



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
“ZARAGOZA”

“SILICATOS DE CALCIO ( $\text{CaSiO}_3$  Y  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ):  
SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN  
COMO POSIBLES CAPTORES DE BIÓXIDO DE  
CARBONO ( $\text{CO}_2$ )”

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**INGENIERO QUÍMICO**  
P R E S E N T A :

**RICARDO ALAMILLA DE JESÚS**

ASESOR: DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA



MÉXICO, D. F.

Febrero 2009



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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES**  
**\*ZARAGOZA\***  
**JEFATURA DE LA CARRERA DE INGENIERÍA**  
**QUÍMICA**

**OFICIO: FESZ/JCIQ/040/08**

**ASUNTO: Asignación de Jurado**

**ALUMNO: ALAMILLA DE JESÚS RICARDO**  
**PRESENTE**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

<b>PRESIDENTE</b>	<b>Dr. Alejandro Rogel Ramírez</b>
<b>VOCAL</b>	<b>Dr. Heriberto Pfeiffer Perea</b>
<b>SECRETARIO</b>	<b>M. en Q. Eloisa Anleu Ávila</b>
<b>SUPLENTE</b>	<b>I. Q. Mario Barroso Moreno</b>
<b>SUPLENTE</b>	<b>I. Q. Balbina Patricia García Aguilar</b>

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

**ATENTAMENTE**  
**“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”**

México D. F., a 30 de Octubre de 2008

**JEFA DE LA CARRERA**

**I. B. Q. HILDA OLVERA DEL VALLE**



## *AGRADECIMIENTOS*

El presente trabajo de tesis fue realizado en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea. Se contó con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Proyecto CONACYT-SEMARNAT-23418).

Agradezco el apoyo técnico de la I.Q. Leticia Baños, del I.Q. Esteban Fregozo y del M. en C. Omar Novelo. Finalmente, agradezco al DR. Geolar Fetter por las facilidades brindadas para el análisis de textura.

Agradezco al Dr. Alejandro Rogel Ramírez, a la M en Q. Eloisa Anleu Ávila, a la I.Q. Balbina Patricia García Aguilar y al I.Q. Mario Barroso moreno por haber formado parte en este trabajo como sinodales y haber enriquecido al mismo con sus comentarios y sugerencias.

Agradezco al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea por compartir su conocimiento y aún más su experiencia y tiempo para la realización de este trabajo. Esperando que algún día tenga condescendencia por las manzanitas “🍏”

♪ No me olvido de los chicos del laboratorio por el compañerismo y benevolencia que todos mostraron con mi persona, además de los aportes para este trabajo.

*«Beklager alt blodet»*

*Mamy Gracias, ya que sin tu apoyo, esfuerzo, tu sacrificio y la esperanza que haz depositado en todos tus hijos, no podría concebir lo que representa el final de este proyecto. Gracias por que durante toda la vida me has apoyado, sin todo tu ayuda y esfuerzo estas hojas jamás se habrían realizado. Y ahora lo siguiente.....*

***Gracias Mamy.***

## ÍNDICE

### **CAPÍTULO 1**

Índice de figuras .....	III
RESUMEN .....	V
1. El cambio climático .....	1
1.1 ¿Qué cambios climáticos se han observado hasta el momento? .....	1
1.1.2 ¿Qué cambios de temperatura se esperan para el siglo XXI?.....	2
1.2 ¿Qué genera el cambio climático? .....	4
1.3 Efecto invernadero.....	4
1.3.1 ¿Que son los gases de efecto invernadero? .....	6
1.3.2 ¿Qué papel juega el CO <sub>2</sub> ? .....	7
1.4. ¿Cuáles son las tendencias actuales ante las emisiones de GEI? .....	8
1.4.1 Políticas Ambientales .....	8
1.4.2 México ante el cambio climático.....	9
1.5. Captura de bióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) .....	11
1.5.1 Las alternativas para la captura de CO <sub>2</sub> .....	12
1.6 Silicatos de calcio como posibles captores de CO <sub>2</sub> .....	14
1.6.1 Meta y Orto silicatos de Calcio (CaSiO <sub>3</sub> y Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ) .....	15
Hipótesis y objetivos .....	17

### **CAPÍTULO 2**

#### **METODOLOGIA.**

2. Síntesis de CaSiO <sub>3</sub> y Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> .....	18
2.1 Síntesis por coprecipitación.....	19
2.2 Difracción de rayos X.....	22
2.2.1 Ley de Bragg .....	23
2.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	24
2.4 Análisis de área superficial (BET).....	27
2.5 Análisis termogravimétrico (ATG) .....	28

**CAPÍTULO 3****RESULTADOS Y DISCUSION**

3.1 METASILICATO DE CALCIO ( $\text{CaSiO}_3$ ).....	29
3.1.1 Difracción de rayos X .....	29
3.1.2 Tamaño de cristal .....	34
3.1.3 Análisis por microscopia electrónica de barrido .....	35
3.1.4 Análisis de área superficial por adsorción de $\text{N}_2$ (Método BET) .....	37
3.2 ORTOSILICATO DE CALCIO ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ).....	38
3.2.1 Difracción de rayos X.....	38
3.2.2 Tamaño de Cristal.....	43
3.2.3 Análisis de MEB .....	44
3.2.4 Análisis de área superficial por adsorción de $\text{N}_2$ (Método BET) .....	52
3.3 Análisis Termogravimétrico (ATG).....	54

**CAPÍTULO 4****CONCLUSIONES**

4.1 Conclusiones.....	60
Bibliografía.....	63
Anexo Escenarios del IPCC .....	66

## ÍNDICE DE FIGURAS

### CAPITULO 1

Figura 1.1 Representación grafica de el aumento de la temperatura en los últimos cien años y su proyección en siguientes cien años y emisiones de CO <sub>2</sub> .	3
Figura 1.2 Esquema representativo del fenómeno denominado efecto invernadero	5
Figura 1.3 Concentraciones atmosféricas de CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> y N <sub>2</sub> O en los últimos 10 000 años	6
Figura 1.4 Comparación de emisiones de GEI en CO <sub>2</sub> en Gt CO <sub>2</sub> eq	7
Figura 1.5 Contribución mundial a las emisiones de GEI	8
Figura 1.6 Acciones tomadas por el gobierno mexicano en relación al cambio climático	10
Figura 1.7 Representación grafica de los ordenamientos tetraédricos de los silicatos	16
Figura 1.8 Estructura de Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> donde los tetraedros	16
Figura 1.9 Estructura de CaSiO <sub>3</sub>	16

### CAPITULO 2

Figura 2.1 Esquema representativo de la metodología de coprecipitación para la síntesis de los silicatos de calcio	20
Figura 2.2 Esquema representativo de la metodología de coprecipitación para las síntesis alternas del ortosilicato de calcio	21
Figura 2.3 Esquema de rayos X que inciden sobre los átomos de un cristal	22
Figura 2.4 Esquema de los ángulos de incidencia de rayos x y los planos de dispersión	23
Figura 2.5 Tabla de comparación y resolución óptica	24
Figura 2.6 Esquema representativo y comparativo entre un microscopio óptico y un microscopio electrónico de barrido	25
Figura 2.7. Procedimiento experimental para el análisis mediante MEB	26
Figura 2.8 Analizador de área superficial ASAP 2020	27

### CAPITULO 3

#### *Metasilicato de calcio (CaSiO<sub>3</sub>)*

Figura 3.1 Difractograma para la síntesis de CaSiO <sub>3</sub> calcinada a 800°C	29
Figura 3.2 Difractograma para la síntesis de CaSiO <sub>3</sub> calcinada a 1000°C	30
Figura 3.3 Comparación entre las muestras calcinada a 800°C, 1000°C y 1100°C	31
Figura 3.4 Difractograma de CaSiO <sub>3</sub> con NaOH calcinada a 1000°C	32
Figura 3.5 Difractograma de CaSiO <sub>3</sub> con NaOH calcinada a 800°C	32
Figura 3.6 Comparación de los difractogramas obtenidos para la síntesis con NaOH calcinados a 600°C, 800°C y 1000°C	33
Figura 3.7 Micrografías de CaSiO <sub>3</sub> a diferentes ampliaciones sintetizadas a 800°C	35
Figura 3.8 Distribución de tamaño de partícula para el CaSiO <sub>3</sub> a calcinado a 800°C	35
Figura 3.9 Micrografías de CaSiO <sub>3</sub> sintetizadas a 1000°C	36
Figura 3.10 Distribución de tamaño de partícula para CaSiO <sub>3</sub> a 1000°C	36
Figura 3.11 Isoterma para los cerámicos de CaSiO <sub>3</sub>	37



**Ortosilicato de calcio ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ )**

Figura 3.12 Difractograma de $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ a partir de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ calcinada a $600^\circ\text{C}$	39
Figura 3.13 Comparación de $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ a partir de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a $600^\circ\text{C}$ , $800^\circ\text{C}$ , $1000^\circ\text{C}$ y $1100^\circ\text{C}$	40
Figura 3.14 comparación de $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ a partir de $\text{CaCO}_3$ , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{H}_2\text{SiO}_3$ a $1000^\circ\text{C}$ .	42
Figura 3.15 Micrografías de $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ sintetizadas a $600^\circ\text{C}$	44
Figura 3.16. Análisis por MEB de los cerámicos de $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ a $600^\circ\text{C}$	44
Figura 3.17 Distribución de tamaño de partícula para $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ a $600^\circ\text{C}$	45
Figura 3.18 Micrografías de $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ sintetizadas a $800^\circ\text{C}$	45
Figura 3.19 Distribución de tamaño de partícula para $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ a $800^\circ\text{C}$	46
Figura 3.20 Micrografías de $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ sintetizadas a $1000^\circ\text{C}$	46
Figura 3.21 Distribución de tamaño de partícula para $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ $1000^\circ\text{C}$	47
Figura 3.22 Micrografías de $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ sintetizadas a $1100^\circ\text{C}$	47
Figura 3.23 Distribución de tamaño de partícula para $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ $1100^\circ\text{C}$	48
Figura 3.24 Comparación en la distribución de tamaño de partícula para $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ a partir de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	48
Figura 3.25 Evolución del tamaño de partícula promedio	49
Figura 3.26 Micrografías de $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ sintetizadas a partir de $\text{H}_2\text{SiO}_3$ a $1000^\circ\text{C}$	49
Figura 3.27 Distribución de partícula para $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ a partir de $\text{H}_2\text{SiO}_3$ a $1000^\circ\text{C}$	50
Figura 3.28 Micrografías de $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ sintetizadas a partir de $\text{CaCO}_3$ a $1000^\circ\text{C}$	50
Figura 3.29 Distribución de partícula para $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ a partir de $\text{CaCO}_3$ a $1000^\circ\text{C}$	51
Figura 3.30 Comparación isotérmica del tamaño de partícula para $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ a $1000^\circ\text{C}$	51
Figura 3.31 Isoterma para los cerámicos de $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	52
Figura 3.32 Tendencia del área respecto de la temperatura de síntesis para los cerámicos de $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	53
Figura 3.33 Termogramas dinámicos en atmósfera de $\text{CO}_2$ para $\text{CaSiO}_3$ sintetizado a $800^\circ\text{C}$ y $1000^\circ\text{C}$ .	54
Figura 3.34 Termograma característico en atmósfera de $\text{CO}_2$ para $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	55
Figura 3.35 Comparación de los termogramas en atmósfera de $\text{CO}_2$ para $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ sintetizados a partir de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	57
Figura 3.36 Comparación de los termogramas en atmósfera de $\text{CO}_2$ para $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ sintetizados a partir de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{CaCO}_3$ y $\text{H}_2\text{SiO}_3$	58

**CAPITULO 4****Índice de tablas**

Tabla 3.1 Área obtenida por el método BET para las muestras de $\text{CaSiO}_3$	38
Tabla 3.2 Reacciones para la síntesis de $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ a partir de $\text{CaCO}_3$ , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{H}_2\text{SiO}_3$ a $1000^\circ\text{C}$	41
Tabla 3.3 Tamaños de cristal obtenidos utilizando la ecuación de Debye-Scherrer para los cerámicos de ortosilicato de calcio.	43

## RESUMEN

El calentamiento global es uno de los problemas más graves a los que se enfrenta la humanidad. El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) contribuye en gran parte a este problema, ya que la mayor parte de energía se obtiene de procesos que desprenden  $\text{CO}_2$ . Una solución inmediata a este problema es, lo que organismos como la ONU y la IPCC han llamado; secuestro de  $\text{CO}_2$  (captura, transporte y confinamiento).

Normalmente, los gases productos de la combustión están formados por óxidos de nitrógeno y azufre, así como por vapor de agua y por dióxido de carbono. Además, la temperatura de los gases de combustión puede ser superior a los  $1000^\circ\text{C}$ . Por lo cual un buen captor de  $\text{CO}_2$  debe tener una aceptable estabilidad térmica y química, para poder ser un material reciclable.

Este trabajo de investigación plantea estudiar la síntesis y caracterización de dos diferentes silicatos de calcio; el metasilicato de calcio ( $\text{CaSiO}_3$ ) y el ortosilicato de calcio ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), así como evaluar sus capacidades como posibles captores de  $\text{CO}_2$ .

Este trabajo se divide en cuatro capítulos. En el primer capítulo se presenta una breve introducción del panorama existente sobre el secuestro del  $\text{CO}_2$  y además también se da una breve descripción de los silicatos de calcio.

En el segundo capítulo se presenta la metodología seguida en este trabajo de investigación, para estudiar la síntesis y caracterización de los silicatos de calcio, así como también la evaluación de la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  tanto del metasilicato como del ortosilicato de calcio.

En el tercer capítulo, se analiza cada uno de los resultados experimentales obtenidos. La síntesis de los silicatos de calcio, la caracterización y el estudio dinámico de la captura de  $\text{CO}_2$ . Finalmente, en el cuarto capítulo se presentan las conclusiones y perspectivas del trabajo.

## CAPÍTULO I

### 1. El cambio climático

El clima de la Tierra depende de muchos factores, como la concentración atmosférica de aerosoles y gases de efecto invernadero, la cantidad de energía proveniente del Sol o las propiedades de la superficie terrestre. Cuando estos factores varían, ya sea a través de procesos naturales o humanos, se produce un calentamiento o enfriamiento del planeta porque se alteran las proporciones de energía solar que se absorben o se devuelven al espacio.

#### 1.1 ¿Qué cambios climáticos se han observado hasta el momento?

Desde la publicación del Tercer Informe de Evaluación (TIE) del panel intergubernamental de expertos sobre el cambio climático (IPCC)<sup>1</sup>, las mejoras en términos de datos, cobertura geográfica, comprensión de incertidumbres y variedad de mediciones, han permitido un mayor entendimiento de la forma en la que el clima está cambiando.

Los datos acumulados a lo largo de los pasados años indican que los cambios que se están produciendo en muchos de los sistemas, tanto biológicos como físicos, están relacionados con el calentamiento producido por las actividades humanas.

Es muy probable que el calentamiento observado desde 1950 sea, debido en gran parte, al aumento de los gases de efecto invernadero generados por las actividades humanas, así como el aumento de la población y la deforestación. En muchos casos, las mediciones a largo término han revelado cambios medioambientales significativos, estos ocurrieron en la dirección esperada como resultado de un calentamiento climático. Las regiones donde tienen lugar cambios significativos también están experimentando un calentamiento apreciable.

Once de los últimos doce años (1995 a 2006) figuran entre los doce años más cálidos que se han registrado desde que comenzaron a medirse las temperaturas de la superficie terrestre (1850). Además, en los últimos 100 años (1906-2005), la temperatura mundial de la superficie terrestre ha experimentado un aumento de 0,74 °C, lo que supera la cifra de 0,6 °C que había evaluado el TIE para el periodo 1901-2000. Finalmente, vale la pena mencionar que el calentamiento medio en los últimos 50 años (0,13 °C por década) es casi el doble que la tendencia de los últimos 100 años.

También han aumentado las temperaturas de la estratosfera y de los océanos (con profundidades de 3.000 m como mínimo), así como la cantidad de vapor de agua que se encuentra en la atmósfera. En ambos hemisferios se ha reducido el porcentaje de glaciares de montaña, campos de hielo y glaciares de meseta, contribuyendo parcialmente al aumento mundial del nivel del mar. El derretimiento parcial de las láminas de hielo de Groenlandia y del Antártico también han favorecido el aumento del nivel del mar que se cuenta en 17 cm. en total para el siglo XX.

### **1.1.2 ¿Qué cambios de temperatura se esperan para el siglo XXI?**

El calentamiento del clima global es una realidad, evidenciada por las numerosas observaciones en el medio ambiente. Sin embargo, con base en estas observaciones y mediciones se han realizado algunas proyecciones a futuro del cambio climático. Según una serie de escenarios de emisiones estimados por el IPCC\*, se prevé que la temperatura global aumentará de 0,2 °C por década en las próximas dos décadas. (Figura 1.1)

---

\* Anexo de escenarios del IPCC

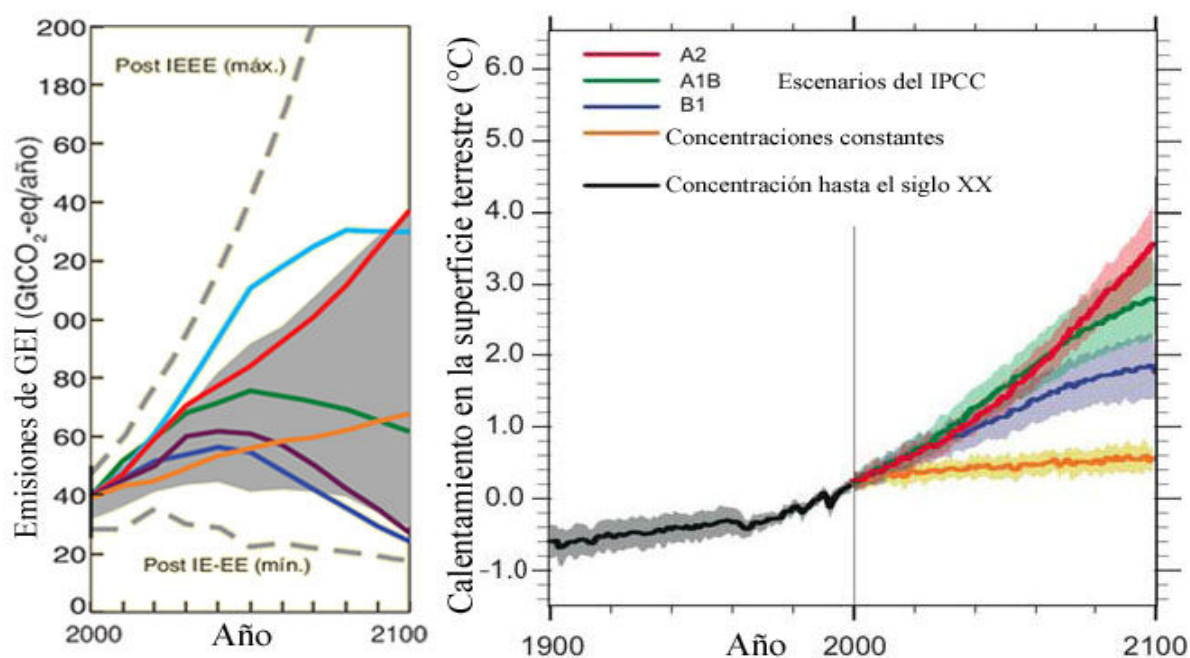


Figura 1:1 Representación gráfica de el aumento de la temperatura en los últimos cien años, así como una proyección de los siguientes cien años y emisiones de CO<sub>2</sub> en posibles escenarios según la IPCC.<sup>2</sup>

Aunque la concentración de todos los aerosoles y gases de efecto invernadero se mantuvieran en los niveles del año 2000, se esperaría un calentamiento de 0,1 °C por década, debido en gran parte por las altas concentraciones ya existentes de estos gases y por el largo periodo de tiempo que necesitan los océanos para liberar el calor acumulado.

Además, el calentamiento tiende a reducir la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> por parte de los suelos y los océanos, aumentando así la cantidad de emisiones derivadas de la actividad humana que permanece en la atmósfera. Por lo que si las emisiones de gases de efecto invernadero continúan en los niveles actuales o por encima de los mismos, se daría un calentamiento más pronunciado, se prevé que las temperaturas aumenten entre 1.8 y 4.0°C a finales del siglo XXI.

## 1.2 ¿Qué genera el cambio climático?

Aunque el cambio climático en nuestro planeta se ha dado de forma natural a través del transcurso del tiempo; parece ser que el alza de la temperatura global desde 1950 esté en gran parte vinculado con el aumento de la concentración de gases de efecto invernadero (GEI) generados por la actividad humana.<sup>3</sup>

En el mes de febrero del 2007 se hizo 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)<sup>4</sup>. 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 el IPCC para hacer esta aseveración se dirigen en el sentido de las variaciones que ha tenido la composición química de la atmósfera, específicamente en la composición de los gases de efecto invernadero causantes del fenómeno conocido como efecto invernadero el cual da lugar al *Cambio Climático Global*.

## 1.3 Efecto invernadero

Cuando la radiación proveniente del Sol (principalmente luz visible y radiación ultravioleta) es recibida por la Tierra, una parte de esta es absorbida, principalmente por el ozono y otros gases constituyentes de la atmósfera. Otra parte de esta radiación, traspasa la atmósfera llegando a la superficie de la Tierra. En este punto una fracción de esta radiación es reflejada y el resto es absorbida por la superficie, mediante el proceso de calentamiento<sup>5</sup>. Sin embargo, no toda esta radiación vuelve al espacio, ya que los gases de efecto invernadero absorben la mayor parte de esta energía, de tipo infrarroja, reemitiendo una parte de regreso a la Tierra y provocando así el efecto invernadero (figura 1.2). 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.



Figura 1.2. Esquema representativo del fenómeno denominado efecto invernadero.<sup>6</sup>

De este modo, el equilibrio térmico en la atmósfera se establece a una temperatura superior de la que se obtendría sin este efecto. La importancia de los efectos de absorción y emisión de radiación en la atmósfera son fundamentales para el desarrollo de la vida tal y como se conoce. De hecho, si no existiera este efecto la temperatura media de la superficie de la Tierra sería de unos  $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y gracias al efecto invernadero es de unos  $14\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Por lo tanto, la temperatura y en general el clima, se encuentra en función de la energía que 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 de la atmósfera del planeta o la incorporación de elementos ajenos a este medio, necesariamente se verá reflejado en un cambio climático.

