



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio de la captura química de dióxido  
de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en aluminatos de litio  
( $\text{LiAlO}_2$  y  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ )

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERO QUÍMICO**

P R E S E N T A

**JULIO ALBERTO CASA MADRID SOLÓRZANO**



México D.F.

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.

## **JURADO ASIGNADO**

*Presidente:* MARIA ANTONIA DOSAL GOMEZ

*Vocal:* HUGO TORRENS MIGUEL

*Secretario:* HERIBERTO PFEIFFER PEREA

*1er. Suplente:* GEORGINA ARTEMISA DUARTE LISCI

*2do. Suplente:* MARCOS FLORES ALAMO

***Lugar de Realización de Tesis: Instituto de Investigaciones en Materiales***

*Asesor:* DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA

---

*Sustentante:* CASA MADRID SOLÓRZANO JULIO ALBERTO

---

## Agradecimientos personales

A Dios nuestro señor quien me ha dado la oportunidad de vivir y llegar a este momento

A mis padres por el amor y apoyo incondicional que me han dado durante toda la vida, a mi hermano Alejandro por sus consejos que han sido útiles a lo largo de mi carrera.

A mis tías Olga Beatriz, Flor de María, Rosalía y mi tío Juan José por sus consejos, apoyo moral y material que me brindaron en los momentos difíciles durante el trayecto de mi vida y de mi carrera profesional.

A todos mis maestros que de otra forma me transmitieron sus conocimientos en mi carrera profesional como en lo personal.

En especial Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, por el gran apoyo de su profesionalismo, conocimiento, experiencia y amistad que permitieron la realización de este trabajo.

A todos mis amigos por su compañía y apoyo a lo largo de toda mi carrera.

### Agradecimientos:

Este proyecto de tesis fue realizado en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea. Se contó con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT-SEMARNAT-23418), así como por un proyecto PAPIIT-UNAM (IN100609).

Se agradece el apoyo técnico de Leticia Baños, Adriana Tejeda, Esteban Fregoso y Omar Novelo.



# INDICE

---

Resumen	1
<b>CAPÍTULO I.</b>	
1.0 Antecedentes	3
1.1 Problemática ambiental sobre el cambio climático	
1.2 Efecto invernadero	6
1.3 Actividades humanas que contribuyen a los cambios climáticos	7
1.4 Cambios climáticos en el futuro	8
1.5 Políticas para solucionar el problema del cambio climático	9
1.6 Procesos de adsorción y absorción	11
1.6.1 Adsorción	
1.6.2 Absorción	12
1.7 Materiales cerámicos como captores de CO <sub>2</sub>	
1.8 Anteriores estudios de cerámicos para la captura de CO <sub>2</sub>	13
1.9 Aluminatos de litio (LiAlO <sub>2</sub> y Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub> )	14
1.10 Hipótesis	15
1.11 Objetivos	
<b>CAPÍTULO II.</b>	
2.0 Reactivos y técnicas de análisis	16
2.1 Tablas	
2.2 Técnicas de caracterización	17
2.2.1 Difracción de rayos X	
2.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido	20
2.2.3 Análisis térmicos	21



## **CAPÍTULO III**

3.0 Metodología	23
3.1 Síntesis del $\text{LiAlO}_2$	24
3.2 Síntesis del $\text{Li}_5\text{AlO}_4$	
3.3 Condiciones de trabajo de los equipos	25

## **CAPÍTULO IV**

4.0 RESULTADOS Y DISCUSION	27
4.1 Difracción de Rayos X	
4.1.1 Síntesis del $\text{LiAlO}_2$	
4.1.2 Síntesis $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ a partir de carbonato de litio y óxido de aluminio	28
4.1.3 Síntesis de $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ a partir de óxido de litio y de óxido aluminio	29
4.2 Selección de materiales	32
4.3 Microscopía electrónica de barrido	
4.3.1 Análisis MEB de las muestras de $\text{LiAlO}_2$ y $\text{Li}_5\text{AlO}_4$	
4.4 Análisis de la captura de $\text{CO}_2$ en los aluminatos de litio ( $\text{LiAlO}_2$ y $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ )	38
4.4.1 Análisis termogravimétrico	39
4.4.2 Análisis termogravimétrico dinámico	
4.4.3 Cálculo por comprobación de masa	41
4.4.4 Análisis termogravimétrico isotérmico	43

## **CAPÍTULO V**

5.0 CONCLUSIONES	46
<i>Bibliografía</i>	48



## Resumen

La presencia natural de gases de efecto invernadero en la atmósfera ha permitido que la tierra tenga una temperatura adecuada para el desarrollo de la vida. Sin embargo, el uso desmedido de los recursos naturales y de los combustibles fósiles como gas, carbón y petróleo, han aumentado considerablemente la cantidad de gases de efecto invernadero lo que contribuye al calentamiento global del planeta. Por tal motivo es muy importante desarrollar nuevos métodos para la captura directa y rápida de estos gases, entre los cuales uno de los más importantes es el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).

Ante esta problemática, se desarrolló un pacto al que llegaron los gobiernos en la Conferencia de las Naciones Unidas celebrada en Kyoto, Japón, el 11 de diciembre de 1997, en la que se acordó la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero durante el periodo comprendido entre 2008 y 2012.

Como consecuencia de este pacto, en el año de 1998, Nakagawa y Ohashi propusieron un nuevo método de captura de  $\text{CO}_2$ , utilizando al metazirconato de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) como un captor de  $\text{CO}_2$ . Este material presentó un eficiente proceso de captura de  $\text{CO}_2$  en el intervalo de temperaturas comprendido entre 450 a 550 °C. A partir de la publicación de Nakagawa y Ohashi, se inició un nuevo campo de desarrollo para la generación de nuevos cerámicos captadores de  $\text{CO}_2$  tales como  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . Entre todos los materiales estudiados, se ha encontrado que el ortosilicato de litio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) es el mejor, ya que absorbe un 50% más  $\text{CO}_2$  que los otros materiales.

Este trabajo de tesis está dividido en cinco capítulos. El capítulo 1 se refiere a la problemática ambiental sobre el cambio climático causado por el  $\text{CO}_2$ , a las políticas adoptadas para su reducción y a los posibles materiales que permitan lograr este objetivo. Especial atención a los cerámicos de litio y los materiales propuestos en este trabajo.



## RESUMEN

---

En el capítulo 2 se dedica a reactivos, técnicas de análisis y equipos utilizados en este trabajo. Se indican los fundamentos teóricos de cada técnica empleada y las propiedades físicas y posibles efectos nocivos de los reactivos utilizados.

En el capítulo 3 se presenta la metodología seguida para llegar a los objetivos planteados, la síntesis de los aluminatos de litio ( $\text{LiAlO}_2$  y  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ) y las condiciones de operación de cada uno de los equipos.

En el capítulo 4 se analiza los resultados obtenidos como consecuencia de la síntesis, caracterización y evaluación de los aluminatos del litio como captadores de  $\text{CO}_2$ .

Finalmente en el quinto capítulo se presentan las conclusiones de este trabajo, así como las referencias bibliográficas.



## 1.0 Antecedentes

### 1.1 Problemática ambiental sobre el cambio climático

El clima es un sistema interactivo complejo que está básicamente conformado por la atmósfera, la superficie terrestre, la nieve, el hielo, los océanos y los seres vivos. El clima generalmente se describe como el promedio de las condiciones del estado del tiempo en una región en particular. Sin embargo, el clima ha variado siempre bajo la influencia de diversos fenómenos.

El uso desmedido de los recursos naturales parece haberse convertido en un elemento esencial de la vida moderna más del 80 % de la energía generada mundialmente proviene de la quema de combustibles fósiles y ha provocado cambios repentinos del clima en los últimos años. El uso de combustibles como la mayor fuente de energía en el mundo ha provocado ser una amenaza para el medio ambiente. Los datos publicados muestran que el consumo de combustibles fósiles produce anualmente en la atmósfera un promedio 25 mil millones de toneladas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). De continuar esta tendencia, en algunos años la cantidad de CO<sub>2</sub> que habrá en la atmósfera se habrá multiplicado y la tierra tendrá una composición atmosférica jamás vista durante más de 40 millones de años [Schrag, 2007, *International Energy Agency (IEA)*].

Desde 1958 la alta concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, ha sido medida continuamente por Charles David Keeling (Instituto de Oceanografía en la UC San Diego). Las mediciones se iniciaron en Mauna Loa, Hawai, un lugar relativamente lejos de la contaminación, cuando la atmósfera sólo tenía 315 ppm de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, la última medición realizada en el año 2005, mostró que los niveles de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera crecieron hasta más de 380 ppm. Este aumento se debe principalmente a la combustión de carbón, petróleo y gas. La deforestación y



## CAPÍTULO I

otros cambios en la tierra contribuyen también al aumento observado en las concentraciones de CO<sub>2</sub>.

