



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Cuprato de Litio (Li_2CuO_2): Síntesis,
caracterización y evaluación como
captor de bióxido de carbono

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

LUIS MARCOS PALACIOS ROMERO



México D.F

2008



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: M en C. Margarita Eugenia Gutierrez y Ruiz

Vocal: Dr. Jose Guadalupe Perez Ramirez

Secretario: Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

1er. Suplente: Q. Maria Kenia Zamora Rosete

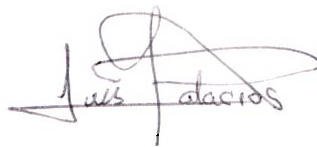
2do. Suplente: Dr. Raul Alejandro Valenzuela Monjaras

Lugar de Realización de Tesis: Instituto de Investigaciones en Materiales

Nombre y Firma Del Asesor: Dr. Heriberto Pfeiffer Perea



Nombre y Firma Del Sustentante: Luis Marcos Palacios Romero



Agradecimientos

Sería falso e incorrecto realizar una atribución individual de lo que ha sido la culminación de este trabajo y lo que es mas la finalización de una licenciatura en la máxima casa de estudios del país; es por esto que los agradecimientos los hago en plena conciencia de que lo que soy en este momento es en gran parte lo que mis padres, abuelos, tios, mi hermano, mis primos y amigos han influenciado en mi.

Quiero agradecer especialmente a mis padres por haber estado ahí siempre que los he necesitado, por haberme enseñado todo lo que saben, por haberme dado su tiempo, por absolutamente todo.

A mi hermano Sebastian, por que no podría haber escogido un hermano mejor, por ser además mi mejor amigo.

A mis abuelos, en especial a mi abuelito, el Dr. Luis Palacios García quien siempre ha sido mi ejemplo, el que siempre tiene tiempo para mi, para escucharme, por sus historias que no han dejado de existir desde que me las contaba en mi niñez. Por ser la persona más importante en mi vida, por tu cariño. Gracias.

A mis amigos, por que su amistad que ha sido muy importante, por que el hecho de conocer personas que ademas de mi familia se que son capaces de entenderme y apoyarme solo cuando un amigo sabe hacerlo es algo que solo ellos pueden hacer. Gracias a David López, Julio Cesar Zúñiga, Diana Castrejón, Roberto Gutiérrez, Israel Andrade, Miguel Ángel Tapia y especialmente a Tatiana Ávalos por que además de su amistad, me ha permitido descubrir aspectos que no conocía de mí. Gracias a mis compañeros de generación y principalmente a mis compañeros del laboratorio de cerámicos del IIM.

A mi asesor el Dr. Heriberto Pfeiffer, por compartir sus conocimientos, por todo su apoyo y comprensión durante la realización de esta tesis.

Gracias a mis maestros, especialmente al más grande de todos, gracias a Dios.

Agradecimientos

Este proyecto 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 (Proyecto CONACYT-SEP-C01-46522). Agradezco tanto el apoyo como las facilidades otorgadas.

A Esteban Fregoso y Leticia Baños por su apoyo técnico y especialmente al M. en C. Manuel Aguilar Franco por su apoyo en el equipo de difracción de rayos X.

Índice de Figuras:

Figura 1. Influencia de la revolución industrial en la química atmosférica, la parte sombreada resalta el periodo del inusual incremento en la concentración de gases de efecto invernadero.....	4
Figura 2. Esquema representativo del fenómeno denominado efecto invernadero	6
Figura 3. Relación entre el incremento de la concentración de CO ₂ (azul) y el aumento en la temperatura de la Tierra (rojo).	8
Figura 4. Concentraciones atmosféricas de CO ₂ , CH ₄ y N ₂ O en los últimos 10 000 años, el eje de la derecha representa el esfuerzo radiativo de cada uno de estos gases.	9
Figura 5. Posibles escenarios sobre la temperatura de la superficie de la Tierra al 2100	11
Figura 6. Contribución mundial a las emisiones de GEI.	12
Figura 7. Acciones tomadas por el gobierno mexicano en relación al cambio climático.	15
Figura 8. Mecanismo general sorción-desorción y descomposición de materiales cerámicos de litio.	17
Figura 9. Estructura cristalina de Li ₂ CuO ₂	19
Figura 10. Metodología general.	21
Figura 11. Metodología de Síntesis por reacción en estado sólido general.	23
Figura 12. Método de Síntesis propuesto por Prakash y colaboradores.	24
Figura 13. Metodología de Síntesis por coprecipitación.	25
Figura 14. Esquema básico de los componentes del microscopio electrónico de barrido.	29
Figura 15. Difractograma de la síntesis por coprecipitación utilizando agua como medio disolvente.	33
Figura 16. Difractogramas de las síntesis por coprecipitación con HNO ₃ en función del tiempo de calcinación.	35
Figura 17. Difractograma de la síntesis por estado sólido con 10% de exceso de Li ₂ CO ₃	36
Figura 18. Difractograma de la síntesis por estado sólido de acuerdo a lo reportado por Prakash y colaboradores (8% de exceso).	37
Figura 19. Difractogramas de las síntesis por reacción en estado sólido con 15% de exceso de Li ₂ O	39
Figura 20. Difractogramas de las síntesis por reacción en estado sólido con 30% de exceso de Li ₂ O.	39
Figura 21. Difractogramas de las síntesis realizadas por reacción en estado sólido en función de la cantidad de litio.	41

Figura 22. Imágenes MEB de Li_2CuO_2 sintetizado por reacción en estado sólido con 10% de exceso de Li_2O (ES10).....	44
Figura 23. Distribución de tamaño de partícula de Li_2CuO_2 sintetizado por estado sólido con 10% de exceso de Li_2O (ES10)	45
Figura 24. Imágenes MEB de Li_2CuO_2 sintetizado por estado sólido con 15% de exceso de Li_2O (ES15).....	46
Figura 25. Distribución de tamaño de partícula de Li_2CuO_2 sintetizado por estado sólido con 15% de exceso de Li_2O (ES15)	47
Figura 26. Imágenes MEB de Li_2CuO_2 sintetizado por estado sólido con 30% de exceso de Li_2O (ES30).....	48
Figura 27. Distribución de tamaño de partícula de Li_2CuO_2 sintetizado por estado sólido con 30% de exceso de Li_2O (ES30)	49
Figura 28. Imágenes MEB de Li_2CuO_2 sintetizado por estado sólido con 50% de exceso de Li_2O (ES50).....	50
Figura 29. Distribución de tamaño de partícula de Li_2CuO_2 sintetizado por estado sólido con 50% de exceso de Li_2O (ES50).....	51
Figura 30. Tamaño promedio de partículas en función de la cantidad de litio para los materiales obtenidos por estado sólido (ES10, ES15, ES30 y ES50).....	52
Figura 31. Imágenes MEB de Li_2CuO_2 sintetizado por coprecipitación con 10% de exceso de Litio (COP 24hr).....	53
Figura 32. Distribución de tamaño de partícula de Li_2CuO_2 sintetizado por coprecipitación con 10% de exceso de Litio (COP 24hr).....	53
Figura 33. Termograma dinámico en una atmósfera de CO_2 correspondiente al material COP(24). 57	
Figura 34. Termogramas dinámicos de los diferentes materiales de estudio, dentro de una atmósfera de CO_2	58
Figura 35. Absorción máxima de CO_2 en función de la cantidad de litio incorporado en los cerámicos COP24, ES15, ES30 y ES50.....	59
Figura 36. Análisis termogravimétrico isotérmico correspondiente a altas temperaturas (500-725 °C) para el cerámico sintetizado en estado sólido con 30 % de exceso (ES30).....	60
Figura 37. Análisis termogravimétrico isotérmico correspondiente a bajas temperaturas (350-500°C) para el cerámico ES30.....	62
Figura 38. Análisis termogravimétrico isotérmico correspondiente a bajas temperaturas (350-500°C) para el cerámico ES30, considerando tiempos inferiores a los 10 minutos.....	63
Figura 39. Mecanismo de captura de CO_2 correspondiente al Li_2CuO_2	64
Figura 40. Gráfico de $\ln [\text{Li}_2\text{CuO}_2]$ en función del tiempo.....	66
Figura 41. Gráfico de $\ln (k/T)$ en función de $1/T$, de acuerdo al modelo de Eyring.....	67

Índice de Tablas:

Tabla 1. Resumen de los materiales seleccionados.	42
Tabla 2. Resultados obtenidos por absorción atómica.	43
Tabla 3. Comparación entre la absorción máxima de los materiales COP24, ES15, ES30 y ES50, tomada a una temperatura de 715 °C.	58
Tabla 4. Pendientes calculadas considerando la primera zona lineal de las isothermas correspondientes a temperaturas de 350, 400, 450 y 500 °C.	63
Tabla 5. Valores de las constantes de velocidad de reacción calculados a 350, 400, 450, 500 y 650 °C	67

RESUMEN

La síntesis del cuprato de litio (Li_2CuO_2) fue realizada por dos métodos, síntesis por coprecipitación y por reacción en estado sólido. Los métodos desarrollados resultaron en la obtención de la fase Li_2CuO_2 , encontrando mejores resultados durante la caracterización por difracción de rayos X en los cerámicos sintetizados por reacción en estado sólido, utilizando óxidos de litio y cobre como precursores. Los materiales fueron sintetizados utilizando diferentes concentraciones de litio en exceso (10, 15, 30 y 50% en peso) para posteriormente ser caracterizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, absorción atómica y termogravimetría.

La capacidad de captura de bióxido de carbono (CO_2) del Li_2CuO_2 fue evaluada mediante un análisis termogravimétrico. Los resultados muestran que el Li_2CuO_2 es un material con capacidad de absorber CO_2 . Además, se pudo observar que la capacidad de absorción aumenta en función de la cantidad de litio en exceso de litio incorporado durante la síntesis, así como de la temperatura, obteniendo incrementos de hasta el 38% por absorción de CO_2 a una temperatura de 675 °C y 50% de exceso de litio. El mecanismo de sorción-desorción y descomposición es propuesto conforme a los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico dinámico e isotérmico. El proceso ocurre en dos etapas, primeramente una quimisorción superficial del CO_2 , entre 20 y 250 °C. Sin embargo, no es sino hasta la segunda etapa, a temperaturas entre los 600 y 700 °C en donde el proceso difusivo del litio comienza a ser un factor importante, y por consiguiente se obtiene la máxima absorción.

INTRODUCCIÓN

Desde la revolución industrial la población mundial ha alterado el ciclo del carbono por la extracción y quema de combustibles fósiles (gas, aceite, carbón y petróleo). Estas acciones han aumentado considerablemente la cantidad de emisiones de CO₂ si consideramos que desde 1750, la cantidad de CO₂ en la atmósfera a aumentado aproximadamente de 280 a 379 partes por millón (□30%).

Las evidencias también muestran que este aumento en la concentración del CO₂ en la atmósfera esta asociado al calentamiento global, esto debido a que el CO₂ forma parte de los gases de efecto invernadero, gracias a su capacidad para reemitir la energía calorífica de regreso a la Tierra. Debido al incremento en la demanda de energía, particularmente en economías de países desarrollados, la Agencia Internacional de Energía (IEA) predice que las emisiones de CO₂ de estas fuentes se incrementarán en un 70% para el año 2030.

Dada esta problemática resulta evidente que es necesario plantear opciones para reducir la concentración de CO₂ en la atmósfera. Estas opciones incluyen utilizar fuentes de energía renovable (por ejemplo energía solar o energía eólica); cambiar a combustibles limpios; incrementar la eficiencia energética a través de la utilización de mejores tecnologías, así como la captura y almacenamiento de CO₂. Siendo esta última alternativa el objeto de estudio de este proyecto.

Este proyecto de investigación se enfocó en el estudio del cuprato de litio (Li₂CuO₂) como un material absorbente de CO₂ a altas temperaturas, ya que las principales fuentes de emisión de CO₂ lo hacen a temperaturas por arriba de los 400 °C.

Este trabajo de tesis esta dividido en cuatro capítulos. En el primer capitulo son presentados esencialmente tres temas, el primero referente al panorama mundial concerniente al cambio climático, posteriormente se presenta un resumen de las

investigaciones y logros alcanzados en el área de materiales captadores de CO₂; y por último, el panorama referente a las publicaciones realizadas sobre el cuprato de litio, así como la justificación de proponer dicho material. En el segundo capítulo se presenta la metodología seguida para llegar a los objetivos planteados, los cuales se pueden resumir en la síntesis y caracterización del Li₂CuO₂, así como su evaluación como posible captador de CO₂. En el tercer capítulo son analizados cada uno de los resultados obtenidos como consecuencia de la síntesis, caracterización y evaluación del Li₂CuO₂ como captador de CO₂. Finalmente en el cuarto capítulo son presentadas las conclusiones y recomendaciones de este trabajo.

Hipótesis

Estudios previos han mostrado que diferentes cerámicos de litio tienen la capacidad de capturar químicamente el bióxido de carbono. En estos estudios se ha visto que el proceso difusivo del litio es el paso limitante en la captura de CO₂. Por otro lado, el cuprato de litio (Li₂CuO₂) es un excelente conductor iónico, debido a que el litio se encuentra localizado en posiciones interlaminares dentro de la estructura cristalina del Li₂CuO₂. Es precisamente la alta movilidad iónica del litio generada dentro de los espacios interlaminares de la estructura de este material lo que podría hacer del Li₂CuO₂ una alternativa para la captura de CO₂.

Objetivos

- Desarrollar un método de síntesis para obtener Li₂CuO₂, por medio de química del estado sólido y coprecipitación, partiendo esencialmente de carbonato de litio (Li₂CO₃), óxido de litio (Li₂O), cobre (Cu), óxido de cobre (CuO) y nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂) como reactivos.

-
- Caracterización de los materiales obtenidos, utilizando difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de absorción atómica (EAA) y microscopia electrónica de barrido (MEB).
 - Realizar análisis termogravimétricos (ATG) en una atmósfera de bióxido de carbono para determinar si el Li_2CuO_2 es capaz de capturar el CO_2 .
 - Establecer la cinética del mecanismo de captura de CO_2 .

Contenido

Índice de figuras	i
Índice de tablas	iii
Resumen	iv
Introducción	v
Hipótesis	vi
Objetivos	vi
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	1
1.1 LA DETECCIÓN DE UN CAMBIO CLIMÁTICO	1
1.2 EFECTO INVERNADERO	5
1.3 LA IMPORTANCIA DEL CO ₂	7
1.4 EL FUTURO	10
1.5 POLÍTICAS	12
1.6 MÉXICO ANTE EL CAMBIO CLIMÁTICO	13
1.7 MATERIALES CERÁMICOS COMO CAPTORES DE CO ₂	15
1.8 EL CUPRATO DE LITIO (Li ₂ CuO ₂). ¿UNA ALTERNATIVA?	18
CAPÍTULO 2. ESTUDIO EXPERIMENTAL	21
2.1 METODOLOGÍA DE SÍNTESIS	22
2.1.1 <i>Síntesis por química de estado sólido</i>	22
2.1.2 <i>Síntesis por coprecipitación</i>	24
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	26
2.2.1 <i>Difracción de rayos X</i>	27
2.2.2 <i>Microscopía electrónica de barrido</i>	28
2.2.3 <i>Espectroscopía de absorción atómica</i>	29
2.3 SELECCIÓN DE MATERIALES	30
2.4 EVALUACIÓN DE LOS MATERIALES COMO CAPTORES DE CO ₂	30
2.4.1 <i>Análisis termogravimétrico</i>	30
CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	32
3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	32
3.1.1 <i>Síntesis por coprecipitación</i>	32
3.1.2 <i>Síntesis por reacción en estado sólido</i>	35
3.1.2.1 <i>Síntesis a partir de carbonato de litio y óxido de cobre</i>	35
3.1.2.2 <i>Síntesis a partir de óxido de litio y óxido de cobre</i>	37

3.2 SELECCIÓN DE MATERIALES	41
3.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	42
3.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.....	43
3.4.1 <i>Materiales obtenidos por reacción en estado sólido</i>	43
3.4.2 <i>Material obtenido por coprecipitación</i>	52
3.5 ANÁLISIS DE LA CAPTURA DE CO ₂	54
3.5.1 <i>Análisis termogravimétrico</i>	54
3.5.2 <i>Análisis termogravimétrico dinámico</i>	55
3.5.3 <i>Análisis termogravimétrico isotérmico</i>	59
3.6 ANÁLISIS CINÉTICO	64
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	68

CAPITULO 1. ANTECEDENTES

1.1 La detección de un cambio climático

El termino clima se refiere a las condiciones promedio del estado del tiempo en una región particular, calculadas a partir de varios años de datos. El clima ha variado siempre en distintas escalas, debido a diversos fenómenos, los cuales pueden clasificarse como “forzamientos internos”, que se refiere a aquellos fenómenos como inestabilidades en la atmósfera y/o el océano; y “forzamientos externos” que se deben a algun cambio en la intensidad de la radiación solar recibida o incluso cambios en las características del planeta por la actividad humana (concentración de gases de efecto invernadero, cambios en el uso de suelo, etc). Las formas de variabilidad del clima son muchas y, por tanto, pronosticarlas a largo plazo no es fácil. Es por ello que distinguir que produce un cambio en el clima de un periodo a otro constituye un reto científico.

La documentación del clima es una actividad relativamente nueva. A partir de 1653 cuando se inauguró la primera red metereológica en Italia se inició esta tendencia por cuantificar variables climatológicas. En el siglo XIX el monitoreo del clima se realizaba prácticamente en cualquier parte del mundo, además de que surgieron grupos internacionales, tales como la Organización Metereológica Internacional (IMO) posteriormente Organización Metereológica Mundial (WMO) y el Sistema Global de Observaciones del Clima (Global Climate Observing System). Con base en estos datos y organizaciones, actualmente es posible detectar y cuantificar los cambios climáticos que han estado aconteciendo en el planeta en los últimos años. Esto ha atraído gran interés, no sólo por ambientalistas o científicos, ya que este es un problema de características globales, por lo que los gobiernos de todos los países han de responder a lo que esta sucediendo. Resulta evidente que se están presentando fenómenos que antes no ocurrían o que al menos no en la escala en la que hoy se están

presentando. Las consecuencias generadas a partir de un cambio climático como el que estamos experimentando, o lo que es más, como el que se pronostica, es lo que ha llevado a la comunidad mundial a interesarse primero para evaluar la magnitud del problema y después para proponer alternativas para solucionarlo. El resolver un problema de esta magnitud no es una tarea fácil, pero ignorarlo sería todavía peor.

En respuesta a esta problemática, en 1988 se creó el panel intergubernamental de expertos sobre el cambio climático (IPCC) con el objeto de evaluar, sobre una base exhaustiva, objetiva, abierta y transparente la información técnica y socioeconómica disponible sobre el cambio climático en todo el mundo, incluyendo sus impactos potenciales y las opciones para la adaptación y mitigación. La forma en la que el IPCC da a conocer sus resultados y observaciones es a través de reportes regulares, los cuales contienen información que sirve de referencia para seguir haciendo investigaciones al respecto. Gracias a todas estas investigaciones, actualmente se encuentra cuantificado el cambio climático que el planeta está experimentando; cambios como el incremento en la temperatura del planeta, en los patrones de lluvia, además de la mayor intensidad y duración de las tormentas tropicales y la prolongación de las estaciones en latitudes medias y altas. Entre otras cosas, el IPCC reportó en su tercer reporte técnico¹, que los aumentos en temperatura más importantes se han producido en las regiones continentales, principalmente en los valores de las temperaturas mínimas. Hay indicaciones de que el contenido de calor en los océanos ha aumentado. Las observaciones también indican que los aumentos son mayores en las latitudes medias, tal y como los modelos numéricos lo predicen. Este efecto tiene su origen en los cambios de la cubierta de hielo y nieve registrados en décadas recientes a esas latitudes.

¹ The Physical Science Basis Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the IPCC, Climate Change (2001)

En el mes de febrero del 2007 una noticia de gran impacto fue la presentación del reporte sobre las bases científicas del cambio climático, que forma parte del cuarto informe de evaluación del panel intergubernamental de expertos sobre el cambio climático (IPCC)². El reporte señala que hay evidencias concluyentes de un cambio climático y de que este es causado por las actividades humanas, principalmente debido al aumento de gases de efecto invernadero por la quema de combustibles fósiles y la industria de la construcción.

Las evidencias según la IPCC para hacer esta aseveración se dirigen en el sentido de las variaciones que ha tenido la composición química de la atmósfera desde que la revolución industrial empezó, específicamente en la composición de los gases de efecto invernadero (figura 1). El incremento en la temperatura promedio del planeta fue de 0.74 °C en el periodo de 1906 a 2005, con una tasa de incremento promedio durante los últimos 50 años (0.13 °C por década) de casi el doble de la observada en los últimos 100 años. Este inusual incremento en la temperatura terrestre no ha venido como un fenómeno aislado, también se han observado cambios en los patrones de lluvia, sequías y ondas de calor³. Aunque el aseverar que estos cambios climáticos están ocurriendo como consecuencia de actividades humanas no es algo sencillo, es importante destacar que las concentraciones de gases de efecto invernadero han cambiado drásticamente a lo largo de la vida del planeta, de manera natural, produciendo así variaciones importantes en la temperatura de la Tierra. Sin embargo, estos cambios jamás se habían presentado en periodos de tiempo tan cortos (décadas), para corroborar esto basta observar que año con año las temperaturas promedio que el planeta alcanza son cada vez mayores.

² The Physical Science Basis Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC, Climate Change (2007)

³ Zavala Hidalgo y Romero Centeno, ¿Como Ves?, 109 (2008) 11

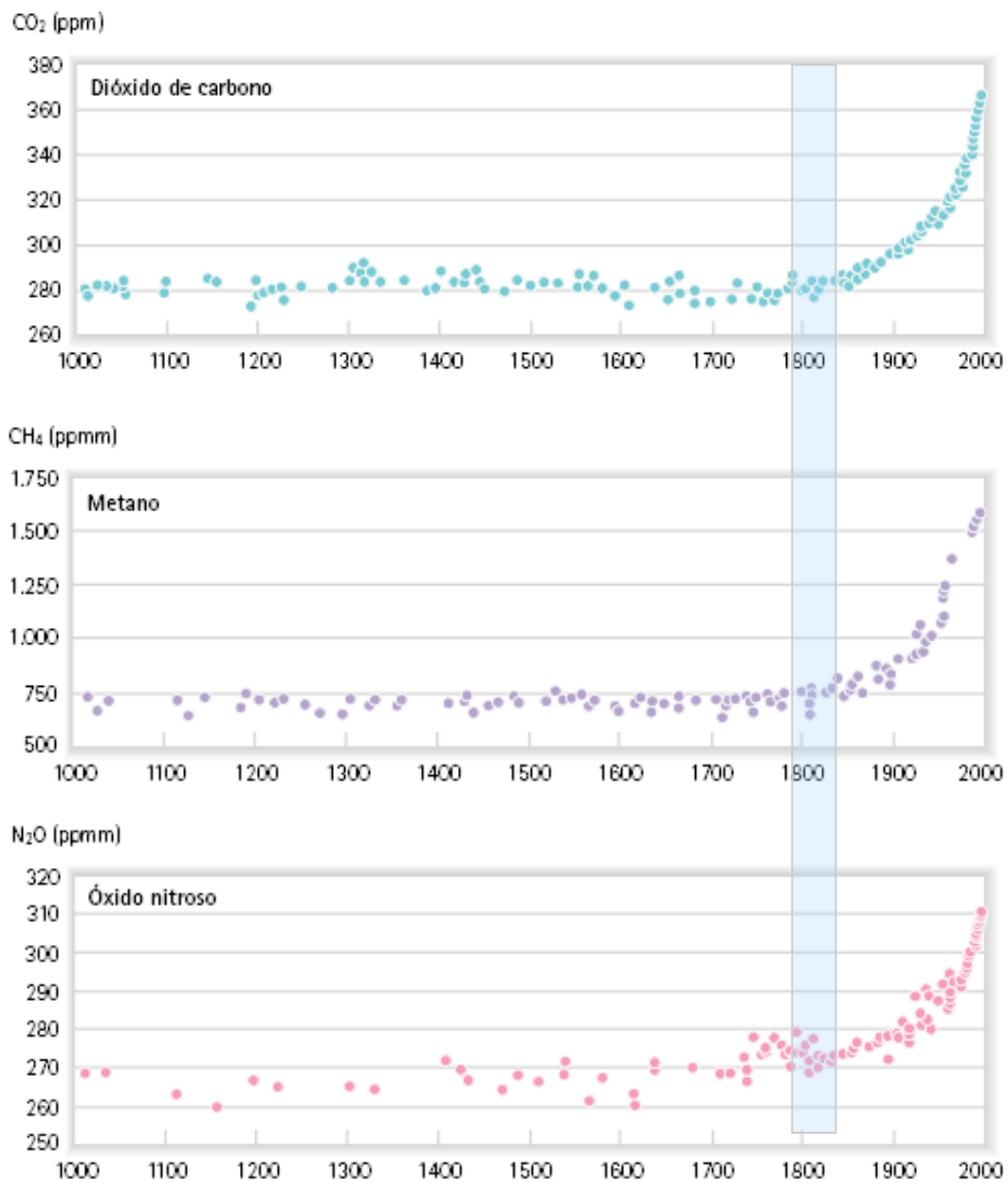


Figura 1. Influencia de la revolución industrial en la química atmosférica, la parte sombreada resalta el periodo del inusual incremento en la concentración de gases de efecto invernadero⁴

⁴ UNFCCC, Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. Los diez primeros años, (2004)

1.2 Efecto invernadero

El efecto invernadero es un fenómeno natural causado por diferentes gases (bióxido de carbono, CO₂; metano, CH₄; óxido nitroso, N₂O; hidrofluorocarbonos, HFCs; perfluorocarbonos, PFCs; hexafluoruro de azufre, SF₆) que son capaces de retener y reemitir hacia la Tierra la energía calorífica, provocando así que la temperatura de la superficie terrestre se incremente, y aunque es común escuchar hablar sobre el efecto invernadero como algo negativo, lo cierto es que no lo es tanto, ya que de no existir dicho fenómeno, la temperatura promedio en la Tierra sería de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁵, temperatura a la cual la vida no existiría, o al menos no como la concebimos hoy día.

