La sinterización producida por el choque térmico, debe reducir la capacidad de captura de CO₂ en el Na₂ZrO₃. Además, si el tamaño de poro es muy pequeño, es posible que reduzca la capacidad de sorción para ciertas moléculas. En la **Tabla 3.6** se muestran los diámetros cinéticos, donde el CO₂ es menor respecto a N₂ y CH₄. En el caso de CO₂ coincide con la disminución en la cinética al existir porosidades ante la sinterización de las partículas en 250°C.

Tabla.3.6 Comparativo de los diámetros reportados para CO₂, N₂ y CH₄.³⁷

Molécula	Diámetro cinético σ (Å)
CO ₂	3.30
N ₂	3.64
CH ₄	3.80

3.5 Análisis cinético de las isothermas de absorción del CO₂ en el Na₂ZrO₃

Para el análisis cuantitativo de las isothermas, se realizaron cálculos matemáticos para ajustar las isothermas de sorción obtenidas. La **ecuación 3.1** corresponde al modelo de doble exponencial empleado:

$$y = A \exp^{-k_1 x} + B \exp^{-k_2 x} + C \tag{3.1}$$

³⁷ G.Aguilar-Armenta, M.E. Patiño-Iglesias, *Sociedad Química de México*, 46, Núm. 4, (2002) 324.

Donde y es el porcentaje de ganancia de peso, x es el tiempo, A , B y C son factores pre-exponenciales y k_1 y k_2 son las constantes cinéticas para cada proceso.

El modelo de doble exponencial es un ajuste que indica que la cinética se está llevando a cabo mediante un doble proceso. Este resultado concuerda con el modelo propuesto en trabajos anteriores,^{38,39} donde se propone, inicialmente, un proceso de quimisorción de CO_2 en la superficie de las partículas del cerámico, con la consecuente formación del carbonato, en este caso carbonato de sodio. Posteriormente, el segundo proceso consiste en la difusión del sodio a través de la capa externa de carbonato, para poder continuar reaccionando con el CO_2 . Todo este modelo fue previamente explicado en la sección 1.7.

La **Figura 3.18** muestra los ajustes matemáticos, con un modelo de doble exponencial, efectuados a los datos experimentales de cada una de las temperaturas de análisis.

La **Tabla 3.7** muestra los valores de k_1 y k_2 obtenidos para las diferentes temperaturas de análisis, así como los coeficientes de correlación. Como se puede observar, el ajuste en todos los casos fue muy bueno y se corroboran las inconsistencias observadas en la tendencia lineal para las temperaturas bajas principalmente en los valores entre 150°C y 250°C .

³⁸ J. I. Ida, R. Xiong, Y. S. Lin, *Separation and Purification Technology*, 36 (2004) 41.

³⁹ H. A. Mosqueda, C. Vazquez, P. Bosch, H. Pfeiffer, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 2307.