Aproximadamente el 60 % del CO<sub>2</sub> emitido permanece en la atmósfera, un 20 % se disuelve en el agua de los océanos y el otro 20 % es ocupado por los ecosistemas terrestres.

En la figura 1.1 se muestra una curva realizada por Keeling, en donde se muestra el aumento en la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera terrestre.

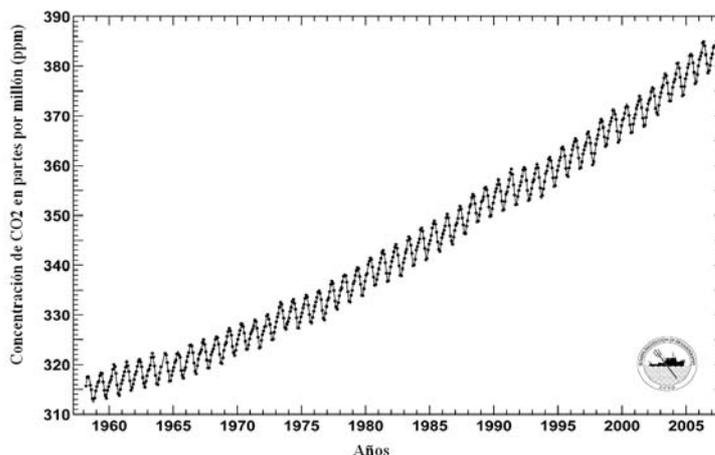


Figura 1.1 Curva de Keeling, la cual muestra la variación en la concentración de CO<sub>2</sub> con el paso de los años (1958 – 2005).

La forma más apropiada para conocer cuanto ha aumentado la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera es dentro de un contexto histórico. Para ello, se tomaron muestras en el casquete de hielo Antártico, haciendo perforaciones en un sitio denominado Dome C (Dome Concordia), al este de la Antártica. El análisis de las pequeñas burbujas de dióxido de carbono atrapadas en el hielo mostró que en ningún punto se alcanzaron las concentraciones de dióxido de carbono que en la actualidad tenemos (alrededor de 380 ppm en la atmósfera).



## CAPÍTULO I

Este mismo estudio mostró claramente que los niveles de CO<sub>2</sub> comenzaron a crecer en la época de la "Revolución Industrial", con el inicio de la combustión del carbón en grandes cantidades. Desde entonces, miles de millones de toneladas de CO<sub>2</sub> se han liberado a la atmósfera cada año por el uso de los combustibles fósiles que anteriormente descansaban en el subsuelo terrestre. En resumen, diferentes estudios muestran que la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, nunca había alcanzado los niveles actuales; este hecho se muestra en la figura 1.2.

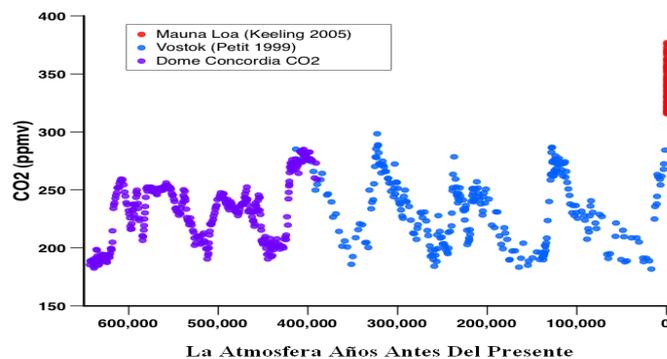


Figura 1.2 Datos históricos sobre la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera.

Como resultado de estos alarmantes resultados se han creado diferentes organismos con el fin de estudiar y controlar el problema. Cabe mencionar entre ellos la Organización Meteorológica Internacional (IMO), el Sistema Global de Observaciones del Clima (Global Climate Observing), la Organización Meteorológica Mundial (OMM) y el programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), hasta que en el año 1988 surge el Grupo Intergubernamental de expertos sobre el cambio climático (IPCC), fundada por el PNUMA y la OMM, que proporcionan personal y apoyo financiero. El IPCC ha informado de una serie de cambios climáticos que está experimentando el planeta y los ha atribuido a las variaciones en las concentraciones de los diferentes gases de efecto invernadero, entre ellos el CO<sub>2</sub>. El mismo IPCC concluye la existencia de un cambio climático y afirma que éste es causado por las actividades humanas y principalmente por la combustión de fósiles y la industria de la construcción [IPCC, 2001].



## 1.2 Efecto invernadero

El efecto invernadero es un fenómeno natural causado por gases que están en la atmósfera, tales como el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), el metano ( $\text{CH}_4$ ) y los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), entre otros. Estos compuestos son muy estables, persisten en la atmósfera durante décadas o hasta siglos y a largo plazo, sus emisiones ejercen influencia en el clima.

El fenómeno del efecto invernadero ha regido por millones de años el clima del planeta permitiendo el desarrollo de la vida y ocurre cuando el sol irradia energía en longitud de ondas corta, predominantemente en la parte del visible y del ultravioleta. La radiación ultravioleta es absorbida, en buena parte, por el ozono y otros gases en la alta atmósfera, mientras que la luz visible traspasa la atmósfera. Del total de la radiación (ultravioleta y luz visible) que llega al planeta (aproximadamente  $342 \text{ W/m}^2$ ) solo una parte es reflejada y devuelta al espacio. La energía que no es reflejada, es absorbida por la superficie de la tierra (aproximadamente  $240 \text{ W/m}^2$ ) y puesto que todo cuerpo caliente emite radiación, la tierra emite radiación infrarroja. Sin embargo, no toda esta radiación va de regreso al espacio, ya que los gases de efecto invernadero absorben la mayor parte de esta energía, reemitiendo una parte de regreso a la tierra y provocando así el efecto invernadero (figura 1.3) [IPCC, 2007; Enciclopedia Británica, 2007; Webster, P. J, 1944].



Figura 1.3 modelo idealizado del efecto invernadero natural.



# CAPÍTULO I

## 1.3 Actividades humanas que contribuyen a los cambios climáticos

Desde el comienzo de la era industrial (1750), el efecto general de las actividades humanas sobre el clima ha sido el provocar un calentamiento del planeta. La mayor contribución conocida proviene de la combustión de fósiles y de la industria de la construcción, que liberan grandes cantidades de dióxido de carbono a la atmósfera. Cabe mencionar que no es el único factor que ha contribuido al calentamiento de la tierra y que Existen otras actividades que traen como consecuencia la emisión de gases de efecto invernadero tales como: el metano ( $\text{CH}_4$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) y los halocarbonos (grupo de gases que contienen flúor, cloro y bromo). Estos gases, al igual que el dióxido de carbono, también se acumulan en la atmósfera y sus concentraciones se incrementan con el paso del tiempo. En la era industrial se han producido incrementos significativos de todos estos gases (figura 1.4) [IPCC, 2007].

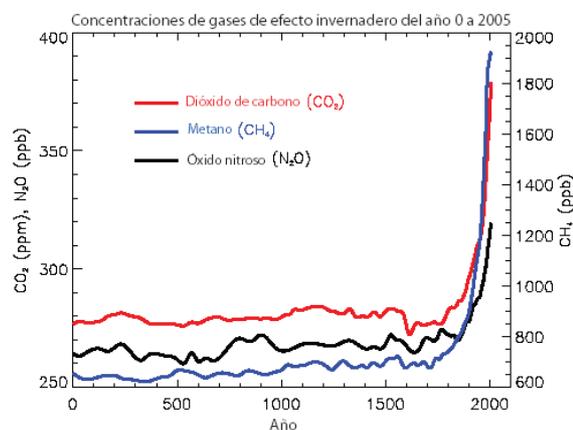


Figura 1.4 Variación de las concentraciones de algunos gases de efecto invernadero de larga vida, en los últimos 2000 años.



## CAPÍTULO I

---

El metano ha aumentado como resultado de las actividades humanas relacionadas con la agricultura, la distribución del gas natural y los vertederos. También hay procesos naturales en los que se libera metano, como por ejemplo, en los humedales. Como resultado de las actividades humanas se emite óxido nitroso con el uso de fertilizantes. Los procesos naturales de los suelos y los océanos también liberan  $N_2O$ .

Otras actividades han producido el aumento de las concentraciones de halocarbonos. Entre estos los principales incluyen a los clorofluorocarbonos (como CFC- 11 y CFC- 12), que se utilizaban extensivamente como agentes de refrigeración y en otros procesos industriales antes de que se conociese que su presencia en la atmósfera causara el agotamiento del ozono en estratósfera.

### 1.4 Cambios climáticos en el futuro

La IPCC en su cuarto informe sobre las bases científicas del cambio climático, incluyó un apartado con los posibles escenarios a 100 años. Estos escenarios incluyen la posibilidad de que la concentración de gases de efecto invernadero (GEI) permanezcan constantes, además de seis escenarios en donde la variable es la concentración de GEI. Las proyecciones que en la figura 1.5 se representan como B1, A1T, B2, A1B, A2 y A1F1, corresponden a concentraciones de 600, 700, 800, 850, 1250 y 1550 ppm de GEI en la atmósfera al final del año 2100 [IPCC, 2007].