Es posible entender el efecto invernadero mediante modelos de transferencia de radiación como el propuesto por P.J. Webster (1994)⁶, en donde las principales variables para determinar la temperatura de la Tierra son la emisividad (grado al cual la atmósfera emite radiación infrarroja) y el albedo de la superficie terrestre (relación entre la radiación solar recibida y la radiación solar reflejada). La radiación que el Sol emite y que es recibida por la Tierra es principalmente luz visible y radiación ultravioleta. Sin embargo, la radiación ultravioleta es absorbida, en buena parte, por el ozono y otros gases en la alta atmósfera, mientras que una parte de la luz visible traspasa la atmósfera. Del total de la radiación (ultravioleta y luz visible) que llega al planeta (aproximadamente 342 W/m^2) sólo una parte es reflejada y devuelta al espacio, aproximadamente dos tercios de esta reflexión es debida a nubes y pequeñas partículas en la atmósfera llamadas aerosoles, el otro tercio es reflejado por superficies como desiertos y extensiones de tierra cubierta por hielo y nieve. La energía que no es reflejada, es absorbida por la superficie de la Tierra (aproximadamente 240 W/m^2) y puesto que todo cuerpo caliente emite radiación, la Tierra emite radiación infrarroja; sin embargo, no toda esta radiación va de regreso al espacio, ya que los gases de efecto invernadero (GEI) absorben

⁵ Enciclopedia Británica electrónica edición 2007

⁶ Webster, P. J. The role of hydrological processes in ocean-atmosphere interactions. *Reviews of Geophysics* 32 (1994) 422

la mayor parte de esta energía, reemitiendo una parte de regreso a la Tierra y provocando así el efecto invernadero (figura 2). Es por esto que un cambio en la concentración de estos gases presentes en la atmósfera necesariamente se verá reflejado en un cambio en la temperatura de la superficie del planeta.

En conclusión la temperatura y en general el clima de la Tierra se encuentra en función de la energía que esta recibe del Sol, así como de la capacidad de absorción y emisión de energía de ésta, por lo que un cambio en la naturaleza de la tierra, tal como un cambio en las proporciones de los componentes que componen la atmósfera del planeta o la incorporación de elementos ajenos a este medio, necesariamente se verá reflejado en un cambio climático.

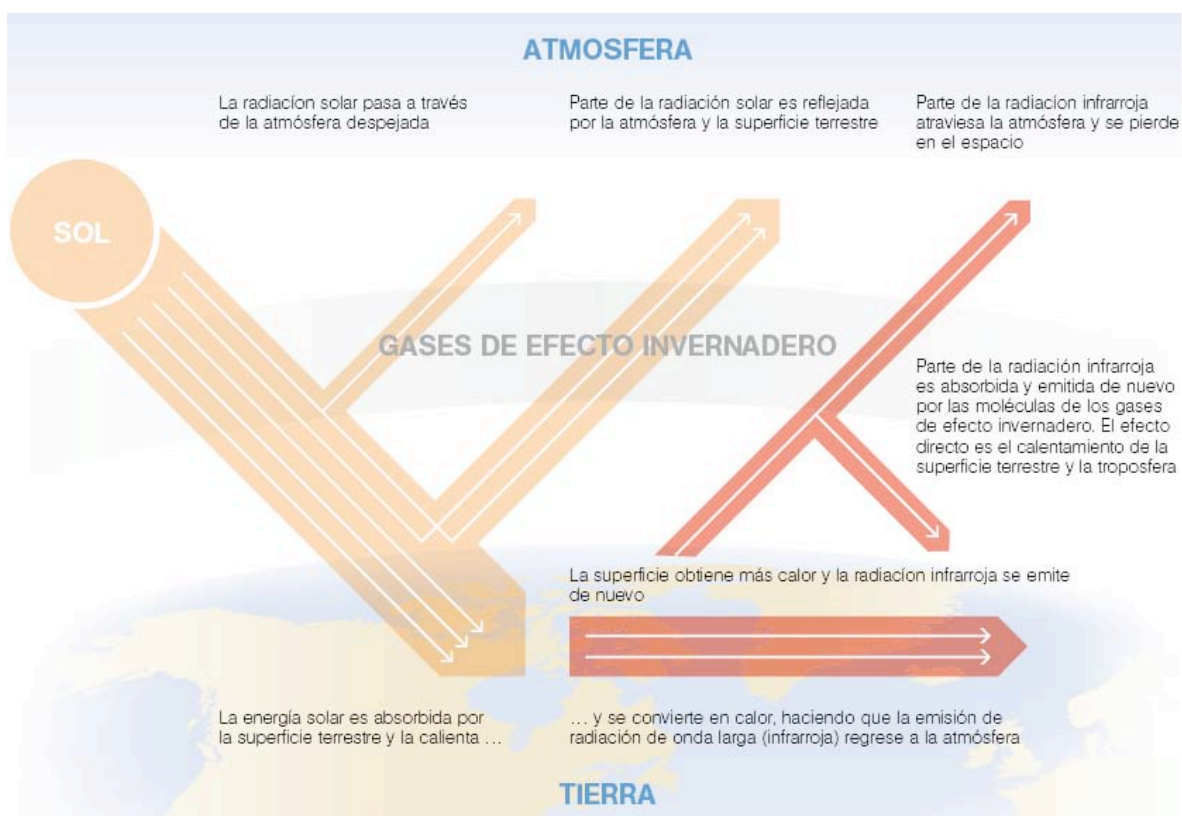


Figura 2. Esquema representativo del fenómeno denominado efecto invernadero⁷

⁷ Contribución del grupo de trabajo 1 al segundo informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, (1995).

1.3 La importancia del CO₂

El bióxido de carbono es el GEI predominante en la atmósfera. En el año 2001, las emisiones de CO₂ representaban el 81% respecto a las emisiones totales de GEI en los países desarrollados, y aunque este número se ha reducido en algunos países, la concentración global de CO₂ se ha incrementado considerablemente en los últimos años, de una concentración de 280 ppm en 1750 a 379 ppm en el 2005. Esta concentración sobrepasa por mucho la concentración de este gas en los últimos 650 000 años (180 a 300 ppm).

La principal razón por la cual se produjo éste aumento de CO₂ en la atmósfera a partir de la era pre-industrial se debe a la utilización de combustibles fósiles. Actualmente, el 34 % de las emisiones de CO₂ provienen de la generación de energía y casi el 28% de las industrias que requieren la utilización de algún combustible fósil⁸, tal es el caso de la industria cementera que genera la mayor parte de CO₂.

Las implicaciones que tiene este incremento de la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera se encuentran directamente relacionadas con el aumento en la temperatura del planeta, tal como se puede ver en la figura 3. La curva de la concentración de CO₂ en la atmósfera coincide con el incremento en la temperatura promedio del planeta en los últimos años.

El bióxido de carbono forma parte junto el metano (CH₄) y el óxido nitroso (N₂O) de los gases de invernadero de larga vida (Long-Lived Greenhouse Gases), esto por su estabilidad química y persistencia en la atmósfera en escalas de tiempo que van de décadas a siglos o incluso más. Las concentraciones de estos gases exceden por mucho las concentraciones preindustriales y aunque podría pensarse que se debe a procesos naturales, lo cierto es que la mayoría de las

⁸ International Energy Agency (IEA)

investigaciones y evidencias demuestran que no es así, sino que las causas son de carácter antropogénico.

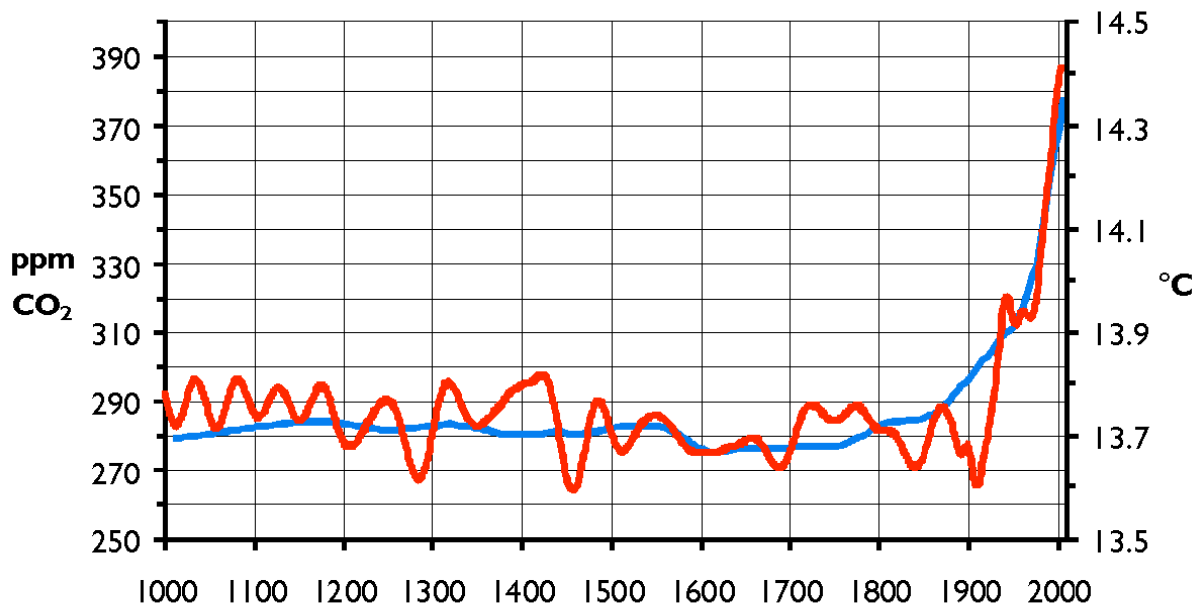


Figura 3. Relación entre el incremento de la concentración de CO₂ (azul) y el aumento en la temperatura de la Tierra (rojo).

Para determinar el grado en el que cada uno de los gases de efecto invernadero afectan el balance energético de la Tierra, y por consiguiente la contribución que tienen éstos al calentamiento del planeta, el IPCC ha estimado el “esfuerzo radiativo” provocado por estos gases. En la figura 4 se puede observar un inusual incremento de los GEI en los últimos años; además, el factor del “esfuerzo radiativo” graficado a la derecha indica que el CO₂ tiene un mayor impacto en el calentamiento del planeta en relación al metano y al óxido nitroso (el CO₂, CH₄ y N₂O representan más del 85% del total de las emisiones de GEI); puesto que, la cantidad de energía que el CO₂ es capaz de reemitir hacia la Tierra por unidad de área, es hasta 4 y 10 veces mayor que la energía que el metano y el oxido nitroso pueden reemitir respectivamente.

Esto es una clara evidencia de que la disminución en las emisiones de bióxido de carbono debe ser prioridad para mitigar los efectos del cambio climático.

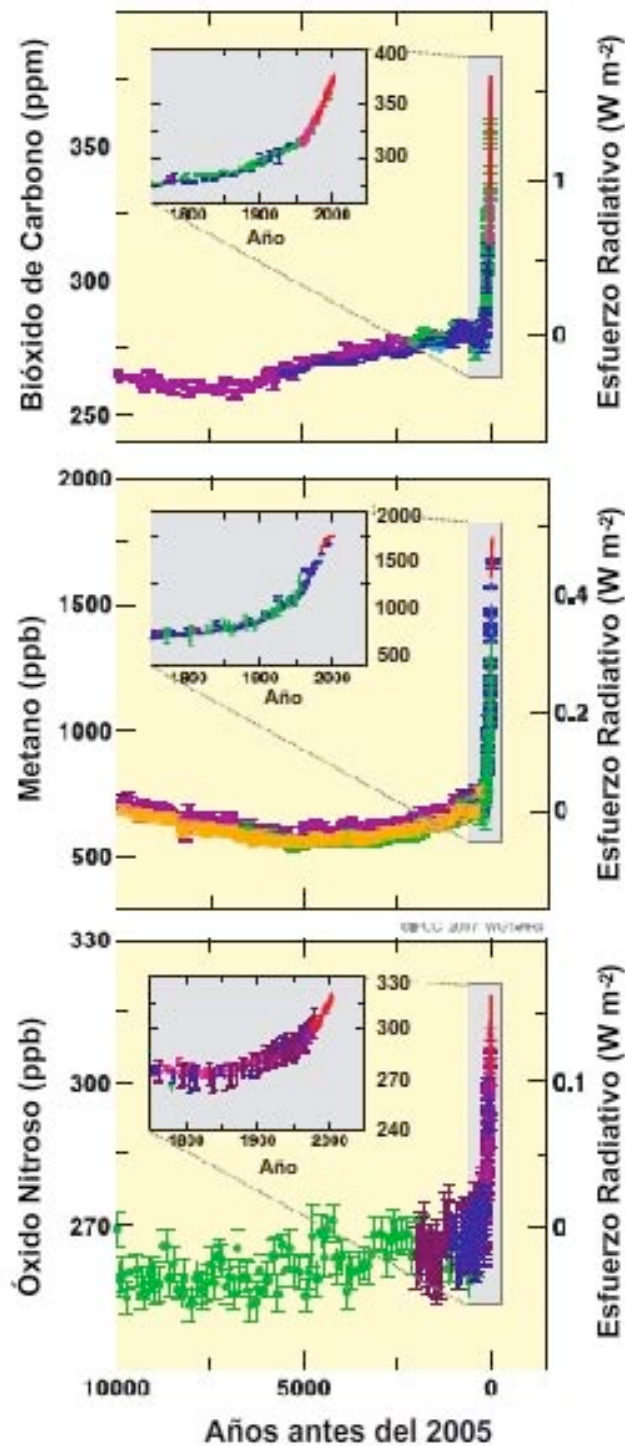


Figura 4. Concentraciones atmosféricas de CO_2 , CH_4 y N_2O en los últimos 10 000 años, el eje de la derecha representa el esfuerzo radiativo de cada uno de estos gases.

1.4 El futuro

Desde mediados del siglo XX, los modelos numéricos para simular procesos de circulación atmosférica han mejorado notablemente. La simulación y el pronóstico del clima han sido objetivos primordiales de los científicos atmosféricos y ha sido de vital importancia para la comprensión y proyección del cambio climático experimentado por el planeta.

Los datos obtenidos de las estaciones meteorológicas han sido muy importantes para la creación de modelos capaces de hacer proyecciones, esto ha permitido plantear posibles escenarios dependiendo de la respuesta mundial en lo que a emisiones de gases de efecto invernadero respecta.

La IPCC en su cuarto reporte sobre las bases científicas del cambio climático, incluyó un apartado con los posibles escenarios a 100 años. Estos escenarios incluyen la posibilidad de que la concentración de GEI permanezcan constantes, además de seis escenarios en donde la variable es la concentración de GEI. Las proyecciones que en la figura 5 se representan como B1, A1T, B2, A1B, A2 y A1F1, corresponden a concentraciones de 600, 700, 800, 850, 1250 y 1550 ppm de GEI en la atmósfera al final del año 2100.

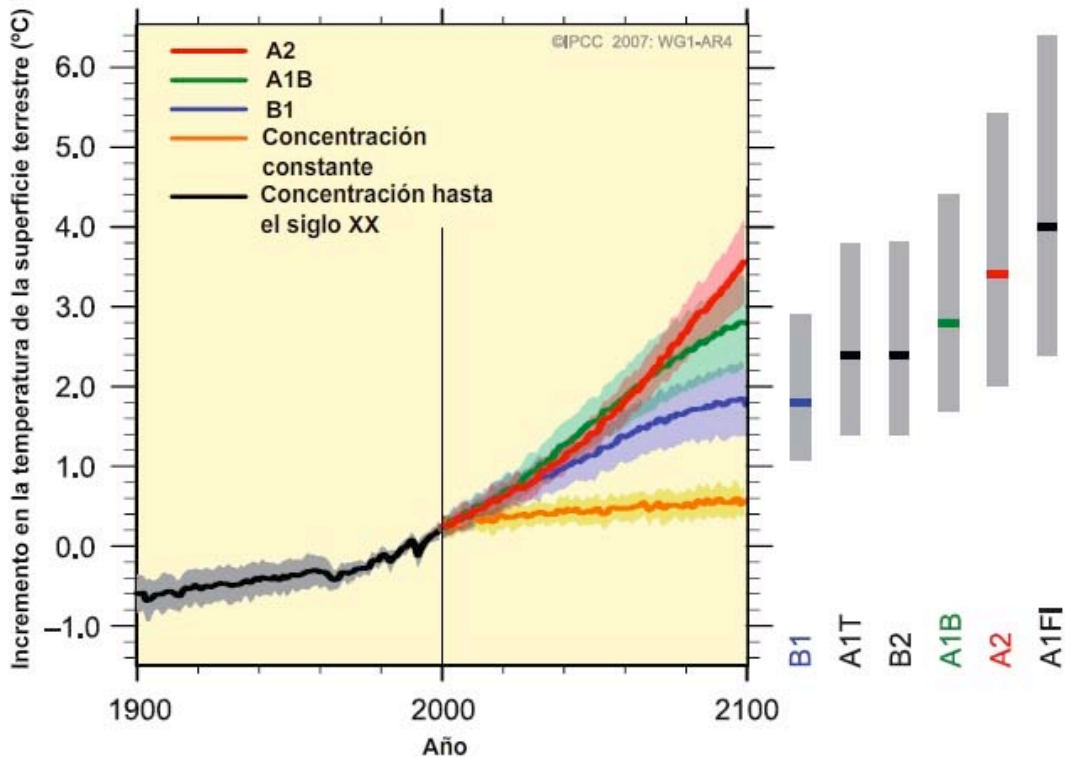


Figura 5. Posibles escenarios sobre la temperatura de la superficie de la Tierra al 2100.

Es importante señalar que el incremento de la temperatura de la Tierra no es un hecho aislado, este fenómeno va acompañado de otros, como el incremento del nivel del mar, el desplazamiento promedio de las precipitaciones hacia el este, el cambio en la intensidad de los ciclones tropicales, la intensificación de vientos y lluvias, entre otras.

Aunque las emisiones de los GEI se detuvieran en este momento (algo prácticamente imposible por las consecuencias económicas mundiales), el cambio provocado en la composición atmosférica tendrá como consecuencia un incremento en la temperatura de la Tierra, no obstante, la gravedad del problema, hasta ahora se encuentra en función de las medidas que la comunidad mundial pueda tomar de manera conjunta. La solución implica la fusión de nuevas tecnologías mas eficientes, la utilización de energéticos mas limpios además de una nueva cultura generalizada en pro de mantener los recursos naturales.

1.5 Políticas

El problema del cambio climático es un problema de carácter global, que perjudica a los habitantes del planeta entero. Sin embargo, no todas naciones contribuyen de la misma manera con las emisiones de gases de efecto invernadero y por lo tanto existen naciones que actualmente son responsables de al menos una quinta parte de las emisiones globales de gases de efecto invernadero, tal es el caso de Estados Unidos de América (EUA) que contribuye con el 20% de las emisiones totales de gases de efecto invernadero⁹. Es por casos como el de EUA o el de China (figura 6), países que basan gran parte de su economía en la quema de combustibles fósiles, que es necesario dar soluciones de alcance mundial, considerando que esta respuesta global necesariamente debe de integrar los intereses y necesidades de todos los países (figura 6).

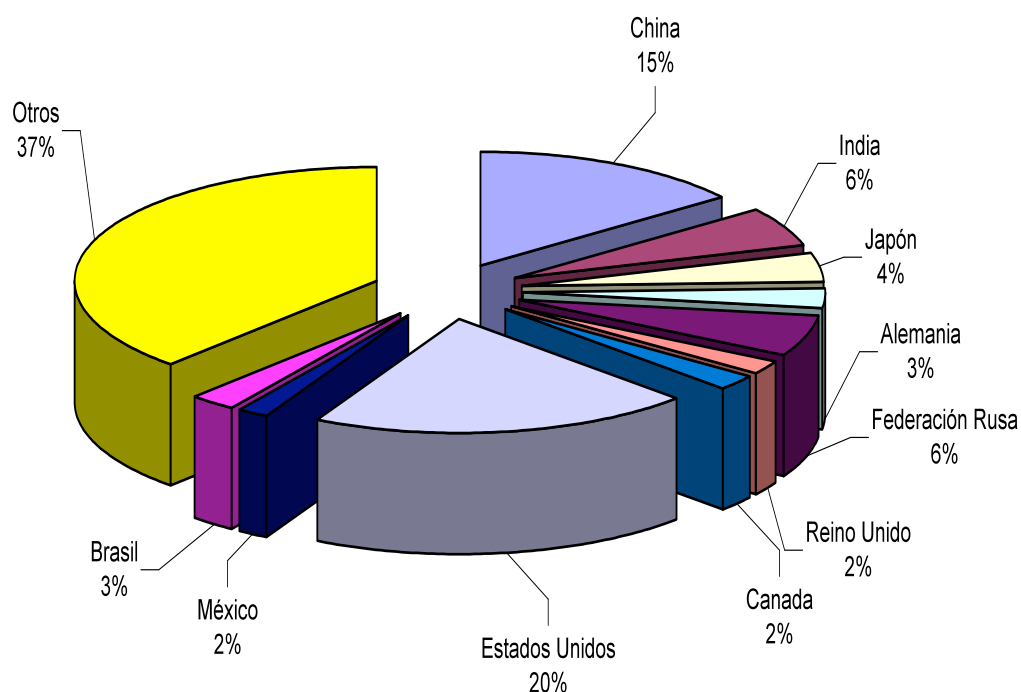


Figura 6. Contribución mundial a las emisiones de GEI⁹

⁹ Datos tomados de United Nations Development Programme, United Nations Environment Programme, World Bank & World Resources Institute. World Resource (2005). The Wealth of the Poor Managing Ecosystems to Fight Poverty. World Resource Institute. (2002).

La Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), ha contribuido de manera importante en la búsqueda de estas políticas capaces de integrar los intereses de los gobiernos mundiales. El objetivo principal de la Convención y al que afortunadamente se han unido prácticamente todos los países, es estabilizar las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera, hasta un nivel con implicaciones seguras acerca del cambio climático.

Un paso muy importante a nivel mundial en la lucha contra el cambio climático fue el Protocolo de Kyoto estipulado en 1997. Sin embargo, no fue sino hasta el 2005 que entro en vigor. El protocolo establece compromisos específicos y vinculantes de reducción de las emisiones. Mientras tanto, el tratado ha generado un mercado internacional del carbono que ha conseguido significativas reducciones de las emisiones y contribuye a la transferencia de tecnologías no contaminantes desde los países industrializados a los países en desarrollo. Por ello, representa en buena parte la arquitectura jurídica básica necesaria para todo acuerdo o conjunto de acuerdos internacionales futuros.

1.6 México ante el cambio climático

México contribuye, según los datos de las Naciones Unidas 2004, con el 1.6% de las emisiones globales de CO₂, ocupando el décimo primer lugar de los países contribuyentes de CO₂ por quema de combustibles fósiles. Esta contribución esta directamente ligada al consumo de energía, por lo que de seguir con la misma tendencia de consumo, se estima que para el 2010, México estará emitiendo cerca del doble de lo actual¹⁰.

El petróleo es una parte importante de la economía del país, por lo que México depende fuertemente de los combustibles fósiles para satisfacer sus necesidades

energéticas. Cerca del 96% de la energía proviene de los hidrocarburos¹⁰. Las emisiones de CO₂ relacionadas con el uso de la energía pasaron de 150 millones de toneladas de CO₂ en 1975 a 297 en 1990 y a 340 en 1996¹¹.