### 1.3.1 ¿Que son los gases de efecto invernadero?

Son gases integrantes de la atmósfera, de origen natural y antropogénico, que absorben y emiten radiación reflejada por la superficie de la Tierra<sup>7</sup>. El vapor de agua (H<sub>2</sub>O), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), metano (CH<sub>4</sub>), y ozono (O<sub>3</sub>) son los principales gases de efecto invernadero en la atmósfera terrestre. Además, existe en la atmósfera otra serie de gases de efecto invernadero (GEI), que son totalmente producidos por el hombre, como los halocarbonos y otras sustancias que contienen cloro y bromuro.

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, cuantificado en 1.6 watio por metro cuadrado en toda la Tierra. En la figura 1.3 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 CO<sub>2</sub> tiene un mayor impacto en el calentamiento del planeta, en relación al metano y al óxido nitroso, puesto que, la cantidad de energía que el CO<sub>2</sub> 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. En conjunto estos tres representan más del 85% del total de las emisiones de GEI.

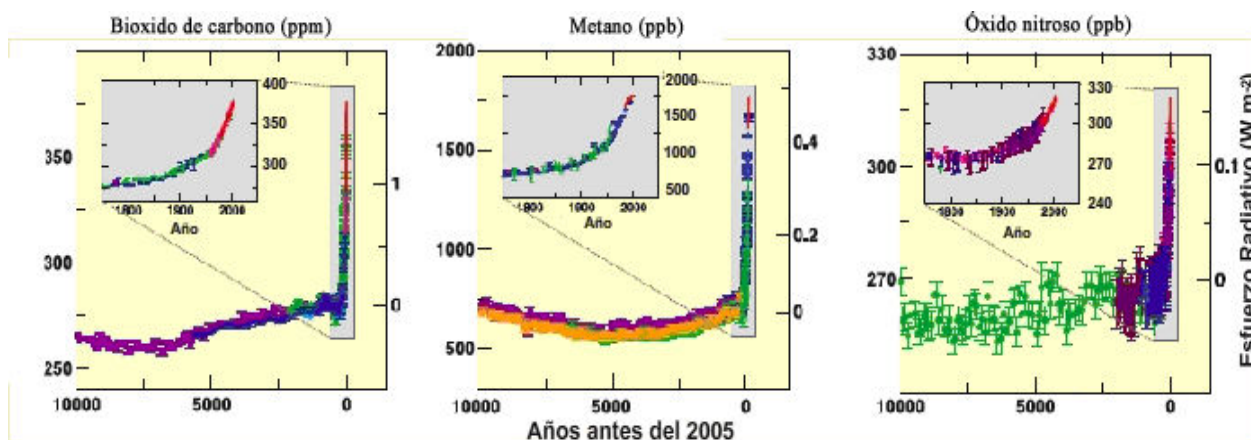


Figura 1.3. Concentraciones atmosféricas de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O en los últimos 10 000 años, el eje de la derecha representa el esfuerzo radiativo de cada uno de estos gases.



### 1.3.2 ¿Qué papel juega el CO<sub>2</sub>?

La concentración global de CO<sub>2</sub> se ha incrementado considerablemente en los últimos años, de una concentración de 280 ppm en 1750 a 379 ppm en el 2005. Que es muy superior al nivel natural observado en los últimos 650 000 años (de 180 a 300 ppm). Dicha concentración aumenta a un ritmo acelerado desde que empezó a medirse de forma sistemática y directa en 1960. Por ejemplo, las emisiones anuales de dióxido de carbono derivadas del uso de los combustibles fósiles han pasado de 6,4 Gigatoneladas (Gt) \* (arqueo bruto) en la década de los 90 a 7,2 Gt sobre el periodo 2000-2005.

Cada una de las emisiones de (GEI) se mide por el potencial de calentamiento, expresándose la suma en giga toneladas de dióxido de carbono equivalente (Gt CO<sub>2</sub> eq)\*\*. En 2004, las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero derivados de las actividades humanas alcanzaron las 49 Gt CO<sub>2</sub> eq. (Figura 1.4). Por si sólo, el CO<sub>2</sub> representaba el 77% del total, generadas principalmente por el uso de combustibles fósiles.

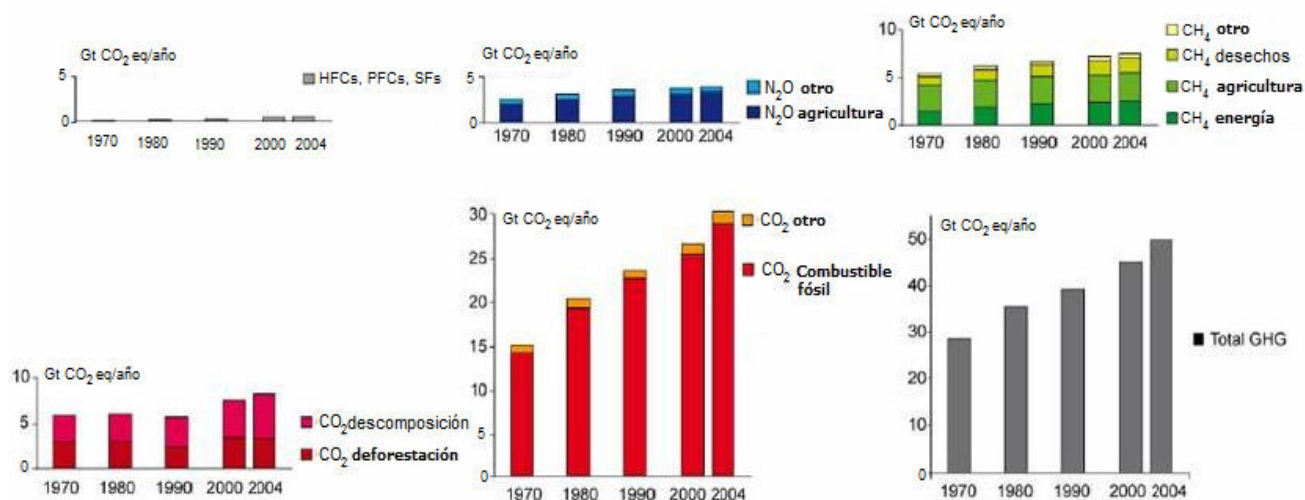


Figura 1.4. Comparación de emisiones de GEI en CO<sub>2</sub> en Gt CO<sub>2</sub> eq.

\* 1 Giga tonelada = 1 000 000 000 toneladas

\*\* GreenFacts : Emisiones expresadas en Giga toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente por año, la cual son escalas usadas para las emisiones globales de calentamiento potencial (GWPs).

Se prevé que los combustibles fósiles mantendrán su posición dominante en el mercado energético mundial más allá del año 2030. Por tanto, entre 2000 y 2030, las emisiones de CO<sub>2</sub> derivadas del uso energético deberían aumentar del 45 al 110%, especialmente en las regiones en vías de desarrollo. El IPCC en el Special Report on Emission Scenarios (SRES)\*, las emisiones previstas de CO<sub>2</sub> son proyectadas en seis escenarios en los cuales el intervalo de emisiones de CO<sub>2</sub> va de 29 a 44 Gt CO<sub>2</sub> por año en el 2020, y de 23 a 84 Gt CO<sub>2</sub> por año en el 2050. En estas proyecciones el número de emisiones de origen de producción eléctrica y del sector industrial se incrementará significativamente hasta el 2050.

## 1.4. ¿Cuáles son las tendencias actuales ante las emisiones de GEI?

### 1.4.1 Políticas Ambientales

El cambio climático actual es un problema de carácter global. Sin embargo, no todas las naciones contribuyen de la misma manera con las emisiones de gases de efecto invernadero y por lo tanto algunas de ellas actualmente son responsables de al menos una quinta parte de las emisiones globales, tal es el caso de Estados Unidos de América (EUA) que contribuye con el 20% de las emisiones totales.<sup>8</sup> Es por casos como este o el de China (figura 1.5), 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.

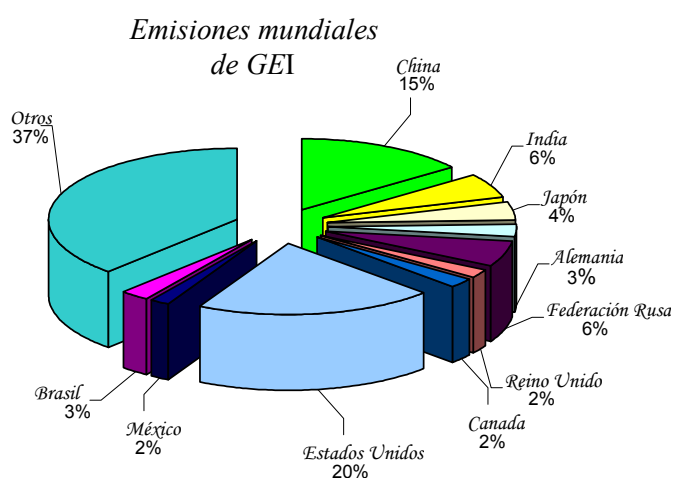


Figura 1.5. Contribución mundial a las emisiones de GEI<sup>9</sup> en millones de toneladas

\* Anexo de escenarios del IPCC

La Convención llamada Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), ha contribuido de manera importante en la búsqueda de 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 que establece compromisos específicos y vinculantes de reducción de las emisiones de GEI. Sin embargo, no fue sino hasta el 2005 que entró en vigor por lo que se prevé un impacto limitado del primer compromiso para el periodo 2008-2012. Sin embargo, la Convención sobre el Cambio Climático de las Naciones Unidas y el Protocolo de Kyoto han obtenido notables éxitos: el establecimiento de una respuesta mundial al problema climático que ha conseguido significativas reducciones de las emisiones, el fomento de un conjunto de políticas nacionales, la creación de un mercado internacional del carbono y el establecimiento de nuevos mecanismos institucionales que sirven de base para los futuros esfuerzos de mitigación.

#### **1.4.2 México ante el cambio climático**

Según los datos de las Naciones Unidas 2004, México contribuye con el 1.6% de las emisiones globales de CO<sub>2</sub>, ocupando el décimo primer lugar de los países contribuyentes de dióxido de carbono por quema de combustibles fósiles. Esta contribución esta directamente ligada al consumo de energía, por lo que de seguir con la misma tendencia, se estima que para el 2010, México estará emitiendo cerca del doble de GEI respecto al año 2004.<sup>10</sup>

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 hidrocarburos<sup>10</sup>. Las emisiones de CO<sub>2</sub> relacionadas con el uso de la energía pasaron de 150 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> en 1975 a 297 en 1990 y a 340 en 1996.<sup>9</sup>

Aunque es cierto que de alguna manera México ha tenido participación en el tema del cambio climático, también es cierto que el tema del cambio climático implica desafortunadamente grandes intereses económicos y políticos. En la figura 1.6 se muestran los compromisos que México ha adquirido en relación al cambio climático.

1992	Suscribe a la CMNUCC
1993	Ratificación de la CMNUCC
1994	Entrada en vigor de la CMNUCC
1997	Firma el protocolo de Kyoto
1997	1ra Comunicación Nacional
2000	Ratifica el protocolo de Kyoto
2001	2da Comunicación Nacional
2002	Inventario de Emisiones de GEI
2004	3era Comunicación Nacional
2007	Estrategia Nacional sobre el Cambio Climático
2008	Reunión de la CMNUCC en México

Figura 1.6. Acciones tomadas por el gobierno mexicano en relación al cambio climático.<sup>11</sup>

Los gobiernos desempeñan un papel importante en el desarrollo, la innovación y el despliegue eficaces de tecnologías, por medio de contribuciones financieras, créditos de impuestos, establecimiento de normas y creación de mercados. Para transferir de forma eficaz las tecnológicas hacia los países en vías de desarrollo, hacen falta marcos financieros, institucionales, legales, políticos y reglamentarios apropiados.

## 1.5. Captura de bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)

Se espera que los combustibles fósiles sigan siendo una fuente de energía muy importante, por lo menos hasta mediados de este siglo. Por lo tanto, las técnicas para capturar y almacenar el CO<sub>2</sub> producido por las actividades humanas, podrían contribuir en combinación con otros esfuerzos a combatir el cambio climático y a estabilizar la concentración atmosférica de los gases de efecto invernadero.

En 1992 la preocupación a nivel internacional sobre el cambio climático llevó a la CMNUCC a establecer como objetivo fundamental es la “estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera a un nivel que impida una interferencia antropógena peligrosa en el sistema climático”. Se requiere de una gran reducción en las emisiones de CO<sub>2</sub>, según el tercer informe de evaluación del IPCC, a lo largo de este siglo habría que evitar las emisiones acumulativas de cientos, o incluso miles, de gigatoneladas de CO<sub>2</sub> para estabilizar la concentración de CO<sub>2</sub> a un nivel de entre 450 y 750 ppmv<sup>\*12</sup>.

Ya que potencialmente, se podría capturar una parte importante del CO<sub>2</sub> producido por las centrales eléctricas que usan combustibles fósiles, para el año 2050, esto podría representar del 21 al 45% del total de las emisiones de CO<sub>2</sub> derivadas de las actividades humanas.<sup>12</sup>

Tecnológicamente, la captura de CO<sub>2</sub> es plausible, y durante este siglo podría jugar un papel significativo en la reducción de las emisiones de gases a efecto invernadero. Además, de no tomarse medidas adicionales de mitigación, las perspectivas de emisión para 2030 prevén un aumento de las emisiones de efecto invernadero del 25 al 90%.

---

\* ppmv son partes por millon de volumen.

### 1.5.1 Las alternativas para la captura de CO<sub>2</sub>

La mayor parte de los trabajos enfocados al estudio de la captura del CO<sub>2</sub> se lleva a cabo en medios líquidos (en aminas orgánicas) que después se reducen electroquímicamente. Sin embargo, existen otras investigaciones que se enfocan al estudio de la captura de CO<sub>2</sub> mediante el empleo de materiales cerámicos o poliméricos en forma de membranas.<sup>13-14</sup>

El punto clave, para realizar el control de CO<sub>2</sub> emitido, es su extracción de la mezcla de gases producido durante el proceso de combustión. En este sentido, hay básicamente dos problemas a resolver: Primero, el CO<sub>2</sub> y el nitrógeno (N<sub>2</sub>) son dos de los principales gases producidos en muchos procesos de combustión y estos dos gases tienen tamaños muy similares, lo que dificulta en mucho su separación. El segundo problema a resolver es que los gases producidos durante la combustión se generan a temperaturas muy altas, por lo cual, hay que enfriar los gases antes de poder usar cualquier proceso de separación.<sup>15-16</sup>

Además del estudio de diferentes materiales para la detección de CO<sub>2</sub>, en la última década se han realizado estudios para capturar este mismo gas en diferentes tipos de materiales. Dentro de los compuestos estudiados para la captura química (absorción o quimisorción) y/o física (adsorción) de CO<sub>2</sub> se encuentran los siguientes tipos de materiales:

- Zeolitas
- Espínelas
- Perovskitas
- Membranas poliméricas
- Cal sodica

Sin embargo, cada uno de estos materiales presenta ciertas desventajas como pueden ser, una baja capacidad de absorción de CO<sub>2</sub>, baja selectividad, no son reciclables, así como una baja estabilidad ante la temperatura, humedad, presión, etc. Por ejemplo, con respecto a las zeolitas, medios porosos, éstas presentan una absorción muy baja de CO<sub>2</sub> (baja eficiencia). Además, de que este tipo de materiales no son recuperables. La cal sódica tiene una eficiencia muy alta, pero estos materiales tampoco son reciclables. Las perovskitas y las espínelas, minerales perteneciente al grupo de los óxidos, tienen bajos rendimientos de captura, y no son materiales recuperables. Finalmente, en el caso de las membranas poliméricas, éstas no presentan una captura selectiva, con lo cual se saturan muy rápidamente.<sup>17</sup>

Por todo lo antes mencionado, los nuevos materiales absorbedores de CO<sub>2</sub> deberán cubrir ciertas características como son las siguientes:

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

## 1.6 Silicatos de calcio como posibles captoreos de CO<sub>2</sub>

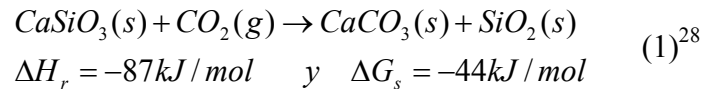
Los silicatos forman la mayor parte de los minerales existentes en la corteza terrestre. De acuerdo con su organización interna, los silicatos conforman diversos tipos de minerales como pegmatitas, rocas meteorizadas, rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. Además, con la ayuda de los silicatos se obtiene alimento por medio de las plantas, materiales para la construcción y para la fabricación de utensilios.

Además, dentro de las aplicaciones publicadas para este tipo de materiales, esta su posible uso como materiales captoreos de CO<sub>2</sub>.<sup>18-20</sup> Algunas de las principales razones para la consideración de silicatos de calcio como captoreos de CO<sub>2</sub> son las siguientes: 1) Dentro de los óxidos más comunes disponibles en la naturaleza esta el óxido de calcio (CaO); 2) Las cantidades de este óxido en la naturaleza sobrepasan a la de los combustibles fósiles; 3) Presentan una buena estabilidad en los carbonatos minerales. Además, vale la pena mencionar que la reacción prototipo de los óxidos puros, durante la carbonatación que une al óxido de calcio con el CO<sub>2</sub>, es alrededor de 179 kJmol<sup>-1</sup> la que es termodinámicamente favorecida.<sup>21</sup> El calor liberado puede ser comparado con la entalpía de reacción en la combustión carbón a CO<sub>2</sub> la cual es de 394 kJmol<sup>-1</sup>. La presencia de los carbonatos naturales es abundante lo cual puede explicar la estabilidad de estos, demostrando que los productos generados son benignos y estables en el medioambiente.

Por otro lado, compuestos tales como el hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), el óxido de calcio (CaO), así como los minerales (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>) y (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) son conocidos por reaccionar con CO<sub>2</sub>,<sup>22</sup> lo cual también ocurre con otros minerales, lo que puede ser aplicado para el secuestro de CO<sub>2</sub>. Esto ha dado pie y contribuido a la investigación en diversos estudios en los que se discute el beneficio potencial de la carbonatación de silicatos de calcio.<sup>23-25</sup>



El secuestro de dióxido de carbono por carbonatación mineral es potencialmente atractiva para mitigar el posible calentamiento global<sup>26-27</sup> y sustituible para contribuir en el secuestro de CO<sub>2</sub> con cerámicos, incluidos los silicatos de minerales como son los del Ca y Mg, tal como el CaSiO<sub>3</sub> y el Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, donde la reacción que interviene para el metasilicato de calcio puede ser expresada como:



Sin embargo, el proceso en el medio ambiente natural es demasiado lento y por lo tanto varias aproximaciones han sido estudiadas para incrementar la tasa de la carbonatación tal que los procesos puedan ser empleados en la industria.

Los beneficios en carácter de secuestro de CO<sub>2</sub> son de seguridad y un gran potencial con capacidad de almacenamiento.<sup>12,27</sup> Además, que para el aumento de la carbonatación en los silicatos de magnesio, existe el costo potencial por uso de aditivos y presión de CO<sub>2</sub> sobre 100 bar,<sup>29</sup> lo cual no es requerido para los silicatos de calcio.<sup>30</sup>

### 1.6.1 Meta y Orto silicatos de calcio (CaSiO<sub>3</sub> y Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)

La unidad fundamental de los silicatos es el ion (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup>, el cual esta ordenado en forma de tetraedro regular.<sup>31</sup> La estructura de los silicatos puede presentarse en varias formas como las que se observan en la figura 1.7. Primeramente, se presenta la unidad discreta que es el ortosilicato (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup>. La siguiente estructura que puede presentarse está constituida por cadenas como en el metasilicato (SiO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>. Finalmente, también existen estructuras más complejas tales como dimeros, láminas infinitas y anillos. Las cargas negativas, de los diferentes silicatos, sirven para generar uniones de tipo iónico, con los cationes, y así, neutralizar sus cargas.

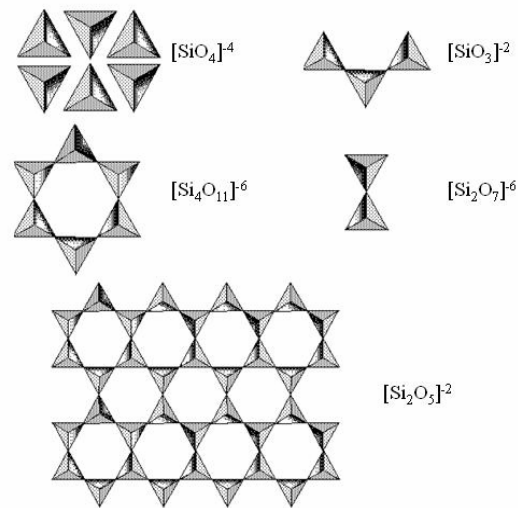


Figura 1.7. Representación gráfica de los diferentes ordenamientos tetraédricos de los silicatos.

Por lo tanto, las estructuras del metasilicato de calcio y del ortosilicato calcio se pueden representar de acuerdo a las figuras 1.8 y 1.9.

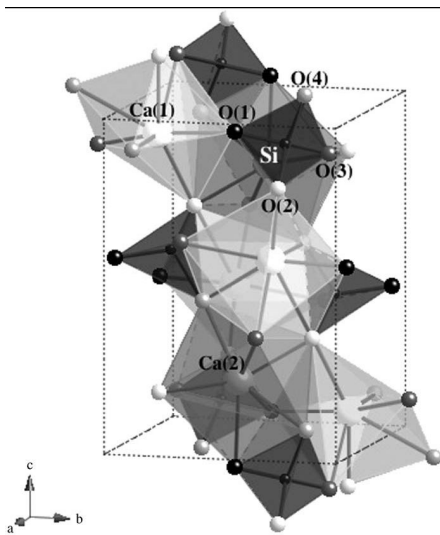


Figura 1.8. Estructura de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  donde los tetraedros  $[\text{SiO}_4]$  son indicados en gris oscuro.