# CAPÍTULO I

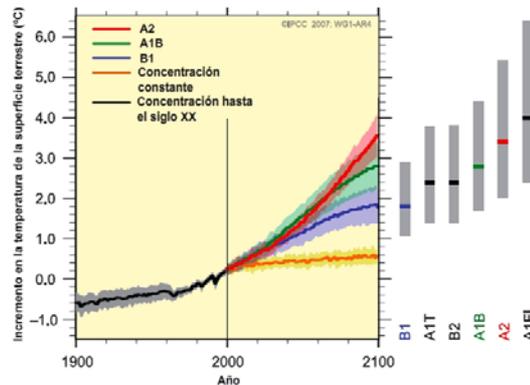


Figura 1.5. Posibles escenarios sobre la temperatura de la superficie de la Tierra al 2100.

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

## 1.5 Políticas para solucionar el problema del cambio climático

El protocolo de Kioto fue el primer acuerdo global adoptado durante la tercera reunión de la conferencia de las partes (CoP3), en Kioto Japón, el 11 de diciembre de 1997. El protocolo establece la obligación legal vinculante sobre las partes (países desarrollados y países con economías en transición a economías de mercado) para reducir sus emisiones de seis gases de efecto invernadero (GEI) tales como el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), compuestos hidrofluorocarbonos (HFCs), perfluorocarbonos (PFCs) y hexafluoruro de azufre ( $\text{SF}_6$ ). Se estima que los tres primeros gases contribuyen con el 50, 18 y el 6%, respectivamente, al efecto global de calentamiento mundial derivado de actividades humanas. En el convenio está estipulado que deben bajar las emisiones de los gases de efecto invernadero en 5.2 % por debajo de los niveles de 1990 durante el periodo comprendido entre los años 2008 y 2012.



## CAPÍTULO I

El acuerdo del protocolo de Kioto señala que este convenio entrará en vigor 90 días después de que sea ratificado por al menos 55 países de la convención, cuyas emisiones totales representen por lo menos el 55% de las emisiones de dióxido de carbono correspondientes a 1990. Esto ocurrió con la ratificación de la Federación de Rusia en noviembre del 2004 y entra en vigor el 16 de febrero del año 2005. Para octubre de 2007, 75 naciones habían ratificado el protocolo lo que representa el 61.6% de las emisiones totales de CO<sub>2</sub> al ambiente, México se encuentra entre estos países ratificando el protocolo desde el 7 de septiembre del 2000 [Martinez, Fernandez y Osnaya, 2004].

Tabla 1. Países que conforman la Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE) y Países con Economías en Transición (PET).

Alemania	Islandia
Australia	Italia
Austria	Japón
Belarús*	Letonia*
Bélgica	Liechtenstein
Bulgaria*	Lituania*
Canadá	Luxemburgo
Comunidad Europea	Mónaco
Croacia*	Noruega
Dinamarca	Nueva Zelandia
Eslovaquia*	Países Bajos
Eslovenia*	Polonia
España	Portugal
Estados Unidos de América	Reino Unido de Gran Bretaña e Irlanda del Norte
Estonia*	Norte
Federación de Rusia*	República Checa*
Finlandia	Rumania*
Francia	Suecia
Grecia	Suiza
Hungría*	Turquía
Irlanda	Ucrania*

\*Países con economías en transición (PET)

El compromiso de México, en su calidad de país especialmente vulnerable y ratificador del protocolo, consiste en: disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero sin afectar la estabilidad económica del país, intensificar nuestra política de ahorro y uso eficiente de la energía, promover la diversificación energética, ampliar los programas de reforestación para su disminución, fomentar e intensificar la investigación y transferencia de tecnología y desarrollar medidas de adaptación así como educar a la población para afrontar el cambio climático [Martínez, Fernandez y Osnaya, 2004].



### 1.6 Procesos de adsorción y absorción

#### 1.6.1 Adsorción

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

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



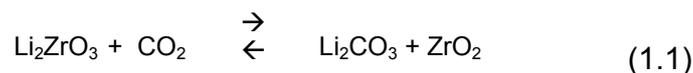
## 1.6.2 Absorción

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

La quimisorción ocurre cuando se forma un enlace químico entre las especies involucradas, donde la energías de enlace son de cuando menos 100-200 kJ/mol. De tal forma, en aquellos sistemas en donde se presentan procesos de adsorción y/o absorción, o se desconoce cuál es el proceso, se le denomina simplemente sorción. [Hacia Una Estrategia Nacional De Acción Climática, Síntesis Ejecutiva México, SEMARNAT. Comisión Intersecretarial De Cambio Climático, México, 2006,1-3].

## 1.7 Materiales cerámicos como captores de CO<sub>2</sub>

En 1998, K. Nakagawa y T. Ohashi propusieron un método de captura de CO<sub>2</sub>, en el cual propusieron al metazirconato de litio (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) como un captor de CO<sub>2</sub> [Nakagawa K. and Ohashi T. J, 1998]. Este material presento un eficiente proceso de captura de CO<sub>2</sub> en un intervalo de 450 a 550 °C. La captura del CO<sub>2</sub> en el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> se realiza mediante una reacción química de carbonatación (reacción 1.1). Una característica importante de este trabajo es que la reacción utilizada es reversible a una temperatura de 650 °C.





## CAPÍTULO I

---

En ese estudio fue examinada la reacción entre el metazirconato de litio y dióxido de carbono usando un equipo de análisis termogravimétrico. Posteriores estudios han mostrado algunas ventajas adicionales ya que en este cerámico la presencia de humedad no altera la absorción de  $\text{CO}_2$ .

A partir de la publicación de Nakagawa y Ohashi, se inició un nuevo campo de desarrollo para la generación de nuevos cerámicos captadores de  $\text{CO}_2$ . Las ventajas que tienen en estos materiales en comparación de las membranas poliméricas y las zeolitas son las siguientes:

- 1) Tienen alta selectividad,
- 2) Capacidad de absorción a elevadas temperaturas,
- 3) Buena ciclabilidad para el proceso de absorción/desorción,
- 4) Tiene una adecuada cinética de absorción/desorción.

Algunos ejemplos de este tipo de materiales son los silicatos de litio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ), el cuprato de litio ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ), los zirconatos de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ), el zirconato de sodio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ), el titanato de litio ( $\text{Li}_4\text{TiO}_4$ ) y diversos cerámicos de litio;  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  [Venegas, 2007;Palacios 2008;Pfeiffer,2005; Pfeiffer ,2007 ].

### 1.8 Anteriores estudios de cerámicos para la captura de $\text{CO}_2$

En los últimos 10 años se encuentra en la literatura artículos que describen diferentes cerámicos de litio y sodio que han sido probados como posibles captadores de  $\text{CO}_2$ . Estos cerámicos presentan un mecanismo de absorción en dos etapas: una reacción de absorción con el  $\text{CO}_2$  a nivel superficial que produce una capa externa de carbonato del elemento alcalino y un residuo de óxido metálico. Por ejemplo, el metazirconato de litio produce carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) y el óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ). Una vez formada ésta capa externa, es necesario que se active el proceso difusivo del catión, en este caso el litio. El litio difunde a través de la capa de carbonato mediante



## CAPÍTULO I

---

un mecanismo que aun no ha podido ser precisamente determinado y que la reacción entre el litio y el  $\text{CO}_2$  continúe mediante un proceso de quimisorción. Este fenómeno ocurre obviamente a temperaturas mayores que la reacción superficial. Finalmente, a temperaturas aun mayores se lleva a cabo la desorción del gas y la regeneración del cerámico.

De los diferentes cerámicos estudiados hasta la fecha, el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  es uno de los cerámicos de mayor proyección, gracias a su capacidad experimental de captura de  $\text{CO}_2$ , la cinética de la misma reacción y la viabilidad para desarrollarse industrialmente. De los datos anteriores, puede inferirse que la capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$  de cada cerámico depende, de su peso molecular. Por lo tanto, cuanto mas ligeros sean los cerámicos y mayor cantidad de litio contengan, mas alta será su capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$ .

### 1.9 Aluminatos de litio ( $\text{LiAlO}_2$ y $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ )

Sin embargo hasta la fecha no se han presentado artículos relacionen a los aluminatos de litio como posibles captore de  $\text{CO}_2$ . El aluminato de litio ( $\text{LiAlO}_2$ ) ha sido utilizado para diferentes aplicaciones como generador de tritio en los reactores de fusión, también se ha utilizado para electrodos en baterías de litio y para la preparación de azulejos porosos. Este cerámico en general presenta una estructura estable [Johnson, 1998]. Es inversa, para el caso del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  la información en la literatura, solamente hay un par de artículos en los cuales se sintetiza el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y ponen a prueba este material dentro de algunas aplicaciones eléctricas [D.M. Follstaedt, and R. M Biefeld, 1978].