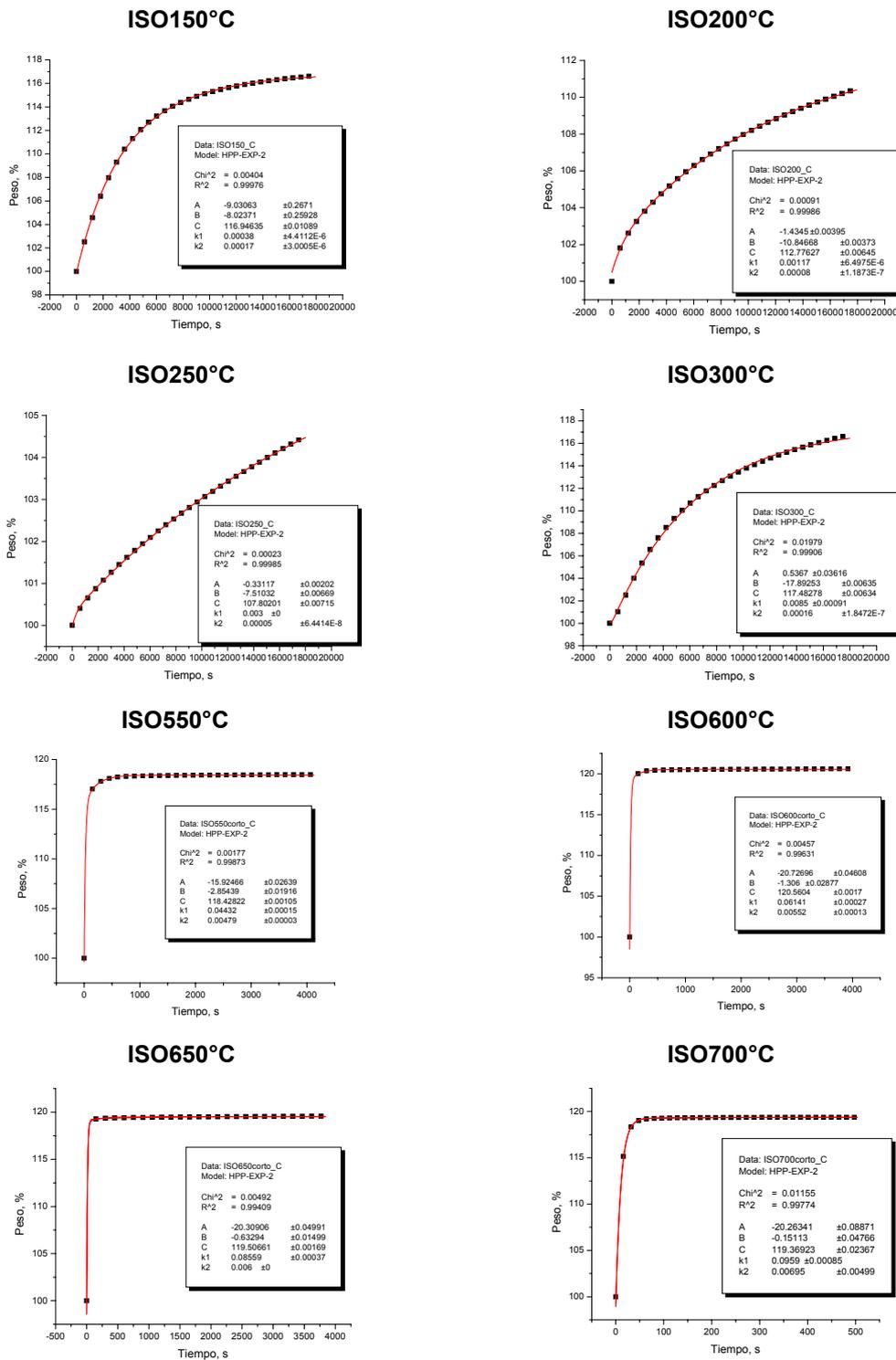


Figura 3.18 Ajuste matemático de las isotermas de la muestra ES90. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas los ajustes matemáticos.

Tabla 3.7 Valores de las constantes cinéticas y coeficientes de correlación para las isotermas de absorción para las diferentes temperaturas de análisis.

Isoterma T(°C)	1/T (K ⁻¹)	k ₁	ln (k ₁)	k ₂	ln (k ₂)	R
150	0,00236	3,8E-4	-7,87534	1,7E-4	-8,67971	0.99976
200	0,00211	0,00116	-6,75934	8E-5	-9,43348	0.99986
250	0,00191	0,003	-5,80914	5E-5	-9,90349	0.99985
300	0,00175	0,0085	-4,76769	1,6E-4	-8,74034	0.99906
550	0,00122	0,04432	-3,11632	0,00479	-5,34122	0.99873
600	0,00115	0,06141	-2,79018	0,00552	-5,19938	0.99631
650	0,00108	0,08559	-2,45819	0,006	-5,116	0.99409
700	0,00103	0,0959	-2,34445	0,00695	-4,96901	0.99774

Es evidente que determinando los valores de k_1 y k_2 a diferentes temperaturas, la representación gráfica de $\ln k$, en función de $1/T$, dará como resultado la energía de activación (Ea) a partir de la pendiente de la curva, todo esto si y sólo si los datos son linealmente dependientes de la temperatura, siguiendo la ecuación de Arrhenius (**ecuación 3.2**):

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (3.2)$$

Donde, k es cada una de las constantes previamente obtenidas, k_0 es la constante pre-exponencial, Ea es la energía de activación, T es la temperatura en grados Kelvin y R es la constante de los gases (8.314 J/mol K).

La **Figura 3.19** muestra que efectivamente existe una linearidad en el proceso de quimisorción (k_1). Mientras que para el proceso de difusión (k_2), se presenta una anomalía en la tendencia lineal debido a los datos a más bajas temperaturas.