En consideración de la situación actual del país así como del panorama mundial se han realizado algunas proyecciones¹⁰, en donde se estima que de continuar con la tendencia, se presentaría un incremento en la temperatura promedio del país de entre 2 y 4 °C en el periodo del 2020 – 2080, así como la reducción de precipitaciones de hasta el 15% y por consiguiente una reducción de la disponibilidad de agua. También se pronostica un aumento en el número de tormentas severas y sequías más extremas y prolongadas. Los escenarios de clima para el 2020 implican reducciones moderadas en la aptitud para el cultivo de maíz de temporal e incrementos en la superficie no apta de hasta 4.2%.

Aunque es cierto que de alguna manera México ha tenido participación en el tema del cambio climático, también es cierto que muchas de estas acciones han sido tomadas como resultado de una presión política (en parte por las condiciones del Tratado de Libre Comercio de América del Norte), el tema del cambio climático implica desafortunadamente grandes intereses económicos y políticos. En la figura 7 se muestran los compromisos que México ha adquirido en relación al cambio climático. No obstante es importante que en México se llegue a conformar un grupo multidisciplinario capaz de evaluar la situación actual del país referente a este tema, para que de esta manera se puedan proponer alternativas considerando una perspectiva a mediano y largo plazo. Una decisión importante es, el qué hacer para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, haciendo, claro está, las consideraciones necesarias para acotar la solución a un país como el que es México. Las aportaciones tecnológicas orientadas a este objetivo son de vital importancia, sin embargo, no es posible desarrollar tecnología en este sentido si no se desarrolla primero una ciencia básica en esta misma línea,

¹⁰ Martínez, Fernández y Osnaya. Cambio climático: una visión desde México, 2004

¹¹ Sheinbaum y colaboradores. 1999, IEA 1998.

además de que es necesario conocer la gravedad del problema de manera global y local, hablando de México.

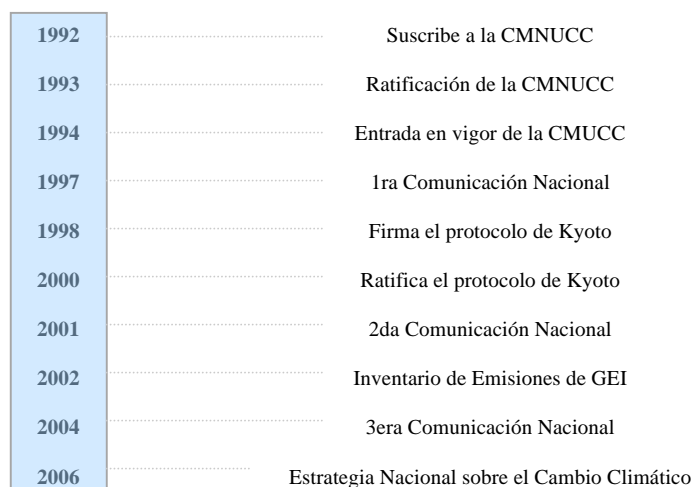


Figura 7. Acciones tomadas por el gobierno mexicano en relación al cambio climático¹².

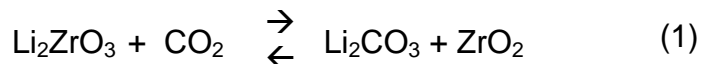
1.7 Materiales cerámicos como captores de CO₂

En los últimos años, algunos autores han reportado la aplicación de materiales cerámicos como posibles captores de CO₂ a altas temperaturas. El primero de estos trabajos fue publicado en 1998 por Nakagawa y Ohashi¹³. En este trabajo se utilizó metazirconato de litio (Li₂ZrO₃) como un material absorbente de CO₂ en un intervalo de temperaturas de 450 a 550 °C, como se muestra en la reacción 1, y se encontró que el metazirconato de litio podría ser una alternativa interesante para captar CO₂ en industrias como la de refinación de combustibles donde las temperaturas de emisión de gases de combustión esta en un intervalo de 400 a 600 °C¹¹. Además, otra ventaja que representa este material es que la reacción es reversible, por lo que el Li₂ZrO₃ puede ser reciclable. Es importante mencionar que el carbonato de litio es un compuesto estable a temperatura ambiente, por lo que

¹² <http://www.ine.gob.mx>

¹³ Nakagawa K. and Ohashi T., J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 13344.

su disposición una vez terminada la reacción no representa un problema importante.



Reacción 1. Reacción reversible entre el metazirconato de litio y el bióxido de carbono.

A partir de la publicación del trabajo de Nakagawa y Ohashi, otras opciones han sido estudiadas como materiales con capacidad de captura de CO₂, tal como el óxido de magnesio¹³ (MgO), el cual tiene un intervalo de aplicación alrededor de los 300 °C. Sin embargo, el óxido de magnesio presenta cambios morfológicos que afectan su rendimiento como captor de CO₂, además de mostrar una mala selectividad hacia el bióxido de carbono. También se ha reportado la aplicación de algunos otros cerámicos de litio y sodio (zirconato de litio; Li₆Zr₂O₇, zirconato de sodio; Na₂ZrO₃ y silicato de litio; Li₄SiO₄)^{14,15,16}. En todos estos materiales se ha determinado que la captura de CO₂ se realiza mediante un mecanismo de dos etapas (figura 8). Primeramente, existe una quimisorción superficial, con la que se produce una capa externa del carbonato alcalino respectivo. Posteriormente, para que la reacción pueda proseguir, el elemento alcalino tiene que difundir del interior de las partículas a través de la capa externa de carbonato para poder continuar reaccionando con el CO₂. Todo este proceso se realiza a temperaturas relativamente altas (T ≥ 400°C), y donde generalmente el factor limitante es el proceso difusivo¹⁷. Finalmente, a temperaturas mayores, el proceso de desorción se activa con la consecuente pérdida del CO₂. El intervalo de temperatura a la cual se lleva a cabo la absorción del CO₂ en estos materiales representa una ventaja para algunos procesos, en los cuales los gases generados por combustión rebasan los 300 °C y la aplicación de procesos convencionales de separación de CO₂, como la utilización de membranas poliméricas, pierden aplicación.

¹⁴ Pfeiffer H. and Bosch P., Chem. Mater., 17 (2005) 1704.

¹⁵ Pfeiffer H., Vazquez C., Lara V. H. and Bosch P., Chem. Mater., 19 (2007) 922.

¹⁶ Xiong R., Ida J. I. and Lin Y.S., Chem. Eng. Sci., 58 (2003) 4377.

¹⁷ Mosqueda H. A., Bosch P., Pfeiffer H., Chemistry of Materials, 18 (2006) 2307.

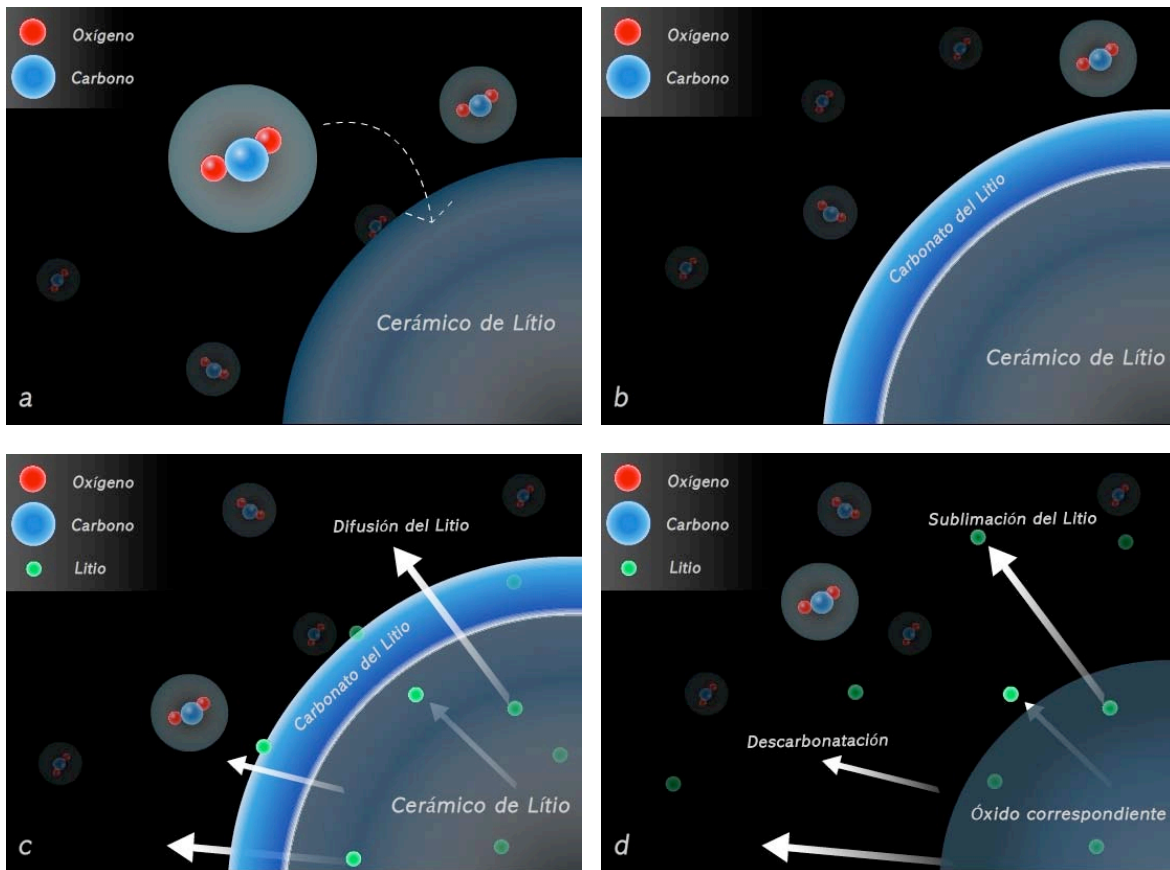


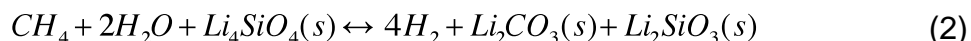
Figura 8. Mecanismo general sorción-desorción y descomposición de materiales cerámicos de litio.

A) Reacción del CO₂ en la superficie del material cerámico (quimisorción). B) Formación del Li₂CO₃ en la superficie del material. C) Activación del proceso difusivo del litio (absorción). D) Desorción y descomposición del material por efecto de la descarbonatación y sublimación del litio.

Por otro lado, una vez que el bióxido de carbono ha sido absorbido es importante considerar su disposición final. En este sentido se han desarrollado diversas ideas y tecnologías para aprovechar la captura selectiva de este tipo de materiales. En el año 2005 el IPCC publicó un trabajo en donde se propone un almacenamiento geológico y oceánico de acuerdo a un estudio de zonas geológicamente viables para confinar bióxido de carbono¹⁸. Sin embargo, la idea de darle algún uso al CO₂ también representa una alternativa interesante. Tal es el caso de la inyección de CO₂ en pozos petroleros para hacer una extracción mejorada del petróleo. Otras

¹⁸ Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono (2005).

propuestas como la publicada por Ochoa-Fernández¹⁹ en el 2005 así como la de Kristian Rusten²⁰ y colaboradores en el 2007 representan una nueva aplicación de los cerámicos de litio como materiales auxiliares en la generación de hidrogeno y metano, como se puede ver en la ecuación 2 propuesta por Rusten y colaboradores.



1.8 El cuprato de litio (Li₂CuO₂). ¿Una alternativa?

Durante los años 70s surgió un gran interés por óxidos de metales con configuraciones 3d con litio, principalmente por sus propiedades electroquímicas, ya que representan una opción interesante para ser utilizados como electrodos en baterías de litio²¹. Inicialmente, el cuprato de litio (Li₂CuO₂) fue estudiado y caracterizado por ser una alternativa a los cátodos de cobaltato de litio (LiCoO₂) utilizados en las baterías de litio debido a que igual que el cobaltato de litio, el cuprato posee una misma estructura de capas bidimensionales donde el litio ocupa sitios octahédricos en espacios interlaminares. Además, el cobre, en contraste al cobalto, representa una mejor opción económicamente hablando. A consecuencia del buen desempeño electroquímico del Li₂CuO₂, este material también ha sido caracterizado en función de sus propiedades superconductoras y magnéticas^{22, 23}.

Las propiedades observadas en el Li₂CuO₂ en estas aplicaciones son consecuencia de la microestructura del material. La estructura del Li₂CuO₂ reportada en la literatura,^{16, 22, 23} esta construida por cadenas unidimensionales de unidades planares cuadradas de CuO₄ unidas por los bordes (figura 9)²³. Los

¹⁹ Ochoa-Fernández E., Rusten K., Jakobsen A. Ronning M., Holmen A., De Chen, Catalyst Today 106 (2005) 41.

²⁰ Rusten K., Ochoa-Fernández E., Lindborg H., De Chen, Jakobsen A., Ind. Eng. Chem. Res 46 (2007) 8729

²¹ Prakash A.S., Larcher D., Morcrette M. and Masquelier C., Chem. Mater., 17 (2005) 4406.

²² Owens Frank J., Physica C 313 (1999) 65.

²³ Kawamata S., Okuda K., Kindo K., Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272 (2004) 939.

iones de litio están localizados entre las cadenas, y la gran cantidad de sitios de litio puede facilitar la capacidad de intercalación ^{24, 25}.

Es precisamente, la alta movilidad iónica del litio en este cerámico lo que puede ser un factor determinante en su posible empleo como cerámico captor de CO₂, puesto que, de acuerdo a los estudios realizados, la difusión iónica es normalmente el proceso limitante durante el mecanismo de captura de CO₂. La utilización del material sintetizado durante este proyecto de tesis podrá tener ventajas sobre los materiales ya reportados, las cuales serían importantes al momento de crear una aplicación. La aplicación del cuprato de litio en una nueva tecnología orientada a la captura de CO₂, disminuiría en primera instancia la densidad de los materiales, respecto a los zirconatos. Un material más ligero representa una ventaja importante al momento del diseño de la aplicación.

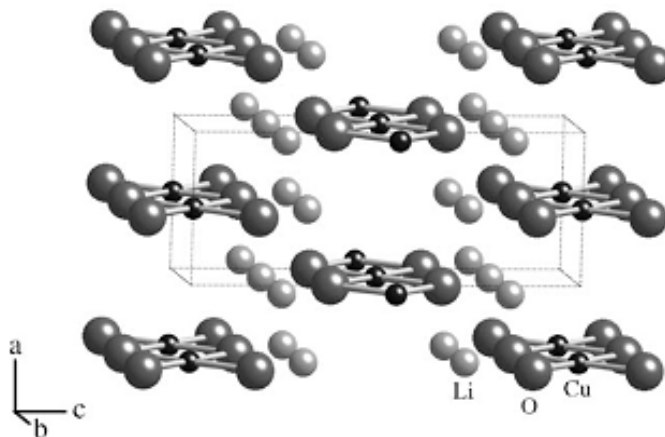


Figura 9. Estructura cristalina de Li₂CuO₂

Por otro lado, La utilización del Li₂CuO₂ o de cualquier otro cerámico de litio en una aplicación ambiental como la que se propone en este trabajo, se basa esencialmente en el hecho de que las principales fuentes generadoras de CO₂ corresponden a industrias en donde los gases de combustión rebasan los 300 °C.

²⁴ Arai H., Okada S., Sakurai Y. and Yamaki J. I., Solid State Ionics, 106 (1998) 45.

²⁵ Imanishi N., Shizuka K., Ikenishi T., Matsumura T., Hirano A., Takeda Y., Solid State Ionics 177 (2006) 1341.

Por consiguiente, para que los procesos convencionales, para separar el CO₂, funcionen es necesario incorporar subprocesos para enfriar estos gases. Por otro lado, las temperaturas a las cuales han resultado eficientes estos materiales cerámicos a base de litio, se encuentran por arriba de 300 °C. Sin embargo, para que una alternativa de este tipo sea ambientalmente viable, será necesario considerar diferentes aspectos, por ejemplo viabilidad de la síntesis del material. La síntesis de estos materiales deberá de ser factible a nivel industrial, y obviamente generar la menor cantidad de desechos ambientales. Así por ejemplo, para la preparación de cualquier cerámico de litio se podría utilizar el óxido metálico correspondiente con carbonato de litio, lo cual obviamente generaría CO₂. Sin embargo, vale la pena recalcar que estos materiales, en general, son materiales reciclables. Por lo tanto, las cantidades de CO₂ que se pueden capturar serán mucho mayores a la cantidad generada durante la síntesis. Sin embargo, una posible alternativa para evitar la generación de CO₂ durante la síntesis podría ser el utilizar otra fuente de litio, por ejemplo el hidróxido de litio (LiOH), con lo cual el único desecho generado sería vapor de agua.

CAPITULO 2. ESTUDIO EXPERIMENTAL

La metodología general del proyecto de tesis consistió primeramente en obtener los materiales de interés por medio de diferentes técnicas de síntesis para evaluar con cual de estas se obtenía el material más apropiado para su posterior evaluación como captor de CO₂. La caracterización de estos materiales fue llevada a cabo por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de absorción atómica (EAA) y microscopia electrónica de barrido (MEB); y su desempeño como captores de CO₂ fue evaluado a través de un análisis termogravimétrico (ATG) en atmósfera de bióxido de carbono.

La metodología propuesta para alcanzar los objetivos antes planteados consistió básicamente en lo descrito en el siguiente diagrama (Figura 10).

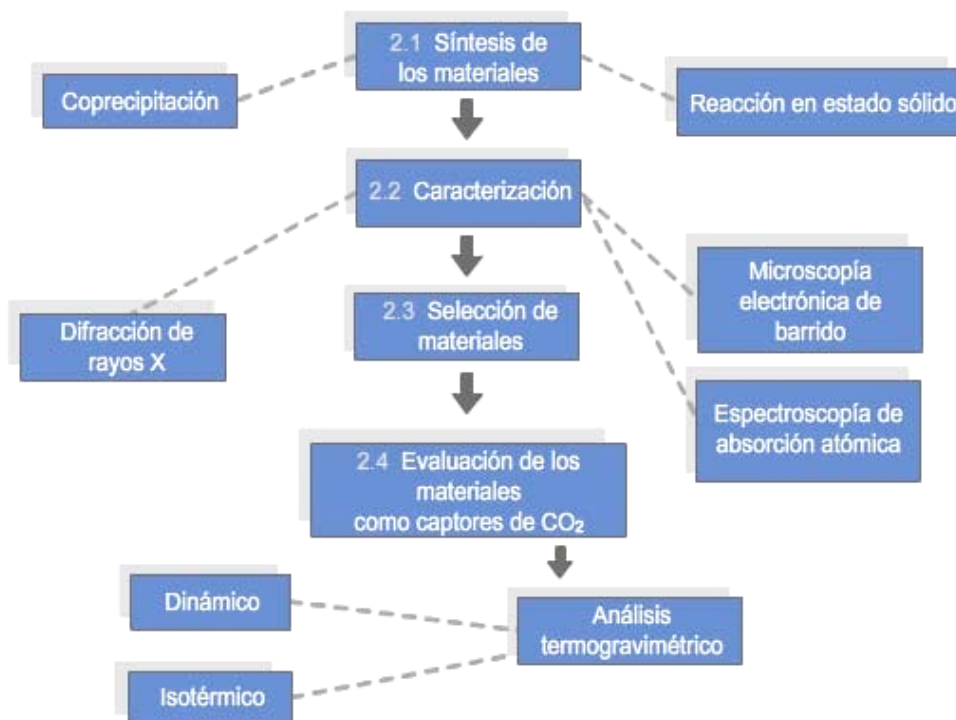


Figura 10. Metodología general

2.1 Metodología de síntesis

La síntesis del cuprato de litio se realizó a partir de una revisión bibliográfica previa con el objeto de fijar ciertas variables ^{26, 27, 28}, con esto se estableció que la temperatura de calcinación a considerar en este estudio es de 800 °C.

El proceso de síntesis se llevo a cabo básicamente por dos métodos:

- Reacción en estado sólido
- Método de coprecipitación

2.1.1 Síntesis reacción en estado sólido

El método de síntesis en estado sólido corresponde a aquellas reacciones llevadas entre sólidos que son molidos y mezclados de manera mecánica para posteriormente ser calcinados y así completar la reacción por acción de la sinterización de los polvos mezclados.

Con el propósito de establecer las relaciones molares, naturaleza de reactivos y el tiempo de calcinación óptimo, se propuso desarrollar el siguiente esquema de trabajo. En la figura 11 se presenta además de la metodología de síntesis, las claves utilizadas para cada material, con la finalidad de facilitar la comprensión de esta tesis. El formato de las claves se debe entender como sigue, las primeras letras entre corchetes corresponden al método de síntesis, ES para las síntesis realizadas en estado sólido y COP para las llevadas a cabo por coprecipitación; los números inmediatos corresponden al porcentaje de litio en exceso agregado

²⁶ Arai H., Okada S., Sakurai Y. and Yamaki J. I., Solid State Ionics, 106 (1998) 45.

²⁷ Prakash A.S., Larcher D., Morcrette M. and Masquelier C., Chem. Mater., 17 (2005) 4406.

²⁸ Nakamura K., Moriga T., Sumi A., Kashu Y., Michihiro Y. and Kanashiro T., Solid State Ionics 176 (2005) 837.

durante la síntesis del material y por último, los números que se encuentran entre paréntesis se refieren al tiempo de reacción en horas.

Dos reacciones fueron preparadas por estado sólido, la primera utilizando carbonato de litio (Li_2CO_3 , Aldrich 99%) y óxido de cobre (CuO , Acros Organics); y la segunda usando óxido de litio (Li_2O , Aldrich 97%) y óxido de cobre. Los reactivos utilizados fueron verificados por difracción de rayos X, encontrando las fases correspondientes en cada caso. En todas las síntesis realizadas en estado sólido, los polvos fueron mezclados mecánicamente en un mortero de ágata. La temperatura de calcinación fue de $800\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera de aire para todas las reacciones llevadas a cabo por este método.

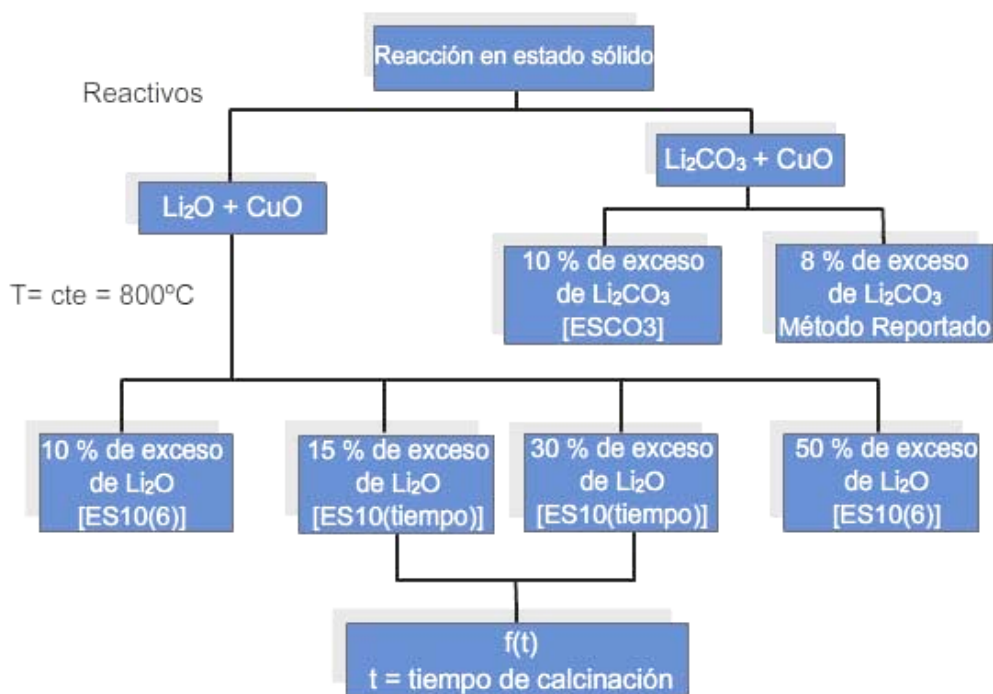


Figura 11 . Metodología de Síntesis por reacción en estado sólido

Para el caso de la síntesis realizada a partir de óxido de litio (Li_2O) y óxido de cobre (CuO), se propusieron dos tiempos, 6 y 24 horas para la calcinación, con la finalidad de analizar la evolución de la reacción a diferentes tiempos de

calcinación. También se modificaron las proporciones de los reactivos específicamente del óxido de litio Li_2O agregando un exceso del 10, 15, 30 y 50 %. Puesto que de acuerdo a lo publicado ocurre pérdidas de litio durante la síntesis, debidas a la sublimación de este a temperaturas superiores a los 600°C ²⁹.