## 1.10 Hipótesis

Los aluminatos de litio ( $\text{LiAlO}_2$  y  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ) pueden ser una buena opción para la captura de  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas dado que estudios anteriores demostraron que la capacidad de absorción de cada cerámico depende de su peso molecular y que cuantos más ligeros sean los cerámicos, más alta será su capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$ .

Por otra parte, el aluminio es un elemento más ligero que cualquier otro elemento usado para la preparación de cerámicas alcalinas para la captura de  $\text{CO}_2$ , por esta razón es muy probable que estos compuestos ( $\text{LiAlO}_2$  y  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ) sean buenos captores de  $\text{CO}_2$ .

## 1.11 Objetivos

Desarrollar un método de síntesis para obtener los aluminatos de litio ( $\text{LiAlO}_2$  y  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ), por medio de reacción química en estado sólido, así como demostrar en este trabajo de estudio si el  $\text{LiAlO}_2$  y  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  son capaces de capturar de  $\text{CO}_2$ .

- Sintetizar el  $\text{LiAlO}_2$  y el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  por reacción en estado sólido.
- Caracterización de los materiales obtenidos, utilizando difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (MEB).
- Realizar análisis termogravimétricos (ATG) en una atmósfera de dióxido de carbono para determinar si los ( $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ) son capaces de capturar  $\text{CO}_2$ .



## CAPÍTULO II

### 2.0 Reactivos y técnicas de análisis

#### 2.1 Tablas

Equipos	Marca
Balanza analítica	Ohaus
Mufla (horno termico)	Thermoline, modelo 48000.
Difractómetro de rayos X	Bruker, Modelo D8 Advance
Microscopia Electrónica de Barrido	Leica-Cambridge modelo Stereoscan 440
Análisis termogravimétrico	TA Instruments modelo Q500HR

Reactivo	Formula	Masa g/mol	Marca	Densidad g/cm <sup>3</sup>	Pureza %	Apariencia
Óxido de litio	Li <sub>2</sub> O	29.88	SIGMA-ALDRICH	2.013	97	Polvo blanco
Carbonato de Litio	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	73.891	SIGMA-ALDRICH	2.11	99	Polvo blanco
Nitrato de Aluminio nonahidratado	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	375.14	SIGMA-ALDRICH	No reportado	98	Cristales blancos
Óxido de Aluminio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101.96	SIGMA-ALDRICH	3.86	99	Polvo blanco

Nota 1: todos los reactivos causan los siguientes efectos nocivos: irritación o quemaduras en los ojos y en la piel. Por esta razón se recomienda usar ropa de protección como guantes, bata, gafas y cubre bocas.

Nota 2: la información de las sustancias se encuentra dentro de los catálogos de la sociedad química Americana (ACS).



### 2.2 Técnicas de caracterización

Se describen continuación las técnicas de caracterización

#### 2.2.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica que sirve para determinar la estructura y fases cristalinas que presentan los compuestos.

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda. Para poder realizar difracción es necesario que el espaciamiento entre las capas de átomos sea aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación, la cual es del orden de  $10^{-10}$  m. [Cullity B D 1967].

La difracción de rayos X se basa en los mecanismos de interacción ondulatoria, llamado interferencia, observando que las amplitudes de las ondas que se interfieren se suman, formando amplitudes de onda compuesta.

Cuando las ondas de igual amplitud están en fase, sus máximos y mínimos están alineados, y la amplitud de la onda compuesta es el doble de la de sus componentes, como se observa en la figura 2.1 a esto se le llama interferencia constructiva, si la amplitud de la onda compuesta es igual a cero en todos los puntos. Este fenómeno se le llama interferencia destructiva. El fenómeno de interferencia es fundamental para comprender la interacción de los rayos X con los cristales [Shaffer, 2000].

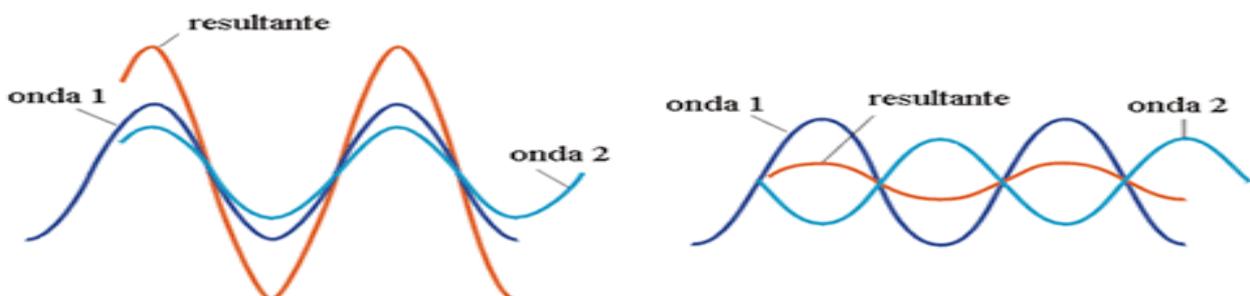


Figura 2.1 Interferencia de ondas: constructiva (izquierda) y destructiva (derecha).



## CAPÍTULO II

Cuando el haz de rayos X incide sobre la superficie del cristal, para el haz de rayos X, la red cristalina es un conjunto de átomos ubicados en planos en donde los átomos son los centros de dispersión y para que la difracción ocurra, los haces de rayos X dispersados por planos adyacentes del cristal deben estar en fase [Shaffer, 2000]. Además, los centros de dispersión deben estar distribuidos especialmente en una forma regular. Estos fenómenos físicos obedecen la ley de Bragg (Ecuación 2.1):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.1)$$

Donde

- ✚  $n$  es un número entero, que corresponde a la multiplicidad total del haz incidente.
- ✚  $\lambda$  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.

En la figura 2.2 muestra de manera ilustrativa como ocurre el fenómeno de difracción de rayos x.

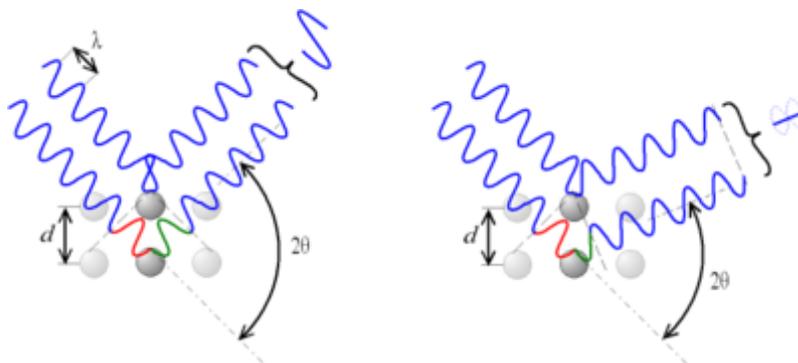


Figura 2.2 fenómeno de difracción de rayos X.



## CAPÍTULO II

---

La importancia de esta ecuación radica en que podemos calcular la distancia interplanar de los materiales cristalinos que están siendo estudiados como se muestra en la figura 2.3. Los espacios interplanares únicamente dependen de las dimensiones del cristal (celda unitaria), mientras las intensidades de los rayos difractados están en función de la colocación de los átomos en la celda unitaria.

En la figura 2.3 se ilustra el equipo que se utilizó en este trabajo de tesis.



*Figura 2.3 Difractometro BRUKER D8 Advance.*



### 2.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (MEB), se utiliza principalmente para estudiar las superficies de los materiales sólidos. Este tipo de microscopio tiene gran profundidad de campo, y permite, mayores ampliaciones que un microscopio óptico. La resolución de un equipo puede llegar hasta 3 nm (30 Å) o más.

La técnica consta de un emisor de electrones, donde se produce un haz de electrones que son dirigidos y enfocados por el sistema de lentes y condensadores magnéticos, que sirven para reducir la imagen en la zona de paso a un tamaño final de un haz sobre la muestra de 5 a 200 nm. El haz es dirigido de arriba hacia abajo y de izquierda a derecha de tal forma que se realiza un barrido en toda la superficie de la muestra. Los electrones chocan contra la muestra y salen difractados hacia el detector creando una imagen. El equipo debe tener un sistema de vacío, la cual es una parte muy importante del microscopio electrónico ya que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior del microscopio electrónico de barrido [Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P., Joy D.C., Fiori C. and Lifshin, 1981].

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra se producen diferentes tipos de electrones que son reemitidos, entre ellos se encuentran los electrones secundarios, los retrodispersos y los rayos X. En la forma más común, el MEB utiliza los electrones secundarios. Con ellos se puede obtener una imagen de la topografía de la muestra, por lo tanto podemos observar una imagen en 3D con una gran profundidad de campo. Esto quiere decir que podemos tener muchos planos en foco aún en altas ampliaciones. También es posible utilizar los electrones retrodispersos. Este tipo de electrones dan información de la composición química de la muestra por medio de su número atómico.



## CAPÍTULO II

Esto significa que el elemento de número atómico mas bajo, será menos contrastado, en comparación con el elemento de número atómico *mayor* [Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P., Joy D.C., Fiori C. and Lifshin, 1981]. En la figura 2.4 se observa la representación grafica de un microscopio electrónico de barrido (MEB).