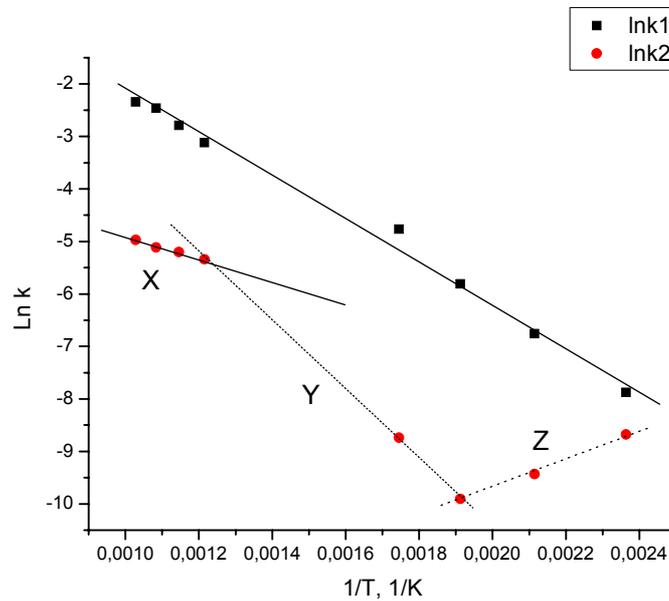


Figura 3.19 Representación gráfica del $\ln k$ en función del inverso de la Temperatura de acuerdo al modelo de Arrhenius, para cada uno de los procesos de quimisorción (k_1) y difusión (k_2).

Analizando, los valores de k_1 , estos ajustan adecuadamente a una línea recta en todo el intervalo de temperaturas (**Figura 3.20**). Por lo tanto, se pudo obtener el valor de la energía de activación del proceso de quimisorción de CO_2 en el Na_2ZrO_3 , $E_a = 33866 \text{ kJ/mol}$.

Por el contrario, para determinar la E_a del proceso difusivo implica un análisis más complejo. En la **Figura 3.19** se presentan las tendencias observadas para los datos obtenidos en el proceso de difusión (k_2). En la región denominada como X, se muestran las temperaturas donde la sinterización no afecta la difusión puesto que es más rápida. La región Y, muestra un intervalo de temperaturas donde la difusión prevalece, pero aun hay una interferencia negativa causada por la sinterización. Finalmente, en la región marcada como Z, no es posible la existencia de un valor negativo para E_a , por lo tanto, debe de prevalecer la sinterización sobre el proceso difusivo.

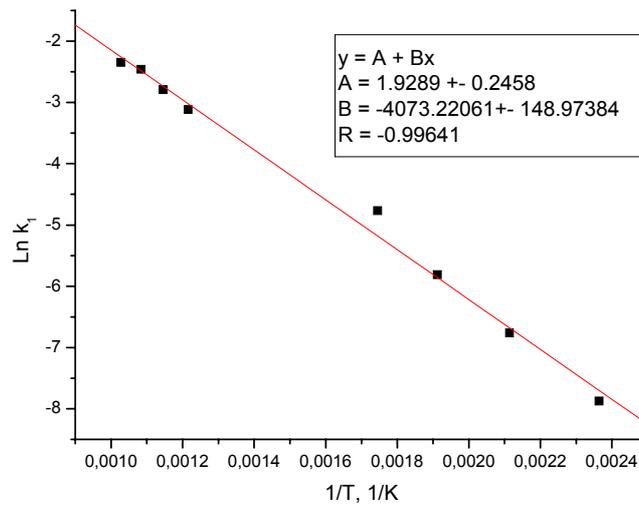


Figura 3.20 Ajuste matemático del $\ln k_1$ en función del inverso de la temperatura de acuerdo al modelo de Arrhenius, para el proceso de quimisorción (k_1).

En la **Figura 3.21** se presenta el ajuste matemático determinando la relación lineal para los datos en el proceso de difusión (k_2) utilizando únicamente las cuatro temperaturas altas de la pendiente X, en donde el proceso de sinterización no interfiere. En este caso, el valor calculado para la energía de activación del proceso difusivo del sodio fue de $E_a = 48009$ kJ/mol.

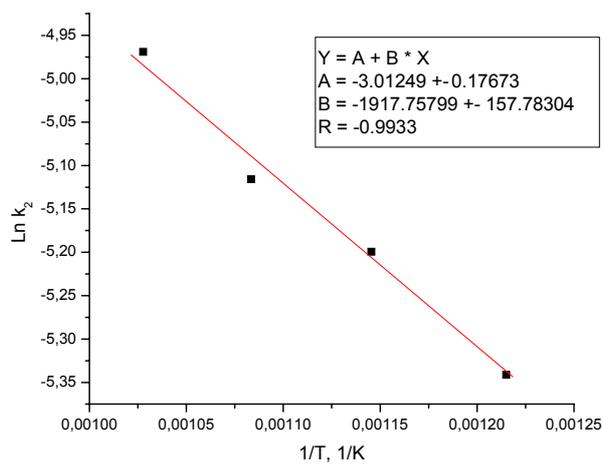


Figura 3.21 Ajuste matemático del $\ln k_2$ en función del inverso de la temperatura de acuerdo al modelo de Arrhenius, para el proceso de difusión (k_2).