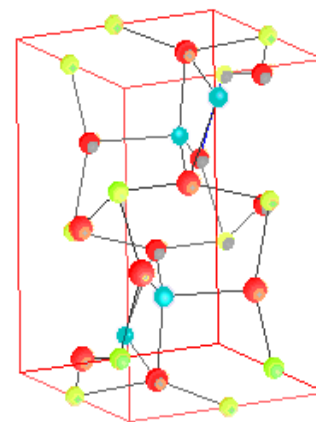


Figura 1.9. Estructura de  $\text{CaSiO}_3$

■ Átomo de oxígeno O  
 ● Átomo de silicio Si  
 ● Átomo de calcio Ca  
 Sistema Cristalográfico: ortorrómbico.

## Hipótesis y objetivos

Basados en todo lo anterior, en este trabajo de tesis se propone evaluar dos silicatos de calcio: el metasilicato de calcio ( $\text{CaSiO}_3$ ) y el ortosilicato de calcio ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), como posibles captores de  $\text{CO}_2$ . Teniendo como plataforma para este estudio, el hecho de que el óxido de calcio es capaz de absorber  $\text{CO}_2$ , así como también lo es el  $\text{MgSiO}_3$ , un cerámico isoestructural a uno de los materiales de estudio en este trabajo ( $\text{CaSiO}_3$ ).

El objetivo general de este proyecto plantea estudiar la síntesis y caracterización de dos diferentes silicatos de calcio ( $\text{CaSiO}_3$  y  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), así como evaluar sus capacidades como posibles captores de  $\text{CO}_2$ , uno de los principales gases producidos en la quema de combustibles orgánicos, y principal causante del efecto invernadero.

Por lo tanto, los objetivos particulares del presente trabajo son:

- 1- Síntesis de  $\text{CaSiO}_3$  y del  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  por métodos convencionales.
- 2- Caracterización de los diferentes materiales.
- 3- Evaluación de las propiedades de cada uno de los cerámicos como materiales absorbentes de  $\text{CO}_2$ .

## CAPÍTULO II METODOLOGÍA

En este capítulo se establece la metodología utilizada para llevar a cabo la síntesis del ortosilicato de calcio ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) y el metasilicato de calcio ( $\text{CaSiO}_3$ ). Una vez sintetizados, el siguiente paso es realizar un estudio de caracterización, por técnicas como difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB); y un análisis de área superficial por adsorción de nitrógeno (BET) para posteriormente medir su desempeño como captadores de  $\text{CO}_2$ , lo cual fue evaluado a través de un análisis termogravimétrico (ATG) en atmósfera de dióxido de carbono. Así mismo, se presenta una breve descripción de los principios y fundamentos de cada una de estas técnicas.

### 2. Síntesis de $\text{CaSiO}_3$ y $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$

Para los silicatos de calcio, como para muchos de los materiales cerámicos, existen diversas formas para llevar a cabo su síntesis, por esta razón es necesario determinar la metodología más apropiada para cada tipo de cerámico; acorde a sus características, será necesario evaluar las condiciones en las cual se lleva a cabo la reacción de formación para los cerámicos, las proporciones de los reactivos, así como la temperatura de síntesis más apropiada.

Para la síntesis del meta y el ortosilicato de calcio ( $\text{CaSiO}_3$  y  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), tanto la metodología como las condiciones de las síntesis fueron establecidas con la ayuda del diagrama de fases del  $\text{CaO-SiO}_2$  y algunas referencias bibliográficas.<sup>32-37</sup>

En la mayoría de los cerámicos, el método de síntesis por química del estado sólido es una de las formas de síntesis más sencillas; sin embargo, en algunos casos es necesario emplear altas temperaturas y tiempos de calcinación, como lo fue para el caso de los silicatos; por lo que este trabajo solo se expone lo respectivo al método de coprecipitación.

## 2.1 Síntesis por coprecipitación

La coprecipitación es la precipitación simultánea de dos o más sustancias solubles. La coprecipitación puede ocurrir por medio de varios mecanismos como la oclusión, adsorción superficial o el entrapamiento mecánico. La preparación de materiales por este método se realiza solubilizando los reactivos en un medio acuoso u orgánico mediante la agitación donde se produce el intercambio de iones.

Para realizar la precipitación de la solución es necesario favorecer un gradiente de concentración lo cual se logra de diferentes formas, una de ellas es con un aumento en la temperatura del sistema, lo que tiene como consecuencia la evaporación del disolvente y así producir el precipitado.

En este trabajo, la síntesis por coprecipitación se realizó a partir de los siguientes reactivos: hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Aldrich 95.% de pureza), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , Baker 65.5% de pureza) y tetraetilortosilicato (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , Aldrich 99.9% de pureza) como materia prima para la síntesis de los silicatos de calcio esperando obtener las siguientes reacciones de forma independiente:



Inicialmente, el nitrato de calcio es obtenido como se describe en la reacción 2.1, los reactivos son adicionados en las concentraciones correspondientes dentro de un contenedor y dispuestos en un medio acuoso para su dilución mediante agitación continua; completada la reacción, es adicionado TEOS por goteo, para una lenta incorporación dentro del contenedor. Posteriormente la temperatura de la solución es elevada a  $70^\circ\text{C}$  conservando una agitación continua, el precipitado en forma de polvo es obtenido después de una gelificación. Por último los silicatos de calcio son obtenidos acorde a las reacciones 2.2 ó 2.3, luego de un proceso de calcinación, el cual es llevado a cabo en una mufla donde el precipitado es colocado en crisoles.

Una forma representativa del procedimiento descrito para la metodología de coprecipitación puede observarse en el siguiente esquema:

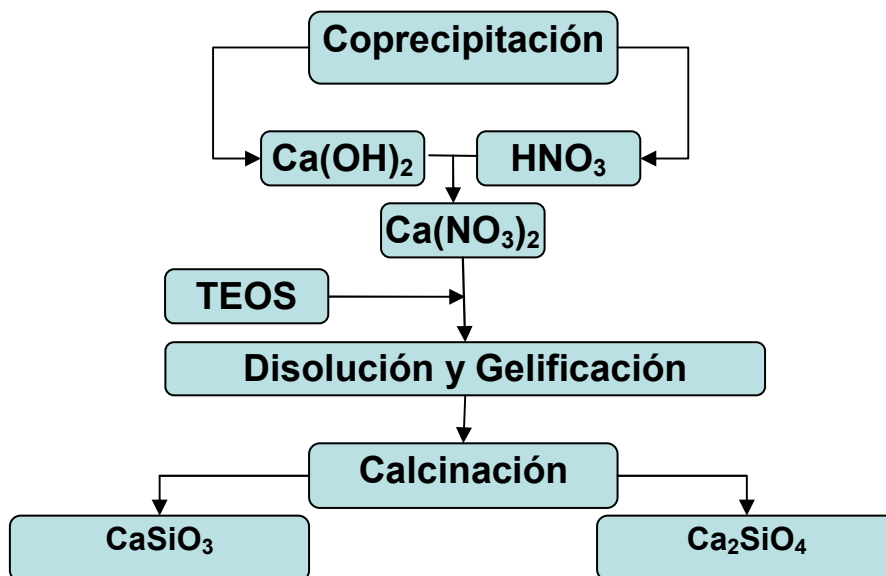
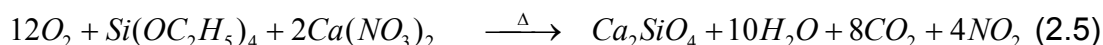
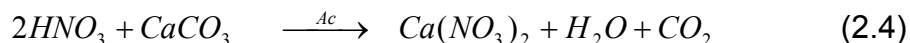


Figura 2.1 Esquema representativo de la metodología de coprecipitación para la síntesis de los silicatos de calcio.

La metodología, en principio fue la misma para el  $\text{CaSiO}_3$  y el  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , sin embargo, debido a que la fase  $\text{CaSiO}_3$  no fue obtenida por esta metodología (ver capítulo III), se buscaron algunas alternativas para llevarla a cabo.

Para realizar las síntesis, en el caso de  $\text{CaSiO}_3$ , fue necesario cambiar la forma de favorecer la sobresaturación química, por lo que se agregó un agente precipitante. En este caso, el hidróxido de sodio (NaOH, Aldrich 99.9% de pureza en disolución del 30% mol), y se realizó la metodología descrita por Shigeo Hayashi<sup>38</sup> mediante la cual se utilizó etanol como diluyente, luego se incorpora la disolución de NaOH manteniendo agitación continua, una vez que ha tenido lugar la precipitación se realizó una filtración a vacío para posteriormente lavar el precipitado con agua y finalmente llevar el producto a la mufla; las temperaturas de síntesis fueron de 600°C, 800°C y 1000°C por un periodo de tres horas cada una.

Para el caso de ortosilicato ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) la síntesis se llevó a cabo por el método coprecipitación convencional con temperaturas de calcinación de  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  y  $1100^\circ\text{C}$ ; es importante señalar que para hacer posible la disolución del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se utilizó  $\text{HNO}_3$  y que además se realizó un estudio comparativo isotérmicamente a  $1000^\circ\text{C}$  con materiales sintetizados a partir de diferentes materias primas, como fue el caso de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$  Aldrich 99.9% de pureza) como fuente de calcio y de ácido silicio ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , Baker 87.3% de pureza) como fuente de silicio, utilizando cantidades estequiométricas y siguiendo el mismo procedimiento de coprecipitación que en los casos anteriores. Las reacciones independientes esperadas se muestran a continuación.



Una forma representativa del procedimiento descrito para la metodología de coprecipitación puede observarse en el siguiente esquema:

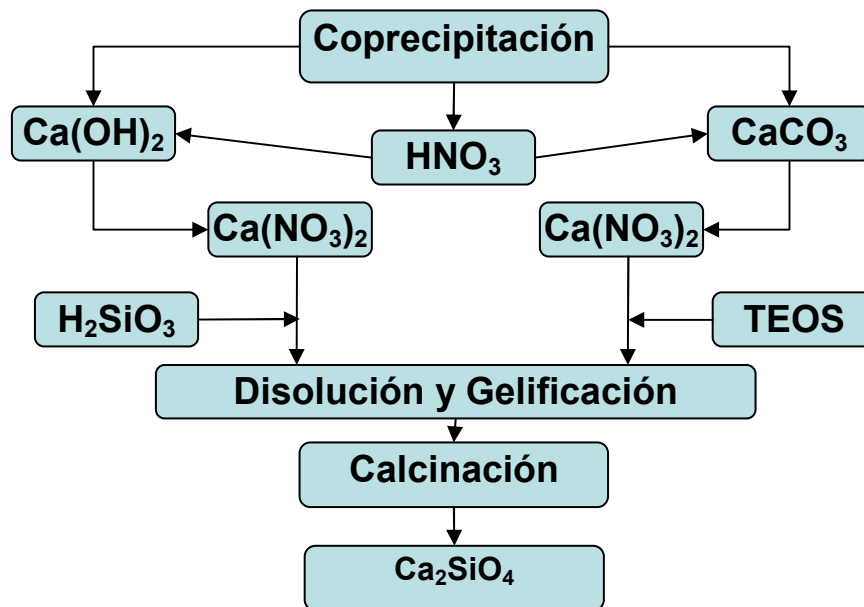


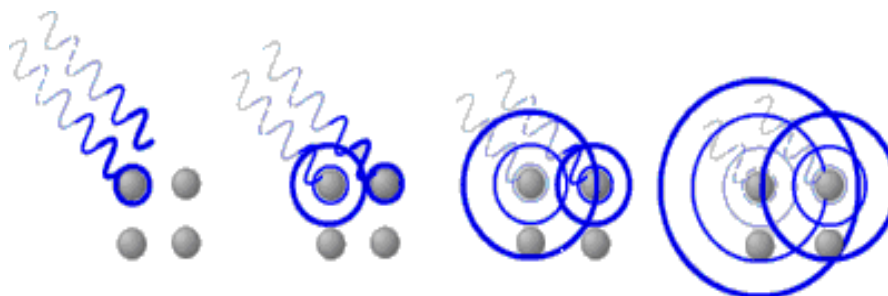
Figura 2.2 Esquema representativo de la metodología de coprecipitación para las síntesis alternas del Ortosilicato de calcio.

## CARACTERIZACIÓN

### 2.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que consiste en hacer incidir un haz de rayos X, sobre el compuesto sujeto a estudio. El haz de rayos X se difracta en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de los átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse, aplicando la ley de Bragg (ver sección 2.2.1).

Cuando los rayos X alcanzan un átomo interaccionan con sus electrones exteriores. Estos reemiten la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones y con pequeños cambios en su frecuencia. Los rayos X reemitidos desde átomos vecinos interfieren entre sí, constructiva o destructivamente. En el diagrama de la figura 2.3 se esquematizan los rayos X que inciden sobre los átomos de un cristal. Los átomos superiores reemiten la radiación tras ser alcanzados por la radiación. Los puntos en los que la radiación se superpone constructivamente se muestran como la zona de intersección de los anillos. Se puede apreciar que existen ángulos privilegiados en los cuales la interferencia es constructiva, en este caso hacia la derecha con un ángulo en torno a  $45^\circ$ .<sup>39</sup>



*Figura 2.3. La radiación incidente llega a átomos consecutivos con un ligero desfase (izquierda). La radiación difractada por cada átomo (círculos) interfiere con la radiación difractada por los átomos adyacentes. Las direcciones en las que los círculos se superponen son direcciones de interferencia constructiva.*



### 2.2.1 Ley de Bragg

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a  $2\pi$ . Esta condición se expresa en la ley de Bragg.<sup>40</sup>

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen}(\theta) \quad (2.7)$$

Donde

- $n$  es un número entero,
- $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,
- $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina,
- $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión (Ver Figura 2.4).

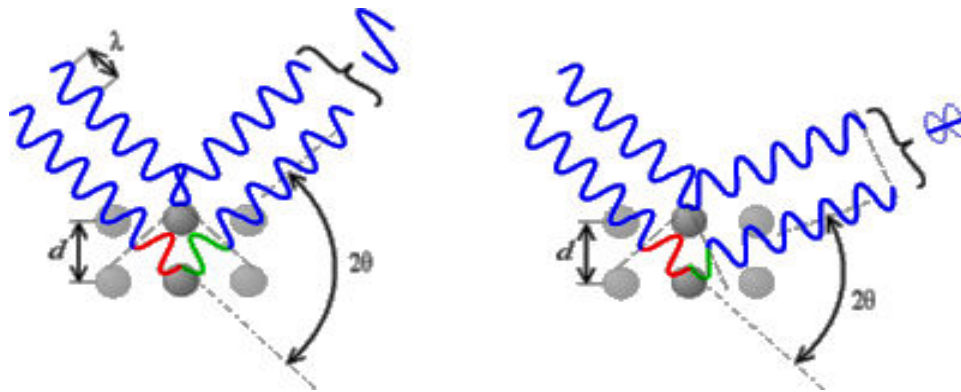


Figura 2.4. Cuando el ángulo de desviación es  $2\theta$ , el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (figura izquierda) o destructiva (figura derecha).

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

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

En este trabajo, la difracción de rayos X se utilizó para determinar la composición química de cada una de las muestras preparadas por los diferentes métodos de síntesis. Los materiales fueron identificados utilizando un equipo Siemens D5000, con un paso de  $0.03^\circ$ , un tiempo de 0.8 segundos por paso y utilizando un intervalo de medición de  $15$  a  $60^\circ$  en  $2\theta$ , aplicando un voltaje de 30 volts. Los difractogramas obtenidos fueron comparados con la base de datos JCPDS (de sus siglas en inglés Joint Compounds of Powder Diffraction Standards).<sup>41</sup>

### 2.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

En muchos campos de la química, de la física, de la ciencia de materiales, de la geología y de la biología, es cada vez más importante el conocimiento detallado de la naturaleza física de las superficies de los sólidos. El método clásico para obtener tal información es la microscopia óptica, que hoy en día sigue siendo una técnica muy importante para la caracterización de las superficies. Sin embargo, la microscopia electrónica de barrido es una técnica instrumental con gran cantidad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología. El equipo permite obtener imágenes de muestras tanto en alto vacío como a presión variable. Obteniendo amplificaciones mucho mayores a las observadas en un microscopio óptico, lo cual se puede observar en la Figura 2.5













Limite de Resolución	Tamaño	Objeto	Magnificación
 Ojo Humano	10 mm	Hormiga 	1X
	1 mm	Pulga 	1X
 Microscopio Óptico	100 $\mu\text{m}$	Polen 	1X
	10 $\mu\text{m}$	Células Sanguíneas 	10X
	1 $\mu\text{m}$	Bacteria 	100X
 Microscopio Electrónico de Barrido	100 nm	Virus 	1,000X
	10 nm	Molécula (No Visible Directamente) 	10,000X
 Microscopio Electrónico de Transmisión	1 nm	Átomos 	100,000X
	0.1 nm		1,000,000X

Figura 2.5. Tabla de comparación y resolución óptica

Para obtener una imagen de la superficie de una muestra sólida, la muestra se barre mediante un rastreo programado con un haz de electrones, generados a partir de un filamento, generalmente de tungsteno, los cuales son acelerados y dirigidos hacia la muestra por la aplicación de potenciales eléctricos. Durante el rastreo, el haz de electrones barre la superficie en línea recta y vuelve a la posición inicial. Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido rastreada en su totalidad. Como consecuencia de ello, se producen en la superficie diversos tipos de señales, una de estas señales generadas son los electrones secundarios, los cuales, sólo llegan a chocar con la muestra hasta con una profundidad aproximada de dos nanómetros. Los electrones secundarios emitidos por la superficie de la muestra son detectados, y esta información se almacena en un sistema computarizado donde se convierte en una imagen. Este mecanismo se puede observar en la figura 2.6 donde también se hace una comparación con un microscopio óptico.

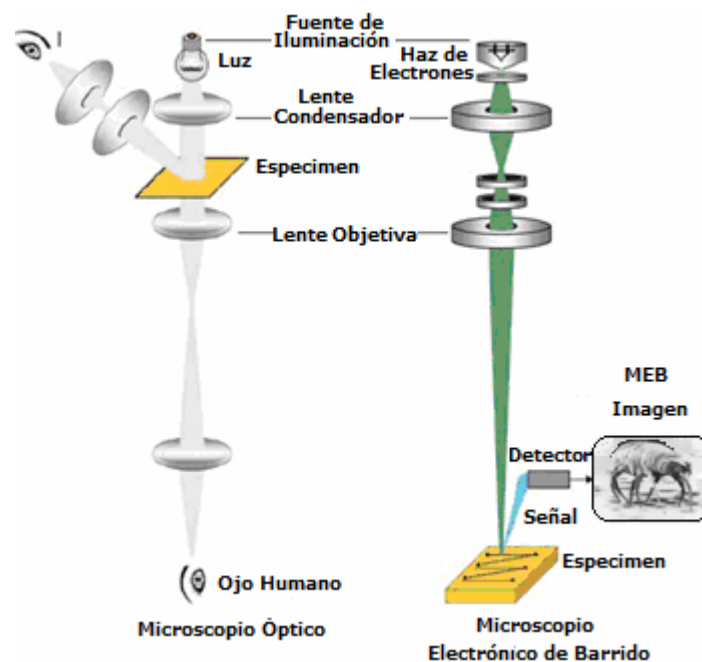


Figura 2.6 Esquema representativo y comparativo entre un microscopio óptico y un microscopio electrónico de barrido.

Para el estudio de MEB, en este trabajo se empleó un microscopio electrónico de la marca Cambridge Stereoscan 440 para analizar el tamaño de partícula y morfología de las muestras obtenidas con los diferentes tipos de síntesis. Debido que tanto el meta y el ortosilicato de calcio presentan propiedades no conductoras, las muestras tuvieron que ser recubiertas con una capa de oro para hacerlas conductoras. El recubrimiento se realizó con una película de oro (Au) mediante la generación de un plasma en un equipo Fine Coat Ion Sputter JFC 110. El procedimiento experimental para la preparación y análisis de las muestras en MEB se muestra en la Figura 2.7.

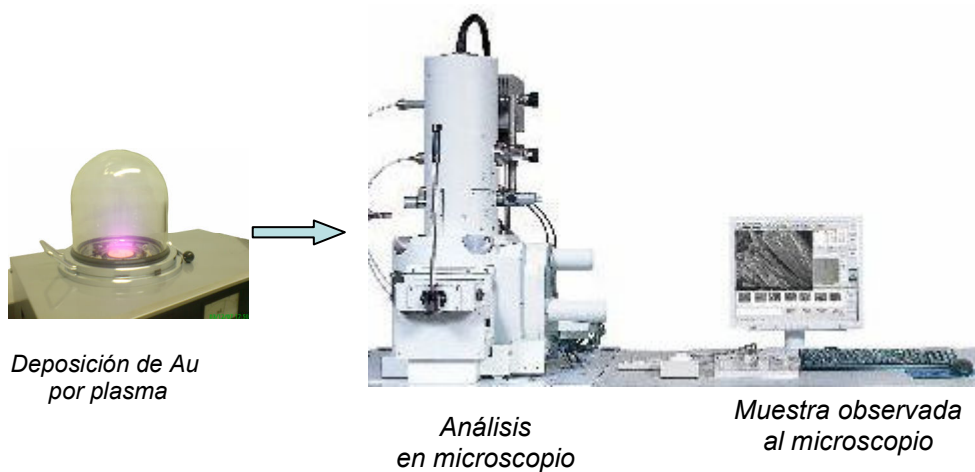


Figura 2.7. Procedimiento experimental para el análisis mediante MEB.

## 2.4 Análisis de área superficial (BET).

El método BET, desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller en 1938 para la determinación de superficies, se basa en la adsorción de un gas inerte a baja temperatura sobre una superficie sólida. En el caso de muestras con una superficie específica expuesta igual o superior a  $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ , el gas analítico que se utiliza es el nitrógeno, mientras que para materiales con superficies específicas inferiores a  $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ , el gas utilizado es el criptón.<sup>42</sup>

La técnica BET permite evaluar el área total expuesta de la muestra y la distribución del tamaño de los poros mediante la utilización del nitrógeno como gas adsorbente. Esta técnica consta de dos fases: En la primera fase, la muestra se coloca en un equipo a vacío, proceso al que se llama degasificación o activación; y en la segunda fase se inyecta nitrógeno a bajas temperaturas (77 K). El nitrógeno es adsorbido por la superficie de la muestra hasta saturarse. Entonces la presión del equipo comienza a subir y este efecto relaciona la cantidad que entro de nitrógeno al equipo antes de cambiar la presión y cuantifica el área superficial de la muestra de acuerdo al gas inyectado. Para la evaluación del área superficial por el método BET, en este trabajo, se utilizó un equipo ASAP 2020 Surface Area and Porosity Analyzer marca Micromeritics (Figura 2.8). Este analizador cuenta con 2 estaciones de activación y dos estaciones de análisis.