### Microscopio electrónico de barrido (MEB)

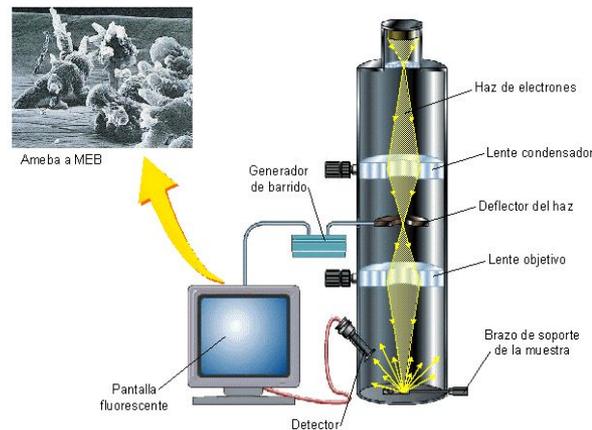


Figura 2.4 Esquema básico de los componentes del microscopio electrónico de barrido.

### 2.2.3 Análisis térmicos

El análisis térmico agrupa varias técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de la calidad como en investigación, tales como polímeros, productos farmacéuticos, arcillas y minerales, metales, aleaciones y cerámicos entre otros. Dentro de éste grupo de técnicas, el análisis termogravimétrico (ATG) es una de las técnicas más sencillas, pero también más utilizadas [Skoog A 2001].



## CAPÍTULO II

---

El análisis termogravimétrico es usado para registrar continuamente los cambios de masa de una muestra. Estos cambios pueden ser el resultado de las transformaciones físicas y químicas en función de la temperatura o el tiempo. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica [Skoog A 2001]. La figura 2.5 muestra una imagen de un equipo de análisis termogravimétrico.



Figura 2.5 Equipo de análisis termogravimétrico.



### 3.0 Metodología

Inicialmente, se sintetizaron los aluminatos de litio ( $\text{LiAlO}_2$  y  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ) mediante reacción en estado sólido. Los materiales sintetizados fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis termogravimétrico (ATG). Este último método de análisis fue realizado específicamente para evaluar la capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$ . En la figura 3.1, se esquematiza la metodología seguida para el presente trabajo de tesis.

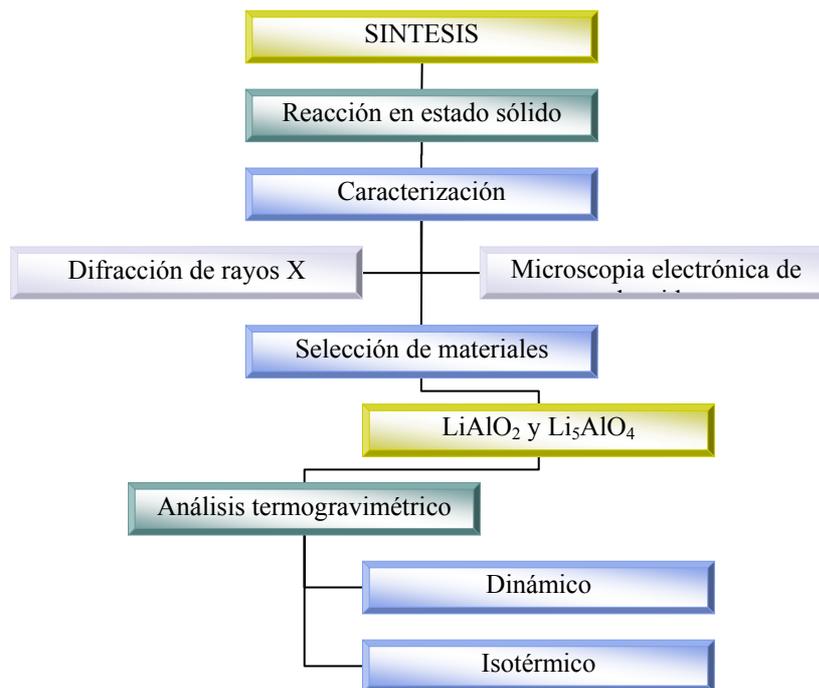


Figura 3.1. Esquema representativo de la metodología general seguida en el presente trabajo.



### 3.1 Síntesis del LiAlO<sub>2</sub>

El procedimiento de síntesis consistió en realizar una mezcla mecánica de los reactivos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Posteriormente, la mezcla mecánica se sometió a un tratamiento térmico a diferentes temperaturas, desde 500 °C hasta 900 °C. Cada muestra se calcinó por un tiempo de 4 horas y se les adiciono 10 % en exceso de litio, por que este elemento tiende a sublimarse a altas temperaturas [Venegas, 2007].

La reacción efectuada es la siguiente:



### 3.2 Síntesis del Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>

Para la síntesis Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> se usaron tres diferentes reacciones en estado sólido con diferentes reactivos de litio y aluminio. Los reactivos de litio y aluminio utilizados fueron; Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O.

El procedimiento para la síntesis consistió en mezclar mecánicamente los reactivos de litio y aluminio durante un tiempo aproximado de 20 min se estuvo mezclando los dos reactivos. Las muestras se calcinaron permitiendo completar las reacciones químicas. El proceso de calcinación para cada síntesis consistió en colocar las muestras a diferentes temperaturas que fueron desde 500 hasta 900 °C.

Cada muestra tuvo un tiempo de permanencia de 4 horas en la mufla. En las diferentes reacciones de síntesis se agrego entre un 10 y 15 % de exceso de Litio, debido a que este elemento tiende a sublimarse a altas temperaturas [Venegas, 2007].



De acuerdo a los reactivos utilizados, las reacciones químicas efectuadas se mencionan a continuación:



### 3.3 Condiciones de trabajo de los equipos

Las condiciones de operación para el Difractómetro de rayos X fueron:

- ▣ intervalos de 10 hasta 70° en 2θ
- ▣ La identificación de los compuestos se realizó usando la base de datos JCPDS (de las siglas en inglés Joint Committee of Powder Diffraction Standard).

Para utilizar el microscopio electrónico de barrido se prepararon las muestras de la siguiente manera:

Los aluminatos de litio no son conductores eléctricos por lo que fueron recubiertos con oro a fin de facilitar su estudio; en efecto es conocido que los materiales conductores permitan minimizar los problemas de acumulación de carga debido a la libre circulación de los electrones.



Las condiciones de operación para el análisis termogravimétrico fueron:

Hacer un estudio dinámico e isotérmico (temperatura constante) en una atmósfera controlada de dióxido de carbono  $\text{CO}_2$  en la que es posible analizar diversos fenómenos como la absorción y la desorción  $\text{CO}_2$ , así como la descomposición de los materiales. En el primer análisis se elevó la temperatura de temperatura ambiente a  $850^\circ\text{C}$ , con una velocidad de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . En base a los resultados obtenidos por este análisis dinámico, se realizaron algunos experimentos isotérmicos, a diferentes temperaturas ( $300$ ,  $450$ ,  $600$  y  $700^\circ\text{C}$ ) afín de corroborar los resultados de absorción de  $\text{CO}_2$  [Pfeiffer, H; Bosh, 2005].



### 4.0 Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante la síntesis, caracterización y evaluación de los aluminatos de litio ( $\text{LiAlO}_2$  y  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ) como posibles captadores de dióxido de carbono.

#### 4.1 Difracción de Rayos X

##### 4.1.1 Síntesis del $\text{LiAlO}_2$

Los resultados obtenidos de la caracterización por DRX del  $\text{LiAlO}_2$  por química del estado sólido fue la siguiente. Las muestras fueron preparadas entre 500 y hasta 800 °C se encontró una mezcla de fases, en donde solamente aparecieron los reactivos; el carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) y el óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). En estos casos, todavía no aparece la fase de interés debido a que esta mezcla de fases es consecuencia de una deficiente conversión en la reacción. Por el contrario, al analizar el difractograma de la figura 4.1 muestra preparada a 900 °C, se pudo determinar la presencia de la fase de interés  $\text{LiAlO}_2$ , además de los reactivos antes mencionados.

Como consecuencia de estos resultados, se aumentó el tiempo de permanencia de 4 a 6 hrs. Se puede observar en el difractograma de esta última muestra, que el patrón de difracción coincidió con la tarjeta 18-0714 de la base de datos JCPDS (del inglés, Joint Committee of Powder Diffraction Standards), el cual corresponde al  $\text{LiAlO}_2$ . En este caso, se observa la presencia de pequeñas cantidades de óxido de aluminio, cuya presencia no afecta los resultados en cuanto a la captura de  $\text{CO}_2$ .