Trabajos previos^{22,36} sugieren que el paso limitante es el proceso difusivo, por lo tanto el valor de la E_a de la difusión será mayor que el de quimisorción superficial corroborando la estimación cualitativa de las pendientes observadas en el análisis termogravimétrico (**Figura 3.8**) así como las E_a obtenidas para ambos procesos.

De acuerdo al comportamiento cinético, se propone un mecanismo para la cinética de absorción de CO_2 en Na_2ZrO_3 (**Figura 3.21**) el cual involucra dos fases; la primera (A) es superficial y la segunda (B) es la difusión del sodio a la superficie para continuar con la absorción y formación de Na_2CO_3 .

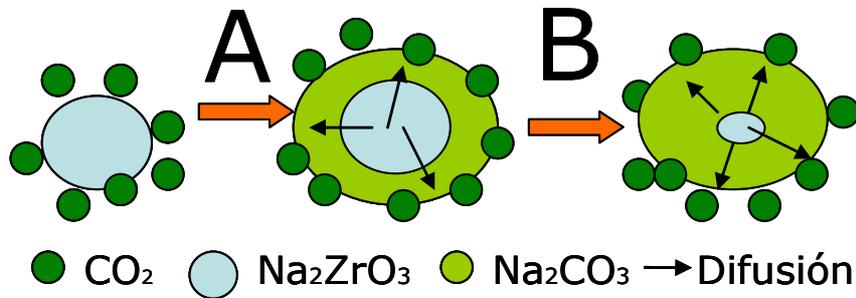


Figura 3.22 Mecanismo propuesto para la cinética de absorción de CO_2 en Na_2ZrO_3 .

Capítulo 4. Conclusiones y perspectivas

4.1 Conclusiones

Se logró preparar Na_2ZrO_3 por dos métodos de síntesis, los cuales fueron; química del estado sólido y coprecipitación. En ambos métodos, se logró producir Na_2ZrO_3 puro a 900°C .

La síntesis del Na_2ZrO_3 por coprecipitación en temperaturas menores a 900°C , produjo mezclas de compuestos, principalmente los reactivos precursores: carbonato de sodio y óxidos de zirconio.

En el caso de Na_2ZrO_3 por estado sólido, el tamaño de partícula promedio de $1\ \mu\text{m}$, formando aglomerados de $23\ \mu\text{m}$. Para el compuesto sintetizado por coprecipitación, el tamaño de partícula fue de $2\ \mu\text{m}$, formando conglomerados de $44\ \mu\text{m}$. Lo anterior se corroboró con los datos de área superficial, los cuales fueron $2.0608\ \text{m}^2/\text{g}$ y $1.2497\ \text{m}^2/\text{g}$ para las muestras ES900 y Cpp900, respectivamente.

Dado que se obtienen mejores resultados de absorción en las muestras con un tamaño de partícula menor, los estudios de estabilidad térmica y de sorción de CO_2 se continuaron solamente con la muestra de estado sólido.

El Na_2ZrO_3 (puro y con tamaños de partícula de $1\ \mu\text{m}$) es estable en aire y mediante los estudios de sorción de CO_2 se generaron las siguientes conclusiones particulares:

- 1) La absorción de CO_2 se ajusta al modelo de quimisorción y difusión propuesto en trabajos anteriores.
- 2) De los dos procesos, el proceso de difusión de sodio, a través de la capa externa de carbonato de sodio, es el proceso limitante.

- 3) Para ambos procesos, quimisorción y difusión, se obtuvieron las Energías de activación (E_a): 33866 J/mol y 48009 J/mol, respectivamente.
- 4) Se propuso un mecanismo de reacción para el comportamiento denotado en las isotermas de absorción.

En general, los objetivos del presente trabajo se cumplieron, ya que se logró sintetizar el Na_2ZrO_3 y estudiar el proceso cinético de absorción de un gas contaminante, específicamente el CO_2 .

4.2 Perspectivas

Este estudio puede servir como base para la generación de nuevos trabajos. Por ejemplo, la generación de Na_2ZrO_3 con tamaño de partícula aún menores utilizando nuevos métodos de síntesis como los informados recientemente. Además, se pueden realizar estudios de estabilización del Na_2ZrO_3 , el cual al ver reducido su tamaño de partícula se vuelve inestable. Finalmente, otro aspecto importante a estudiar, es la presencia de otros compuestos en el gas de combustión (por ejemplo vapor de agua), para analizar efectos secundarios.

El estudio de este material podría ser utilizado para desarrollar, en el futuro, un prototipo industrial de algún sistema de extracción de CO_2 , tomando en cuenta los diferentes estudios químicos, cinéticos y termodinámicos realizados en este trabajo de tesis, así como en otras investigaciones recientes.