Figura 2.8 Analizador de área superficial ASAP 2020.

## 2.5 Análisis Termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico (ATG) es una técnica que mide la variación de masa en un compuesto, en función de la temperatura y/o el tiempo. Los cambios que se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la desorción, la absorción, la adsorción y la vaporización pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico.

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

Con el fin de analizar la cantidad de CO<sub>2</sub> que pueden absorber las muestras de CaSiO<sub>3</sub> y Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, se usó un equipo TA Instruments modelo 2950 Thermogravimetric Analyzer. El análisis se realizó bajo una atmósfera de CO<sub>2</sub> en un intervalo de temperatura de 25 °C a 1000 °C con incrementos de 5°C por minuto.

## CAPÍTULO III

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la síntesis, caracterización y evaluación de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de los silicatos de calcio (CaSiO<sub>3</sub> y Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>).

#### 3.1 METASILICATO DE CALCIO (CaSiO<sub>3</sub>)

Los resultados que aquí se presentan, fueron obtenidos a través de la metodología de síntesis de coprecipitación, sin agente precipitante y con agente precipitante: hidróxido de sodio (NaOH). El CaSiO<sub>3</sub> fue caracterizado por técnicas, tales como DRX, MEB y adsorción de nitrógeno por el método BET, para posteriormente determinar la capacidad de captura.

##### 3.1.1 Difracción de Rayos X

Inicialmente, se exponen los resultados de las muestras obtenidas por el método de coprecipitación, sin utilizar agentes precipitantes, cuyas temperaturas de síntesis son de 800°C, 1000°C y 1100°C.

Para la primera muestra de CaSiO<sub>3</sub> sintetizada a 800°C se observa que el patrón de difracción (figura 3.1), mostró la presencia de una fase de carácter parcialmente amorfa (o no cristalino). No obstante, se manifiesta la distinción de algunos picos de fases cristalinas.

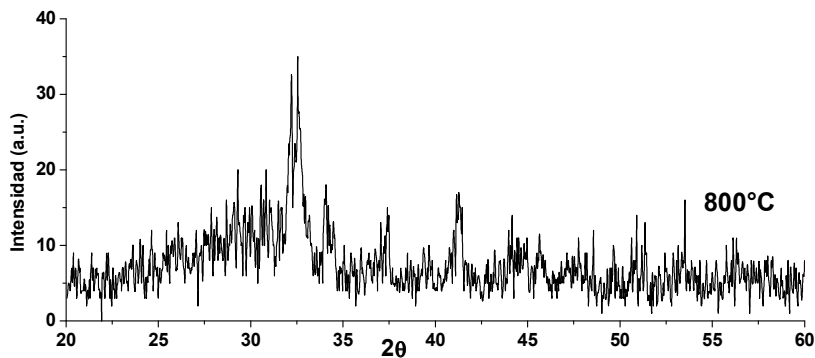


Figura 3.1. Difractograma para la síntesis de CaSiO<sub>3</sub> calcinada a 800°C.

Ahora bien, para intentar determinar que fases cristalinas empezaron a formarse en el cerámico, la alternativa fue cambiar las condiciones de calcinación, elevando la temperatura de 800°C a 1000°C para promover una mayor cristalización y ordenamiento de las partículas.

Los resultados de la síntesis realizada a 1000°C se muestran en la figura 3.2, la cual indica la presencia de varias fases. Se logró identificar diferentes silicatos de calcio, como el metasilicato de calcio monoclinico y triclinico ( $\text{CaSiO}_3$ ) cuya diferencia entre ambas se encuentra en el ordenamiento de las moléculas que conforman su estructura, además del ortosilicato de calcio ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) que posee una estructura cristalina de tipo monoclinica, el cual es el ordenamiento molecular más común para este cerámico.

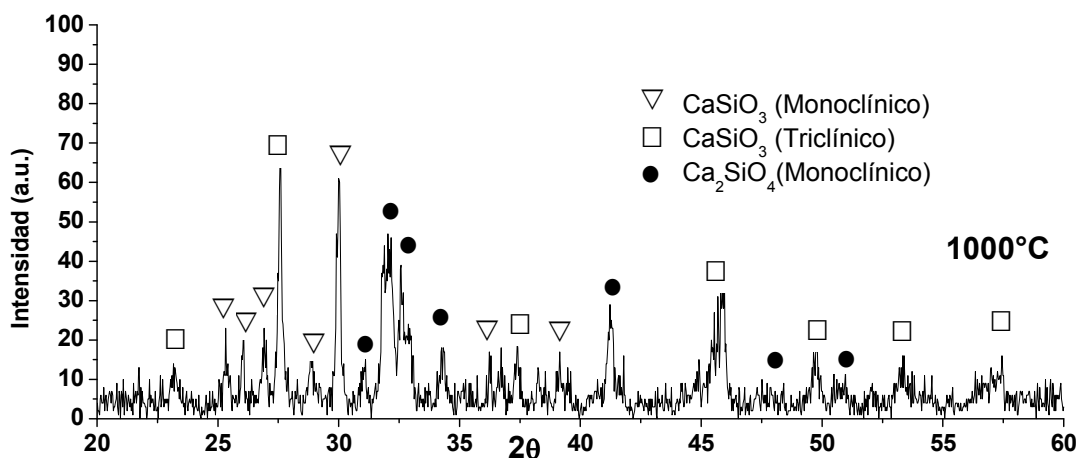


Figura 3.2. Diffractograma para la síntesis de  $\text{CaSiO}_3$  calcinado a 1000°C.

En base a estos resultados obtenidos, donde la fase del metasilicato de calcio no es la única presente en la síntesis realizada a 1000°C, una nueva muestra fue sintetizada a 1100°C, para determinar si la variación en la temperatura produce algún cambio en la composición de fases presentes en la muestra. Los resultados se observan en la figura 3.3 donde se hace la comparación para las muestras sintetizadas a 800°C, 1000°C y 1100°C.



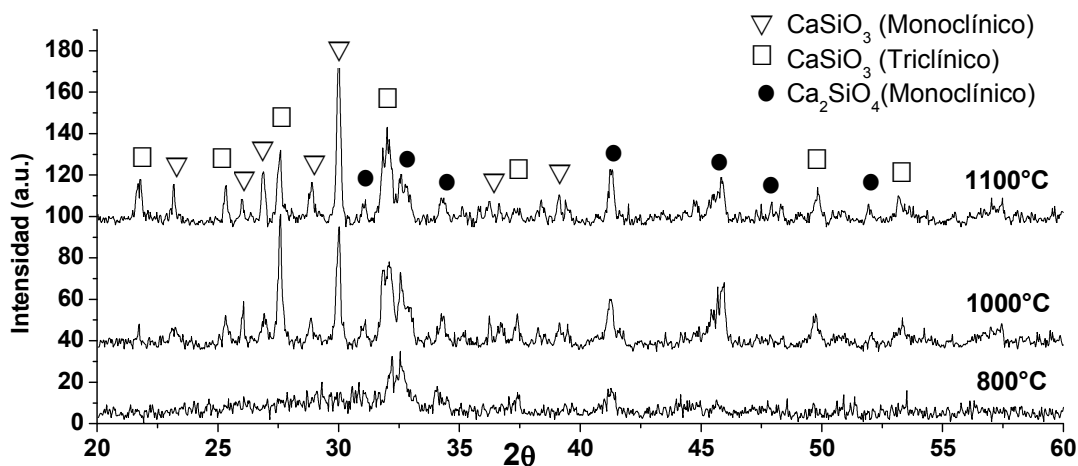


Figura 3.3. Comparación entre las muestras calcinada a 800°C, 1000°C y 1100°C.

En esta comparación se observan cambios en la intensidad de algunos de los picos de las fases cristalinas, más no en su composición, ya que no se detecta la formación de alguna otra fase. Por lo tanto, modificaciones en la temperatura no fueron suficientes para lograr obtener el CaSiO<sub>3</sub> puro.

Debido a que durante la síntesis por coprecipitación no se logró obtener el CaSiO<sub>3</sub> de forma exclusiva, aún ante el cambio hecho a las temperaturas de calcinación, fue necesario favorecer la coprecipitación química empleando el hidróxido de sodio como agente precipitante, y siguiendo la metodología descrita por Shigeo Hayashi<sup>38</sup> (capítulo II).

La figura 3.4 muestra el patrón de difracción obtenido para la primera muestra sintetizada por este método, la cual fue calcinada a una temperatura 1000°C, eligiendo esta, en base a los resultados anteriores, con la finalidad de evitar un producto amorfo.

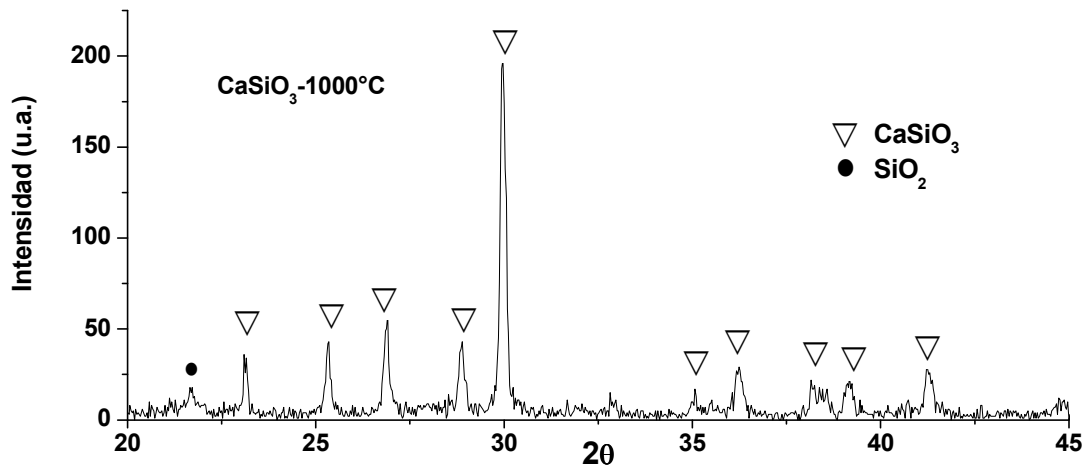


Figura 3.4. Difractograma de  $\text{CaSiO}_3$  con  $\text{NaOH}$  calcinada a  $1000^\circ\text{C}$ .

En este difractograma se observa la fase de  $\text{CaSiO}_3$ , esta concuerda con el patrón de difracción de la tarjeta 37-1472 de la base de datos JCPDS (de sus siglas en inglés Joint Committee of Powder Diffraction Standards). Además, se observa la presencia de un pico de otra fase cristalina, el cual corresponde a un óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). Una posible explicación de la presencia de esta segunda fase es asociada a la descomposición térmica del silicato de calcio, además es probable que el óxido de calcio se encuentre disperso en la muestra. Con el fin de verificar esta posible explicación se disminuyó la temperatura de síntesis de  $1000^\circ\text{C}$  a  $800^\circ\text{C}$ . Los resultados obtenidos se presentan en la figura 3.5.

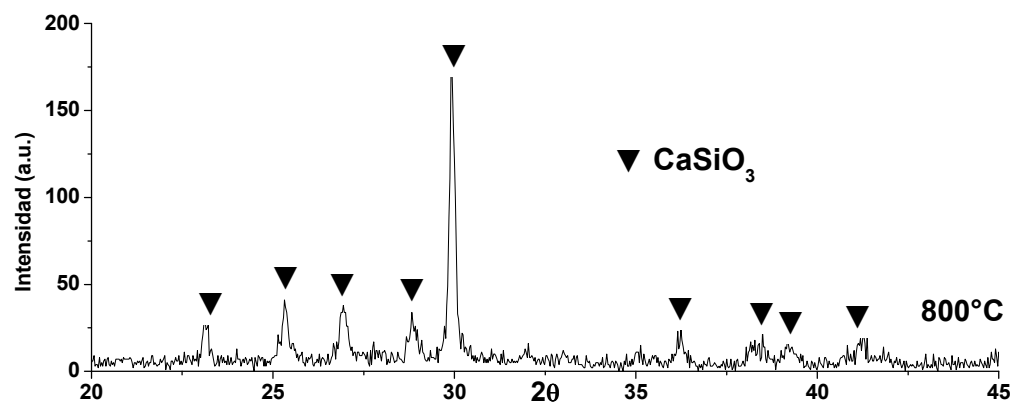


Figura 3.5. Difractograma de  $\text{CaSiO}_3$  con  $\text{NaOH}$  calcinada a  $800^\circ\text{C}$ .

El difractograma muestra la concordancia entre el patrón de difracción de rayos X con la tarjeta JCPDS 37-1472, la cual corresponde al  $\text{CaSiO}_3$ . En este caso, no se observó la formación de la fase secundaria de  $\text{SiO}_2$ . Lo que indica que a esta temperatura se favorece la formación exclusiva del  $\text{CaSiO}_3$ .

Con la finalidad de determinar la posibilidad de obtener la fase del metasilicato de calcio a menor temperatura, ya que se ha observado el efecto que esta tiene en el mecanismo de reacción, se realizó una nueva síntesis a 600°C. Sin embargo, los resultados obtenidos mostraron que a esta temperatura se obtuvo un producto amorfo, el cual no es posible identificar mediante la técnica difracción de rayos X, debido a las características que presentan ese tipo de materiales; como lo es un escaso ordenamiento de los átomos o las moléculas.<sup>43</sup> (Recuadro en la figura 3.6).

Al hacer la comparación entre los compuestos sintetizados a diferentes temperaturas, se observa que la formación del  $\text{CaSiO}_3$  se lleva a cabo después de los 600°C, ya que a esta temperatura existe una fase amorfa, mientras que a los 800°C se observa que la formación ya fue completada. Además, es posible considerar que a la temperatura de 1000°C inicia la aparente descomposición del cerámico, como efecto de las altas temperaturas de síntesis, segregando al  $\text{CaO}$  dando como resultado la formación de dióxido de silicio, lo cual provoca una ligera disminución en la pureza de la fase del metasilicato de calcio, así mismo se observa que a esta temperatura existe una cristalización más definida, la cual se ve reflejada en una intensidad y anchura de los picos. Figura 3.6.

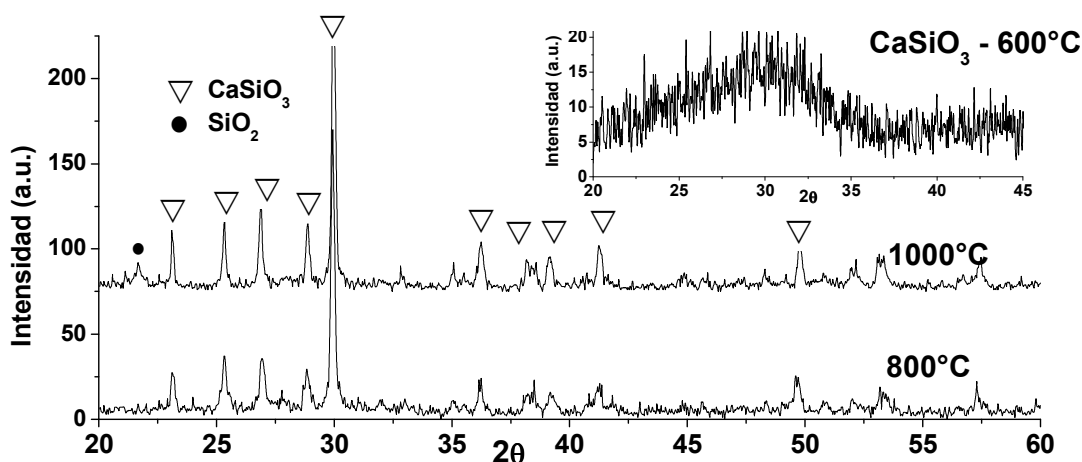


Figura 3.6. Comparación de los difractogramas obtenidos para las síntesis con  $\text{NaOH}$  calcinados a 600°C, 800°C y 1000°C.

### 3.1.2 Tamaño de cristal

Se determinó el tamaño del cristal a partir de la anchura de la línea de difracción. El diámetro del cristal se puede determinar por la ecuación de Debye-Scherrer:

$$\ell = \frac{0.9 * \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (3.2)$$

Donde:

- $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación X
- $\beta$  es la amplitud angular de la línea en radianes (medida a la altura media del pico), debida al tamaño de partícula

Ya que el método descrito por Hayashi<sup>38</sup>, en el cual se emplea como agente precipitante NaOH, presentó los mejores resultados para las muestras de metasilicato de calcio, por lo que desde ahora solo se presentaran los resultados de la caracterización para este método en las muestras de CaSiO<sub>3</sub>.

Para los cerámicos CaSiO<sub>3</sub> sintetizados a 800°C se obtuvieron tamaños de cristal de 397Å, mientras que para todas las muestras calcinadas a 1000°C el tamaño de cristal fue de 498Å. Este crecimiento del tamaño de cristal es consecuencia de la temperatura de calcinación que induce un crecimiento cristalino. Estos resultados no toman en consideración la presencia del óxido de silicio, ya que además de ser una cantidad muy pequeña presente en la muestra, para lograr una variación significativa en el tamaño del cristal para el cerámico, no es posible la cuantificación del tamaño para mezcla de fases en los cerámicos por medio de la ecuación de Debye-Scherrer.

### 3.1.3 Análisis por microscopía electrónica de barrido

Se efectuó el estudio de microscopía electrónica de barrido (MEB), con el fin de determinar la distribución del tamaño, morfología y textura de las partículas obtenidas para las muestras sintetizadas a las temperaturas de 800°C y 1000°C.

Los resultados obtenidos del análisis realizado al  $\text{CaSiO}_3$  sintetizado a 800°C se presentan en la figura 3.7

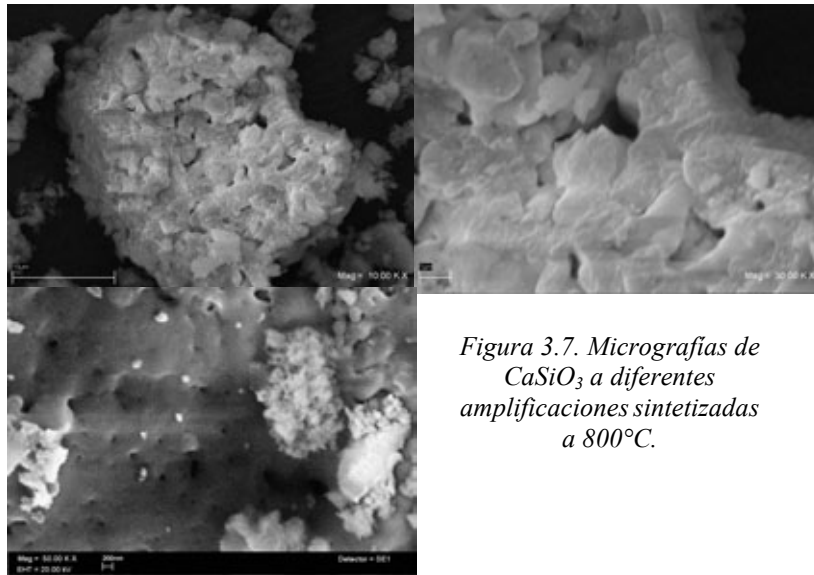


Figura 3.7. Micrografías de  $\text{CaSiO}_3$  a diferentes ampliaciones sintetizadas a 800°C.

En esta figura se observan aglomerados, esto debido a un efecto de sinterización (crecimiento de partículas asociado a un efecto térmico), formados por partículas más pequeñas. Los aglomerados presentan estructuras densas y superficies lisas de formas poco definidas y cuentan con una distribución de tamaño de 15-25 micrómetros, (figura 3.8); estos a su vez, presentan partículas sobre la superficie de un tamaño promedio de 0.9-1.0 micrómetros, la distribución de estas partículas se encuentra en la esquina superior derecha de la figura 3.8.

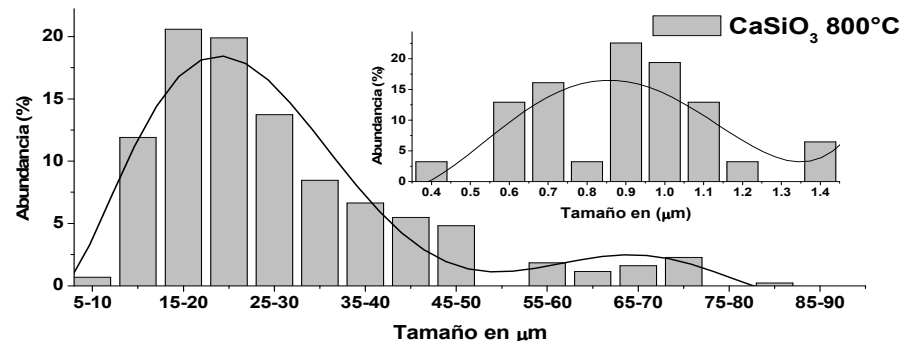


Figura 3.8. Distribución de tamaño de partícula para el  $\text{CaSiO}_3$  a calcinado a 800°C.

En el análisis hecho a las muestras de  $\text{CaSiO}_3$  sintetizadas a  $1000^\circ\text{C}$ , también se observa conglomerados con estructuras densas y un poco más definidas, además que la sinterización se percibe de forma homogénea, en comparación con la muestra tratada térmicamente a  $800^\circ\text{C}$ . (Figura 3.9).