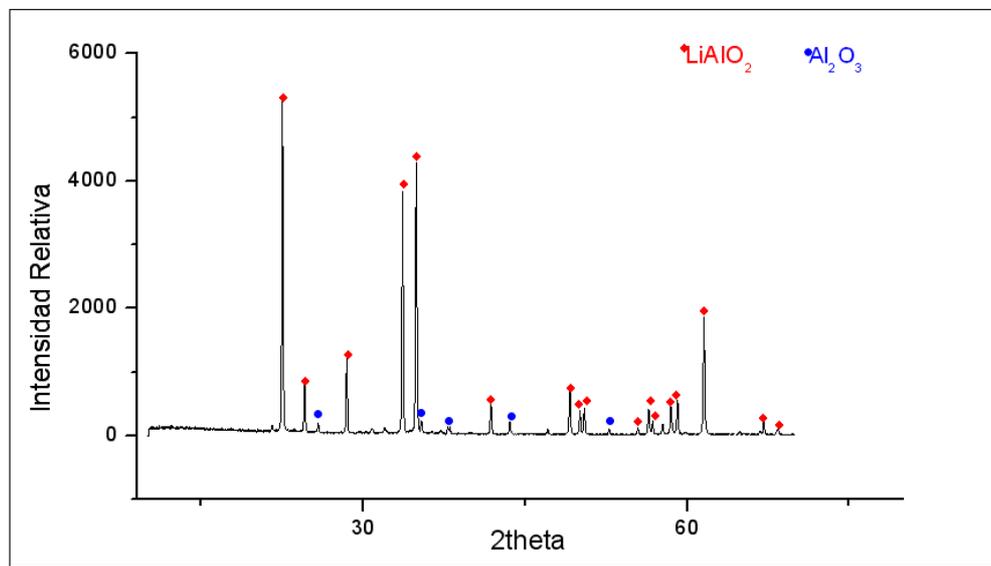


Figura 4.1. Difractograma del  $\text{LiAlO}_2$  sintetizada a  $900^\circ\text{C}$  por 6 horas.

### 4.1.2 Síntesis $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ a partir de carbonato de litio y óxido de aluminio

Los resultados obtenidos al caracterizar por DRX el producto de esta reacción de síntesis fue lo siguiente:

- Entre  $500$  y  $800^\circ\text{C}$ , se tiene una mezcla de fases de carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) y óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como en el caso de la síntesis del  $\text{LiAlO}_2$ .
- En la muestra preparada a  $900^\circ\text{C}$ , se encontró una mezcla de tres fases:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiAlO}_2$  y la fase de interés ( $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ). Estos resultados se muestran en la figura 4.2.
- Nuevamente, como en el caso del  $\text{LiAlO}_2$  se propuso tan sólo incrementar el tiempo de calcinación únicamente 6 horas, con el propósito de permitir que la reacción se complementara. Sin embargo, la DRX no mostró ningún avance significativo en la reacción, mediante algún incremento en la abundancia del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .

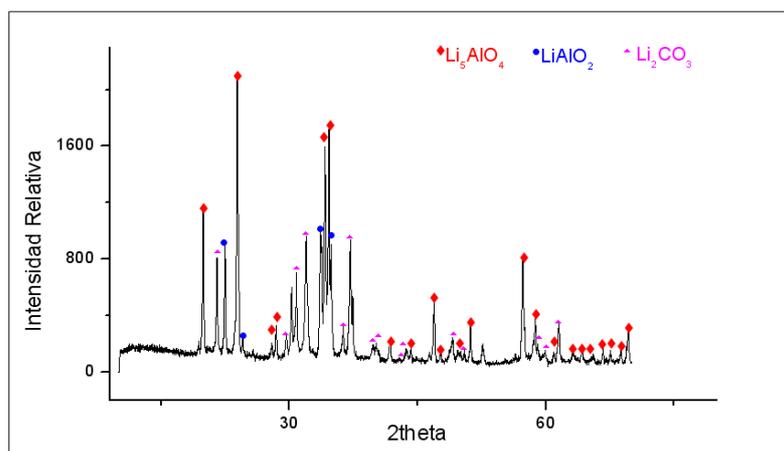


Figura 4.2 Difractograma del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  a una temperatura de  $900^\circ\text{C}$  con un tiempo de 4 hr.

### 4.1.3 Síntesis de $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ a partir de óxido de litio y de óxido aluminio

La síntesis del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  con óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) y óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), como reactivos, se realiza utilizando las condiciones mencionadas por el artículo de Follstaedt [Follstaedt and Biefeld, 1978]. En este trabajo los autores establecieron una temperatura de  $650^\circ\text{C}$  por un tiempo de 6 días. Se decidió agregar 15 % de exceso de litio, debido a que el litio tiende a sublimarse. A continuación se presenta en la figura 4.3 el difractograma obtenido y las fases identificadas.

Los compuestos determinados en el difractograma fueron: diferentes fases cristalinas de aluminato de litio ( $\text{LiAlO}_2$ ), así como otros óxidos de litio. Sin embargo, no aparece la fase de interés  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .

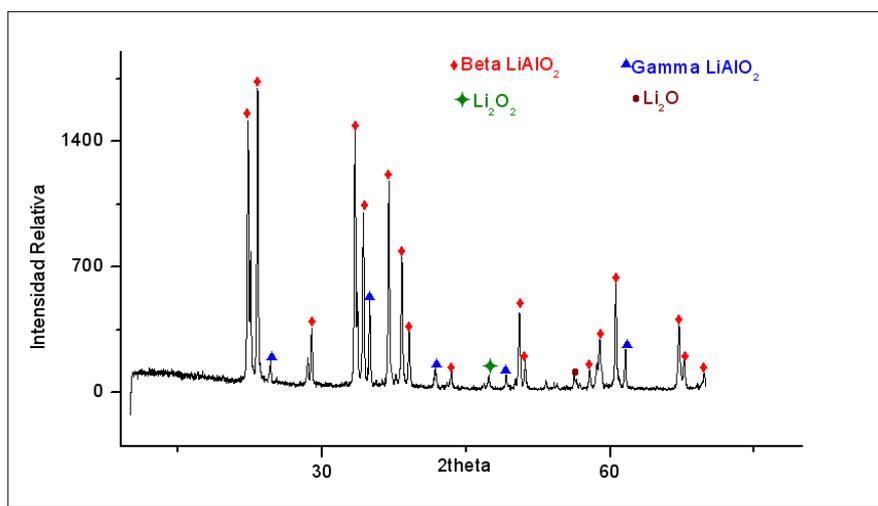


Figura 4.3 Difractograma utilizando los reactivos de  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a una temperatura de  $650\text{ }^\circ\text{C}$

Los resultados obtenidos con  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , demuestran clara dependencia del tiempo de calcinación con la pureza de las fases obtenidas. Entre mayor es el tiempo de calcinación de la muestra, el compuesto es más puro. Esto no se observa con la reacción de  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el cual después de 6 días, no formó la fase interés. Por tanto, en vista de estos resultados, se propusieron las siguientes condiciones de operación, una temperatura de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  pero con un tiempo de permanencia de 6 hrs. A continuación se presentan los resultados de esta muestra en el difractograma de la figura 4.4.

Los resultados que se observan en el difractograma de la figura 4.4 claramente muestran que las concentraciones de la fase  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  son mayores. Sin embargo, aun se detecta la presencia de varias fases secundarias. De esta forma una nueva serie de síntesis se realizó a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , variando los tiempos de calcinación: 12 ,24 y 48 hrs. Los resultados de estas muestras se presentan en la figura 4.5.



## CAPÍTULO IV

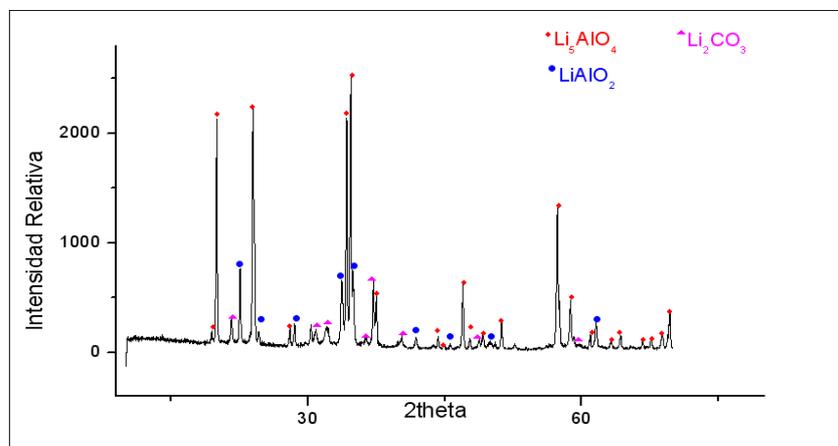


Figura 4.4 Difractograma de la síntesis por estado sólido con  $\text{Li}_2\text{O}$  a una temperatura de  $900^\circ\text{C}$  por 6 horas.