Conforme a lo publicado en la literatura, fueron llevadas a cabo dos síntesis utilizando carbonato de litio y óxido de cobre como reactivos.

Primeramente, en referencia a lo publicado por Prakash y colaboradores ²¹, fue seguido el procedimiento presentado en la figura 12.

Posteriormente, se realizó una segunda síntesis a partir de los mismos reactivos, pero el procedimiento fue llevado a cabo utilizando 10 % de exceso de litio posterior a una calcinación a 800°C por 24 horas

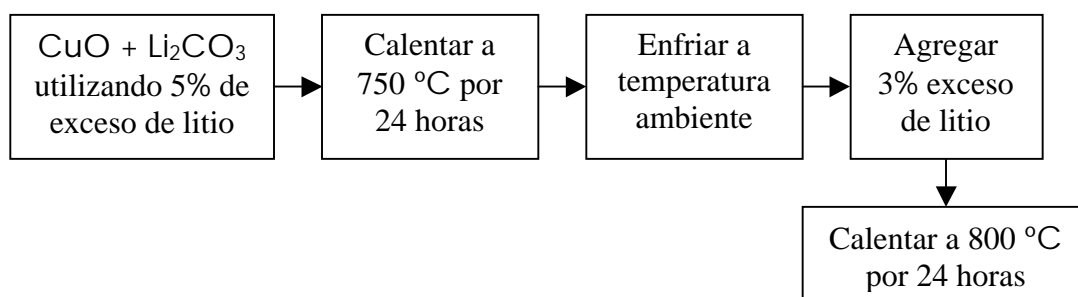


Figura 12. Método de Síntesis propuesto por Prakash y colaboradores [21].

2.1.2 Síntesis por coprecipitación

Este método de síntesis tiene como base la química que ocurre entre una fase líquida que dispersa a una fase sólida. El método de coprecipitación para la síntesis de polvos cerámicos tiene como fundamento fisicoquímico la sobresaturación química. Esta condición se puede lograr a través de la acción

²⁹ Cruz D., Bulbulian S., Lima E., Pfeiffer H., Journal of Solid State Chemistry, 179 (2006) 909.

directa de un agente precipitante, eliminando el disolvente (por ejemplo por evaporación de éste) o a partir de disoluciones homogéneas que contienen urea, acetamida u otras bases orgánicas.

La coprecipitación consiste en la formación de una nueva fase a partir de una fase aparentemente homogénea. El método de síntesis por coprecipitación tiene especial importancia en el campo de la investigación por las ventajas que este método presenta, ya que permite un contacto íntimo entre los reactivos, lo que representa un factor importante para la formación de productos³⁰.

Al igual que en caso anterior, con el propósito de establecer las relaciones molares, naturaleza de reactivos y el tiempo de calcinación óptimo, se propuso desarrollar el siguiente esquema de trabajo. En la figura 13 se presenta además de la metodología de síntesis, las claves utilizadas para cada material, con la finalidad de facilitar la comprensión de esta tesis. El formato de las claves es el mismo que se menciona en el apartado anterior, las primeras letras se refieren al método de síntesis (estado sólido, ES; o coprecipitación, COP), seguido por el porcentaje de litio en exceso y por último el tiempo de calcinación entre paréntesis.

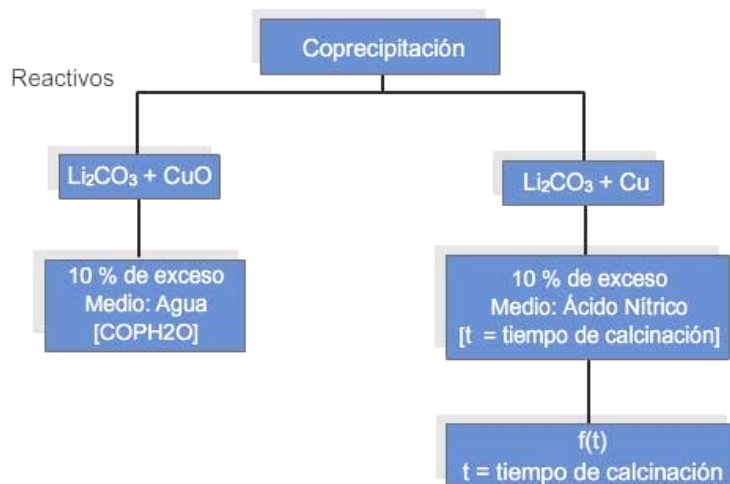


Figura 13. Metodología de Síntesis por coprecipitación.

³⁰ Rodríguez-Páez J. E., Sociedad Española de cerámica y vidrio, 40 [3] (2001) 173.

Con el objeto de aumentar el nivel de interacción entre los reactivos y así favorecer la formación de los productos, estos fueron disueltos en dos medios distintos, agua y ácido nítrico (la solubilidad de los reactivos correspondientes en ambos medios disolventes fue verificada antes de proponerlos). Al utilizar agua como medio disolvente se utilizaron carbonato de litio y óxido de cobre como reactivos, con lo que únicamente se disolvió el Li_2CO_3 . La mezcla se mantuvo en agitación a una temperatura de 80°C durante 6 horas; posterior a la evaporación del agua la mezcla de polvos fue molida y calcinada a una temperatura de 800°C . A continuación se presenta la reacción propuesta (reacción 3) para obtener el cerámico Li_2CuO_2 .



Otra síntesis se realizó utilizando ácido nítrico como medio disolvente, los reactivos utilizados fueron (Li_2CO_3 , Aldrich 99%) y cobre metálico. A diferencia del caso anterior, al utilizar HNO_3 se obtuvo una disolución total de los reactivos. Inicialmente el cobre metálico se disolvió en el ácido nítrico, posteriormente fue agregado el carbonato de litio. Esta disolución fue calentada a 75°C y sujeta a agitación constante durante 24 horas, fue necesario un tiempo mayor de calentamiento debido al comportamiento higroscópico del nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$). Con este método fueron preparados diversos materiales utilizando tiempos de calcinación de 2, 6, 8 y 24 horas.

2.2 Técnicas de caracterización

Posterior a las diversas síntesis, los materiales obtenidos fueron caracterizados por medio de las siguientes técnicas.

2.2.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica cristalográfica utilizada para cuantificar e identificar las diversas fases cristalinas presentes en los materiales. El principio básico para el funcionamiento de esta técnica consiste en la interacción de la radiación (rayos X), con la red cristalina que conforma al material. Cuando los rayos X son dirigidos hacia un sólido cristalino, una parte de estos son difractados para producir un patrón, el cual puede ser identificado a través de la utilización de bases de datos reconocidas internacionalmente, como la *JCPDS*. El patrón de difracción es generado cuando un haz monocromático de rayos X, con una longitud de onda, λ , es irradiado a un material cristalino con un espaciamiento entre planos, d , y un ángulo θ , considerando que la difracción ocurre sólo cuando los ángulos incidentes cumplen con la ley de Bragg ³¹.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4)$$

Ecuación 4. Ley de Bragg.

La DRX fue utilizada en este proyecto de tesis como una herramienta para determinar cualitativamente la existencia de fases en los materiales sintetizados. Todos los materiales sintetizados fueron caracterizados por ésta técnica, utilizando un difractómetro BRUKER axs, modelo D8 Advance con ánodo de cobre, la longitud de onda Cu K α 1 fue seleccionada con un monocromador, se utilizó un detector de centelleo y la geometría utilizada en el difractómetro fue Bragg-Brentano. Los materiales fueron identificados utilizando una base de datos JCPDS³¹.

Las condiciones de medición de DRX fueron: intervalo de medición de 10 a 60 ° en 2 θ , el tamaño de paso fue de 0.017°, con un tiempo de medición para cada punto

³¹ Klug H. P. and Alexander L. E., X-ray diffraction Procedures, Segunda edición, Wiley-Interscience, 1974

de 0.2 segundos y un tiempo total de medición de 10 minutos para todos los casos.

2.2.2 Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (MEB) es quizás el instrumento de rutina más utilizado para la caracterización de nanomateriales. El MEB permite obtener imágenes de materiales orgánicos e inorgánicos con resoluciones nanométricas, permitiendo así hacer estudios acerca de la topología y morfología de los materiales. También es posible realizar análisis de los elementos que componen la muestra, esto por medio del monitoreo de los rayos X generados de la interacción del haz de electrones con los electrones de la muestra. El haz de electrones generado en el microscopio es emitido a partir de un filamento generalmente de hexaboruro de lantano (LaB_6) o de tungsteno. El filamento es calentado por la aplicación de voltaje, lo que ocasiona que los electrones sean emitidos. Posteriormente los electrones son acelerados y dirigidos hacia la muestra por la aplicación de potenciales eléctricos (figura 14).

Cuando los electrones inciden con la muestra diferentes tipos de electrones son reemitidos; entre ellos los electrones secundarios y los retrodispersos. Todas estas señales son detectadas y transformadas en imágenes amplificadas hasta de $10^5 \times$ con una resolución de hasta 3 nm.

En este trabajo la morfología de los materiales seleccionados fue verificada utilizando un microscopio electrónico de barrido Stereoscan 440. Sin embargo, con el objetivo de que las muestras fueran eléctricamente conductoras y así poderlas observar a través del microscopio, fue necesario recubrirlas con oro, esto fue realizado por medio de deposición por plasma.

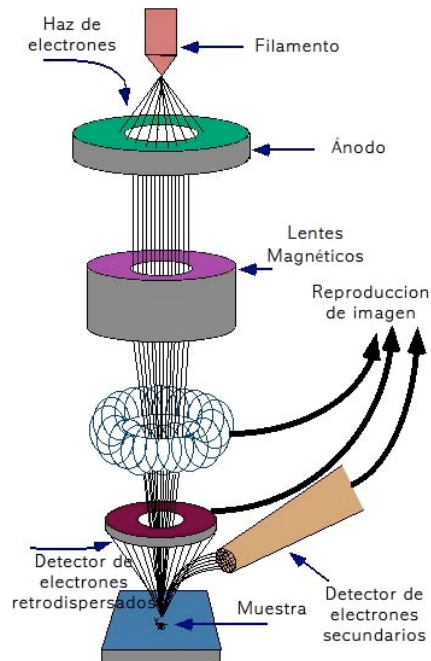


Figura 14. Esquema básico de los componentes del microscopio electrónico de barrido.

2.2.3 Espectroscopía de absorción atómica

La espectroscopía de absorción atómica (EAA) es una técnica analítica muy utilizada por las ventajas que presenta frente a otras técnicas de análisis elemental. La EAA se encuentra entre las técnicas analíticas más selectivas puesto que se pueden reconocer y cuantificar alrededor de 60 elementos con sensibilidades que por lo general se encuentran en el intervalo de partes por millón.

El principio fundamental en el que se basa la EAA es la absorción de radiación electromagnética por las partículas atómicas que conforman la muestra. La técnica consiste básicamente en crear un espectro de absorción a partir de la atomización de la muestra, en este proceso las moléculas constituyentes se descomponen convirtiéndose en partículas gaseosas elementales, generando así un espectro de absorción formado por las longitudes de onda correspondientes a cada elemento.

El equipo de EAA utilizado en este trabajo de tesis fue el modelo AA-6200 de la marca Shimadzu, con el objeto de determinar la cantidad de litio y cobre presente en los materiales sintetizados. Las mediciones fueron hechas por triplicado, para esto se realizó la disolución de los materiales en una mezcla de ácidos nítrico y clorhídrico en una proporción 1:3, posteriormente se calentó a 60 °C por una hora.

2.3 Selección de materiales

Como parte del diseño experimental planteado para cubrir los objetivos especificados para este proyecto se decidió realizar una selección de los materiales sintetizados para proseguir con su evaluación como posibles captoreadores de CO₂. Las consideraciones para realizar dicha selección serán básicamente la pureza del material y el tiempo de reacción necesario para obtener la fase deseada.

Esta selección, también permitió acotar la realización de experimentos a los necesarios para alcanzar los objetivos planteados en el capítulo 1.

2.4 Evaluación de los materiales como captoreadores de CO₂

La capacidad de los cerámicos seleccionados para captar bióxido de carbono, fue evaluada por medio de un análisis termogravimétrico, tanto en un sistema dinámico como isotérmico.

2.4.1 Análisis termogravimétrico

En un análisis termogravimétrico se registra en forma continua la masa de una muestra a medida que se incrementa su temperatura, o bien se puede registrar la

masa a una temperatura constante, para observar el comportamiento de la muestra a través del tiempo en presencia de una atmósfera controlada.

El equipo para realizar el análisis termogravimétrico consta básicamente de cinco elementos, una balanza analítica sensible, un horno, un mecanismo para controlar y programar la temperatura del horno, un mecanismo para controlar la atmósfera dentro de la cámara donde se coloca la muestra; y una computadora que proporcione una gráfica de la masa en función de la temperatura o del tiempo ³².

Los cambios de masa observados durante la evolución del análisis termogravimétrico pueden ser atribuidos a la descomposición, la sublimación, la reducción, la oxidación, la desorción, la absorción, la adsorción y la vaporización del material. Todos estos cambios pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico.

Inicialmente, los cupratos de litio seleccionados fueron evaluados como posibles captadores de CO₂ por medio de un análisis termogravimétrico dinámico, utilizando una atmósfera de bióxido de carbono, en un intervalo de temperaturas de temperatura ambiente a 1000 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Posterior al análisis termogravimétrico dinámico se seleccionó uno de éstos materiales para estudiar su comportamiento isotérmicamente a diferentes temperaturas. Para todos estos análisis se utilizó un equipo Hi-Res TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer Marca TA Instruments.

³² Skoog A., Principios de Análisis Instrumental, quinta edición, editorial McGraw Hill, España (2001).

CAPITULO 3. Análisis de Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante la síntesis, caracterización y evaluación del cuprato de litio como captor de bióxido de carbono.

3.1 Difracción de rayos X

Posterior a la síntesis de cada uno de los materiales, se realizó la caracterización por difracción de rayos X (DRX).

Con la finalidad de relacionar las principales variables consideradas durante las diferentes síntesis, con los resultados de la caracterización por DRX, a continuación se presenta de manera dividida los resultados correspondientes a los materiales obtenidos por coprecipitación y por reacción en estado sólido, haciendo una breve descripción sobre las condiciones de síntesis de cada una de las muestras. Vale la pena recordar que todas las muestras fueron calcinadas a 800°C, independientemente del método de síntesis, a excepción de la síntesis por reacción en estado sólido llevada a cabo en base a lo reportado por Prakash y colaboradores, en donde se calcino primeramente a 750°C por 24 horas, para posteriormente calcinar a 800°C en las siguientes 24 horas.

3.1.1 Síntesis por coprecipitación

Los resultados obtenidos de la caracterización por DRX del material obtenido por coprecipitación utilizando agua como medio dispersante a una temperatura de

calcinación de 800°C resultaron en una mezcla de fases (figura 15). El Li_2CuO_2 se encuentra mezclado con uno de los reactivos, óxido de cobre (CuO); esta mezcla de fases es consecuencia de una deficiente conversión en la reacción. Es importante señalar que la utilización de agua como medio disolvente permitió disolver únicamente al carbonato de litio (Li_2CO_3), que al incorporar el CuO resultó en una suspensión. Seguramente la poca integración de los reactivos fue el causante de la deficiente conversión a Li_2CuO_2 .

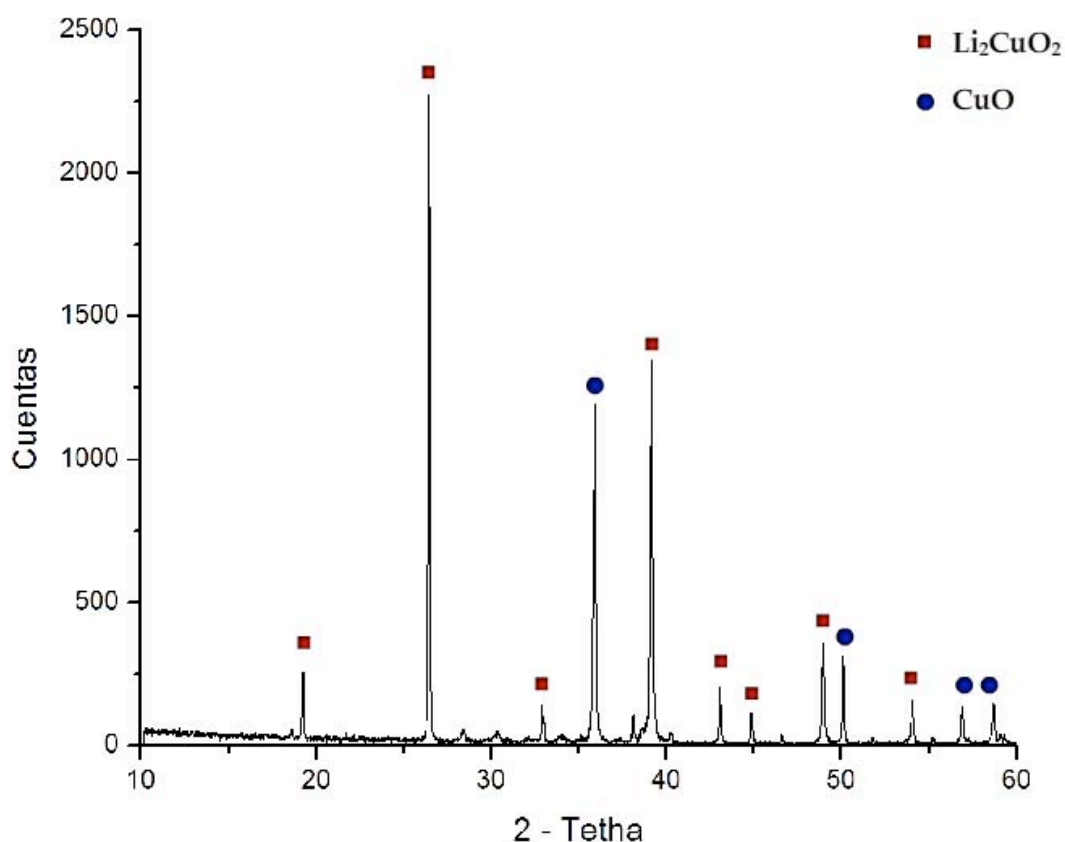


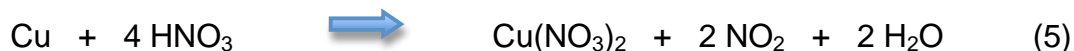
Figura 15. Difractograma de la síntesis por coprecipitación utilizando agua como medio disolvente.

En lo que respecta a la síntesis realizada por coprecipitación utilizando ácido nítrico como medio disolvente, se obtuvo la fase Li_2CuO_2 . Para ésta síntesis fue estudiado el efecto que tiene el tiempo de calcinación. En la figura 16 se puede observar una relación directa entre ésta variable y la intensidad observada en los

difractogramas, lo que también puede hacer referencia al tamaño de los cristales del material. Como se podría esperar, la definición de los picos e intensidades en los difractogramas de los materiales aumento con el tiempo de calcinación, mostrando intensidades de aproximadamente 1000 cps a 2500 cps para las muestras tratadas térmicamente por 2 y 24 horas, respectivamente. Es importante mencionar que en la figura 16 se utilizaron las claves para describir los materiales mencionados anteriormente; el uso de las claves, como ya se explico deben entenderse como sigue: las primeras letras corresponden al método de síntesis, COP, se refiere a coprecipitación, el siguiente número, corresponde al tiempo de calcinación 2, 6 y 24 horas para este caso, la temperatura de calcinación fue de 800°C en las tres síntesis. Por ejemplo, el cerámico COP(24) corresponde al material sintetizado por coprecipitación utilizando HNO₃ como medio disolvente, calcinado a 800 °C durante 24 horas.

El análisis de tamaño de cristal no se pudo realizar cuantitativamente, puesto que en todos los casos se obtuvieron tamaños mayores 500 Å , lo cual esta fuera de los límites de detección de acuerdo al modelo de Debye-Scherrer.

A diferencia de la síntesis descrita anteriormente con agua como medio disolvente, en este caso se realizó una reacción primeramente entre el cobre metálico y el ácido nítrico (reacción 5), para posteriormente mezclarse junto con el Li₂CO₃.



Esto permitió cambiar la naturaleza de uno de los reactivos, de cobre metálico a nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂) y como consecuencia los resultados en cuanto a pureza del material obtenido, fueron mejores. Sin embargo, en ninguno de los casos se logro obtener el Li₂CuO₂ puro.

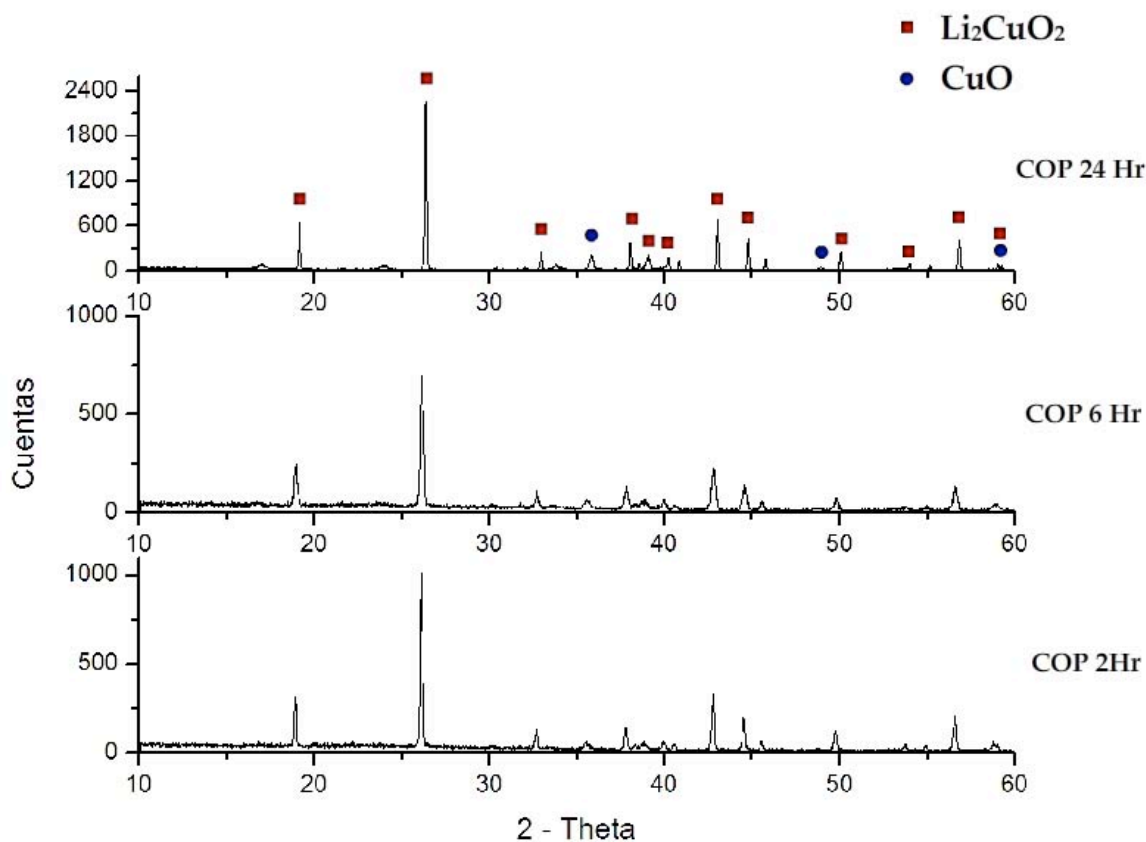


Figura 16. Difractogramas de las síntesis por coprecipitación con HNO₃ en función del tiempo de calcinación

3.1.2 Síntesis por reacción en estado sólido

3.1.2.1 Síntesis a partir de carbonato de litio y óxido de cobre

La síntesis realizada con carbonato de litio y óxido de cobre como reactivos, resultó en un material de dos fases tal como se puede apreciar en la figura 17. Las fases identificadas son CuO y Li₂CuO₂. Al realizar una comparación entre las intensidades de los picos principales correspondientes al CuO y el Li₂CuO₂ se puede ver que son muy semejantes, lo que indica una alta concentración de óxido de cobre obtenida en ésta síntesis, esto puede deberse a que se necesita un exceso de litio mayor al 10% para poder compensar la sublimación de este durante la reacción.