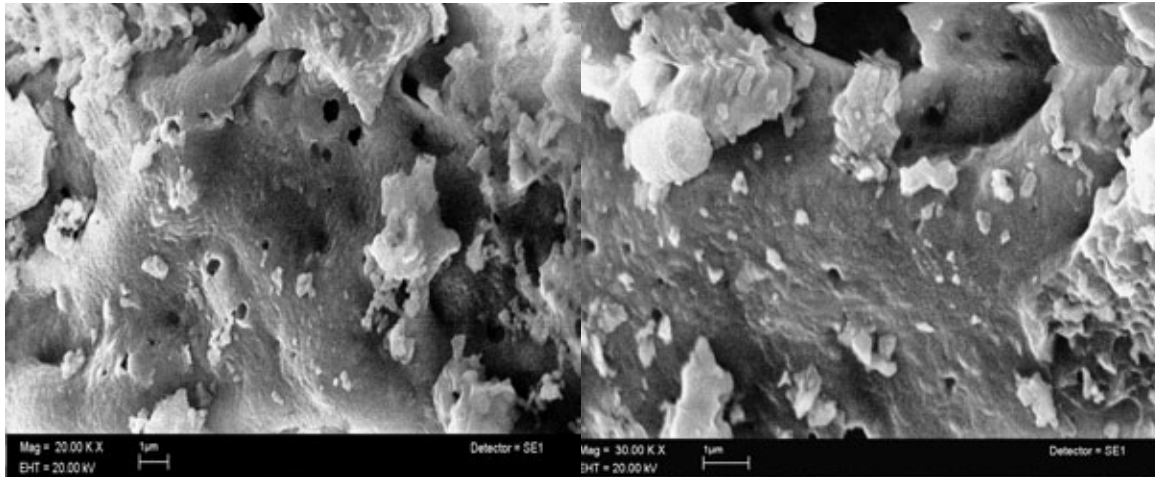


Figura 3.9. Micrografías de  $\text{CaSiO}_3$  sintetizadas a  $1000^\circ\text{C}$

Ambas muestras presentaron la misma tendencia, no obstante en la síntesis realizada a los  $1000^\circ\text{C}$  se observaron cambios significativos en la estructura, además de presentar superficies con mayor textura, pero de igual forma conformando aglomerados de partículas cuyos tamaños predominantes se encuentran de 20-35 micrómetros y el tamaño de las partículas en la superficie es de 0.3 micrómetros. (Figura 3.10.)

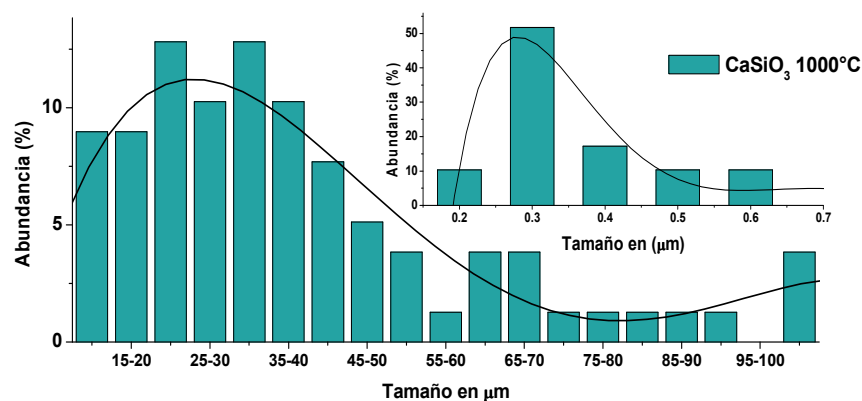


Figura 3.10 Distribución de tamaño de partícula para  $\text{CaSiO}_3$  a  $1000^\circ\text{C}$ .

### 3.1.4 Análisis de área superficial por adsorción de N<sub>2</sub> (Método BET)

El método BET fue utilizado para determinar el área superficial en las muestras de CaSiO<sub>3</sub> sintetizadas a 800°C y 1000°C, esto por medio de la adsorción del gas inerte nitrógeno.

Debido que las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno presentaron el mismo comportamiento solo se presentan una isoterma representativa, para ambas muestras. La cual se presenta en la figura 3.11, en esta se observa que el comportamiento de las curvas de adsorción-desorción corresponde a una isoterma típica tipo II.

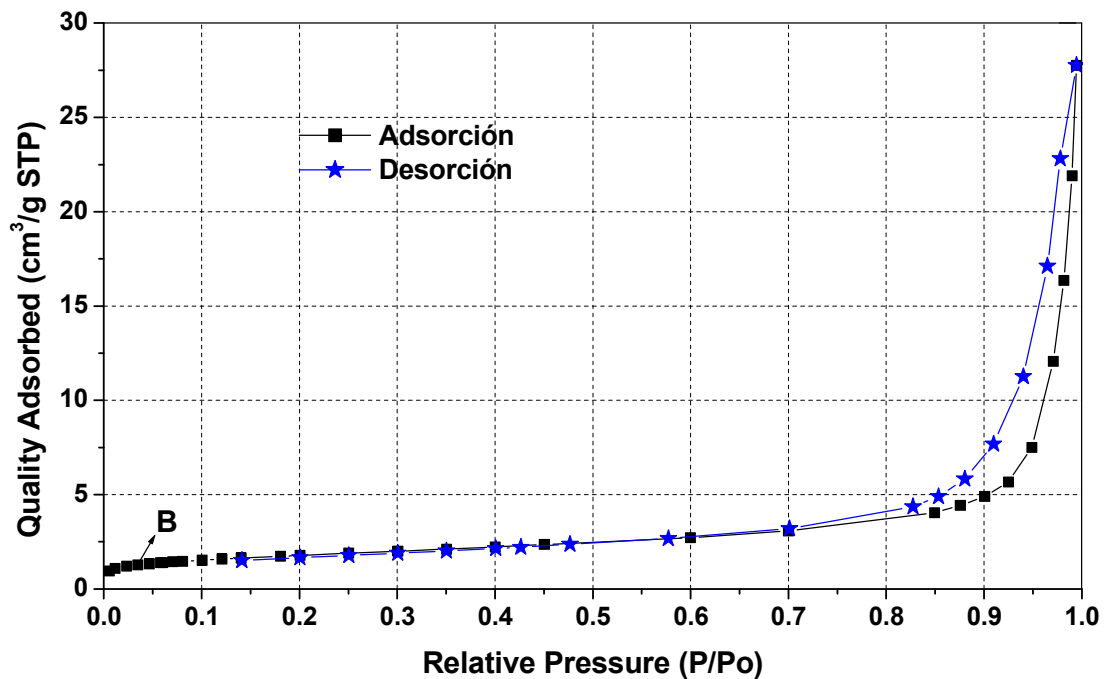


Figura 3.11 Isoterma para los cerámicos de CaSiO<sub>3</sub>.

La isoterma reversible del tipo II, es asociada con materiales macroporosos o no porosos.<sup>44</sup> Lo que en este caso, corresponde a un material no poroso. La curvatura o punto de inflexión, también llamado punto B de este tipo de isotermas, refleja la formación de la monocapa e inicio de las multicapas. En este caso, debido a que la curvatura no es muy pronunciada, entonces se da la idea de una baja capacidad de la monocapa, lo que a su vez sugiere que la adsorción fue llevada a cabo por multicapas. La tabla 3.1 presenta el área superficial obtenida para las muestras sintetizadas a 800°C y 1000°C del metasilicato de calcio.

Cerámico	CaSiO <sub>3</sub> -800°C	CaSiO <sub>3</sub> -1000°C
Área en m <sup>2</sup> /g	7.9	6.3

Tabla 3.1 Área obtenida por el método BET para las muestras de CaSiO<sub>3</sub>.

Estos resultados de área superficial baja están totalmente de acuerdo a las altas temperaturas de calcinación y a lo ya observado anteriormente por MEB, en donde se observaron partículas densas.

### 3.2 ORTOSILICATO DE CALCIO (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>).

En esta sección se presentan los resultados obtenidos a través de la síntesis por el método de coprecipitación y la caracterización por técnicas, tales como DRX, MEB y adsorción de nitrógeno por el método BET, para posteriormente determinar la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> para el ortosilicato de calcio. En primer lugar se encuentran los resultados de la síntesis a partir del hidróxido de calcio y tetraetilortosilicato, a cuatro diferentes temperaturas de calcinación: 600°C, 800°C, 1000°C y 1100°C.

#### 3.2.1 Difracción De Rayos X

En el patrón de difracción de la muestra sintetizada a 600°C se observó la presencia de una fase cristalina, la cual concordó con la tarjeta JCPDS 33-0302 correspondiente al ortosilicato de calcio (Figura 3.12). Además, que la elevada intensidad del pico en el ángulo 37.35° y aún más la presencia de un segundo pico en el ángulo 52.35° sugieren la presencia de una segunda fase, la cual fue identificada como óxido de calcio que concuerda con la tarjeta JCPDS 34-1497. Además la poca intensidad de los picos de difracción sugiere que la cristalinidad para el cerámico debe ser baja.



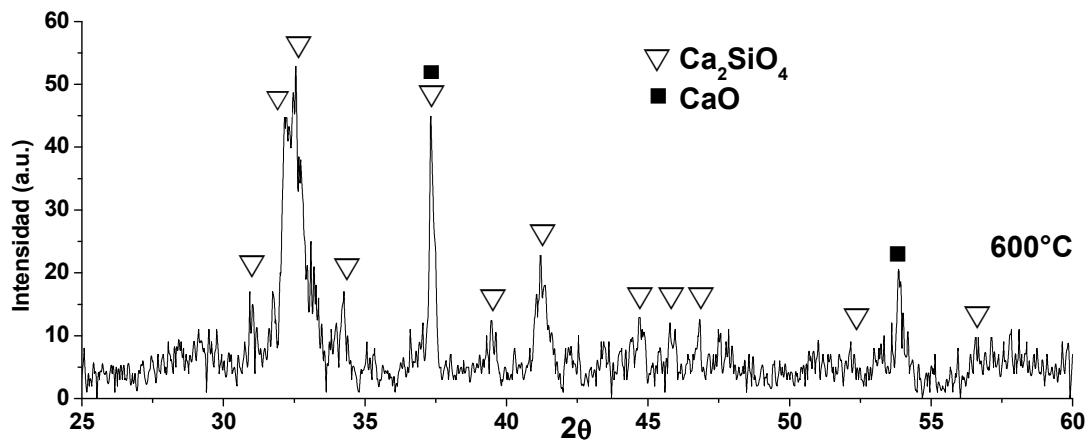


Figura 3.12 Difractograma de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  a partir de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  calcinado a  $600^\circ\text{C}$ .

Al observar el difractograma (Fig. 3.12), se distingue que a temperaturas relativamente bajas la fase de ortosilicato de calcio ya se ha formado, ya que usualmente este es sintetizado por la metodología de estado sólido a temperaturas mayores a los  $1200^\circ\text{C}$ ; mientras que la aparente formación de la fase de óxido de calcio se deba a que la síntesis aún se ha completado en su totalidad. En base a los resultados obtenidos, fue necesario determinar el efecto de la temperatura sobre la fase  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  y el  $\text{CaO}$ , lo cual se realizó modificando la temperatura de síntesis en forma progresiva:  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  y  $1100^\circ\text{C}$ .

Para el cerámico sintetizado a la temperatura de  $800^\circ\text{C}$ , los resultados obtenidos fueron similares a los de la muestra sintetizada a  $600^\circ\text{C}$ , donde también se observa la presencia de la fase del óxido de calcio, con la única diferencia en el grado de cristalinidad, siendo mayor para la muestra sintetizada a  $800^\circ\text{C}$ . Esta misma tendencia fue la que siguieron los cerámicos sintetizados a  $1000^\circ\text{C}$  y  $1100^\circ\text{C}$ ; los resultados obtenidos de este análisis se presentan en la figura 3.13.

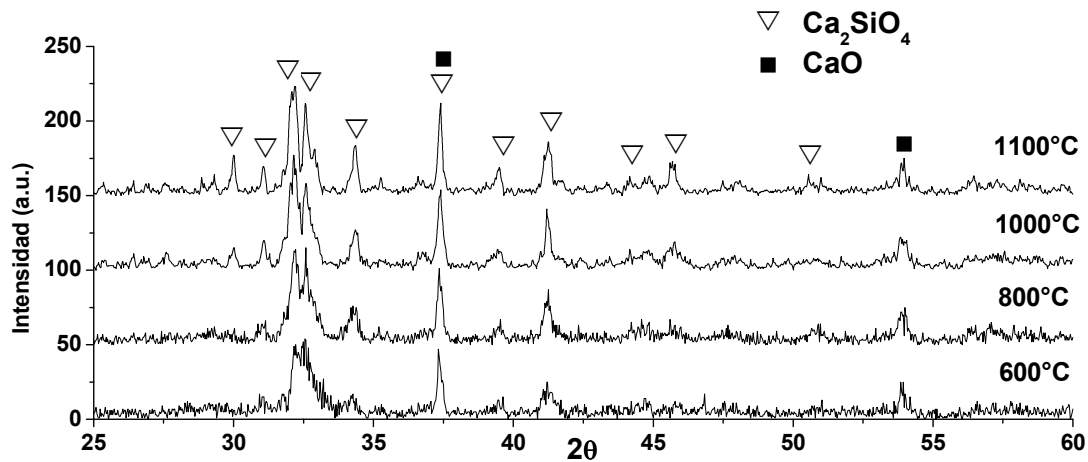


Figura 3.13 Comparación de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  a partir de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  y  $1100^\circ\text{C}$ .

La figura 3.13 muestra la comparación de los resultados obtenidos en las síntesis realizadas a diferentes temperaturas, en esta se observa la evolución progresiva de la cristalización, como función de la temperatura, lo cual se ve reflejado en la intensidad de picos de las fases cristalinas más elevada.

Respecto a la presencia del óxido de calcio autores como S. Goto<sup>24</sup> y G. Kakali<sup>45</sup>, han presentado patrones de DRX en los cuales se reporta que el  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , fue obtenido de forma pura. Sin embargo, estos patrones son analizados hasta ángulos menores a  $53.85^\circ$ , por lo que el pico del ángulo  $37.35^\circ$  es presentado como parte de la fase del  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ .

No obstante, aunque el pico del ángulo  $37.35^\circ$  puede corresponder a la fase del ortosilicato de calcio, es un hecho que también corresponde a la fase del óxido de calcio. Hasta el día de hoy no existe en la literatura científica un estudio que explique claramente si estos dos picos corresponden a la estructura cristalina del  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , o si es generado mediante una mezcla de este cerámico con el óxido de calcio.

En base en lo anteriormente descrito, se optó por llevar a cabo la síntesis del  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  efectuando variaciones en los reactivos, para tratar de entender y explicar la posible presencia de la fase del óxido de calcio. En la tabla 3.2 se muestran las diferentes reacciones propuestas.

REACTIVO	REACCIONES ESPERADAS
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$2\text{HNO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{Ac}} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $12\text{O}_2 + \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 10\text{H}_2\text{O} + 8\text{CO}_2 + 4\text{NO}_2$
$\text{CaCO}_3$	$2\text{HNO}_3 + \text{CaCO}_3 \xrightarrow{\text{Ac}} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $12\text{O}_2 + \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 8\text{CO}_2 + 4\text{NO}_2$
$\text{H}_2\text{SiO}_3$	$\text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{\text{Ac}\Delta} \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

Tabla 3.2 Reacciones para la síntesis de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  a partir de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  a  $1000^\circ\text{C}$ .

Vale la pena recordar que el  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  mostrado en la figura anterior (Figura 3.13) fue preparado a partir de hidróxido de calcio y TEOS. Posteriormente, para la siguiente síntesis se utilizó carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), el cual fue elegido por su alta estabilidad térmica. El patrón de difracción para esta síntesis mostró el mismo patrón de difracción (los mismos picos) que en el caso anterior. Sin embargo, produjo un aumento en la intensidad de los dos picos de interés en los ángulos  $37.35^\circ$  y  $53.85^\circ$  (Figura 3.14).

Como consecuencia de estos resultados, se identificó que la presencia de carbonatos durante la síntesis propicia una mayor formación del óxido de calcio. Por lo tanto, para la última reacción se utilizó nuevamente  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y se cambió la fuente de silicio, a un reactivo en el que no se encuentre la presencia de carbón (en forma orgánica o de carbonato), como lo es ácido silícico ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ). En este caso, la intensidad de estos dos picos disminuyó considerablemente. Los resultados de este estudio comparativo por DRX, de los cerámicos de ortosilicato de calcio sintetizado a partir de diferentes reactivos se presentan en la figura 3.14.

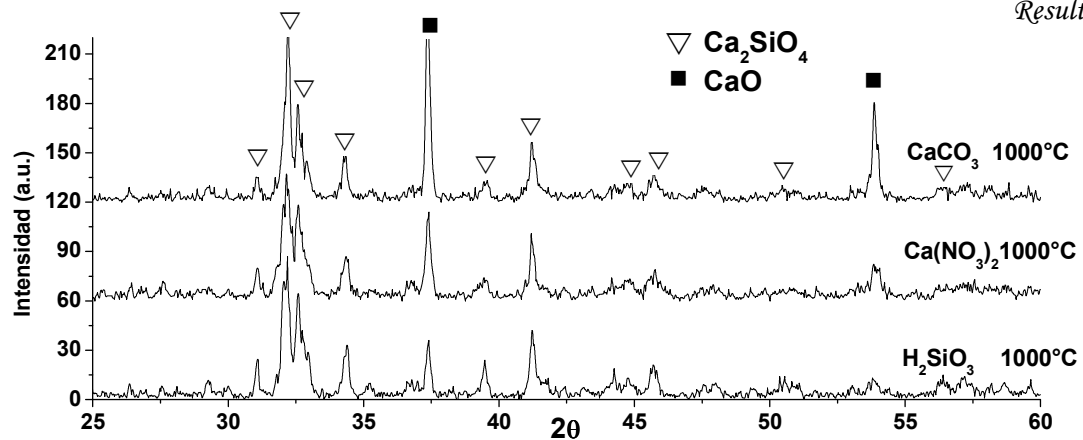


Figura 3.14 comparación de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  a partir de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  a  $1000^\circ\text{C}$ .

Estos resultados muestran la variación en la intensidad en los picos, tanto del ángulo en  $37.35^\circ$  como del ángulo en  $53.85^\circ$ , lo que de igual forma puede interpretarse como una variación en la cantidad de CaO presentes en cada muestra, respecto de los reactivos utilizados en la síntesis. Además, se puede relacionar que la mayor presencia de CaO fue para el caso de la síntesis realizada a partir de  $\text{CaCO}_3$  y TEOS, mientras que para el caso de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , fue donde la presencia del óxido de calcio es menor. En este último caso, se puede pensar en que el CaO ya no está presente, basado en el hecho de que el pico localizado en el ángulo  $53.85^\circ$  prácticamente ha desaparecido. Sin embargo, otro tipo de estudios estructurales se deberán de realizar para poder determinar esto de una manera más precisa.

Estos resultados están de acuerdo con lo realizado por G. Kakali<sup>45</sup>, donde también observó este comportamiento en base a dos rutas de síntesis utilizadas obteniendo para una de ellas la presencia de CaO. En contraparte, M.E. Mendoza<sup>46</sup> obtiene también la presencia del óxido de calcio por estado sólido a  $1450^\circ\text{C}$ .

Por lo tanto, de este estudio estructural se puede establecer que el uso de elementos orgánicos y/o carbonatos durante la síntesis, da lugar a la formación de  $\text{CaCO}_3$ , el cual es muy estable, por lo que el calcio, se estabiliza y se incorpora muy lentamente a la red de silicatos, hasta temperaturas superiores a los  $800^\circ\text{C}$  (temperatura a la cual descompone el carbonato de calcio). Por el contrario, que en el caso de  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ya que al no haber orgánicos, el calcio no se estabiliza y empieza a integrarse a la red de silicatos a bajas temperaturas permitiendo una mayor, si no es que total integración del calcio a la estructura del silicato.

### 3.2.2 Tamaño de Cristal

Para el ortosilicato de calcio se determinó el tamaño de cristal por la ecuación de Debye-Scherrer (3.2). Los resultados promedios para todos los cerámicos están en ángstrom y se presentan en la siguiente tabla, donde las muestras de la síntesis de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  se identifican por la fórmula del reactivo utilizado.

Tem\Reactivo	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaCO}_3$	$\text{H}_2\text{SiO}_3$
600°C	381		
800°C	331		
1000°C	406	423	432
1100°C	460		

Tabla 3.3 Tamaños de cristal obtenidos utilizando la ecuación de Debye-Scherrer para los cerámicos de ortosilicato de calcio.

Como se puede observar en esta tabla, todos los cerámicos presentaron tamaños de cristal grandes y parecidos entre ellos. Esto se debe a las temperaturas de calcinación que inducen un crecimiento cristalino importante para este tipo de materiales. Estos resultados no toman en consideración la presencia del óxido calcio, ya que en este caso tampoco es posible la cuantificación del tamaño de cristal de forma independiente.

### 3.2.3 Análisis de MEB

Primeramente, se muestran los resultados de la serie de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  preparados con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  más TEOS y calcinados a diferentes temperaturas. Durante el primer análisis a la muestra de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  sintetizada a  $600^\circ\text{C}$ , se hizo un barrido con electrones retrodispersos, para tratar de detectar alguna fase diferente a la del ortosilicato de calcio, lo cual no sucedió (datos no mostrados). Este resultado no contradice la formación de  $\text{CaO}$  observada por DRX. En este caso, únicamente se puede decir que el  $\text{CaO}$  está homogéneamente disperso en el material base, el  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ .

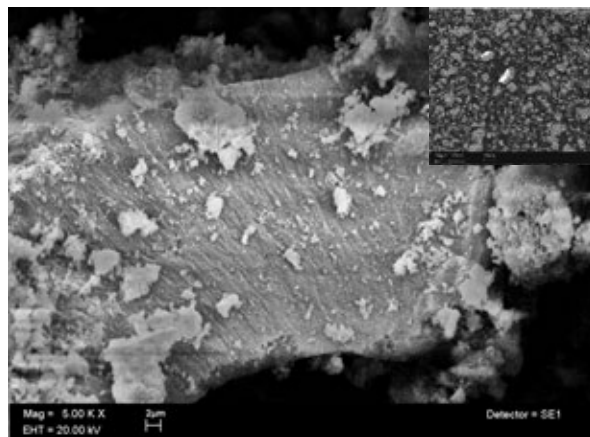


Figura 3.15 Micrografías de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  sintetizadas a  $600^\circ\text{C}$ .

En la micrográfica de la figura 3.15 es posible percibir que el  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , calcinado a  $600^\circ\text{C}$ , es de un tamaño más grande, con respecto al metasilicato de calcio, con superficies bien definidas y de mayor textura. Dichas partículas se encuentran cubiertas de partículas más pequeñas las cuales también parecen presentar las mismas características, al hacer una aproximación a estas partículas se puede observar con mayor claridad la textura de estas (Figura 3.16).