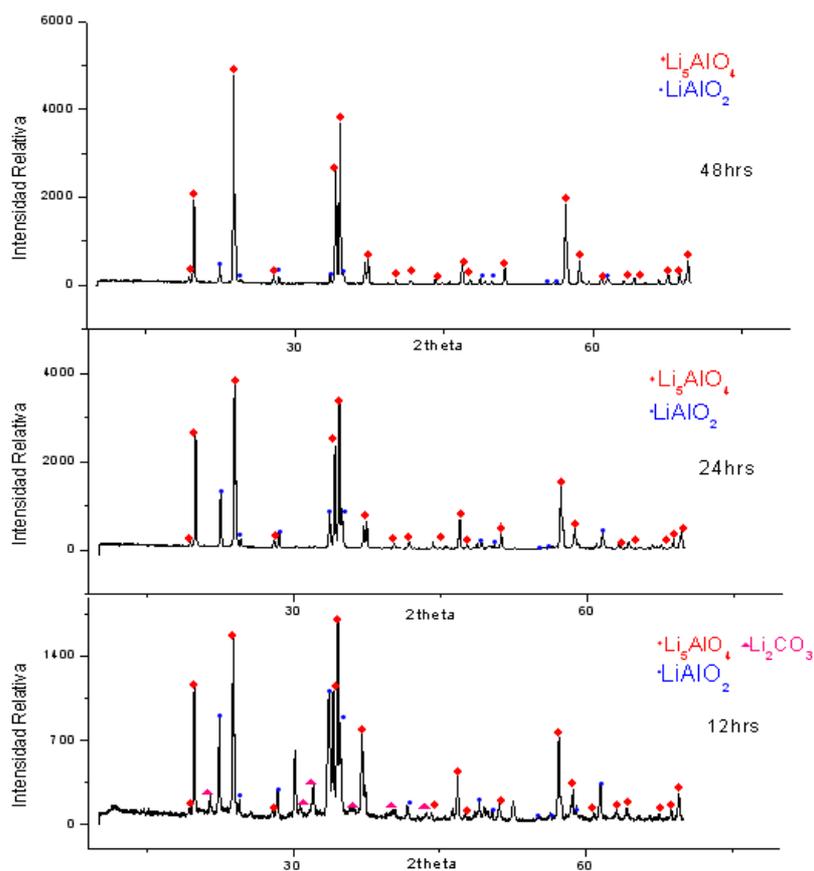


Figura 4.5. Difractogramas de las síntesis por estado sólido con  $\text{Li}_2\text{O}$  a  $900^\circ\text{C}$  en función del tiempo de calcinación.



En la figura 4.5 se observa claramente que al aumentar el tiempo de calcinación, se incrementa significativamente el contenido de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . Además, la intensidad relativa de los picos de difracción, se intensifican al aumentar el tiempo de calcinación, lo que significa que el tamaño del cristal se incrementa.

### 4.2 Selección de materiales

Con base en los resultados obtenidos en la caracterización realizada por DRX, sólo dos materiales fueron seleccionados para posteriores análisis: El  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  con una temperatura de 900 °C y un tiempo 24 hrs y el  $\text{LiAlO}_2$  con una temperatura de 900 °C y un tiempo de 6 hrs. Estos materiales fueron seleccionados tomando como prioridad su grado de pureza.

### 4.3 Microscopía electrónica de barrido

A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante el análisis microscópico de las muestras de  $\text{LiAlO}_2$  y  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , en cuanto a su morfología y tamaño de partícula.

#### 4.3.1 Análisis MEB de las muestras de $\text{LiAlO}_2$ y $\text{Li}_5\text{AlO}_4$

En relación a la morfología de estos materiales, en general en ambos materiales se visualizaron partículas poligonales independientes, las cuales se sinterizaron entre si. En otras palabras, las partículas de los dos aluminatos de litio forman aglomerados de partículas no geométricas, pudiendo catalogarlas como partículas con formación del tipo masivo, que corresponde a agregados compactos sin forma particular.



## CAPÍTULO IV

La imagen obtenida por el MEB del  $\text{LiAlO}_2$  muestra aglomerados de partículas, de formas variadas (figura 4.6), debido a la sinterización que se lleva a cabo, gracias a la temperatura a la cual fue calcinado el material. Sin embargo, la mayoría de estas partículas parecen tener formas poligonales, de textura lisa y con bordes redondos.

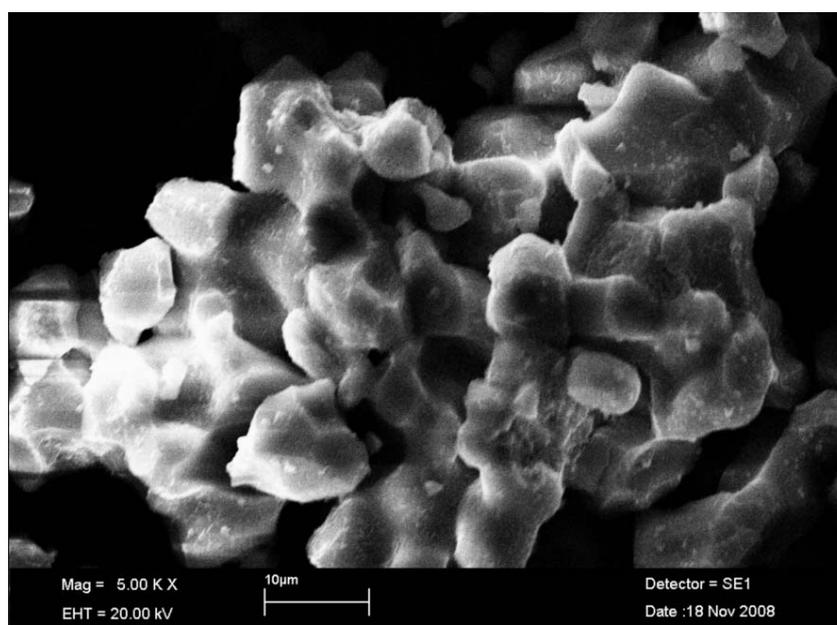


Figura 4.6 Imágenes MEB de  $\text{LiAlO}_2$  sintetizado por estado sólido con 10% de exceso de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

La distribución del tamaño de partícula para el  $\text{LiAlO}_2$  se presenta en la figura 4.7, y muestra un tamaño de partícula promedio de  $8 \mu\text{m}$ . La distribución de tamaño de partícula de este material se encuentra entre partículas de  $4$  a  $13 \mu\text{m}$ , en donde el 66 % se encuentra en un intervalo entre  $6$  y  $10 \mu\text{m}$ .

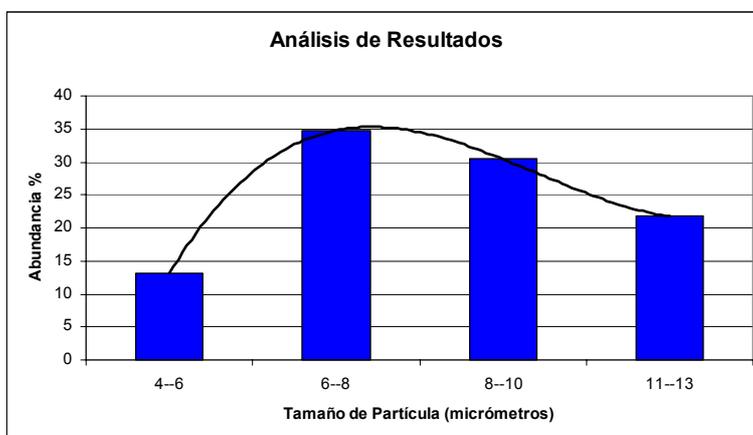


Figura 4.7 Distribución de tamaño de partícula de  $\text{LiAlO}_2$  sintetizado por estado sólido.

La imagen que se presenta a continuación (figura 4.8), correspondiente al  $\text{LiAlO}_2$ , muestra una región de campo más amplia, por lo cual se puede analizar el tamaño de los aglomerados.

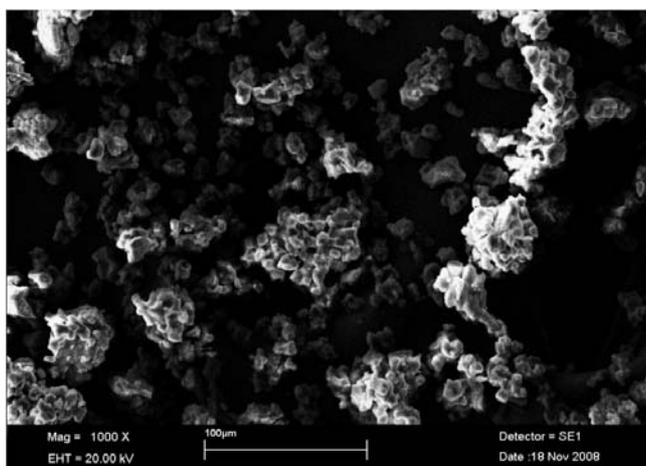


Figura 4.8 Imágenes MEB de  $\text{LiAlO}_2$  sintetizado por estado sólido con 10% de exceso de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

En la figura 4.9 se presenta la distribución de tamaño de los aglomerados correspondiente al  $\text{LiAlO}_2$ , los cuales poseen un tamaño promedio de  $43 \mu\text{m}$ . La distribución de estos aglomerados se encuentra entre 20 a  $100 \mu\text{m}$ , en donde el 77% corresponde a aglomerados de entre  $30$  y  $50 \mu\text{m}$ .