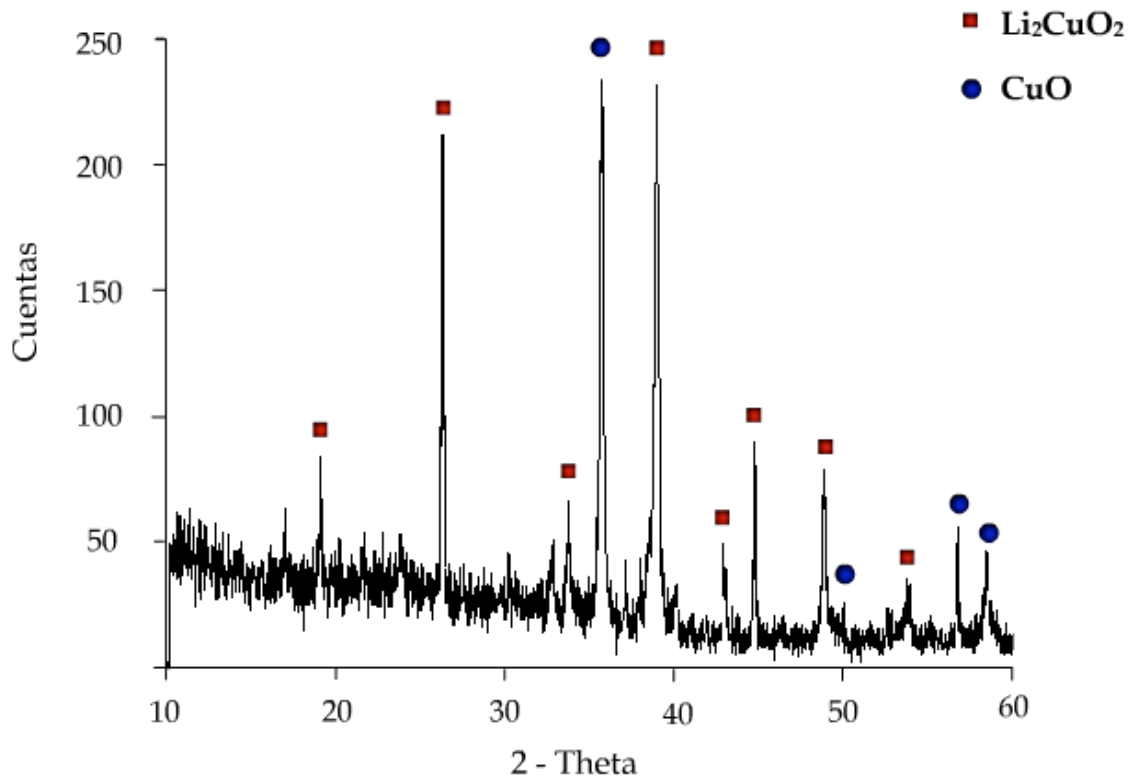


Figura 17. Difractograma de la síntesis por estado sólido con 10% de exceso de Li_2CO_3 .

Referente a la síntesis basada en lo especificado en el método representado en la figura 12 (capítulo 2), se obtuvieron resultados similares a la síntesis anterior con 10% de exceso de litio. Sin embargo, en la figura 18, claramente se observa que las concentraciones de ambas fases son mayores, por lo que las intensidades y definición de los picos es mucho mayor, incluso fue posible obtener la fase de interés (Li_2CuO_2) ligeramente mas pura que en el caso anterior.

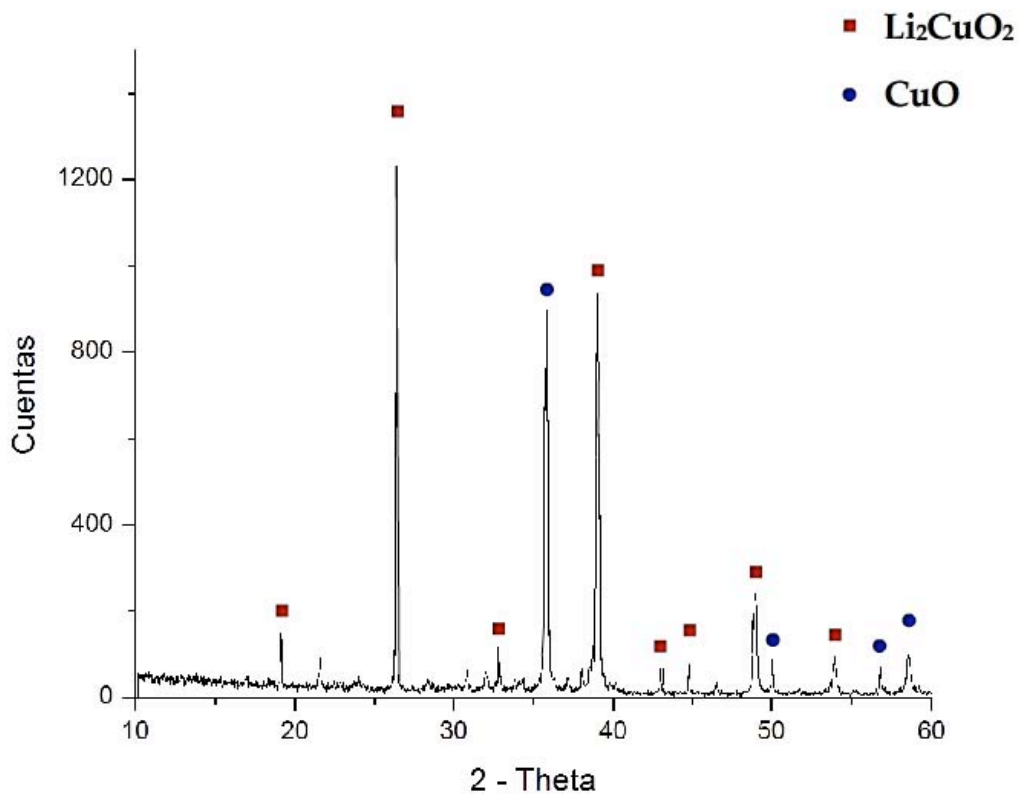


Figura 18. Difractograma de la síntesis por estado sólido de acuerdo a lo reportado por Prakash y colaboradores (8% de exceso)

Aunque el exceso de litio en los dos métodos anteriores no fue suficiente para obtener una sola fase en el material sintetizado, la síntesis llevada a cabo con 8% de exceso resultó ligeramente mejor, debido a la incorporación de litio durante la reacción, lo que posiblemente ayudó a compensar esta limitante a pesar de que se agregó una cantidad menor de litio en comparación al otro método de síntesis (10%).

3.1.2.2 Síntesis a partir de óxido de litio y óxido de cobre

Para facilitar la redacción y la comprensión de esta tesis se utilizarán claves para identificar cada una de las muestras sintetizadas con óxido de litio y óxido de

cobre como reactivos, utilizando el método de reacción en estado sólido. Las claves están conformadas inicialmente por letras en mayúsculas correspondientes al método de síntesis, en este caso se utilizará, ES, para hacer referencia al método de síntesis por estado sólido, el número inmediato corresponde al porcentaje de litio en exceso agregado durante la síntesis, finalmente, el número después del espacio corresponde al tiempo de calcinación; por ejemplo, la muestra ES15 6hr, corresponde a la muestra sintetizada en estado sólido utilizando 15% de exceso de litio y calcinada a 800°C durante 6 horas. Todas las muestras fueron calcinadas a 800°C, por lo que no es considerado como una variable y por lo tanto no está incluido en el formato de las claves.

La fase obtenida en las síntesis realizadas utilizando óxido de litio y óxido de cobre fue el cuprato de litio puro, para la resolución del difractómetro de rayos X. Fueron observados picos claramente definidos y delgados lo que da idea de un tamaño de cristal grande.

En los materiales sintetizados por este método se observó un ligero aumento en la intensidad y definición de los picos de los difractogramas al aumentar la cantidad de litio en la reacción, esto es un indicio de que la cantidad de fase formada es ligeramente mayor a medida que se incorpora litio en exceso. Sin embargo, el tiempo de calcinación no modifica significativamente las características de los materiales sintetizados.

En las figuras 19 y 20 es evidente la despreciable dependencia entre el tiempo de calcinación y la pureza de las fases obtenidas. Sin embargo, al comparar ambas figuras (19 y 20) se puede observar un incremento en la intensidad de los difractogramas a medida que la cantidad de litio aumenta.

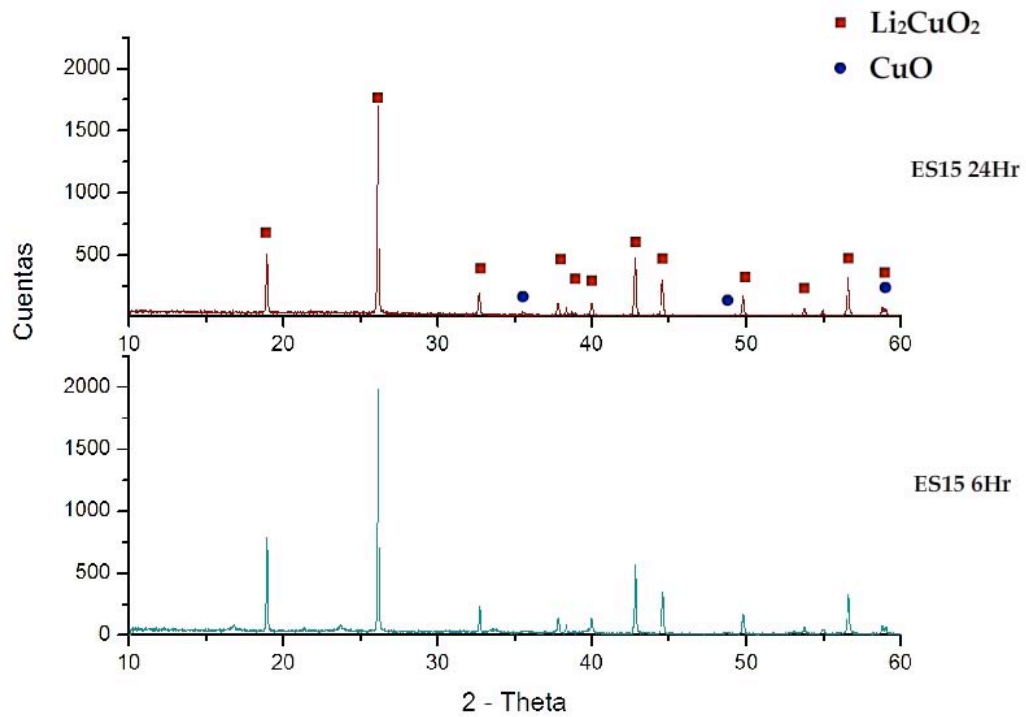


Figura 19 . Difractogramas de las síntesis por reacción estado sólido con 15% de exceso de Li_2O .

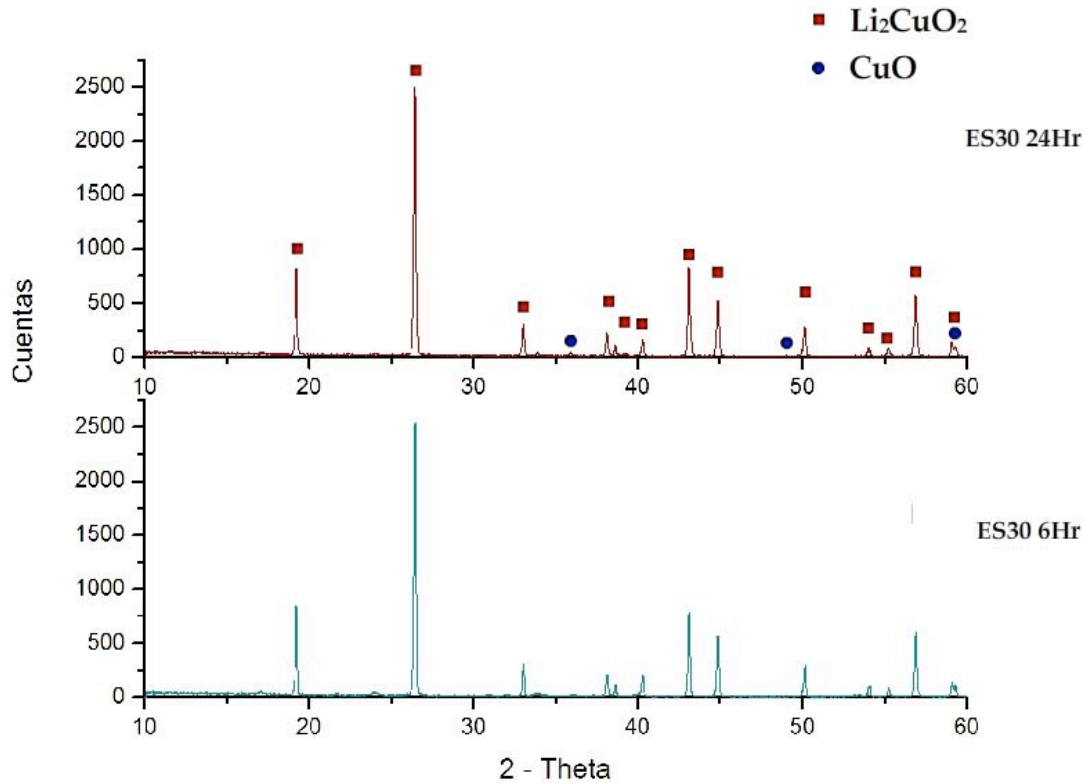


Figura 20. Difractogramas de las síntesis por reacción en estado sólido con 30% de exceso de Li_2O .

En la figura 21 se observa la comparación de los materiales, ES10, ES15, ES30 y ES50, en función de la cantidad de litio en exceso. En todos los casos dio como resultado una constante, refiriéndose a la pureza e identificación del material. Es importante mencionar que no fueron detectados corrimientos en los difractogramas. La fase identificada en los diferentes materiales es la misma, lo que indica que la incorporación de litio en exceso no favorece la formación de nuevas fases o al menos no se encuentran en concentraciones visibles para difracción de rayos X. Una primera opción es que el litio agregado durante la síntesis se este incorporando en la estructura del Li_2CuO_2 , posiblemente de manera intersticial entre los planos de CuO_4 , con lo que se puede comprender que la fase identificada en los diferentes materiales sea la misma, ya que el coeficiente de absorción de rayos X del litio es de apenas 0.716, que en comparación con los mismos coeficientes del oxígeno (11.5) y cobre (52.9), es muy pequeño. Otra opción es que el litio en exceso este formando pequeñas cantidades de un material amorfo por lo que no es posible identificarlo por DRX. Por lo tanto, un estudio de caracterización estructural mucho más profundo deberá ser realizado, para comprender totalmente la estructura de este material.

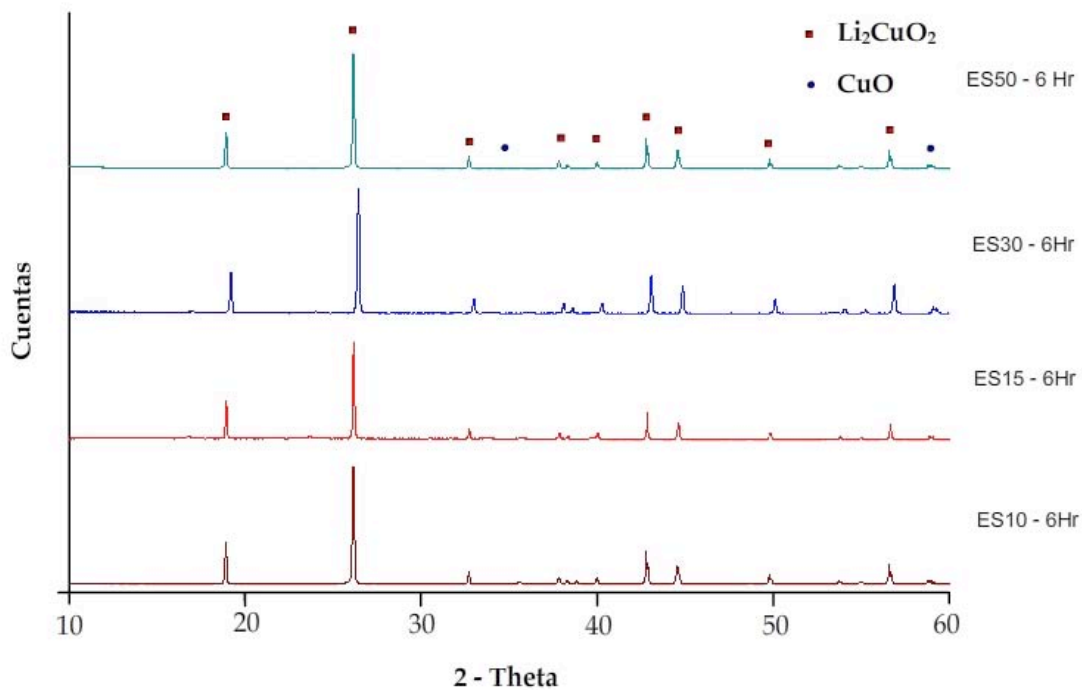


Figura 21. Difractogramas de las síntesis realizadas por reacción en estado sólido en función de la cantidad de litio. Los difractogramas corresponden a los materiales sintetizados por estado sólido utilizando 10, 15 30 y 50% de exceso de litio, lo que corresponde a las claves ES10, ES15, ES30 y ES 50, respectivamente, todas después de 6 horas de calcinación.

3.2 Selección de materiales

En base a los resultados obtenidos en la caracterización realizada por DRX, cinco materiales fueron seleccionados tomando como prioridad la pureza. Con el objetivo de facilitar la lectura de este proyecto, en la siguiente tabla (tabla 1) se resumen las claves y características de los materiales a considerar para siguientes evaluaciones.

Método de síntesis	Cantidad de litio en exceso (%)	Clave	Tiempo de reacción (horas)	Temperatura de calcinación (°C)
Reacción en estado sólido	10	ES10	6	800
	15	ES15	6	800
	30	ES30	6	800
	50	ES50	6	800
Coprecipitación	10	COP(24)	24	800

Tabla 1. Resumen de los materiales seleccionados.

3.3 Espectroscopia de Absorción Atómica

Inicialmente el exceso de litio fue adicionado para compensar la pérdida del mismo a las temperaturas de síntesis. Sin embargo, los resultados llevaron a la producción de Li_2CuO_2 con diferentes porcentajes teóricos de litio en exceso, los cuales no fueron detectados durante la caracterización por DRX. Por lo tanto, la relación de litio en los materiales seleccionados fue verificada por medio de absorción atómica de flama, se encontraron cantidades de litio superiores a las estequiométricas. En la tabla 2 se presenta la composición química real de los materiales, $\text{Li}_{2+x}\text{CuO}_{2+x/2}$. La fórmula de los cupratos se normalizó a una unidad de cobre por cada elemento formula, lo que implicó la presencia de algunos oxígenos extras para compensar eléctricamente al material. Puesto que por absorción atómica sólo es posible determinar cantidades atómicas de los elementos presentes en la muestra, y no la cantidad de elementos enlazados, no es posible asegurar que lo reportado en la tabla 2 corresponde a la formula real del cerámico. Sin embargo, es una buena forma de representar de manera condensada las proporciones atómicas de los elementos presentes en el cerámico.

Con el objetivo de establecer las condiciones de reacción que permitieron obtener mejores resultados al momento de la incorporación del litio, es posible comparar las relaciones atómicas que se consideraron al momento de hacer la síntesis con las proporciones obtenidas por absorción atómica. Estos resultados sugieren que,

tal y como esta reportado, existen pérdidas de litio debidas principalmente a la sublimación de este. Estas perdidas tienen una relación con la cantidad de litio en exceso incorporado durante la síntesis, a mayor cantidad de litio en exceso, menos perdidas de este durante la calcinación (tabla 2).

Clave	Cantidad teórica de litio en exceso (%)	Relación atómica teórica	Relación atómica determinada por absorción atómica	Pérdidas de litio (%)
ES10	10	$\text{Li}_{2.2}\text{CuO}_{2.1}$	$\text{Li}_{2.03}\text{CuO}_{2.01}$	85.76
ES15	15	$\text{Li}_{2.3}\text{CuO}_{2.15}$	$\text{Li}_{2.14}\text{CuO}_{2.07}$	53.42
ES30	30	$\text{Li}_{2.6}\text{CuO}_{2.3}$	$\text{Li}_{2.49}\text{CuO}_{2.24}$	18.67
ES50	50	$\text{Li}_3\text{CuO}_{2.5}$	$\text{Li}_{2.79}\text{CuO}_{2.39}$	21.06
COP(24)	10	$\text{Li}_{2.2}\text{CuO}_{2.1}$	$\text{Li}_{2.07}\text{CuO}_{2.03}$	65.31

Tabla 2. Resultados obtenidos por absorción atómica.

3.4 Microscopía electrónica de barrido

La morfología y tamaño de las partículas de los materiales seleccionados, fue caracterizado a través de microscopía electrónica de barrido (MEB).

3.4.1 Materiales obtenidos por reacción en estado sólido

Referente a la morfología de estos materiales, se observaron aglomerados de partículas en forma de bastones. Sin embargo, los materiales presentaron un cambio en su morfología como función del incremento de litio en exceso agregado durante la síntesis (*Figuras 22, 24, 26 y 28*).

Las imágenes obtenidas por MEB del material ES10 muestran partículas de formas variadas (figura 22). Sin embargo la mayoría de estas partículas parecen tener forma de bastones o incluso partículas esféricas. No se aprecia algún tipo de textura, por lo se podrían considerar partículas lisas.

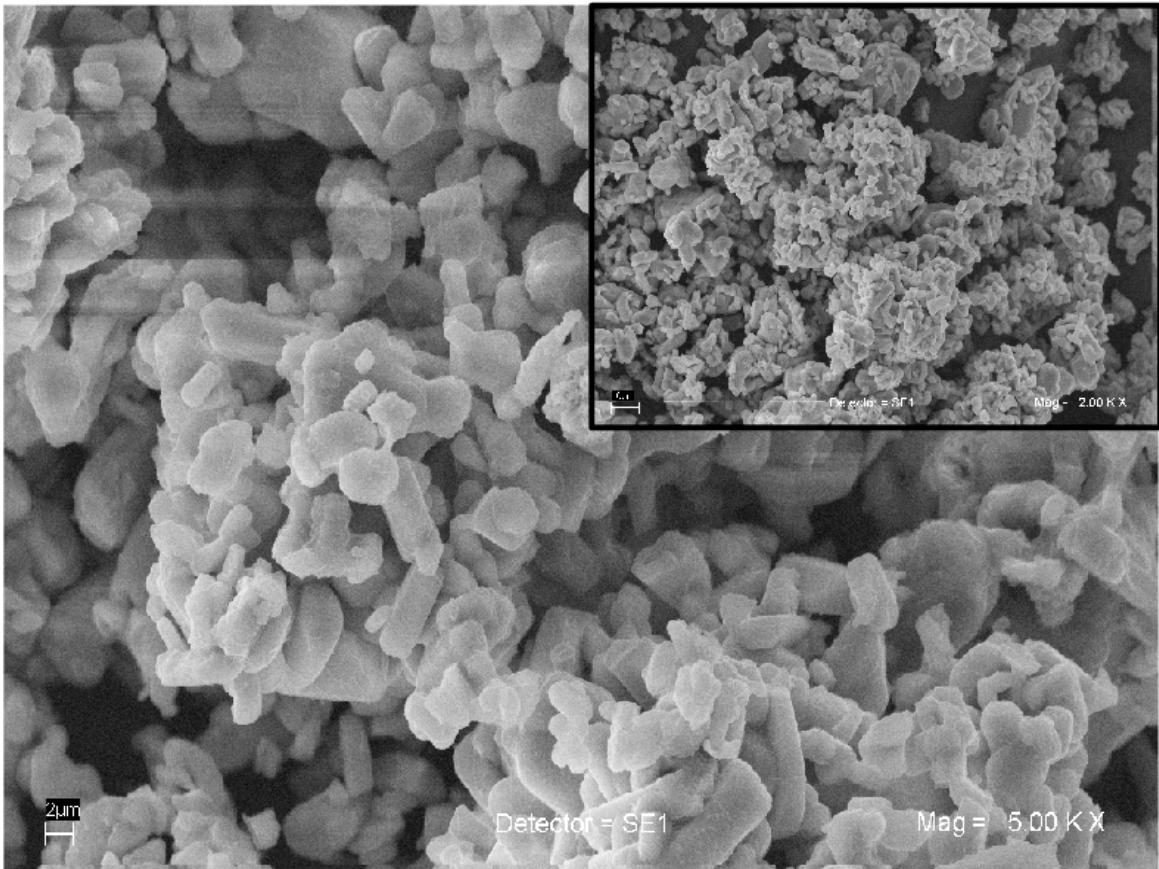


Figura 22. Imágenes MEB de Li_2CuO_2 sintetizado por estado sólido con 10% de exceso de Li_2O (ES10).

La distribución de tamaño de partícula para ES10 presentada en la figura 23 muestra un tamaño de partícula promedio de 3.4 μm . La distribución de este material se encuentra entre partículas de 1 a 6 μm , en donde el 64% se encuentra entre 2 y 4 μm .