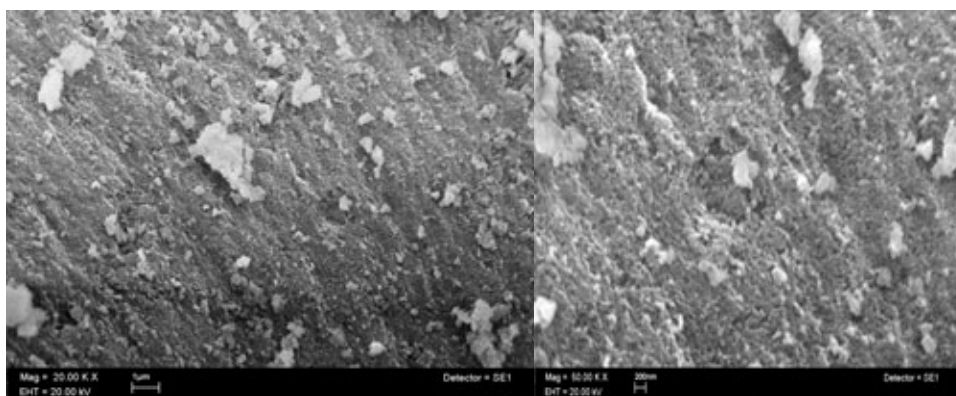


Figura 3.16. Análisis por MEB de los cerámicos de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  a  $600^\circ\text{C}$ .

La distribución de los tamaños de partícula se muestra en los histogramas de la figura 3.17, donde se observa que el tamaño predominante de esta muestra va de 20 hasta 50 micrómetros. Además, estas partículas presentan en la superficie partículas de tamaño más pequeño, las cuales tienen una distribución que se muestra en la esquina superior derecha de la figura 3.17 donde el tamaño promedio es de 200-240 nanómetros.

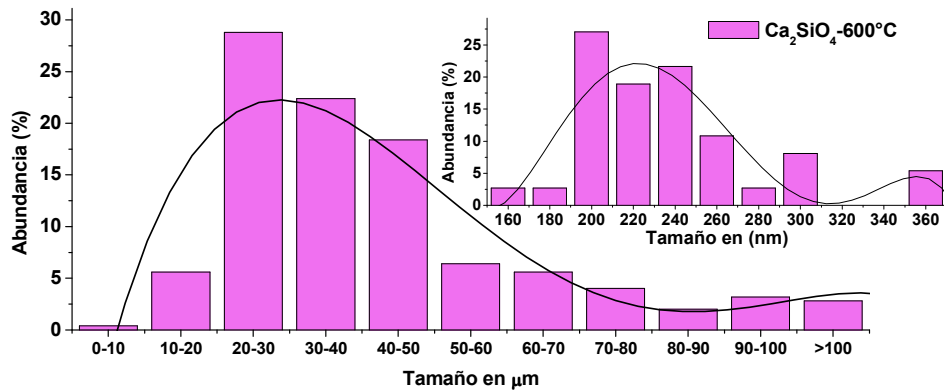


Figura 3.17 Distribución de tamaño de partícula para  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  a  $600^\circ\text{C}$ .

Para la muestra calcinada a  $800^\circ\text{C}$  se obtuvieron partículas con tamaños mayores, respecto de las calcinadas a  $600^\circ\text{C}$ , lo cual se puede observar en la figura 3.19. Esto es atribuido al efecto de sinterización (crecimiento de partículas debido a un efecto térmico). Además, las partículas presentan varias texturas, algunas con superficies rugosas y otras con formas irregulares y menos densas. Por otro lado, se observan grandes aglomerados formados por las partículas del material (Figura 3.18).

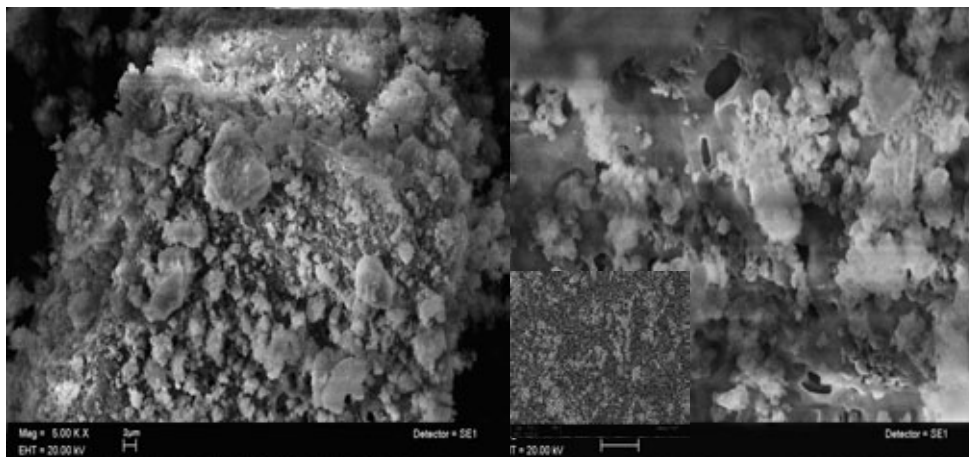


Figura 3.18 Micrografías de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  sintetizadas a  $800^\circ\text{C}$ .

Estos aglomerados pasaron de un tamaño promedio de 20-30 $\mu\text{m}$  a 30-40 $\mu\text{m}$ . Además, para las partículas que se encuentran en la superficie de los aglomerados se observó un tamaño promedio de 250 nm (Figura 3.19).

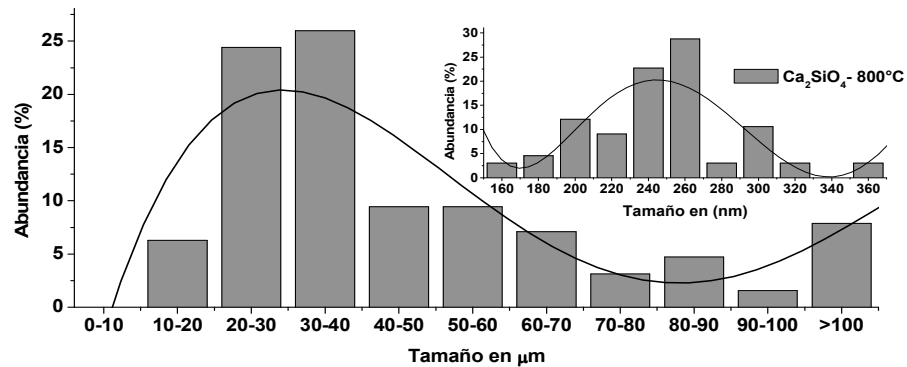


Figura 3.19 Distribución de tamaño de partícula para  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  a 800°C.

Para el caso de la muestra sintetizada a 1000°C, se presentan conglomerados más compactos y mejor definidos, esto se observa en la figura 3.20. Respecto a la distribución de tamaño, va de 30 a 40 $\mu\text{m}$ . Mientras que al haberse efectuado un análisis más detallado en la superficie de estos conglomerados, se encontró que están formados por partículas más pequeñas, que su tamaño varía de 180 a 220 nanómetros (Figura 3.21).

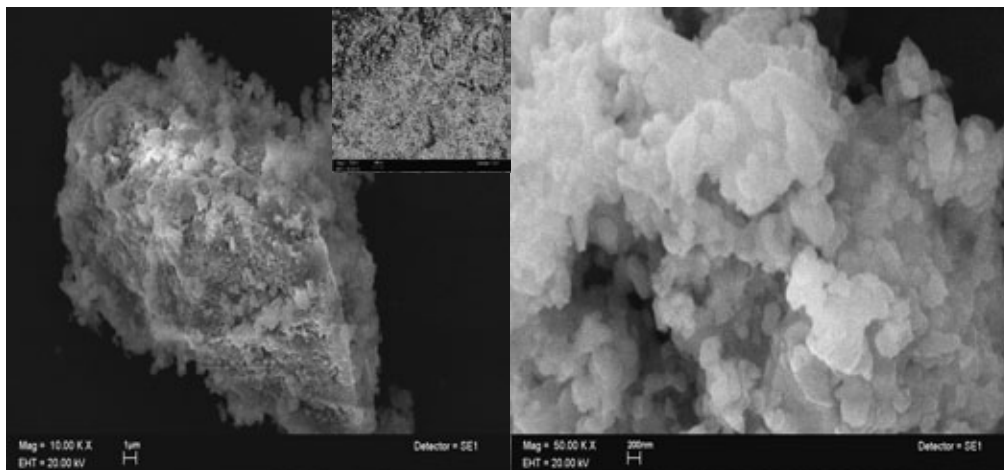


Figura 3.20 Micrografías de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  sintetizadas a 1000°C.



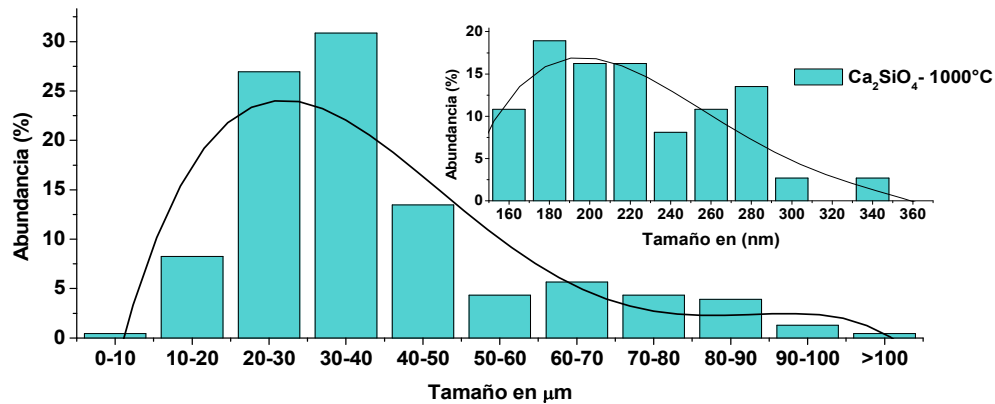


Figura 3.21 Distribución de tamaño de partícula para  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$   $1000^\circ\text{C}$ .

Finalmente, en cuanto al cerámico sintetizado a  $1100^\circ\text{C}$ , este presenta conglomerados de partícula más compactos y mucho más densos, que en los casos de las síntesis realizadas a menor temperatura, además que estas presentan una mejor definición (Figura 3.22). El tamaño promedio partícula fue de 30-40  $\mu\text{m}$ ; pero al igual que en los casos anteriores, los conglomerados están formados por partículas más pequeñas de estructuras planas y muy lisas, las cuales se encuentran en mayor cantidad en el intervalo que va de 240 a 300 nanómetros (Figura 3.23).

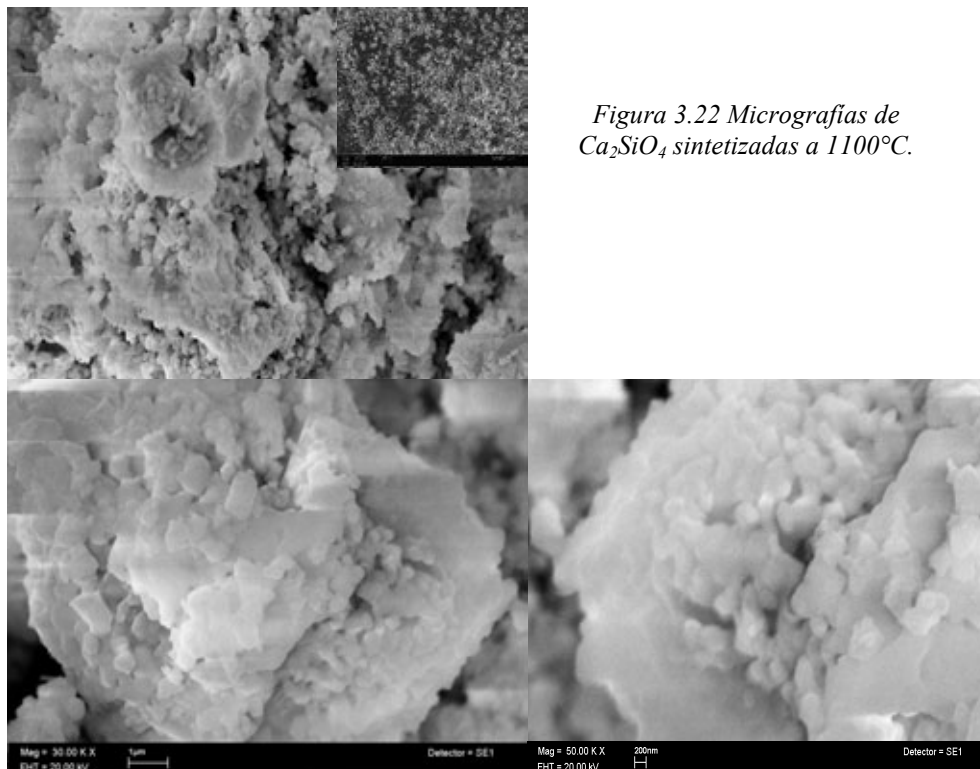


Figura 3.22 Micrografías de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  sintetizadas a  $1100^\circ\text{C}$ .

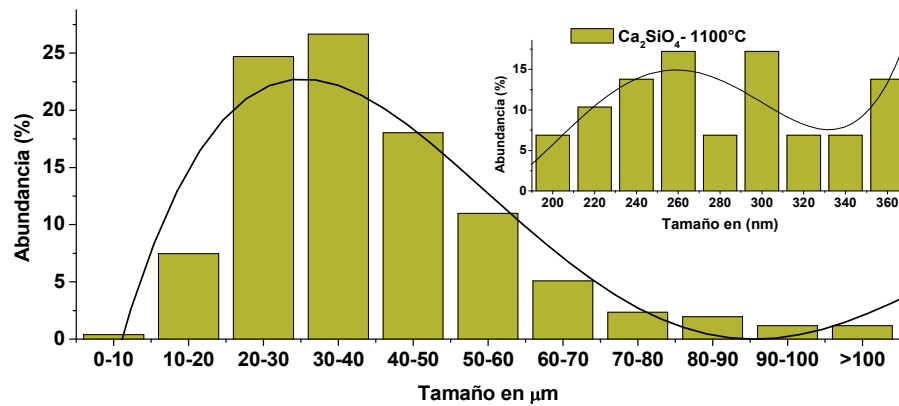


Figura 3.23 Distribución de tamaño de partícula para Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 1100°C.

En general, las muestras sintetizadas a partir de Ca(OH)<sub>2</sub> presentaron la misma tendencia de distribución, en cuanto al tamaño de conglomerados existentes para cada muestra, en las cuales la mayor cantidad se encuentra de 30-40μm, esto se observa en la figura 3.24 donde se hace la comparación de la muestras sintetizadas a 600, 800, 1000 y 1100°C. Además, se aprecia que la muestra sintetizada a 1000°C es la que presentó la mayor consistencia en el tamaño de conglomerados, mientras que las muestras sintetizadas a 800 y 1100°C presentaron tendencias similares, con la excepción que donde existe mayor presencia de partículas mayores a 100 μm fue en el caso de la síntesis hecha a 800°C. Por el contrario de lo que ocurre en la muestra a 1100°C.

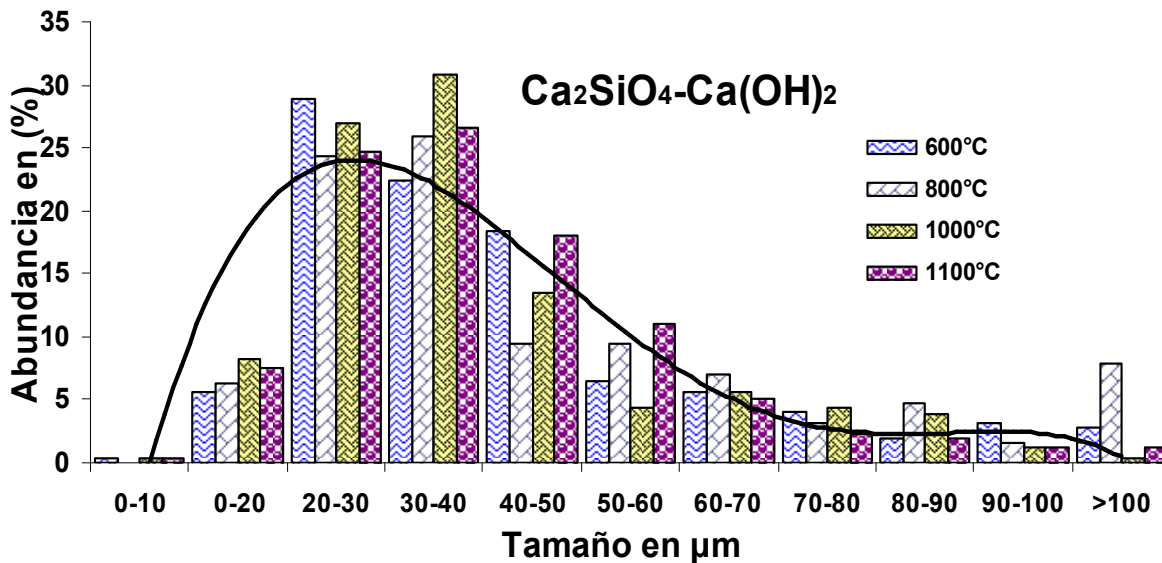


Figura 3.24 Comparación en la distribución de tamaño de partícula para Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> a partir de Ca(OH)<sub>2</sub>.

En la figura 3.25-a se presenta la evolución del tamaño de conglomerado promedio como función de la temperatura de síntesis; donde el tamaño promedio más grande se observó en los cerámicos sintetizados a 800°C con 46  $\mu\text{m}$ , mientras a 1000°C se consiguió el menor tamaño promedio el cual fue 39 $\mu\text{m}$ . La figura 3.25-b muestra la evolución del tamaño promedio de las partículas que forman los conglomerados, en donde se observó un cambio drástico en el intervalo de 1000°C a 1100°C, el cual varía de un menor tamaño promedio de 210 nm, a un mayor promedio de 275 nm.

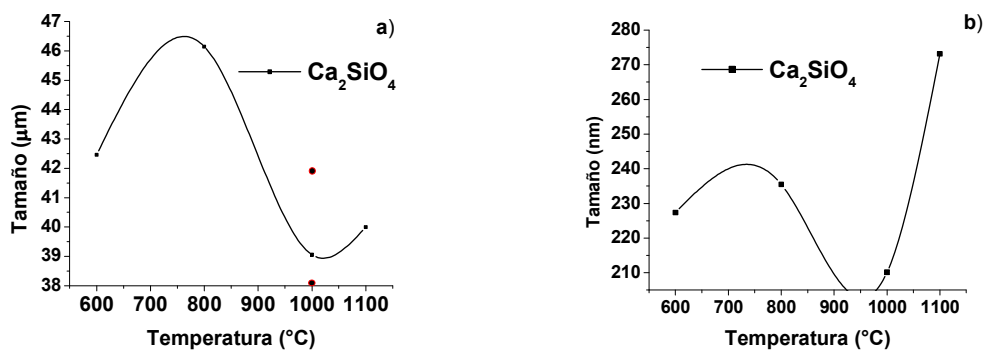


Figura 3.25. Evolución del tamaño de partícula promedio.

Al igual que en el análisis realizado por DRX, también se estudiaron los cerámicos del ortosilicato de calcio sintetizadas a partir de reactivos como  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{CaCO}_3$ .

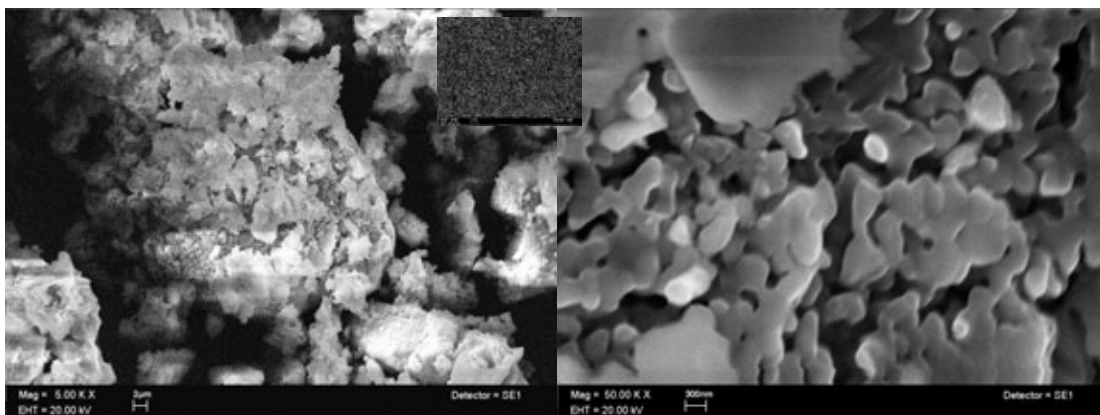


Figura 3.26 Micrografías de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  sintetizadas a partir de  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  a 1000°C.

La figura 3.26 presenta la imagen de la muestra sintetizada a partir del ácido silícico a 1000°C. Esta muestra presentó conglomerados de núcleos bastante densos con superficies rugosas y de un tamaño predominante de 40 micrómetros (figura 3.27), además las partículas que conforman la superficie de los conglomerados muestran texturas con poca definición geométrica. Sin embargo, al hacer una aproximación, se observa que estas presentan superficies lisas, con estructuras aparentemente planas de un tamaño de partícula promedio de 300 nanómetros (Figura 3.27).

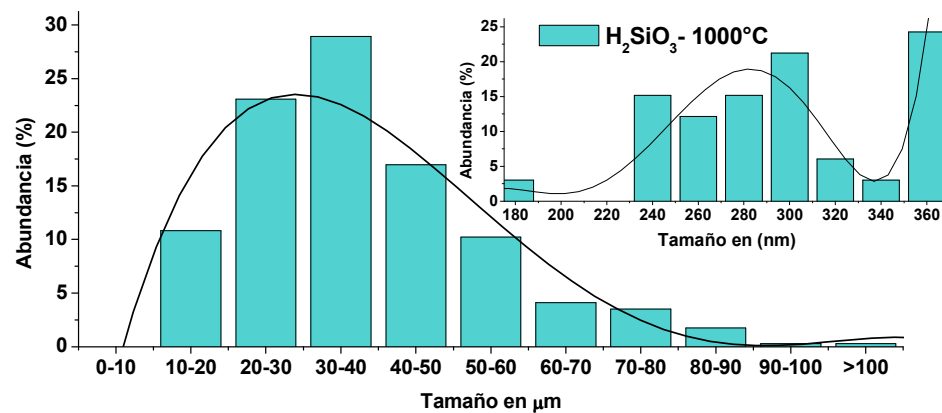


Figura 3.27 Distribución de tamaño de partícula para  $Ca_2SiO_4$  a partir de  $H_2SiO_3$  a 1000°C.

Por último, se realizó el estudio de las muestras de  $Ca_2SiO_4$  a partir de  $CaCO_3$  y TEOS. Los resultados se pueden ver en la figura 3.28, donde se observa la presencia de conglomerados muy dispersos, de superficies con mucha textura, poco definidas y no muy densas.

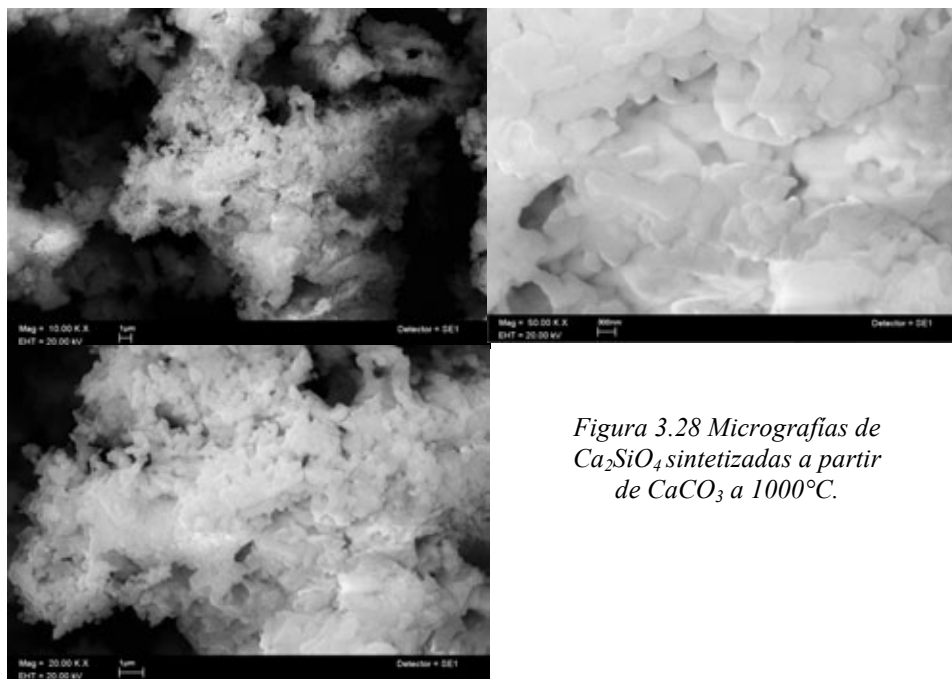


Figura 3.28 Micrografías de  $Ca_2SiO_4$  sintetizadas a partir de  $CaCO_3$  a 1000°C.

Además, en comparación con las otras muestras sintetizadas a  $1000^{\circ}\text{C}$ , se aprecia una cristalización más definida. No obstante, al igual que todas las muestras presenta conglomerado de un tamaño predominante que va de 20 hasta 60 micrómetros, estos están formados por partículas más pequeñas con estructuras planas y muy lisas que reflejan una sinterización muy definida. Además, al parecer son estructuras densas y compactas que tienen tamaños predominantes de 200 a 240 nanómetros. (Figura 3.29).

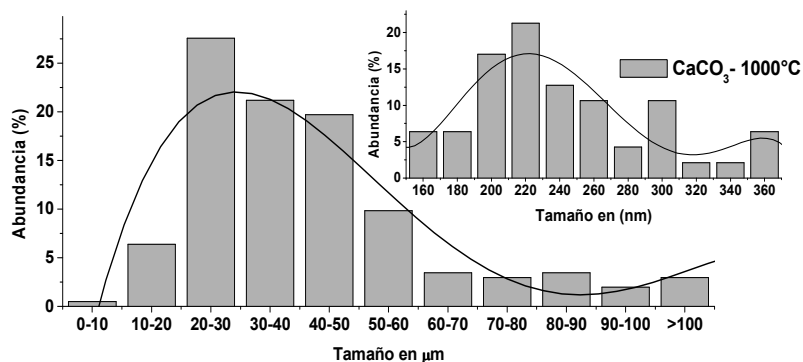


Figura 3.29 Distribución de tamaño de partícula para  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  a partir de  $\text{CaCO}_3$  a  $1000^{\circ}\text{C}$ .

En general, para esta serie de muestras de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , a partir de diferentes reactivos, se presentaron tendencias parecidas, en cuanto a la distribución del tamaño de conglomerados existentes en cada muestra. Esto se observa en la figura 3.30, donde se hace la comparación de estas síntesis a  $1000^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo la muestra a partir de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  es la que presentó el tamaño promedio más grande ( $20\ \mu\text{m}$ ), por el contrario a las muestras sintetizadas a partir de  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , siendo la de mayor pureza y que presentó menor tamaño respecto de las otras muestras. Donde se encontró una mayor dispersión fue en las muestras sintetizadas a partir del  $\text{CaCO}_3$ , ya que estas presentaron mayor número de partículas mayores a los 100 micrómetros.

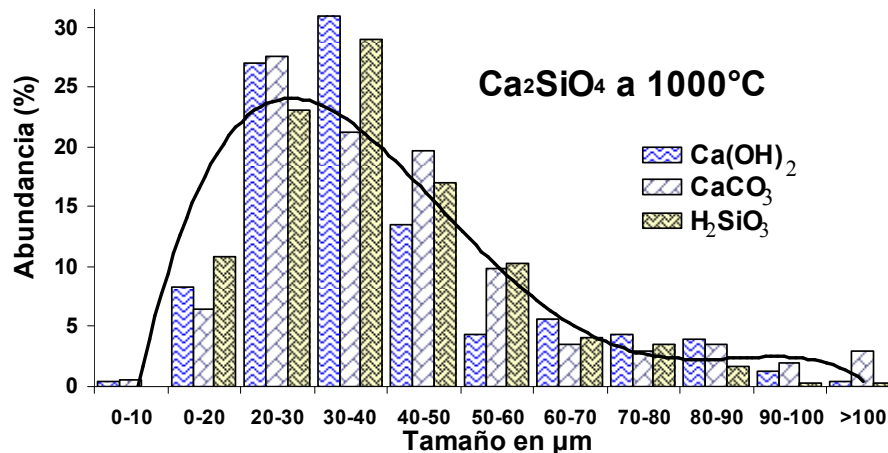


Figura 3.30 Comparación isotérmica del tamaño de partícula para  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  a  $1000^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2.4 Análisis de área superficial por adsorción de N<sub>2</sub> (Método BET)

Se determinó el área superficial por el método BET en las muestras de Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, sintetizadas a partir de hidróxido de calcio a las temperaturas de 600 °C, 800 °C, 1000 °C y 1100 °C. Además de los cerámicos sintetizados, uno a partir de ácido silícico y otro utilizando carbonato de calcio a 1000 °C. Vale la pena aclarar, que todas las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> no cambiaron su forma al variar la temperatura de síntesis o los reactivos utilizados para esta, por lo tanto, únicamente se presentan una isoterma representativa para todas las muestras sintetizadas para el ortosilicato de calcio.

La figura 3.31 muestra la isoterma característica de adsorción-desorción de nitrógeno para los cerámicos de ortosilicato de calcio, la cual corresponde una isoterma típica de tipo II.

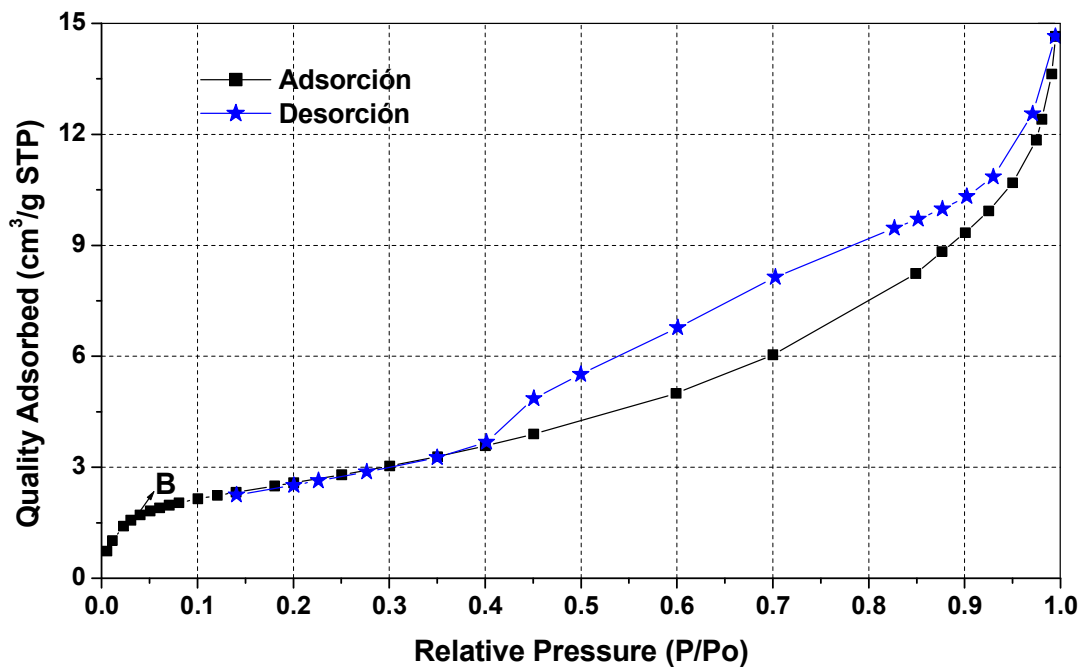


Figura 3.31 Isoterma para los cerámicos de Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

Al igual que en el caso del metasilicato de calcio, las áreas superficiales obtenidas para el  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  fueron muy pequeñas. La figura 3.32 muestra la tendencia del área, obtenida por el método BET, respecto de la temperatura, para los cerámicos de ortosilicato de calcio sintetizados a 600, 800, 1000 y 1100°C.

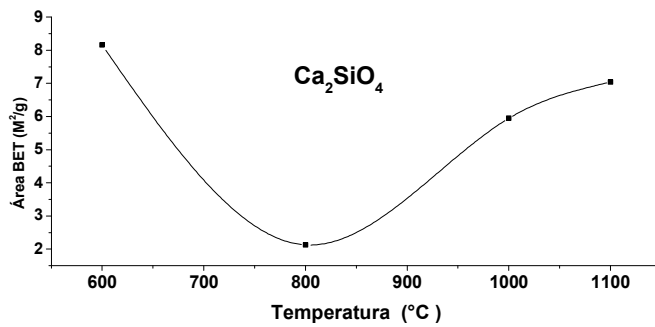


Figura 3.32 Tendencia del área respecto de la temperatura de síntesis para los cerámicos de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ .

Para las muestras sintetizadas partir de ácido silícico más  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y carbonato de calcio más TEOS a 1000 °C, se obtuvieron áreas de 9.45 y 4.06 ( $\text{M}_2/\text{g}$ ) respectivamente.

La tendencia mostrada por el  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  respecto al área, corrobora los resultados obtenidos por MEB en cuanto el tamaño de partícula, en este sentido se advierte que para este tipo de cerámicos al ir incrementando el tamaño de partícula, como resultado de la sinterización provocada por la temperatura, menor será el área obtenida por el método BET.

### 3.3 Análisis Termogravimétrico (ATG)

Se realizó un análisis termogravimétrico con el fin de analizar si cerámicos como el  $\text{CaSiO}_3$  y  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , tienen la capacidad para la captura de dióxido de carbono. Todas las muestras fueron analizadas bajo una atmósfera de  $\text{CO}_2$  en un intervalo de temperatura de 25 °C a 1000 °C con incrementos de 5°C por minuto.

El análisis termogravimétrico dinámico se realizó en ambas muestras (800°C y 1000°C) del metasilicato de calcio, que de acuerdo a los resultados de XRD y SEM presentaron mejores características, tomando en cuenta parámetros como la composición química y el tamaño de partícula. Mientras que, en el caso del ortosilicato de calcio, todas las muestras fueron evaluadas con la finalidad de observar el comportamiento de este cerámico y la fase de óxido de calcio.

En primer lugar se presentan los resultados obtenidos para el metasilicato de calcio sintetizado a 800°C y 1000°C, estas se muestran en la figura 3.3.

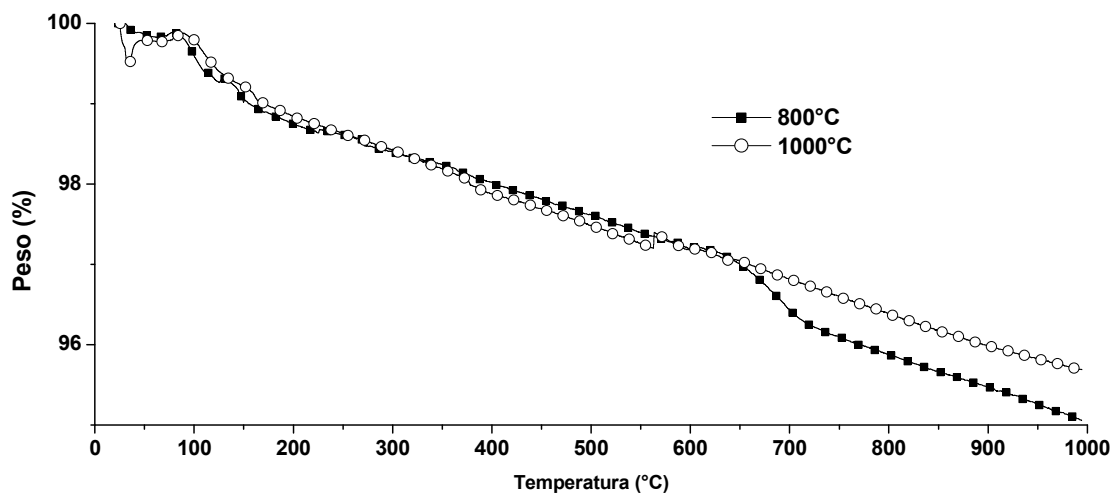


Figura 3.33 Termogramas dinámicos en atmósfera de  $\text{CO}_2$  para  $\text{CaSiO}_3$  sintetizado a 800°C y 1000°C.



Los termogramas para el metasilicato de calcio, muestran una pérdida de peso en los cerámicos. En ambos casos, este decremento de peso se observó de forma progresiva, como función de la temperatura, la pérdida total de masa fue de un 5.0% para la muestra sintetizada a 800°C, mientras que para la muestra sintetizada a 1000°C esta fue cerca de un 4.3%. La variación del peso en los dos materiales fue atribuida a la pérdida de los remanentes de la síntesis. Estos residuos son probablemente parte de los reactivos utilizados, agua adsorbida, hidróxidos formados por absorción de agua.

En este sentido, se puede concluir que el cerámico  $\text{CaSiO}_3$ , sin la presencia de un medio acuoso como lo es descrito por W.J.J. Huijgen<sup>30</sup>, no es capaz de capturar  $\text{CO}_2$ , esto debido al hecho que durante el análisis dinámico y en todo el intervalo de temperatura, no se observa algún aumento en la masa del material, signo de la absorción de dióxido de carbono.

Por otro lado, el análisis dinámico realizado en los cerámicos de ortosilicato de calcio, da como resultado termogramas en los cuales se manifiestan diferentes fenómenos, los cuales se identifican en zonas definidas por intervalos de temperatura. La figura 3.34 es un esquema representativo de un termograma característico para los cerámicos de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , donde se muestran los procesos que se llevan a cabo en el cerámico y los intervalos de temperatura donde estos ocurren.

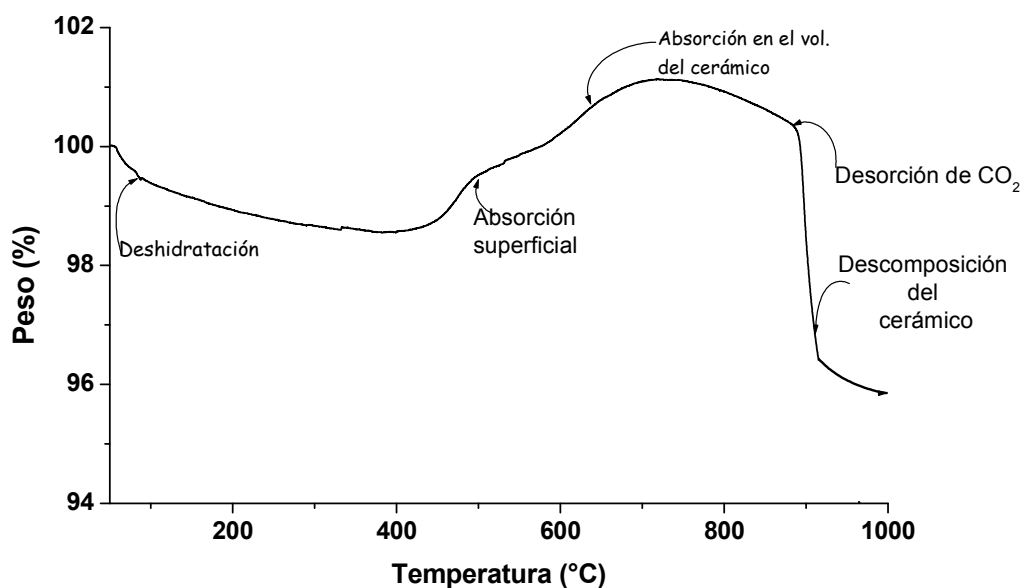


Figura 3.34 Termograma característico en atmósfera de  $\text{CO}_2$  para  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ .

La primera etapa, en este termograma corresponde a temperaturas inferiores a 100 °C, en la cual 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 observa un decremento del peso del cerámico, esto hasta temperaturas próximas a los 400 °C, los cual se atribuyó a la descomposición de los remanentes de la síntesis y a una posible deshidroxilación, la cual es efectuada en el cerámico. Para los intervalos que va de los 400°C a 600°C y de 600°C hasta cerca de los 750°C, se observa un incremento en la masa del cerámico, lo que corresponde con lo reportado para algunos cerámicos. 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.<sup>47-48</sup> La primera etapa es asociada a una absorción superficial, mientras que la segunda etapa es identificada como una absorción en el volumen del material activada por un proceso difusivo.

Por último a temperaturas próximas a 750 °C inicia el proceso de desorción, debido a que cerca de esta temperatura inicia la descomposición del carbonato de calcio formado durante la absorción de dióxido de carbono; mientras que, cercano a los 900°C posiblemente inicie una desorción superficial, además que la gran pérdida en el peso se deba a que el cerámico haya sido carbonatado al interactuar con el bióxido de carbono del medio ambiente, previo al análisis termogravimétrico, considerando así, que la masa de estas pérdidas sea CO<sub>2</sub>, aunque es necesario realizar análisis más detallados; por lo que también podría tratarse se un proceso de descomposición del cerámico debido a las altas temperaturas.

Los resultados del análisis termogravimétrico, el cual fue efectuado de forma dinámica, para los cerámicos de Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, sintetizados a partir de Ca(OH)<sub>2</sub>, se presentan en la figura 3.35 la cual es una comparación de los termogramas de las muestras sintetizadas a 600°C, 800°C, 1000°C y 1100°C.

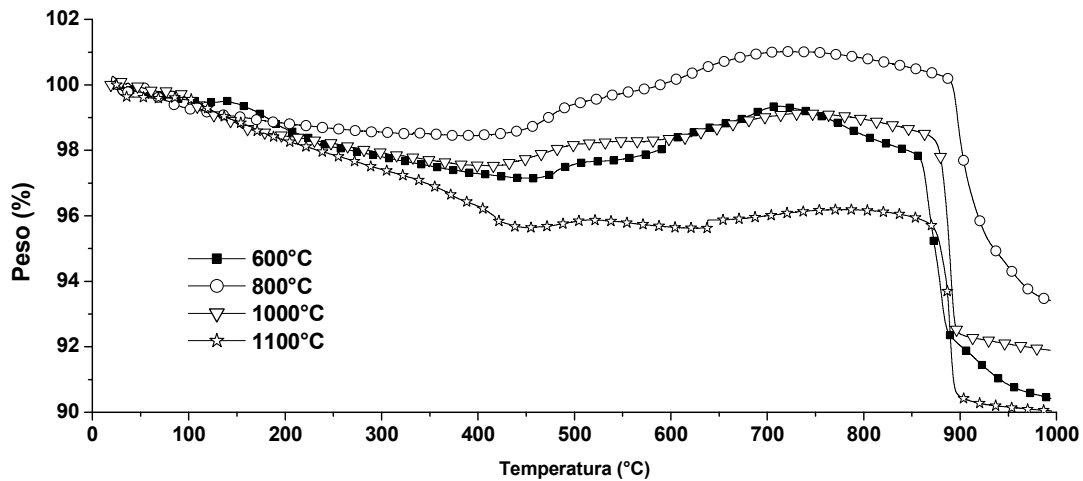


Figura 3.35 Comparación de los termogramas en atmósfera de  $\text{CO}_2$  para  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  sintetizados a partir de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Esta figura muestra el comportamiento tanto en la absorción como en la desorción de los cerámicos de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Independientemente de la temperatura de síntesis, los intervalos de deshidratación, absorción y desorción, prácticamente se encuentran en intervalos similares para las diferentes temperaturas, lo que indica que el mecanismo de captura y desorción es similar para todos los materiales.

El aumento neto de la masa, por absorción de  $\text{CO}_2$ , para este tipo de cerámicos va de un 0.55% en peso, para la muestra sintetizada a  $1100^\circ\text{C}$ , hasta un 2.55% en peso para la muestra sintetizada a  $800^\circ\text{C}$ , siendo esta la muestra con mayor ganancia en la masa por lo tanto absorbe más bióxido de carbono.

Finalmente, al igual que en los casos anteriores, se realizó un estudio para las muestras de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  sintetizadas a partir de reactivos como  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  calcinadas a  $1000^\circ\text{C}$  cuyos termogramas dinámicos para estos materiales se presentan en la figura 3.36, donde se comparan con la síntesis realizada con  $\text{Ca}(\text{OH})$  a  $1000^\circ\text{C}$ .