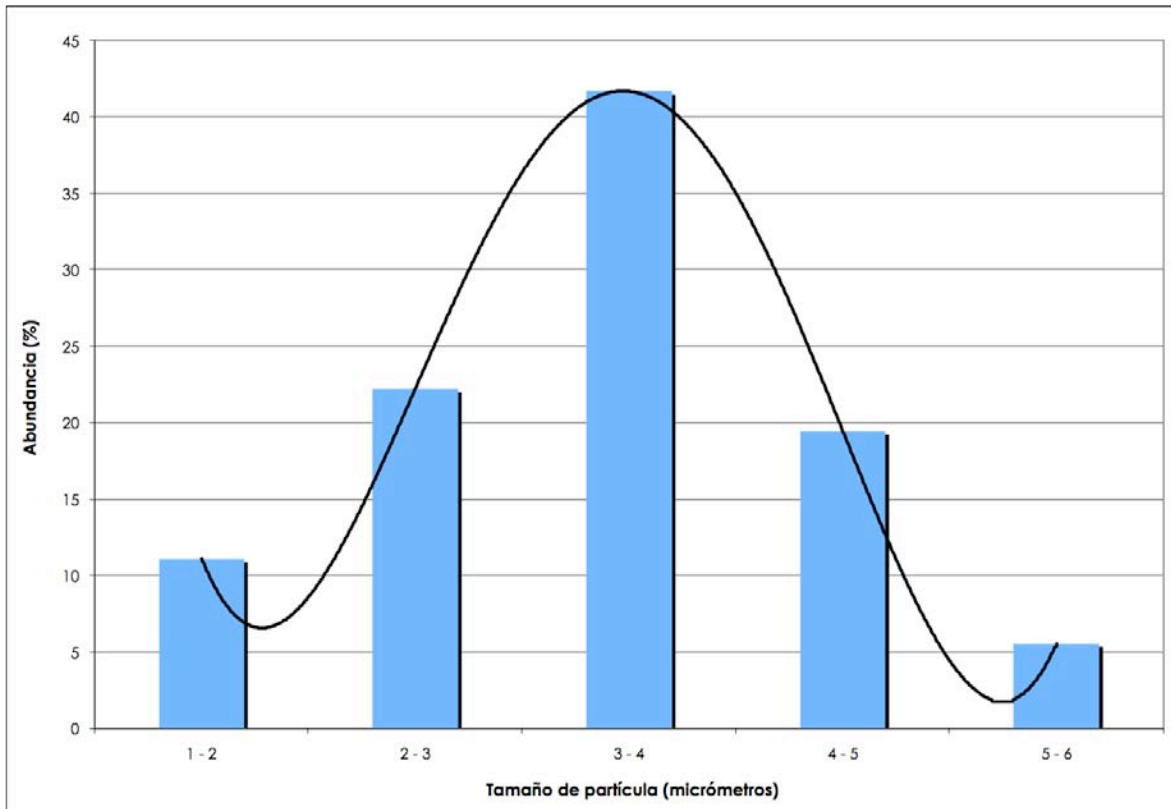


Figura 23. Distribución de tamaño de partícula de Li_2CuO_2 sintetizado por estado sólido con 10% de exceso de Li_2O (ES10).

A diferencia de la morfología observada en ES10, las imágenes de microscopía para ES15 presentadas en la figura 24 muestran formas menos definidas, aunque todavía es posible detectar los bastones y esferas, que se encuentran unidas formando aglomerados de partículas aparentemente más grandes que en ES10.

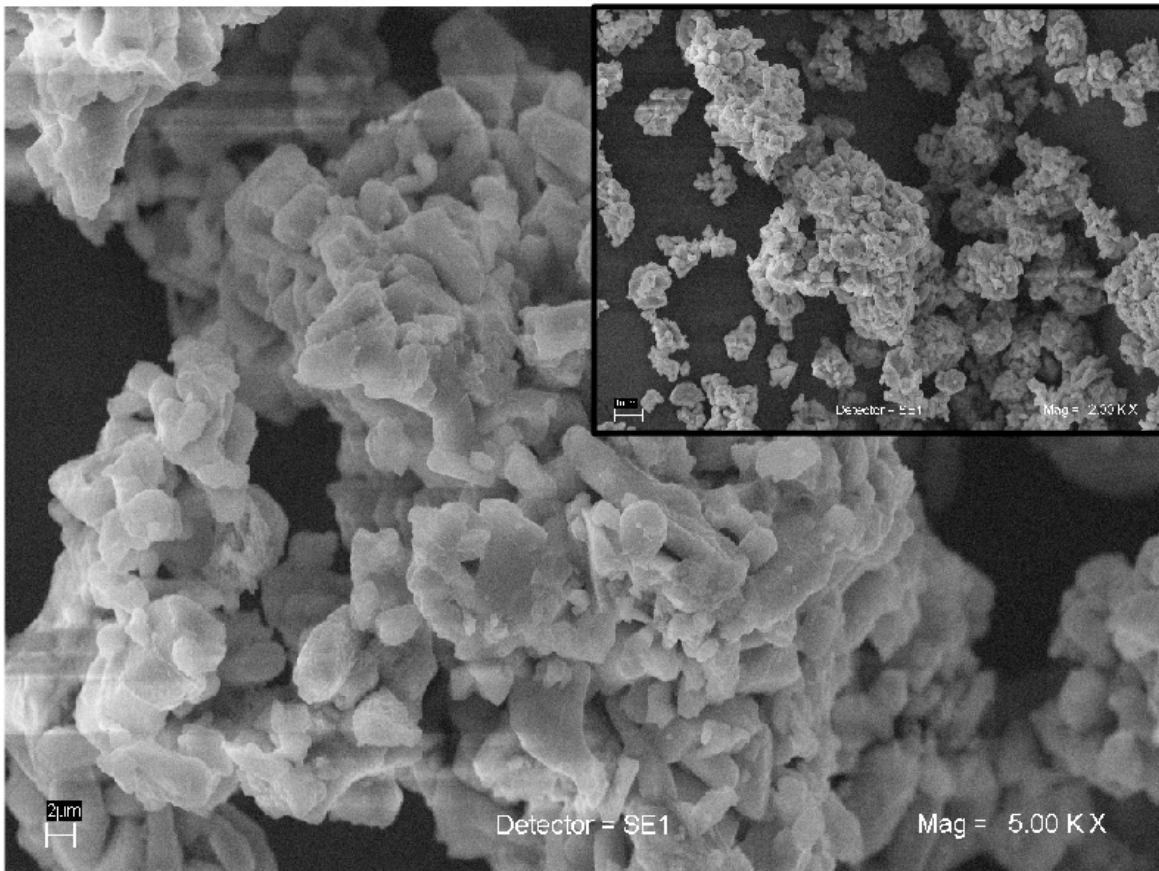


Figura 24. Imágenes MEB de Li_2CuO_2 sintetizado por estado sólido con 15% de exceso de Li_2O (ES15).

En la figura 25 se presenta la distribución de tamaño de partícula correspondiente al material ES15, el cual resultó tener en promedio partículas de $5.9 \mu\text{m}$. El intervalo en el cual fueron cuantificadas estas partículas fue de 2 a $10 \mu\text{m}$, en donde el 67% corresponde a partículas entre 4 y $7 \mu\text{m}$. Sin embargo, es evidente que la distribución de tamaño para este material es más dispersa que en el caso anterior, incluso es posible detectar un segundo grupo de partículas entre 8 y $10 \mu\text{m}$ que representan casi el 20 % del total.

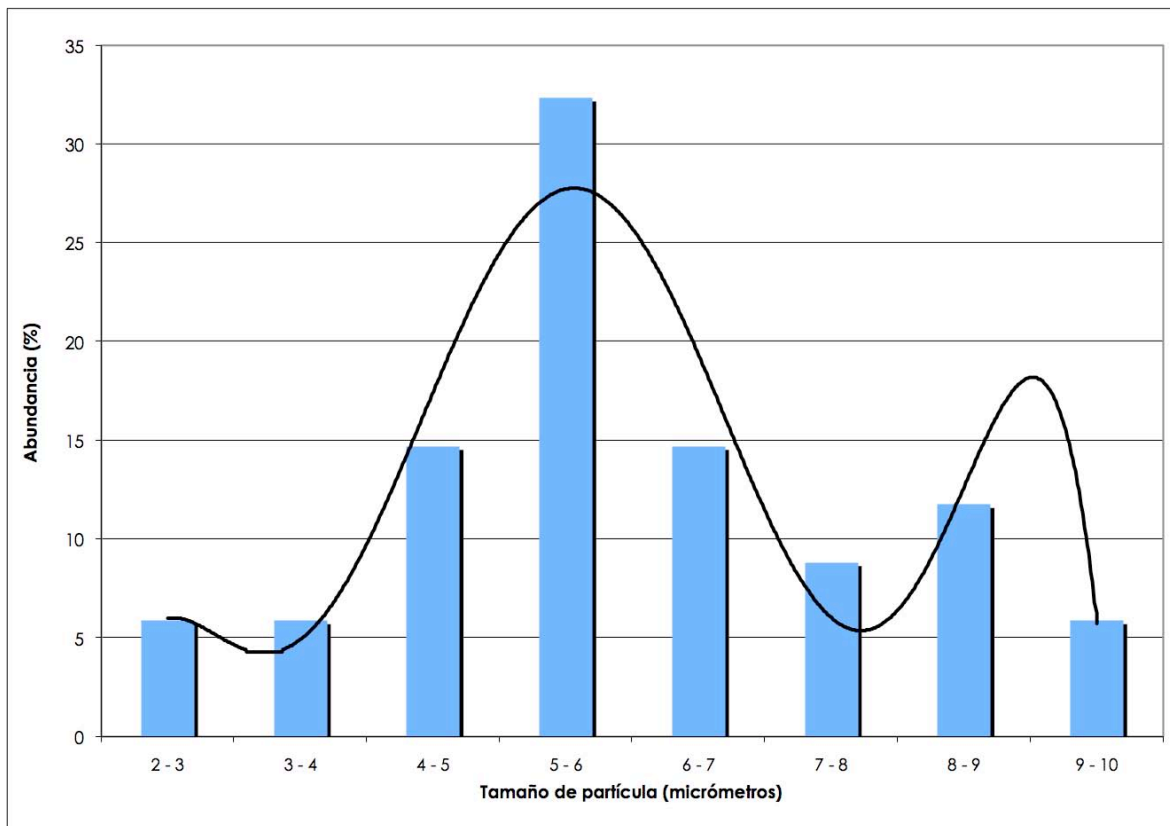


Figura 25. Distribución de tamaño de partícula de Li_2CuO_2 sintetizado por estado sólido con 15% de exceso de Li_2O (ES15).

En la figura 26 se puede apreciar que la morfología del material ES30 contiene las mismas formas básicas que los materiales anteriores. Sin embargo, se presentan aglomerados más grandes así como partículas con formas irregulares, aparentemente formadas por la unión de otras mas pequeñas, lo que también origina un cambio en la textura del material, presentando algunas partes facetadas.

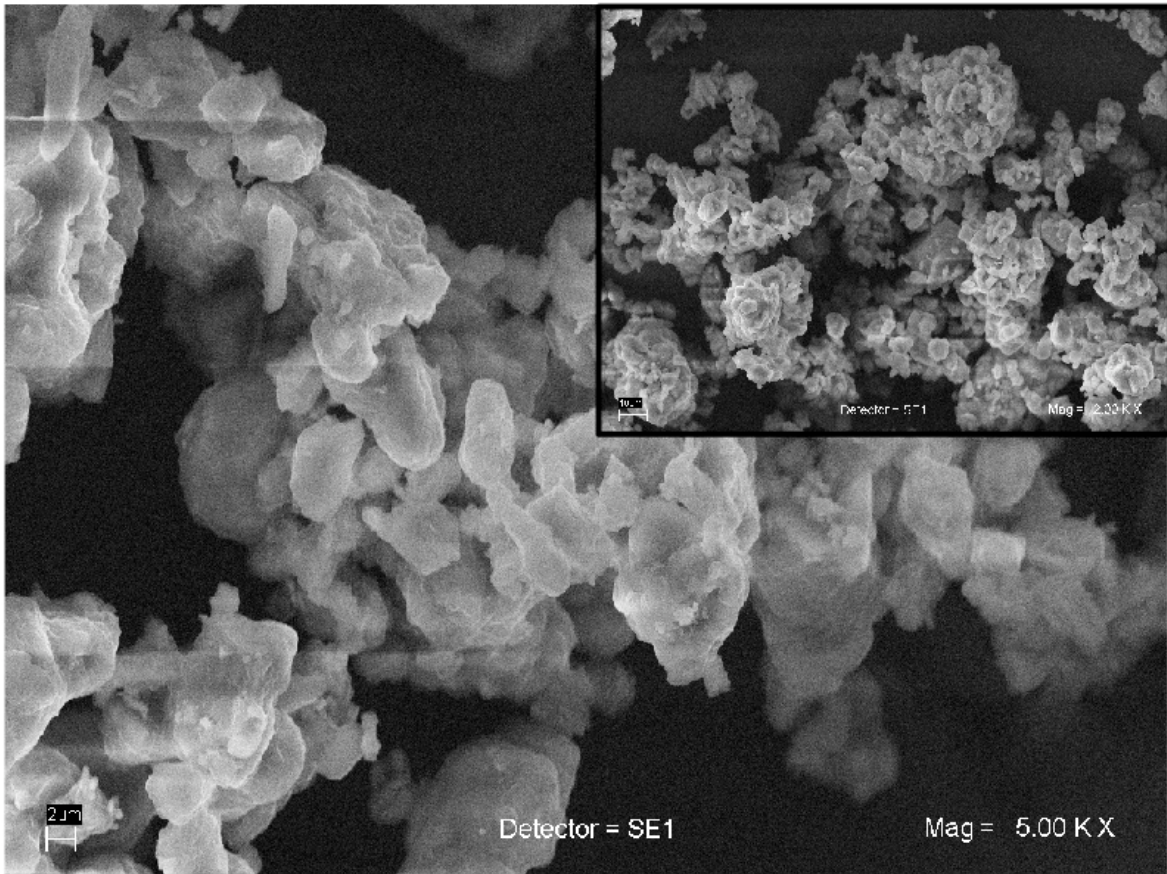


Figura 26. Imágenes MEB de Li_2CuO_2 sintetizado por estado sólido con 30% de exceso de Li_2O (ES30).

La distribución de tamaño de partícula para ES30 (figura 27) se encuentra en un intervalo de mayor tamaño que los casos anteriores, teniendo partículas entre 5 y 18 μm , con lo que se puede ver que la dispersión de los datos es mayor que los casos anteriores, resaltando que igual que para ES15, existe un segundo grupo de partículas entre 13 y 15 μm representando el 15%. Es importante resaltar que lo que aparecía como un segundo grupo predominante de tamaño en la muestra ES15 ahora representa la mayoría, el 57%, con partículas entre 6 y 10 μm para el material ES30. El tamaño promedio de partícula en este caso fue de 9.9 μm .

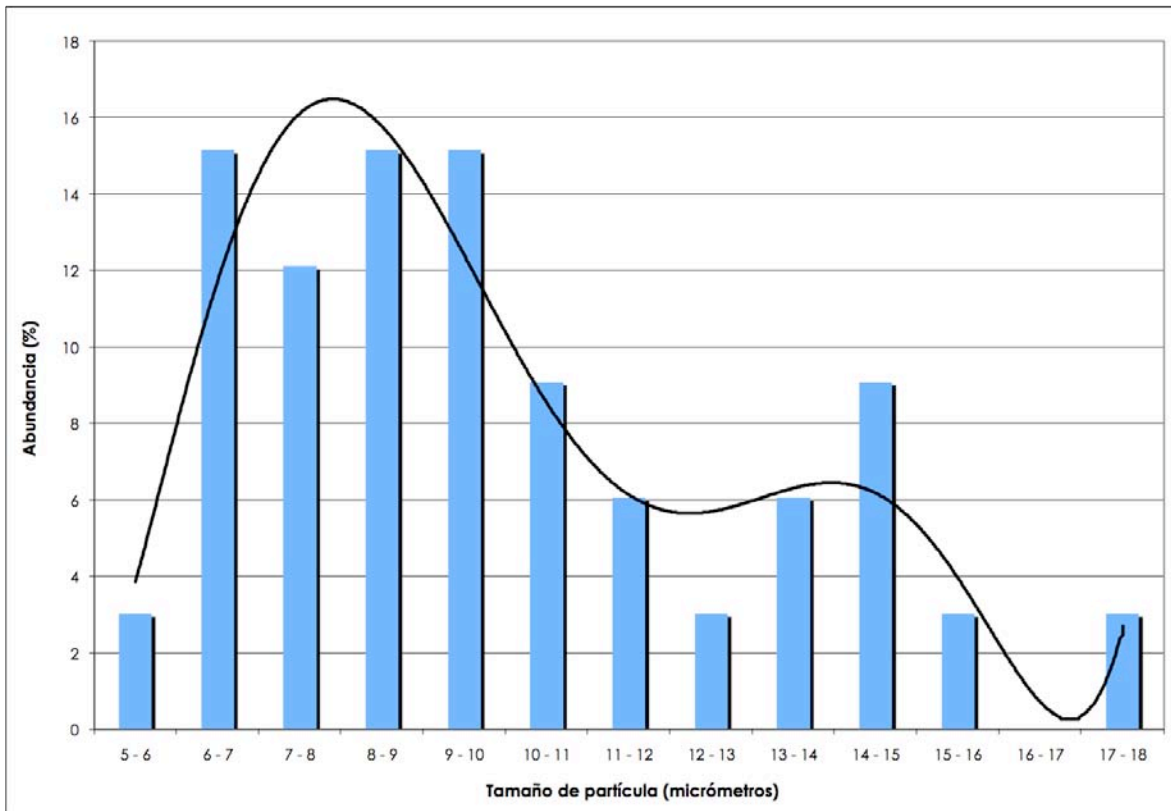


Figura 27. Distribución de tamaño de partícula de Li_2CuO_2 sintetizado por estado sólido con 30% de exceso de Li_2O (ES30).

Finalmente, las formas encontradas en el material ES50, como se puede ver en la figura 28, son irregulares y ya no es posible detectar formas de bastones o esferas. Además en este caso la formación de una mucho mayor textura superficial es evidente.

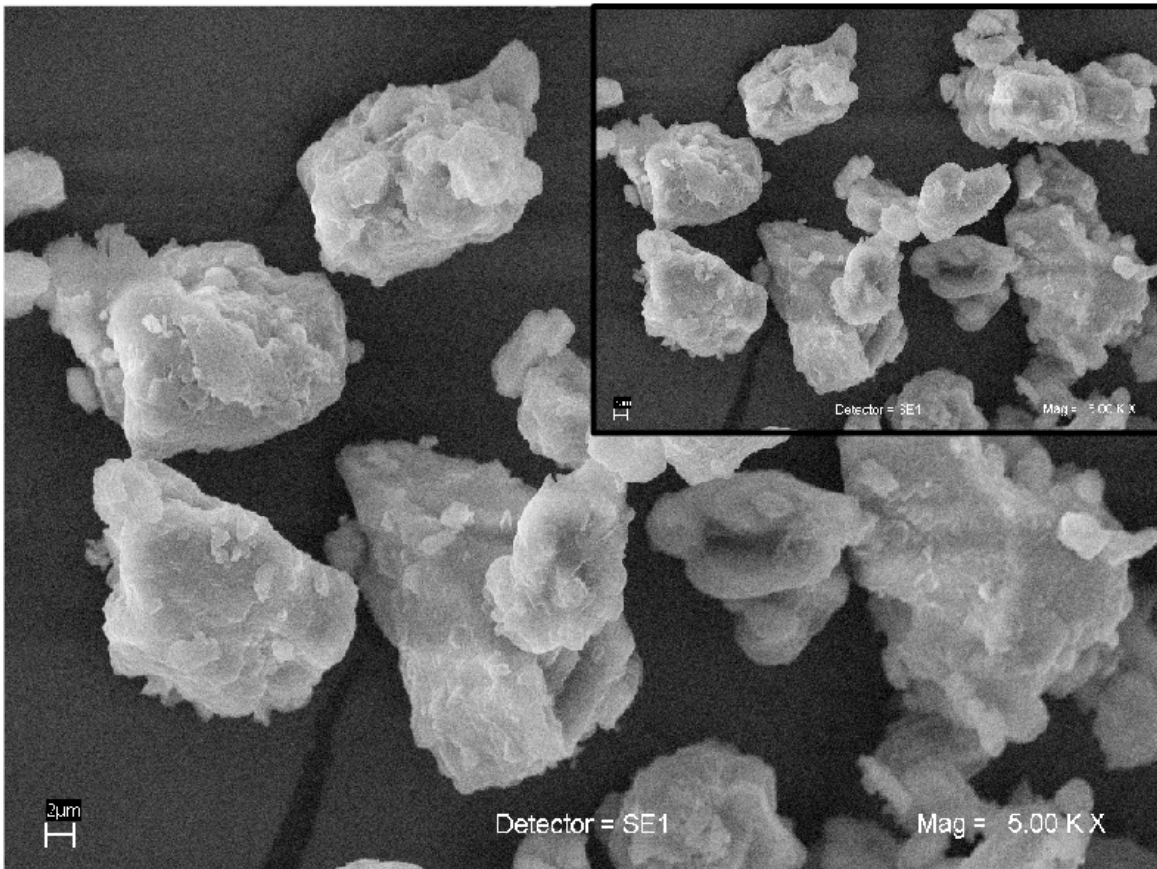


Figura 28. Imágenes MEB de Li_2CuO_2 sintetizado por estado sólido con 50% de exceso de Li_2O (ES50).

Para el material ES50 se observaron partículas en promedio de 17.9 μm . Sin embargo, el intervalo de tamaño de partículas para este material fue mucho mayor (8 a 35 μm), resaltando que las partículas entre 14 y 18 μm se encuentran en mayor proporción, 36% con respecto a las demás (Figura 29).

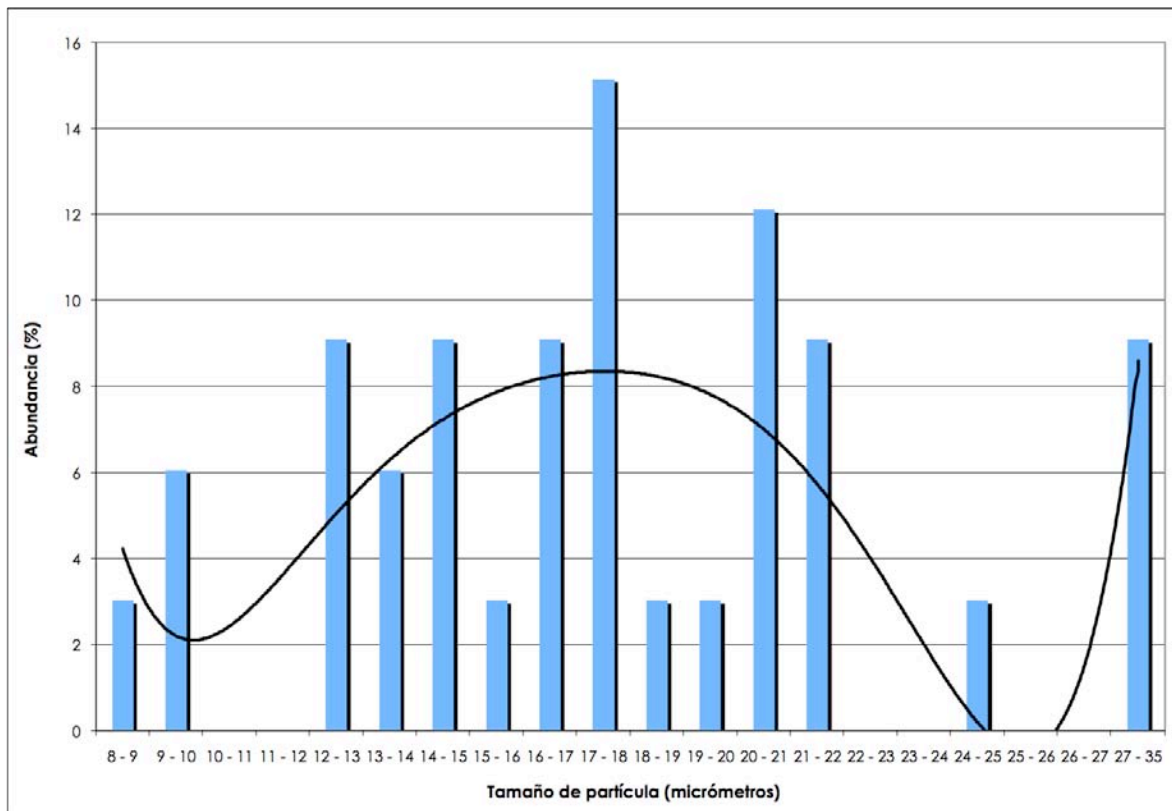


Figura 29. Distribución de tamaño de partícula de Li_2CuO_2 sintetizado por estado sólido con 50% de exceso de Li_2O (ES50).

Aunque el método por el cual se realizó la cuantificación del tamaño de partícula no deja de ser cualitativo, esto principalmente por la cantidad de partículas que son tomadas en cuenta para realizar la cuantificación, es un método que permite tener una idea de cómo es que evoluciona el tamaño de las partículas a medida que una variable, en este caso la cantidad de litio, se incrementa. Dicho análisis permitió establecer una relación directa entre el tamaño de partícula y la cantidad de litio que tal como se puede ver en la figura 30.

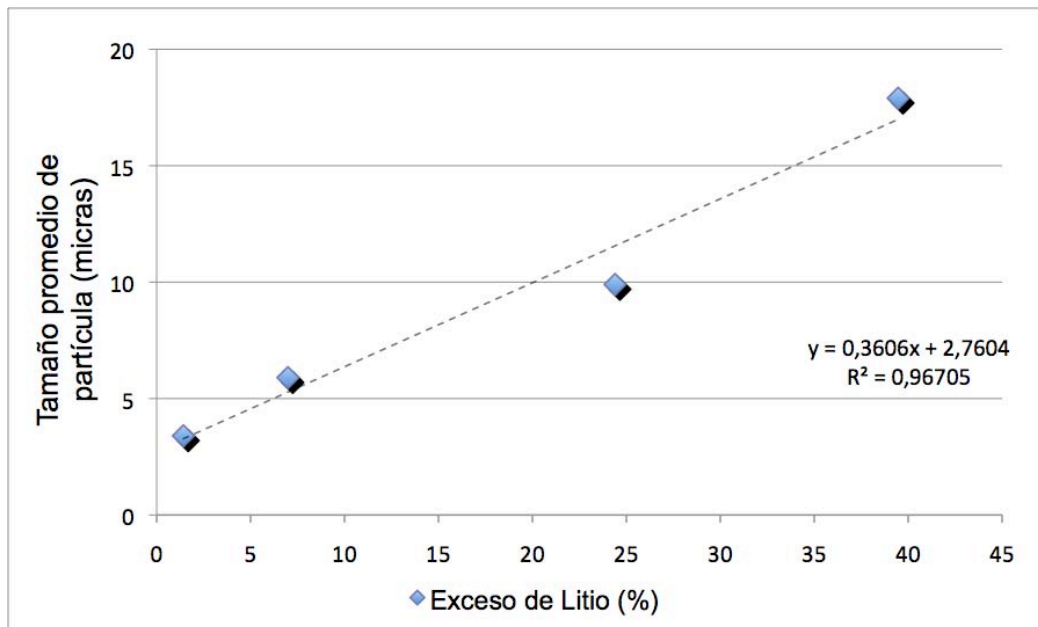


Figura 30. Tamaño promedio de partículas en función de la cantidad de litio para los materiales obtenidos por estado sólido (ES10, ES15, ES30 y ES50).

Como se puede ver en los resultados obtenidos por MEB los materiales mostraron un cambio en su morfología. Estos cambios seguramente fueron resultado de la sinterización favorecida por el litio en exceso. Incluso es posible ver a simple vista un incremento del tamaño de partícula a medida que la cantidad de litio aumenta. Sin embargo, es mucho mas evidente al analizar las curvas de distribución de tamaño de partícula (*Figuras 23, 25, 27 y 29*). Así como la figura 30 que muestra una relación lineal creciente entre el tamaño promedio de partícula y la cantidad de litio en exceso.

3.4.2 Material obtenido por coprecipitación

La imagen de este material sugiere la formación de un material laminado (*Figura 31*), este mismo laminado, produce una gran texturización de la superficie. El tamaño promedio de partícula para este material fue de 12.2 μm . El tamaño de las partículas se encuentra en un intervalo de 4 a 19 μm , donde las proporciones de

tamaños mayoritarios se encuentran entre 10 y 14 μm representando el 46% de la abundancia total (Figura 32).

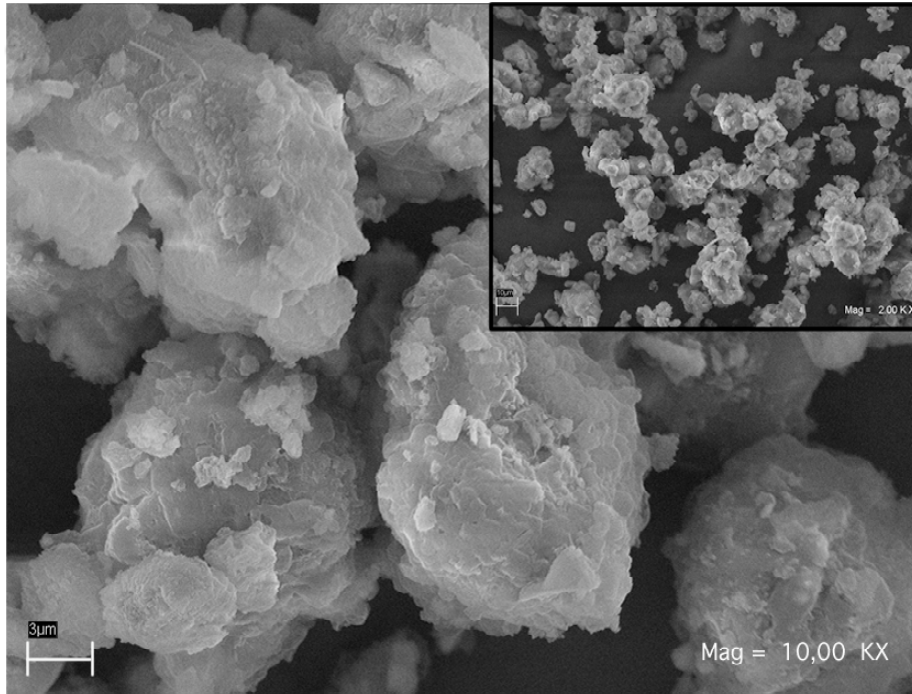


Figura 31. Imágenes MEB de Li_2CuO_2 sintetizado por coprecipitación con 10% de exceso de Litio (COP 24hr).

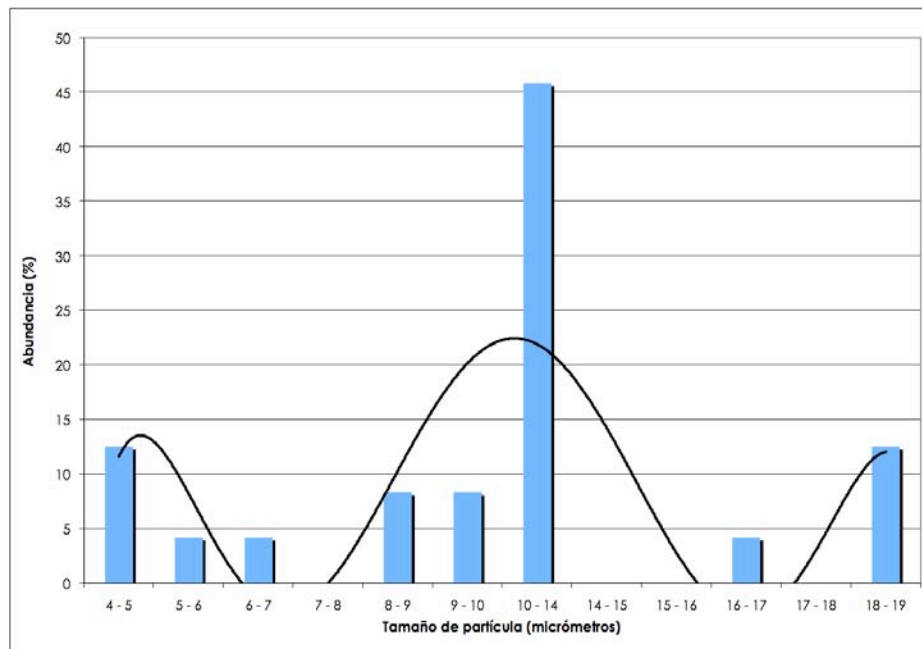


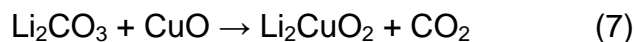
Figura 32. Distribución de tamaño de partícula de Li_2CuO_2 sintetizado por coprecipitación con 10% de exceso de Litio (COP 24hr).

3.5 Análisis de la captura de CO₂

De acuerdo con la literatura referente a la captura de CO₂ en materiales cerámicos, esta reportado que estos materiales reaccionan de manera reversible con el CO₂. En caso de que el Li₂CuO₂ sea un material captor de bióxido de carbono se puede esperar que el mecanismo de reacción sea similar al publicado para materiales cerámicos de litio captores de CO₂, por lo que durante el análisis termogravimétrico en atmósfera de CO₂ se presentaría un intervalo de temperatura en donde la siguiente reacción se vería favorecida (reacción 6).



Posteriormente a temperaturas superiores, se esperaría que la siguiente reacción se llevara a cabo (reacción 7). Este intervalo de temperatura es el que corresponde a la desorción del CO₂ para obtener nuevamente los reactivos correspondientes:



En base a la reacción 6 es posible determinar la capacidad teórica máxima de captura, si consideramos que cada mol de cuprato de litio reacciona con una mol de bióxido de carbono, se puede estimar que el cuprato de litio puede captar 0.39 gramos de CO₂ por cada gramo de Li₂CuO₂.

3.5.1 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico dinámico fue llevado a cabo considerando una nueva selección de materiales COP24, ES15, ES30 y ES50, el objetivo de esta selección fue el de observar el efecto que tiene la incorporación de litio en la captura de

bióxido de carbono. Posteriormente se realizó un análisis isotérmico con la finalidad de obtener mayor información, de tipo cinético, sobre los procesos identificados en el estudio dinámico. Para el estudio isotérmico, fue seleccionado el material ES30 por ser este uno de los materiales más representativos.

3.5.2 *Análisis Termogravimétrico Dinámico*

En los termogramas de los cupratos de litio seleccionados, es claro ver que diferentes fenómenos se llevan a cabo, incluso se pueden ver cinco zonas claramente definidas por intervalos de temperatura. En la figura 33 se muestra el termograma correspondiente a la muestra COP(24) en donde se puede ver que a temperaturas inferiores a los 100 °C, ocurre un fenómeno de deshidratación. Este primer decremento en el peso del cerámico corresponde a la evaporación de algunas moléculas de agua depositadas en la superficie del cerámico. Posteriormente, se pueden observar dos incrementos en el peso del cerámico, esto en temperaturas entre 120-400 °C y 500-690 °C, lo que corresponde con lo reportado para algunos cerámicos alcalinos. En estos casos el proceso de absorción se divide principalmente en dos etapas, tal y como es modelado en diferentes trabajos publicados por Pfeiffer y colaboradores^{33, 34}. La primera etapa (120-400 °C) corresponde a una absorción superficial, lo que provoca la formación de una capa de carbonato de litio que envuelve las partículas del cerámico. Al ocurrir esto, la absorción se detiene temporalmente pero sólo hasta que la temperatura se incrementa lo suficiente para activar el proceso difusivo del litio (500-690 °C). Es en esta parte donde se inicia la segunda etapa, que principalmente esta identificada por la difusión del litio a través de la estructura del material. La primera etapa es de baja capacidad de captura de CO₂ en comparación con la segunda etapa donde comienza a existir una interacción mucho más intensa en lo que a la movilidad del litio se refiere. Provocando así que la formación de carbonato de litio y por consiguiente la absorción de CO₂, aumente

³³ Mosqueda H. A., Bosch P., Pfeiffer H., Chemistry of Materials, 18 (2006) 2307.

³⁴ Pfeiffer H. and Bosch P., Chem. Mater., 17 (2005) 1704.

drásticamente a partir de los 610 °C hasta los 690 °C. A temperaturas superiores a los 700 °C e inferiores a los 840 °C, se inicia el proceso de desorción. Sin embargo, también se puede observar un último incremento en el peso del cerámico a 850 °C, que de acuerdo a lo reportado se debe a un segundo proceso de absorción ocasionado por la sublimación del litio como óxido de litio (Li_2O)³⁴. Esto parece indicar que el Li_2O reacciona con el CO_2 produciendo nuevamente Li_2CO_3 , que desaparece después por la acción de la descomposición térmica.

Es importante resaltar que otro dato que permite concluir que la sublimación del litio, y consecuentemente la descomposición del material se esta llevando a cabo, a temperaturas cercanas a los 900 °C, es el hecho de que la masa del cerámico comienza a disminuir a valores incluso inferiores a la masa inicial. Se puede ver que a temperaturas cercanas a los 1000 °C, la pérdida de masa, sobrepasa el 15%, respecto a la masa inicial.

A 1000 °C se ha perdido casi el 20% de la masa original de la muestra. La relación en peso del Li_2O respecto al Li_2CuO_2 , corresponde al 27.39 %, lo que significa que a temperaturas por arriba de los 1000 °C, el proceso de descomposición continuaría hasta perder 7.39% mas, en peso, y la masa residual deberá corresponder únicamente al CuO . Estos datos representan información que puede ser muy útil al momento de pensar en una aplicación, puesto que, esta directamente relacionado con el intervalo de temperatura en el cual el material puede funcionar y ser utilizado de una manera reciclable.

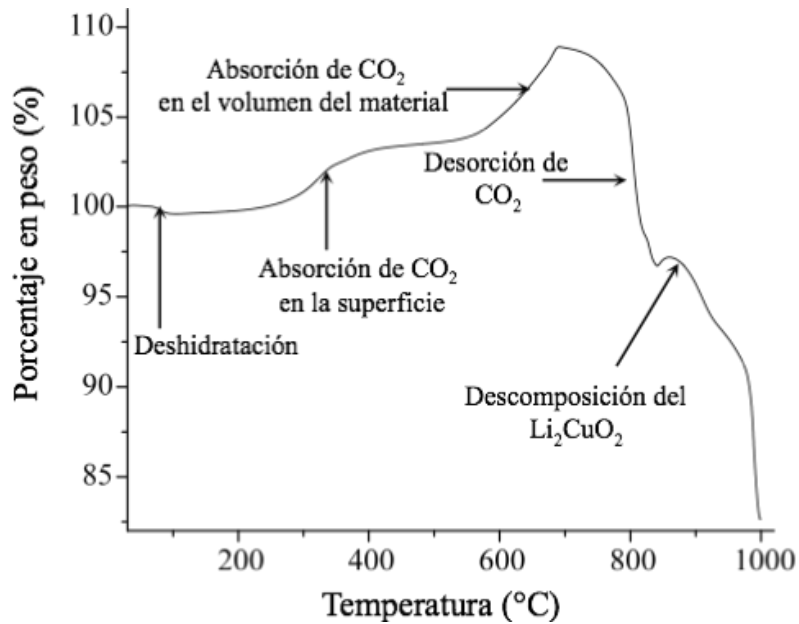


Figura 33. Termograma dinámico en una atmósfera de CO₂ correspondiente al material COP(24).

En la figura 34 se pueden observar de manera comparativa los termogramas correspondientes a los cerámicos seleccionados (la zona correspondiente a la deshidratación fue descartada, con la finalidad de estandarizar la escala de los termogramas), con lo que se puede ver que las temperaturas a las cuales fueron descritos los diferentes cambios experimentados por el cerámico COP24, son independientes de la cantidad de litio, lo que indica que el mecanismo de captura y descomposición del material es igual para todos los materiales. No obstante, es evidente que existe una relación directa entre la absorción máxima de CO₂ y la cantidad de litio total en los materiales. Tal y como se esperaba, el material con mayor cantidad de litio, ES50, fue también el material que absorbió más CO₂, 2.5 veces más que ES15.

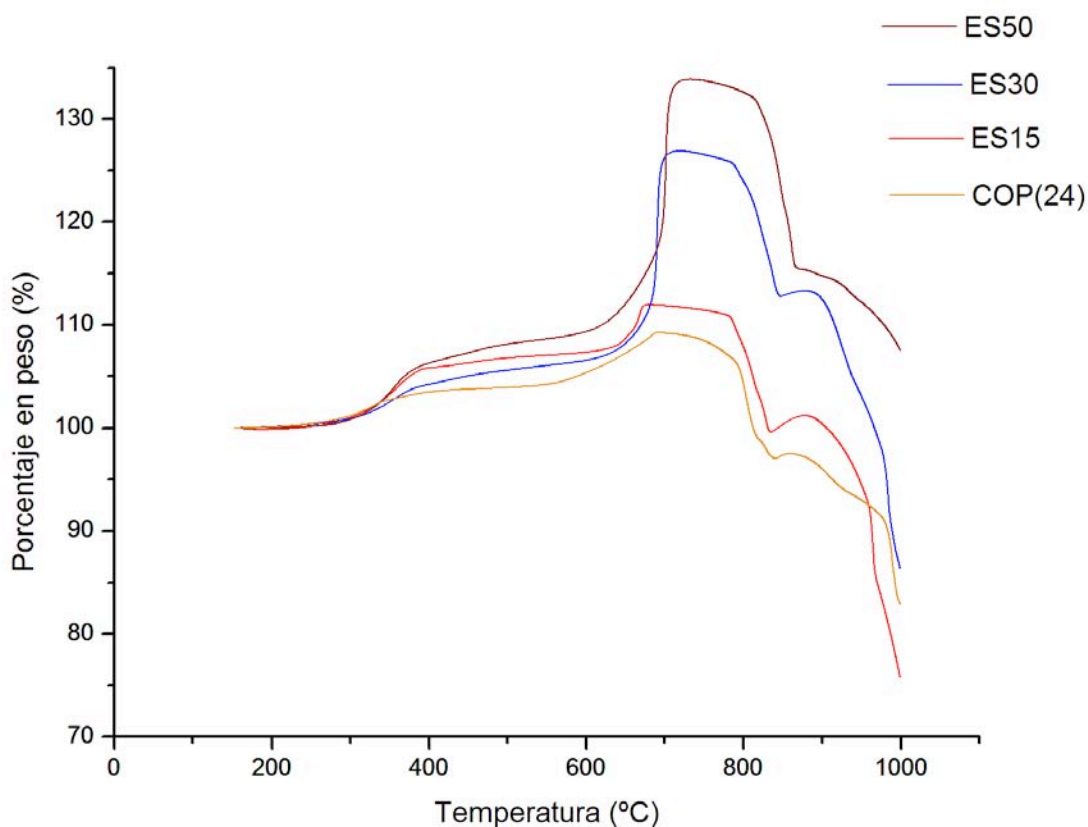


Figura 34. Termogramas dinámicos de los diferentes materiales de estudio, dentro de una atmósfera de CO₂.

Los resultados obtenidos a partir de los termogramas permitieron determinar la relación existente entre la máxima absorción de CO₂ y la cantidad de litio en exceso (tabla 3). Con esta información fue posible ajustar un modelo lineal (figura 35), con un coeficiente de correlación de 0.982.

Clave	Cantidad real de litio en exceso (%)	Absorción máxima de CO ₂	Relación atómica obtenida por absorción atómica
COP(24)	3,47	9	Li _{2.07} CuO _{2.03}
ES15	6,99	13	Li _{2.14} CuO _{2.07}
ES30	24,40	26	Li _{2.49} CuO _{2.24}
ES50	39,47	33	Li _{2.79} CuO _{2.39}

Tabla 3. Comparación entre la absorción máxima de los materiales COP24, ES15, ES30 y ES50, tomada a una temperatura de 715 °C.

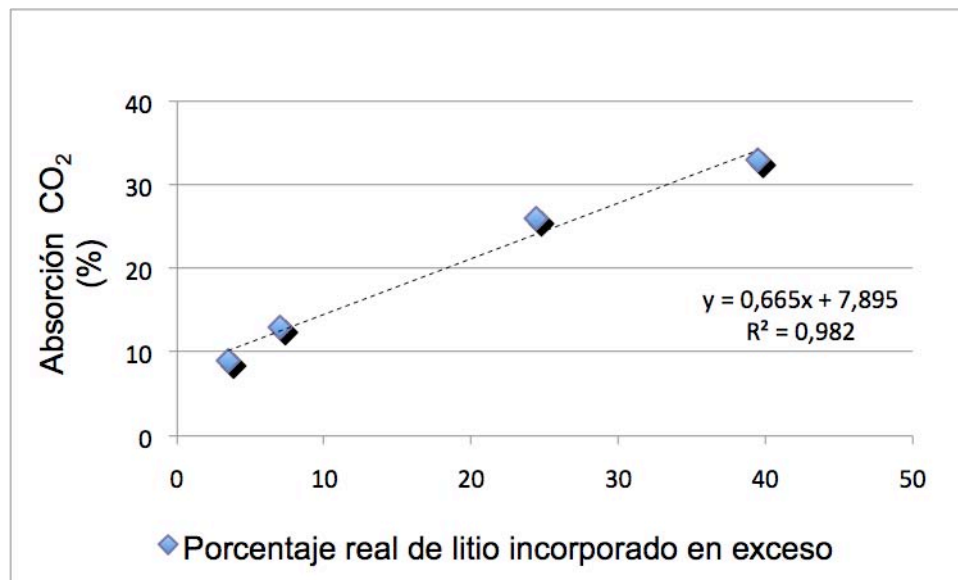


Figura 35. Absorción máxima de CO₂ en función de la cantidad de litio incorporado en los cerámicos COP24, ES15, ES30 y ES50.

El análisis termogravimétrico dinámico permitió identificar las temperaturas en las cuales existen procesos de absorción y desorción de bióxido de carbono, información que permite proponer un mecanismo de reacción de este cerámico con el bióxido de carbono además de establecer el intervalo de temperaturas en el cual el material puede ser utilizado en una aplicación industrial; no obstante, es importante realizar un estudio isotérmico a las temperaturas a las cuales fueron identificados los procesos de sorción (superficial y de volumen), para así tener información cinética de este proceso.

3.5.3 Análisis Termogravimétrico Isotérmico

Para el análisis termogravimétrico isotérmico se seleccionó el material ES30, por ser éste uno de los materiales mas representativos. Ocho isoterma fueron seleccionadas en base a los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico dinámico; 350, 400, 450, 500, 650, 675, 700 y 725 °C.

En la figura 36 se muestran las isotermas correspondientes a altas temperaturas, en donde se verifica que el proceso de absorción se ve favorecido a temperaturas superiores a los 500°C, que es donde el proceso difusivo del litio se activa, obteniendo incrementos de hasta el 38% en peso a una temperatura de 675 °C. Sin embargo, a temperaturas superiores (700 y 725 °C) es evidente una absorción reducida en comparación a la tendencia observada en el intervalo de 600 – 675 °C, lo que se debe principalmente a pérdidas de masa ocasionadas por el proceso de descarbonatación, así como probablemente a la sublimación del litio. Este comportamiento a temperaturas superiores a los 675 °C era evidente si observamos el ATG dinámico (figura 34), a estas temperaturas es apreciable un decremento en la absorción, puesto que es en este intervalo de temperaturas en donde el proceso de desorción comienza a verse favorecido. Al observar las isotermas correspondientes a 700 y 725 °C es evidente que existe una disminución de la masa adquirida durante los primeros minutos de reacción, esto se debe principalmente a que el equilibrio de absorción-desorción se alcanza más rápidamente.

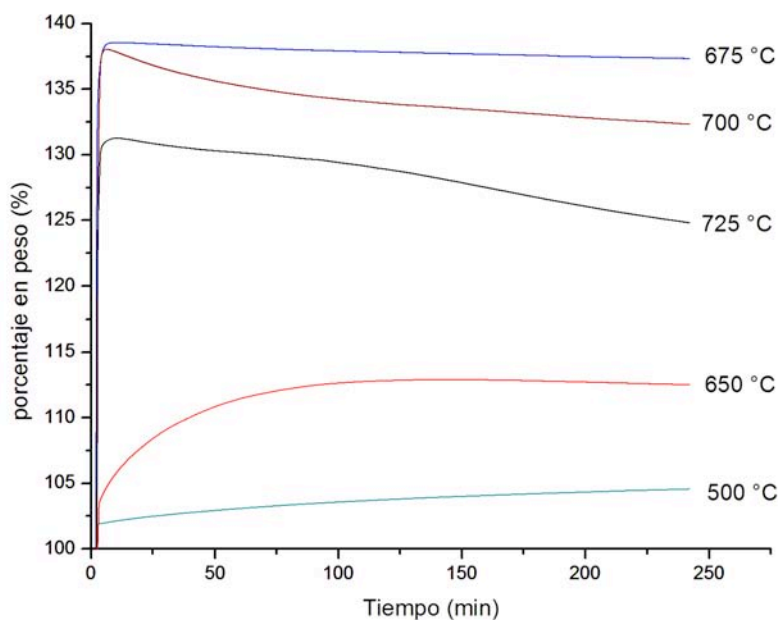


Figura 36. Análisis termogravimétrico isotérmico correspondiente a altas temperaturas (500-725 °C) para el cerámico sintetizado en estado sólido con 30 % de exceso (ES30).