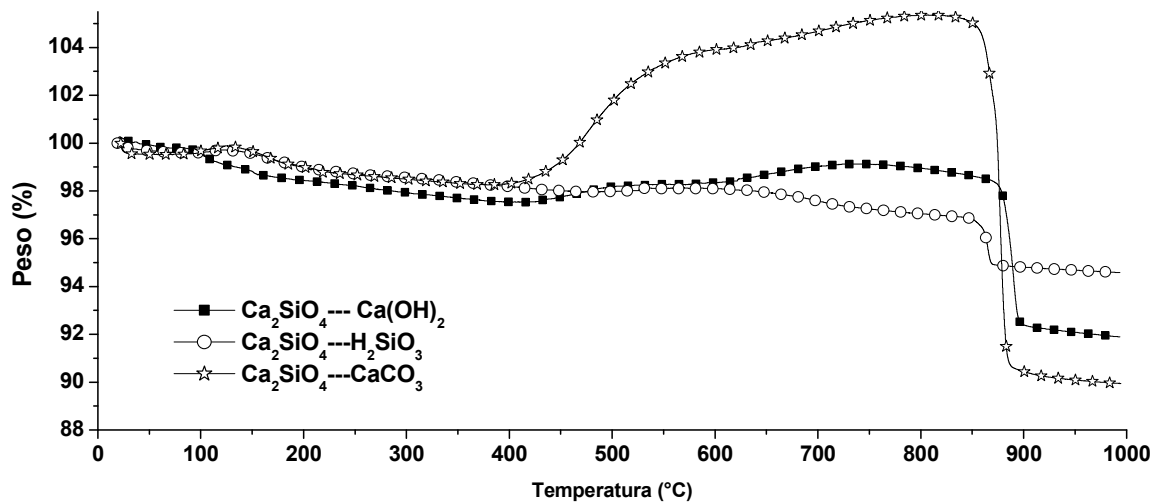


Figura 3.36 Comparación de los termogramas en atmósfera de  $\text{CO}_2$  para  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  sintetizados a partir de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ .

Esta figura, como era de esperarse; el comportamiento tanto en la deshidratación, absorción como en la desorción parece seguir la misma tendencia que los cerámicos sintetizados a partir de con  $\text{Ca}(\text{OH})$  y el tetraetilortosilicato. Sin embargo, aunque el termograma, para la muestra sintetizada a partir de  $\text{CaCO}_3$ , presenta claramente este comportamiento, no lo es tanto para la muestra sintetizada a partir del  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , ya que en esta, no se observa algún aumento considerable en la masa, por lo que para este caso en particular, las etapas de absorción y desorción son menos definidas.

Es claro observar que la muestra sintetizada a partir de carbonato de calcio, es la que presenta el mayor incremento en la masa, la cual tiene una ganancia, por absorción de bióxido de carbono, de 7.1%, mientras que para el caso de la muestra sintetizada a partir de ácido silícico, es la que presenta el menor aumento en la masa del cerámico, el cual es prácticamente nulo, 0.14 %. Finalmente, la muestra preparada utilizando como reactivos hidróxido de calcio y TEOS absorbió 1.59 % en peso.

Ya que la muestra sintetizada con  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  es la que presentó la menor cantidad de óxido de calcio en DRX, siendo la fase de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  prácticamente pura. Estos resultados sugieren que el ortosilicato de calcio, al igual que el metasilicato de calcio, no presenta una buena capacidad de captura para el  $\text{CO}_2$ , esto por lo menos en un medio no acuoso. En contraparte, la muestra sintetizada con  $\text{CaCO}_3$ , que es la muestra que presenta la mayor cantidad de  $\text{CaO}$ , también fue la que presentó la mayor ganancia en peso respecto a la captura de  $\text{CO}_2$ .

Estos resultados, además de confirmar los datos obtenidos a través de la difracción de rayos X, en donde se observa la presencia de  $\text{CaO}$ , en las muestras sintetizadas para el  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , indican que la absorción de  $\text{CO}_2$ , no es llevada a cabo por la propia fase del  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , si no por la cantidad presente de óxido de calcio en el cerámico, ya que los materiales muestran una correlación directa entre la cantidad de  $\text{CaO}$  presente en los cerámicos y la cantidad de  $\text{CO}_2$  absorbido; ya que mientras mayor fue la cantidad presente de  $\text{CaO}$ , mayor fue la ganancia de la masa obtenida por la absorción de bióxido de carbono. Además, las pérdidas de masa próximas a los  $900^\circ\text{C}$ , sugieren que los cerámicos posiblemente hayan sido carbonatados al interactuar con el bióxido de carbono del medio ambiente, antes de haberse realizado el análisis termogravimétrico, considerando así, que la masa de estas pérdidas sea  $\text{CO}_2$ , ya que mientras mayor fue la masa ganada en la atmósfera de  $\text{CO}_2$ , mayor fue la pérdida de la masa, respecto de la masa inicial. Aunque para confirmar estas ideas es necesario realizar análisis más detallados.

Estos resultados, en apariencia se contraponen a lo reportado para este mismo cerámico por Sthepenko<sup>49</sup>, en donde obtuvo 48.0 % de absorción de  $\text{CO}_2$ , y a lo reportado por Choong-Gon Lee<sup>50</sup> quien logró una absorción máxima a  $800^\circ\text{C}$  con 45.68 %. Sin embargo, vale la pena mencionar que ambos autores no contemplaron algún análisis para determinar la presencia de óxido de calcio en sus respectivos cerámicos, por lo que probablemente el  $\text{CaO}$  se encuentre presente en ambos cerámicos reportados. Por lo tanto los resultados obtenidos no se contraponen a los resultados de ambos investigadores.

## CAPÍTULO IV

### CONCLUSIONES

Tanto el metasilicato de calcio ( $\text{CaSiO}_3$ ), como el ortosilicato de calcio ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) fueron sintetizados por el método de coprecipitación. Posteriormente se hizo un estudio de caracterización, por técnicas como difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB); y un análisis de área superficial por adsorción de nitrógeno (BET) para finalmente medir su desempeño como captadores de  $\text{CO}_2$ , lo cual fue evaluado a través de un análisis termogravimétrico (ATG) en atmósfera de bióxido de carbono.

Para el caso específico del  $\text{CaSiO}_3$ , fue necesario favorecer la coprecipitación química empleando hidróxido de sodio como agente precipitante. En contraparte, para el  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  la síntesis por coprecipitación permitió obtener este cerámico, a partir de diferentes precursores, aunque no de forma pura.

Mediante el estudio de caracterización por DRX fue posible identificar la fase de  $\text{CaSiO}_3$ , además mostró que la temperatura en la cual se obtiene este cerámico de forma pura, corresponde a los  $800^\circ\text{C}$ , ya que a temperaturas superiores se advierte que el metasilicato se descompone en dióxido de silicio y óxido de calcio queda segregado.

Por otra parte la DRX permitió confirmar la presencia de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , además de detectar la presencia de óxido de calcio. En este sentido autores como S. Goto<sup>24</sup> y G. Kakali<sup>44</sup>, han presentado patrones de DRX en los cuales se observa la fase de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  de forma pura. Sin embargo estos patrones no son extendidos hasta el ángulo  $53.85^\circ$ , por lo que el pico del ángulo  $37.35^\circ$  es presentado como parte de la fase del  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . No obstante, aunque el pico del ángulo  $37.35^\circ$  puede corresponder a la fase del ortosilicato de calcio, es un hecho que también corresponde a la fase del óxido de calcio. Hasta el día de hoy no existe en la literatura científica un estudio que explique claramente si estos dos picos corresponden a la estructura cristalina del  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , o si es generado mediante una mezcla de este cerámico con el óxido de calcio.

Para tratar de entender y explicar la posible presencia de la fase del óxido de calcio, se optó por realizar síntesis de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  a partir de diferentes reactivos a la temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ . Los resultados de este estudio mostraron que el uso de elementos orgánicos y/o carbonatos durante la síntesis, da lugar a la formación de carbonato de calcio, el cual es muy estable, por lo que el calcio, se estabiliza y se incorpora muy lentamente a la red de silicatos. Esto sucede hasta temperaturas superiores a los  $800^\circ\text{C}$  (temperatura a la cual descompone el carbonato de calcio). Por el contrario, en el caso de la síntesis con  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , al no haber orgánicos, el calcio no se estabiliza y empieza a integrarse a la red de silicatos a bajas temperaturas permitiendo una mayor, si no es que total, integración del calcio a la estructura del silicato de calcio.

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) proporcionó información de las características morfológicas y del tamaño de las partículas para estos cerámicos, para ambos materiales en general el tamaño promedio se encontró en el intervalo de  $20\text{-}40\ \mu\text{m}$ .

El análisis de área superficial por adsorción de  $\text{N}_2$ , para ambos silicatos de calcio mostró isotermas que identifican a estos materiales como cerámicos no porosos. Además, se obtuvieron los resultados de área superficial, obteniendo en todos los casos áreas muy pequeñas, lo que está totalmente de acuerdo a las altas temperaturas de calcinación y a lo observado por MEB, en cuanto al tamaño de partícula, en este sentido se advierte que para este tipo de cerámicos al ir creciendo el tamaño de partícula, como efecto de la sinterización, menor será el tamaño de área obtenido por el método BET.

Se realizó un análisis termogravimétrico con el fin de analizar si los cerámicos como el  $\text{CaSiO}_3$  y  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , tienen la capacidad para la captura de  $\text{CO}_2$ . En este sentido, se puede concluir que el cerámico de  $\text{CaSiO}_3$  sin la presencia de un medio ácido, como lo es descrito por W.J.J. Huijgen<sup>30</sup>, no es capaz de capturar  $\text{CO}_2$ , esto debido al hecho que durante el análisis dinámico y en todo el intervalo de temperatura, no se observa algún aumento significativo en la masa del material, signo de la absorción de bióxido de carbono.

Respecto a los resultados obtenidos para el  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , la muestra sintetizada a partir del  $\text{CaCO}_3$ , fue la que presentó el mayor incremento en la masa (7.1%), como efecto de la absorción de  $\text{CO}_2$ , mientras que para el caso de la muestra sintetizada a partir del  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , es la que presenta el menor aumento en la masa del cerámico, el cual es prácticamente nulo, 0.14 %.

Ya que la muestra sintetizada con  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  fue la que presentó la menor cantidad de óxido de calcio en DRX, siendo prácticamente pura la fase de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Estos resultados sugirieron que el ortosilicato de calcio, al igual que el metasilicato de calcio, no presenta una buena capacidad de captura para el  $\text{CO}_2$ , esto por lo menos en un medio no acuoso. En contraparte, la muestra sintetizada con  $\text{CaCO}_3$ , fue la muestra que presentaba la mayor cantidad de  $\text{CaO}$ , y también fue la que presentó la mayor ganancia en peso respecto a la captura de  $\text{CO}_2$ .

Estos resultados, además de confirmar los datos obtenidos a través de la difracción de rayos X, en donde se observa la presencia de  $\text{CaO}$ , en las muestras sintetizadas para el  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , indican que la absorción de  $\text{CO}_2$ , no es llevada a cabo por la fase del  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , si no por el óxido de calcio presente en el cerámico, ya que los materiales muestran una correlación directa entre la cantidad de  $\text{CaO}$  presente en los cerámicos y la cantidad de  $\text{CO}_2$  absorbido. Aunque para confirmar esta idea es necesario realizar análisis más detallados.

Estos resultados, en apariencia se contraponen a lo reportado para este mismo cerámico por Stheenko, en donde obtuvo 48.0 % de absorción de  $\text{CO}_2$ , y a lo reportado por Choong-Gon Lee quien logró una absorción máxima a  $800^\circ\text{C}$  con 45.68 %. Sin embargo, vale la pena mencionar que ambos autores no contemplaron algún análisis para determinar la presencia de óxido de calcio en sus respectivos cerámicos. Por lo tanto los resultados obtenidos no se están en contraposición a los de ambos investigadores, ya que probablemente el  $\text{CaO}$  se encuentre presente en ambos cerámicos reportados.



**REFERENCIAS**

1. Climate Change 2001- The Physical Science Basis Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the IPCC.
2. IPCC Climate Change 2007: The Physical Science Basis (2007).
3. M. E. Mann. Earth Interactions Global Temperature Patterns in Past Centuries. Et. Al. 1999.
4. Climate Change 2007 - The Physical Science Basis Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC.
5. Instituto Nacional de Ecología. <http://www.ine.gob.mx>
6. UNEP Grid-Arendal.
7. J. M Cuadrat y M. F. Pita. Climatología. Primera edición, Cátedra, Madrid 1997.
8. United Nations Environment Programme, World Bank & World Resources Institute. The Wealth of the Poor Managing Ecosystems to Fight Poverty. World Resource Institute. Washington D.C. 2002.
9. Sheinbaum. International Energy Agency (IEA) 1999.
10. M. Fernández y Osnaya. Cambio climático: Una visión desde México, 2004.
11. [Http://www.ine.gob.mx](http://www.ine.gob.mx)
12. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). IPCC special report on carbon capture and storage. Cambridge, U. K., NY, USA: Cambridge University Press; 2005.
13. K. Nomura, K. Tokumistu, T. Hayakawa and Z. Homonnay, J. Radioanal. Nucl. Chem. 246 (2000) 69-74.
14. A. Kanksha, K.K. Pant and V.K.Srivastava. J. Chem. Eng. 133 (2007) 229-37.
15. J.I. Ida and Y.S. Lin, Environ. Sci. Tech. 37 (2003) 1999-2007.
16. R. Xiong, J.I. Ida and Y.S. Lin. Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 4377-4382.
17. S. K. Wirawan and D. Creaser. Microporous and Mesoporous Materials 91(2006) 196.
18. W.J.J. Huijgen, R.N.J. Comans, G.J. Witkamp. Energy Conversion and Management 48 (2007) 1923-1935.
19. M. Chen, N. Wang, J. Yu and A. Yamaguchi. J.E. Ceramic. Soc. 27 (2007) 1953-1959.

20. R. Siauciunas, E. Rupsyte, S. Kitrys, V. Galeackas. *Physicochem. Eng.* (2004) 197-204.
21. H. Audus, P.W.F. Riemer & W.G. Ormerod (1995). Greenhouse Gas Mitigation Technology Results of CO<sub>2</sub> Capture & Disposal Studies. In *Proceedings of the 20th International Technical Conference on Coal Utilization, & Fuel Systems*, Coal & Slurry Technology Association and the U.S. Department of Energy's Pittsburgh Energy Technology Center, Clearwater, Florida, pp. 349-358.
22. S. Goto, K. Suenaga, and T. Kado. *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 2867-72.
23. J.F Young, R.L. Berger, and J. Breeser. *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (1974) 394-97.
24. S. Goto and S. Ikeda. *Chem Cem* 4 (1992) 304-309.
25. J.M. Bukowski and R.L. Berger. *Chem. Concr.* 9 (1979) 57-68.
26. K.S. Lackner, D.P. Butt and C.H. Wendt. *Energy Convers Manage.* 38 (1997) 59-64.
27. International Energy Agency-Greenhouse Gas R&D Programme (IEA-GHG). Carbon dioxide storage by mineral carbonation. Prepared by W.J.J. Huijgen & R.N.J. Comans (Energy Research Centre of The Netherlands) Report 2005/11: Cheltenham, nited Kingdom; 2005.
28. K.S. Lackner, C.H. Wendt, E.L. Joyce and D.H. Sharp. *Energy* 20 (1995) 1153-70.
29. W.K. O'Connor, D.C. Dahlin, G.E. Rush, S.J. Gerdemann, L.R. Penner and D.N. Nilsen. Aqueous mineral carbonation: mineral availability, pretreatment, reaction parameters, and process studies, DOE/ARC-TR-04-002. Albany Research Center, Albany, OR, USA, 2005.
30. W.J.J. Huijgen, G.J. Witkamp, and R.N.J. Comans. *Chem Eng Sci* 61 (2006) 4242-51.
31. E. Moore and W. Smath. *Química del estado sólido*. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, Delaware, USA 1995.
32. W. Xia and J. Chang. *Microporous and Mesoporous Materials* 108 (2008) 345-351.
33. L.L. Hench and P. Saravanapavan. *Journal of Non-Crystalline Solids* 318 (2003)1-13.
34. R.P.S. Chakradhar, B.M. Nagabhushana, G.T. Chandrappa, K.P. Ramesh, and J.L. Rao. *Mater. Chem. Phys.* 95 (2006) 169-175.
35. N.B. Singh. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 52 (2006) 77-83
36. W. Chenga, H. Lia and J. Chang. *Materials Letters* 59 (2005) 2214-18.
37. A.D. Mohammadi and M.H. Fathi. *Mater. Sci. Eng.* 474 (2008) 128-133.

38. P. Siriphannona, Y. Kameshima, A. Yasumori, K. Okadaa, and S. Hayashi. *J.E. Ceram. Soc.* 22 (2002) 511-520.
39. J.B. Wachtman *Characterization of Materials. Overview and comparison of the different characterization techniques.* Butterworth-Heinemann, Boston 1993.
40. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman. *Principios de Análisis Instrumental.* Mc. Graw Hill, España 1992.
41. H.P. Klug. and L.E. Alexander. *X-ray diffraction Procedures.* Segunda edición, Wiley-Interscience.
42. E.M. Mc Cash. *Surface Chemistry.* Oxford University Press, New York 2001.
43. A.R. West and J. Sons. *Basic Solid State Chemistry.* Chichester, UK 1988.
44. S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas and M. Thommes. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density.* Kluwer 2004.
45. R. Chrysafi, Th. Perraki, G. Kakali. . *J.E. Ceramic. Soc.* 27 (2007) 1707-1710.
46. A.B. Cabrera and M.E. Mendoza. *Revista Mexicana de Física* 52 (2006) 346-351.
47. H.A. Mosqueda, P. Bosch and H. Pfeiffer. *Chem. Mater.* 18 (2006) 2307.
48. H. Pfeiffer and P. Bosch. *Chem. Mater.* 17 (2005) 1704.
49. O. Shtepencko, C. Hills, A. Brough and M. Thomas. *J. Chem. Eng.* 118 (2006) 107-18.
50. W. Minghua, L. Choong-Gon and R. Chong-Kul. *I. J. of Hydrogen Energy* (2008) 1-5.

## Escenarios de emisiones del IPCC

El Informe Especial del IPCC sobre escenarios de emisiones (IEEE) publicó un nuevo conjunto de escenarios para su uso en el Tercer Informe de Evaluación (TIE). Los escenarios fueron construidos para explorar futuros desarrollos en el entorno mundial, con especial referencia a la producción de gases de efecto invernadero. Que utilizan la siguiente terminología:

- Historia: una descripción narrativa de un escenario (o de una familia de escenarios), destacando las principales características y dinámica de escenario, y las relaciones entre las fuerzas motrices clave.
- Escenario: proyecciones de un posible futuro, basada en una lógica clara y un compromiso cuantificado de historia.
- Escenario de la familia: uno o más escenarios que tienen las mismas características demográficas, político-sociales, económicos y tecnológicos historia.

El IEIEE, equipo definido en cuatro guiones narrativos (ver Figura 1), etiquetados A1, A2, B1 y B2, que describe las relaciones entre las fuerzas de conducción de gases de efecto invernadero y su evolución durante el siglo XXI para las grandes regiones del mundo. Cada historia representa diferentes características demográficas, sociales, económicos, tecnológicos, ambientales y la evolución que difieren en formas cada vez más irreversible.

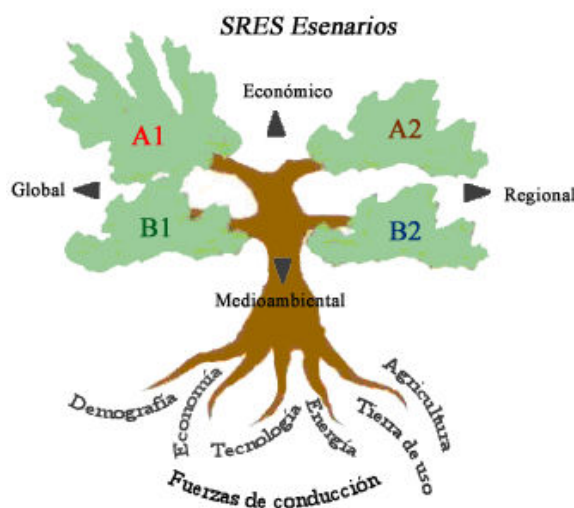


Figura 1: Ilustración esquemática de los cuatro guiones del IEIEE

En términos sencillos, las cuatro historias se combinan dos tipos de tendencias divergentes: un conjunto fuerte que oscila entre valores económicos y los valores ambientales fuerte, el otro entre el aumento de la globalización y el aumento de la regionalización . Los argumentos se resumen como sigue):

- A1 historia y escenario familiar: un mundo futuro con un rápido crecimiento económico, la población mundial que los picos de mediados de siglo y disminuye posteriormente, y la rápida introducción de tecnologías nuevas y más eficientes.
- Guión y escenario A2 familia: un mundo muy heterogéneo con continuamente creciente población mundial y regional orientada a que el crecimiento económico es más fragmentado y más lento que en otros guiones.
- Guión y escenario B1 familia: un mundo convergente con la misma población mundial como en el guión A1, pero con rápidos cambios en las estructuras económicas hacia una economía de servicios e información, con reducciones en la intensidad material, y la introducción de tecnologías limpias y eficientes en términos de recursos tecnológicos.
- B2 historia y escenario familiar: un mundo en el que se hace hincapié en las soluciones locales a los derechos económicos, sociales, y la sostenibilidad del medio ambiente, continua con el aumento de la población (menor que en A2) y el desarrollo económico intermedio.

Después de determinar las características básicas de cada una de las cuatro historias, incluyendo las proyecciones cuantitativas de las principales variables como la población y el desarrollo económico tomadas de las fuentes internacionales de renombre (e, g, de las Naciones Unidas, el Banco Mundial y IIASA), los argumentos fueron plenamente cuantificados utilizando modelos de evaluación integrados, dando lugar a familias de escenarios para cada historia. En los 40 escenarios fueron desarrollados por equipos de seis modelos. Todas son igualmente válidas, sin probabilidades de ocurrencia asignadas. Seis grupos de escenarios fueron extraídas de las cuatro familias: una de cada grupo en la A2, B1 y B2 familias, y tres grupos de la familia A1, que caracterizan la evolución de la energía alternativa tecnologías: A1FI (intensivo de combustibles fósiles), A1T (predominantemente no fósiles ) y A1B (equilibrada a través de fuentes de energía). Ilustrativos escenarios1 fueron seleccionados por el IPCC para representar a cada uno de los seis grupos de escenarios.