Por el contrario, las isotermas obtenidas a temperaturas bajas (300-500 °C), presentaron un comportamiento atípico. Sin embargo, es un comportamiento que ya se había reportado anteriormente en materiales como el metazirconato de sodio³⁵. En la figura 37 se puede ver que la isoterma correspondiente a 350 °C alcanza un máximo de absorción de 4.5 % en peso. La isoterma correspondiente a los 400°C muestra claramente una absorción menor a la presentada a 350 °C, de tan sólo un 2% en peso, incluso la isoterma a 450, se encuentra por debajo con un 3%. Este comportamiento se opone aparentemente a lo observado a altas temperaturas en donde las elevadas temperaturas favorecen la absorción. Sin embargo, es importante resaltar que a juzgar por los resultados obtenidos en el estudio dinámico se podría decir que a esta temperatura y hasta los 500 °C se está llevando a cabo principalmente un proceso superficial, por lo que la explicación a este comportamiento tiene que ver con un fenómeno de superficie, ocasionado por una disminución del área superficial causado por la sinterización del cerámico debido a un choque térmico causado por la rampa de temperatura (100 °C/min). El hecho de que este fenómeno deje de tener tales repercusiones a temperaturas superiores a los 450 °C se debe a que en este punto el proceso difusivo comienza a tener mucha más importancia, contrarrestando así el efecto que tiene una disminución en el área superficial de las partículas del cerámico.

³⁵ Corte I, Fregoso E, Pfeiffer H., Journal of Physical Chemistry C, (2008), artículo en prensa.

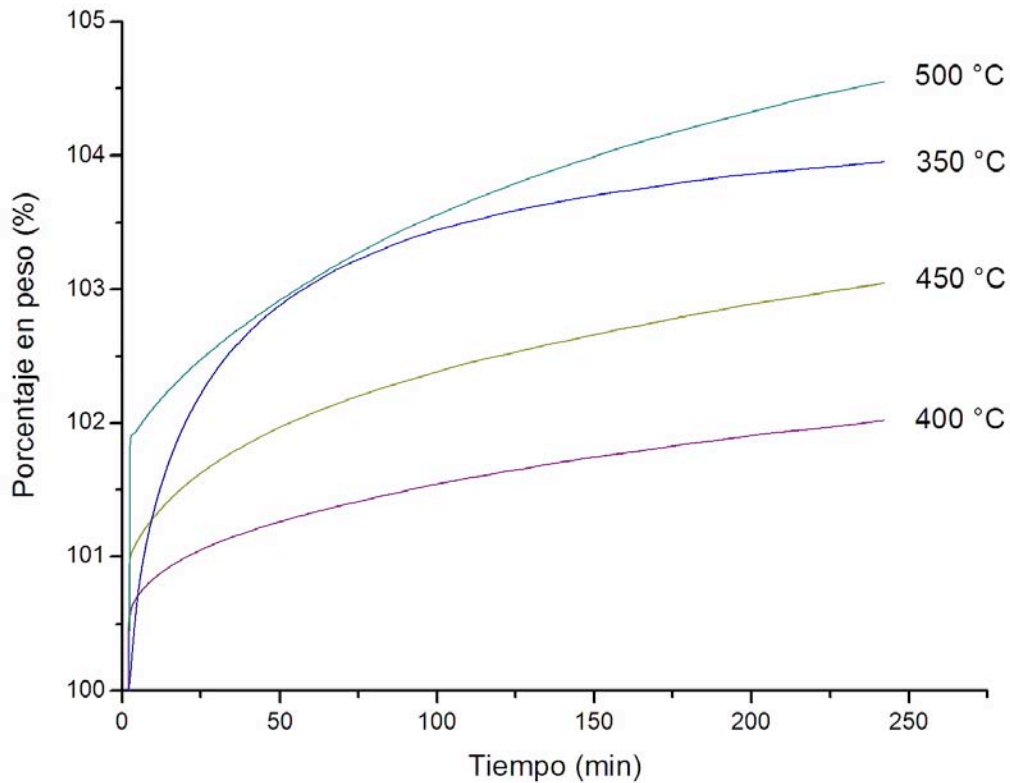


Figura 37. Análisis termogravimétrico isotérmico correspondiente a bajas temperaturas (350-500°C) para el cerámico ES30.

En la figura 38 se presentan nuevamente las isoterms a bajas temperaturas, sin embargo, en esta gráfica sólo se muestran los tiempos cortos, inferiores a 10 minutos. La comparación de las pendientes de las isoterms (tabla 4), indica como era de esperarse, que a mayores temperaturas el proceso de absorción es más rápido. Sin embargo, a tiempos largos el fenómeno de sinterización comienza a ser un impedimento importante, considerando que hasta este punto el proceso de absorción es meramente superficial, y el proceso difusivo del litio está muy poco activo.

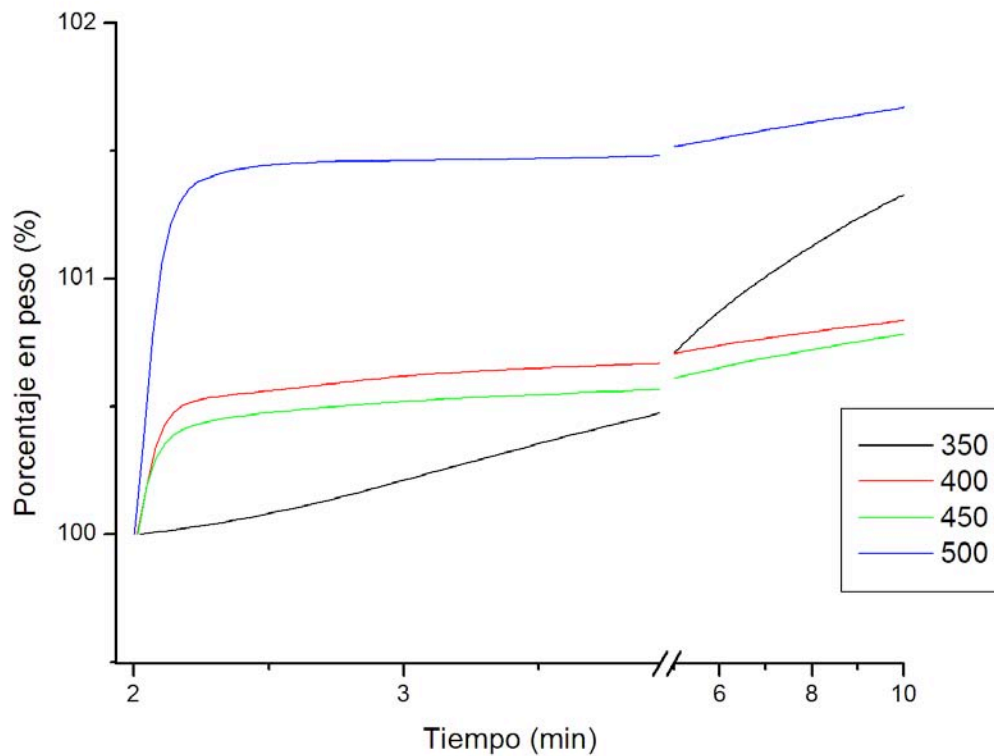


Figura 38. Análisis termogravimétrico isotérmico correspondiente a bajas temperaturas (350-500°C) para el cerámico ES30, considerando tiempos inferiores a los 10 minutos.

Temperatura (°C)	350	400	450	500
Pendiente (%/min)	0.135	5.281	5.964	10.321

Tabla 4. Pendientes calculadas considerando la primera zona lineal de las isotermas correspondientes a temperaturas de 350, 400, 450 y 500 °C.

Con el objetivo de resumir los resultados obtenidos por los análisis termogravimétricos, dinámico e isotérmico, en la figura 39 se presenta de manera sintetizada el mecanismo de captura de CO₂ correspondiente al Li₂CuO₂. Inicialmente entre 20 y 250 °C se lleva a cabo la captura de CO₂ a nivel superficial.

Posteriormente, el intervalo de temperatura en el que se lleva a cabo el mayor incremento en peso del material es de 600 – 700 °C, el cual corresponde a la reacción del volumen, inducida por la alta difusividad del litio. También se consideró la sinterización a temperaturas entre 350 y 500 °C, en donde el proceso de captura se ve reducido por acción de este fenómeno.

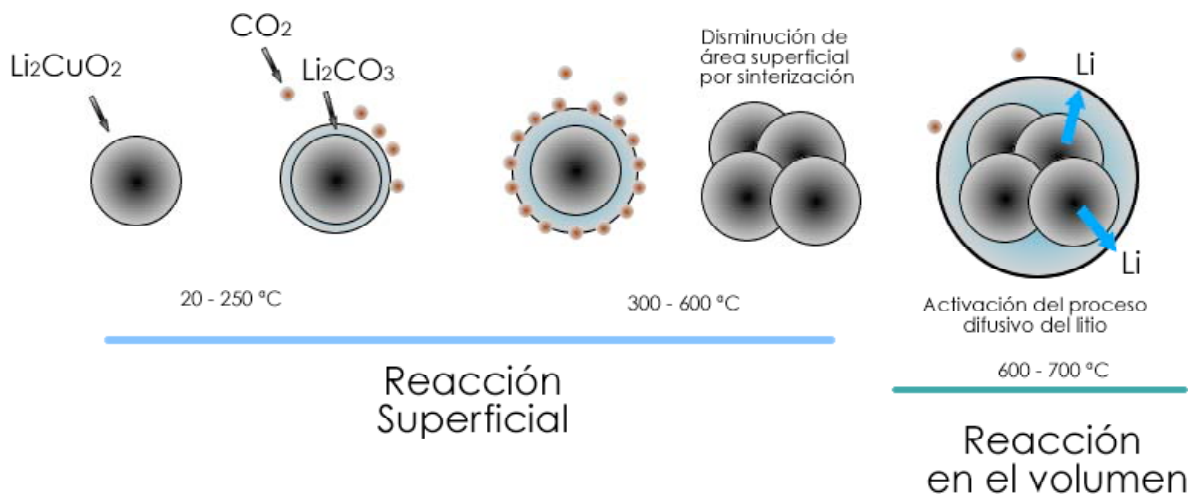


Figura 39. Mecanismo de captura de CO₂ correspondiente al Li₂CuO₂.

3.6 Análisis Cinético

Con el objetivo de tener información sobre la cinética de la reacción entre el Li₂CuO₂ y el CO₂ se consideró hacer un análisis cinético tomando en cuenta los criterios reportados para realizar los ajustes matemáticos. Específicamente, se intentó realizar un ajuste a un modelo de doble exponencial aplicados para otros cerámicos alcalinos^{36, 37}, puesto que, son dos los procesos los que se llevan a cabo, la absorción del CO₂ y la difusión del elemento alcalino a través de la matriz del material. Sin embargo, la aplicación de este método reportado para materiales del mismo tipo no resultó en un ajuste satisfactorio al incluir los datos correspondientes al Li₂CuO₂. Esto se puede explicar si consideramos que en los casos reportados no se tenía litio en exceso, como es el caso del material ES30;

³⁶ Corte I, Fregoso E, Pfeiffer H., Journal of Physical Chemistry C, (2008), artículo en prensa.

³⁷ Venegas M, Fregoso E, Escamilla R, Pfeiffer H., Industrial & Engineering Chemical Research, 46 (2007) 2407.

este hecho seguramente esta favoreciendo o produciendo nuevos fenómenos que deben tomarse en cuenta y por lo tanto impiden un buen ajuste matemático. Este hecho llevo a probar otro tipo de análisis cinético que de igual manera ha sido utilizado para materiales de este tipo ³⁶. Durante éste análisis ha sido considerada una reacción de primer orden para el cerámico, tomando en cuenta tiempos cortos. Esto basados en que el CO₂ esta en exceso en todo momento. Es importante mencionar que los artículos previos han validado este tipo de análisis al comparar los resultados con los obtenidos del modelo de la doble exponencial, encontrando resultados muy similares. Por lo que se considerará la siguiente reacción (reacción 8)

$$\ln[\text{Li}_2\text{CuO}_2] = -kt \quad (8)$$

donde, k es la constante de velocidad de reacción, t es el tiempo y [Li₂CuO₂] es la concentración del cerámico. Fueron seleccionadas las isotermas a bajas temperaturas (350-650°C), para evitar cualquier posible interferencia causada por el proceso de desorción de CO₂ y/o sublimación del litio. En la figura 40 se muestra los ajustes obtenidos en cada caso. Como se podría esperar solo los primeros instantes ajustan linealmente, lo que corresponde al tiempo en el cual solo la reacción superficial se lleva a cabo. A tiempos mayores, una vez formada una capa de carbonato de litio sobre las partículas de Li₂CuO₂, el proceso difusivo debe de interferir. Por otro lado, es evidente que los datos correspondientes a la isoterma de 650 °C no siguen la tendencia mostrada por las otras temperaturas, lo que se puede atribuir a que en esta temperatura el proceso de desorción ya esta activo, provocando interferencias en el análisis.

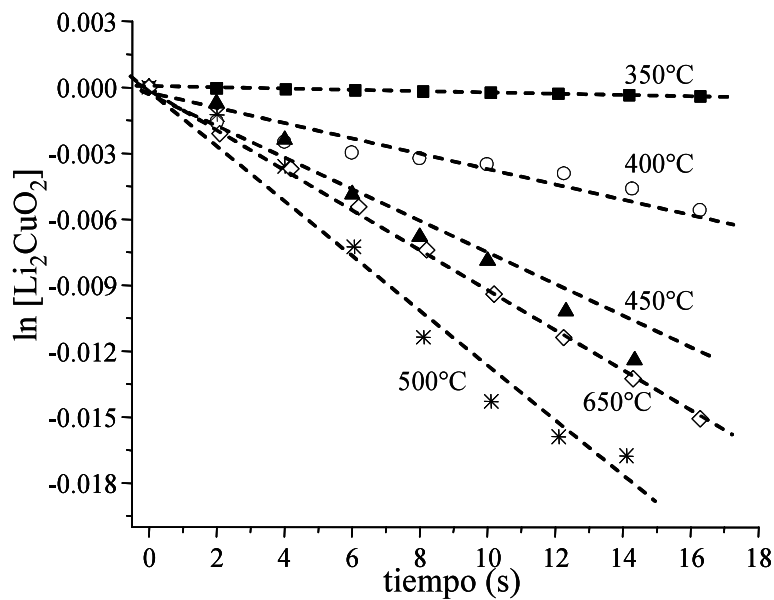


Figura 40. Gráfico de $\ln [\text{Li}_2\text{CuO}_2]$ en función del tiempo.

Las constantes de velocidad fueron calculadas. En la tabla 5 se muestran los valores de las constantes, k , obtenidas a las temperaturas de análisis. Como era de esperarse, los valores de k aumentan en función de la temperatura, lo cual indica que la cinética de la reacción mejora al aumentar la temperatura. Estos datos ajustan con la primera aproximación hecha con el cálculo de las pendientes mostradas en la tabla 4.

Considerando el valor de estas constantes y de acuerdo al modelo de Eyring, el cual modela reacciones entre sólido y gas, es posible calcular el valor de la entalpia de reacción (ΔH_f) por medio de una gráfica de $\ln (k/T)$ en función de $1/T$, si y sólo si la tendencia obtenida es linealmente dependiente de la temperatura. Sin embargo, en la figura 41 se puede observar que no existe una tendencia lineal en los datos, lo que implica que las constantes cinéticas para el material ES30 no son linealmente dependientes de la temperatura, debiendo existir variaciones causadas por factores como la capacidad calorífica del material o diferente reactividad de los litios presentes en el cerámico. Por lo tanto en este caso no fue posible calcular el valor de ΔH_f .

Temperatura (°C)	Constante de velocidad de reacción, k (s^{-1})	Coefficiente de correlación, R^2
350	2.817×10^{-5}	0.9969
400	3.924×10^{-4}	0.9491
450	8.582×10^{-4}	0.9899
500	1.340×10^{-3}	0.9872
650	1.060×10^{-3}	0.9974

Tabla 5. Valores de las constantes de velocidad de reacción calculados a 350, 400, 450, 500 y 650 °C

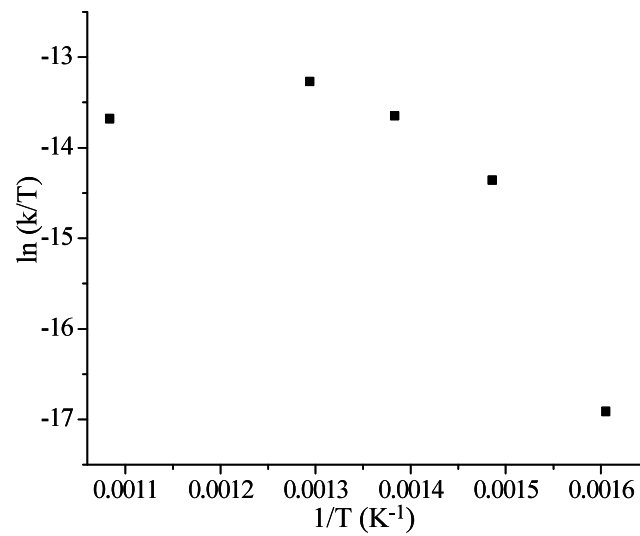


Figura 41. Gráfico de $\ln(k/T)$ en función de $1/T$, de acuerdo al modelo de Eyring.

CAPITULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La estructura de tipo laminar reportada para el cuprato de litio, fue inicialmente la base para plantear que este material podría ser utilizado como captor de bióxido de carbono. Debido a esto se realizó un diseño experimental para la síntesis del cuprato de litio, con la premisa de obtener la fase de Li_2CuO_2 lo más pura posible. La síntesis consideró dos métodos, coprecipitación y reacción en estado sólido, en donde el efecto del tiempo de calcinación, concentración y naturaleza de los reactivos, fue estudiado. La fase de Li_2CuO_2 fue obtenida por ambos métodos, pero siempre fue necesario añadir un exceso de litio para compensar las pérdidas de éste por sublimación.

En general se observaron mejores resultados en las síntesis realizadas por reacción en estado sólido encontrando que, la utilización de óxido de litio y óxido de cobre como reactivos favorece la formación del cerámico, obteniendo la fase pura, a diferencia de lo observado al utilizar carbonato de litio y óxido de cobre, en donde se obtuvo una mezcla de fases. La caracterización por difracción de rayos X (DRX) de los materiales permitió establecer que el tiempo de calcinación no tiene un impacto apreciable en la pureza del material, pero si en la cristalinidad. Además, como se menciono anteriormente, se agregó siempre un exceso de litio. Las cantidades de litio en exceso fueron incorporadas en los materiales sintetizados por química de estado sólido en porcentajes de 10, 15, 30 y 50 %. Por XRD no fue posible establecer diferencias entre los materiales sintetizados con las diferentes cantidades de litio en exceso, por lo que la utilización de una técnica de análisis químico fue necesaria. El análisis de las muestras por espectroscopia de absorción atómica permitió establecer estas diferencias. Los resultados muestran la obtención de materiales no estequiométricos del tipo $\text{Li}_{2+x}\text{CuO}_{2+x/2}$. El litio en exceso probablemente este estabilizado dentro de la estructura del cerámico, lo que indicaría que la estructura del cuprato de litio es una red cristalina capaz de estabilizar litio en exceso. Obviamente, para poder confirmar está hipótesis, es

necesario realizar estudios estructurales mucho más profundos, a través de análisis de difracción de rayos X y ajustes por el método de Rietveld, resonancia magnética nuclear y/o microscopía electrónica de transmisión, entre otras técnicas.

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) permitió establecer diferencias morfológicas, primeramente entre los materiales obtenidos por química de estado sólido (ES10, ES15, ES30 y ES50) y entre el material obtenido por coprecipitación (COP24). Los materiales obtenidos por coprecipitación mostraron mayor textura y tamaño de partícula que los materiales obtenidos por estado sólido. Posteriormente los cerámicos fueron comparados en función de la cantidad de litio en exceso, con lo que se puede concluir que el tamaño de partícula promedio se incrementa a medida que aumenta la cantidad de litio. Esto se debe a que la sinterización de las partículas se ve favorecida por el litio en exceso, lo que se ve reflejado en un incremento en el tamaño de las partículas. Este incremento de tamaño en función de la concentración de litio se comportó de manera lineal, dentro del intervalo de concentraciones de los materiales sintetizados en este estudio.

El análisis termogravimétrico (ATG) dinámico permitió establecer como es que se comporta el material en una atmósfera de bióxido de carbono, en un intervalo de temperatura ambiente a 1000 °C y con esto se puede concluir que el mecanismo de absorción de CO₂ se lleva a cabo, al igual que en los otros cerámicos captore, en dos etapas, la primera etapa es una reacción sólo en la superficie del material dando origen a la formación de una capa superficial de Li₂CO₃; la segunda etapa corresponde a la activación del proceso difusivo del litio, en donde es claro que la temperatura favorece la difusión, al menos antes de la temperatura de descomposición. Sin embargo, durante el análisis termogravimétrico isotérmico se identificó que la absorción de CO₂, no aumenta siempre con la temperatura, puesto que a temperaturas inferiores a los 500 °C donde el proceso difusivo aun no se activa, las partículas comienzan a sinterizar, disminuyendo el área

superficial y con esto el área en donde se puede llevar a cabo la reacción de absorción. Reacción que hasta este punto es mayoritariamente debida a la reacción en superficie.

En base al análisis realizado sobre los resultados obtenidos del ATG se puede concluir que el exceso de litio estabilizado en la estructura de Li_2CuO_2 favorece considerablemente la absorción de bióxido de carbono. Se observó una relación lineal entre la capacidad máxima de captura y la concentración de litio en exceso, al menos dentro del intervalo de concentraciones de los materiales considerados para este estudio. El análisis termogravimétrico también permitió identificar las temperaturas a las cuales se llevan a cabo los fenómenos de absorción y desorción de CO_2 , con lo que se puede concluir que el intervalo de temperatura en el cual se obtiene una mayor absorción es de 600 – 700 °C, siendo este intervalo de temperatura independiente de la cantidad de litio en exceso presente en el cerámico.

Referente al análisis cinético realizado a partir de los datos obtenidos del ATG, se puede concluir que a pesar de que el Li_2CuO_2 se comporta de manera similar a los demás materiales cerámicos captadores de CO_2 , es decir, sigue el mismo mecanismo de absorción, no es posible realizar el análisis cinético siguiendo los mismos criterios, puesto que, la incorporación de litio en exceso produce otro tipo de fenómenos que deben tomarse en cuenta. Sin embargo, el estudio sobre la cinética de la reacción considerando sólo los primeros minutos, en donde aun es posible realizar un ajuste lineal de los datos, permite verificar que el incremento de la temperatura favorece, como era de esperarse, la cinética de la reacción. El valor de la constante de velocidad de reacción aumenta en función de la temperatura, no obstante, no fue posible realizar un ajuste lineal de acuerdo al modelo de Eyring, por lo que se puede concluir que existen otros factores termodinámicos que influyen en la reacción, en comparación con los demás materiales captadores de CO_2 .

En conclusión se pudo comprobar la hipótesis planteada inicialmente. El Li_2CuO_2 es un material capaz de absorber CO_2 en un intervalo de temperatura incluso mayor que el reportado para los demás cerámicos de litio captadores de CO_2 , ya que el Li_2CuO_2 comienza a tener actividad con el CO_2 desde los $150\text{ }^\circ\text{C}$ hasta temperaturas cercanas a los $700\text{ }^\circ\text{C}$, lo que tiene una implicación directa con el desarrollo de una aplicación. El cuprato de litio representa una nueva opción para ser utilizado como un material absorbente de CO_2 , una opción con las mismas ventajas que presentan los cerámicos captadores de CO_2 , como la reciclabilidad y la estabilidad térmica; pero además es posible modificar su capacidad de captura, si consideramos que es una estructura capaz de estabilizar litio, esta cualidad permite modificar una variable que no es posible manipular en los otros materiales.

Es importante resaltar que aunque el cuprato de litio parece ser una opción muy interesante para continuar estudiándolo como un material absorbente de CO_2 en aplicaciones industriales en donde la temperatura de las emisiones sobrepasen los $400\text{ }^\circ\text{C}$, debe ser estudiado con mayor profundidad, tratando de comprender los mecanismos y variables que toman importancia al momento de pensar en un diseño aplicado.

Por otro lado, la estabilización del litio libre dentro de la estructura del Li_2CuO_2 representa una aportación muy interesante que seguramente tiene repercusiones en otro tipo de áreas, como la eléctrica, en donde un aumento en la concentración de iones libres es una variable que puede ser aprovechada.