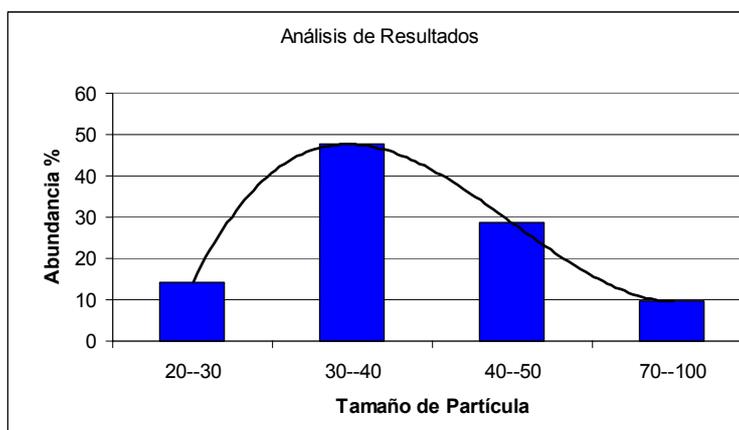


Figura 4.9 Distribución de tamaño de partícula de  $\text{LiAlO}_2$  sintetizado por estado sólido.

En la imagen obtenida por el MEB ( figura 4.10) del material  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  se observa como las partículas están sinterizadas, lo cual provoca que se formen aglomerados los cuales tienen formas poligonales y algunas esféricas, de textura lisa con bordes al parecer redondos en algunos casos.

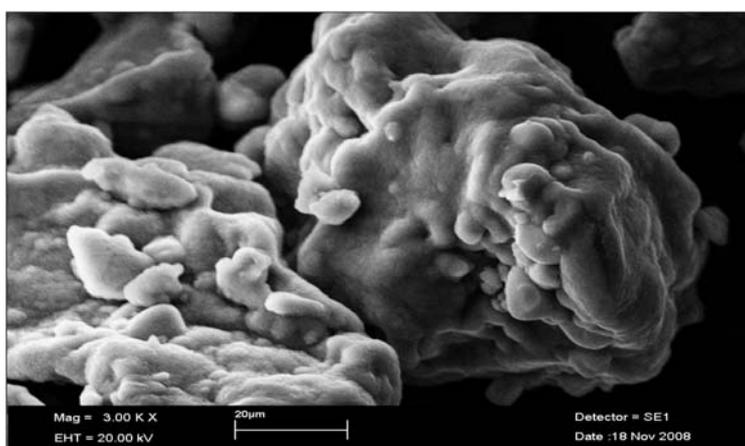


Figura 4.10 Imágenes MEB de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  sintetizado por estado sólido con 15 de exceso de  $\text{Li}_2\text{O}$ .

En la figura 4.11 se presenta la distribución de tamaño de partícula correspondiente al  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , el cual resultó tener un tamaño promedio de partícula de 10  $\mu\text{m}$ . La distribución de este material se encuentra entre partículas de 3 a 20  $\mu\text{m}$ , en donde el 75% corresponde a partículas entre un intervalo de 3 y 13  $\mu\text{m}$ .

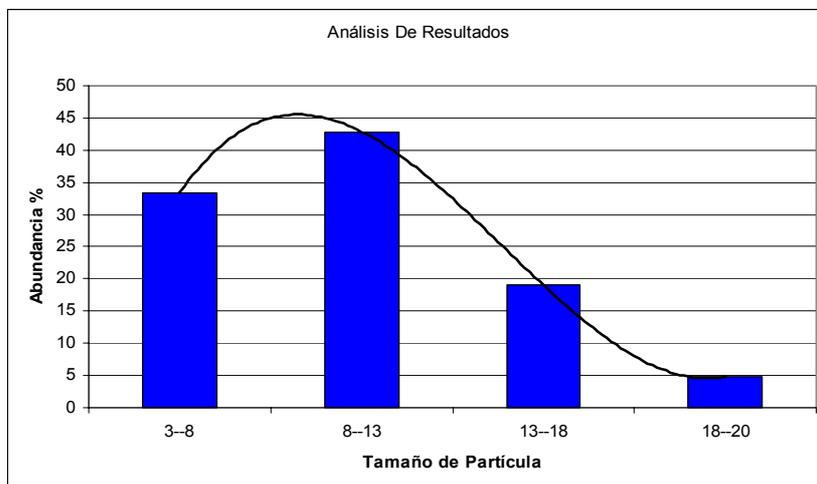


Figura 4.11 Distribución de tamaño de partícula de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  sintetizado por estado sólido con 15% de exceso de  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Finalmente, en la figura 4.12 del material  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  se observa de manera más general la gran sinterización que presentan las partículas. La mayoría de estos aglomerados parecen tener forma esférica y poligonales.

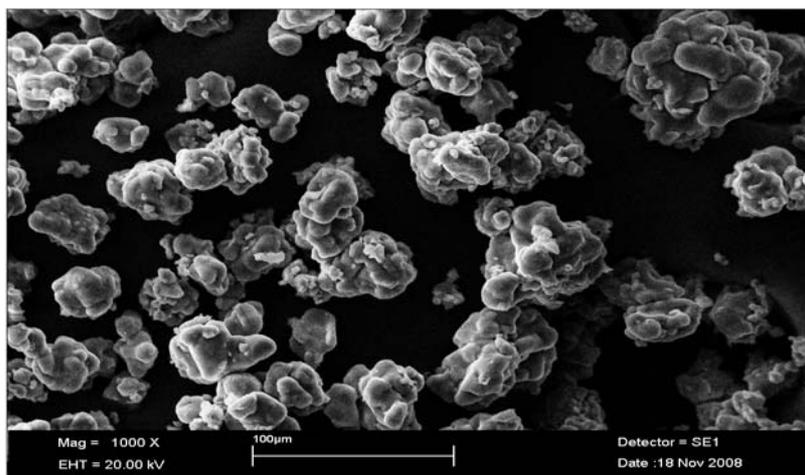


Figura 4.12 Imágenes MEB de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  sintetizado por estado sólido con 15 de exceso de  $\text{Li}_2\text{O}$



## CAPÍTULO IV

La distribución de tamaño de aglomerados para  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  (figura 4.13) se encuentra en un intervalo de mayor tamaño que los casos anteriores, teniendo partículas entre 20 y 100  $\mu\text{m}$ . el tamaño promedio de los aglomerado es de 54  $\mu\text{m}$  y los aglomerados que se encuentran en mayor proporción están en un intervalo entre 20-60  $\mu\text{m}$  que corresponde al 68% en abundancia.

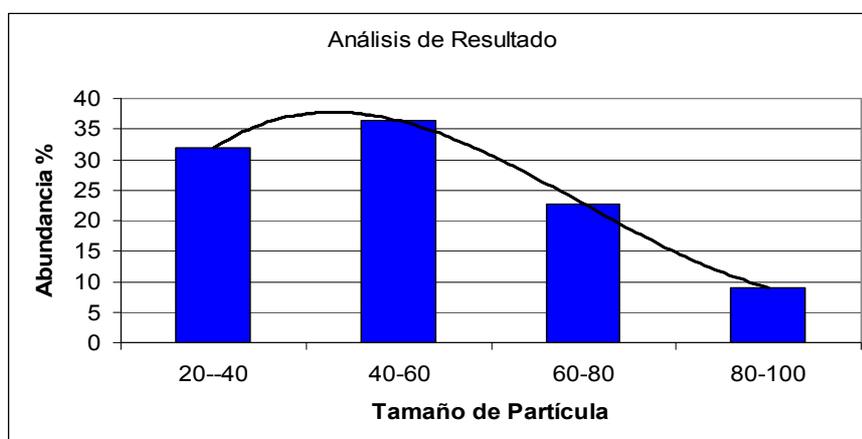


Figura 4.13. Distribución de tamaño de partícula de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  sintetizado por estado sólido con 15% de exceso de  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Al comparar la morfología y el tamaño de partícula del  $\text{LiAlO}_2$  y del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  observamos que para el caso del  $\text{LiAlO}_2$  las partículas presentan forma de tipo poligonal con bordes redondos, en el caso del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  presentan las partículas dos tipos de forma esférica y poligonal. En las micrográficas que se presentaron para el  $\text{LiAlO}_2$  y el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  para ambos casos se midieron tanto las partículas como los aglomerados formados por las partículas, las dos mediciones que se realizaron en este análisis resultaron ser de mayor tamaño para el caso del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  en comparación con el  $\text{LiAlO}_2$ . El  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  presenta un tamaño promedio de partícula de 10  $\mu\text{m}$  y para el caso del aglomerado presenta un tamaño promedio de 54  $\mu\text{m}$  y para el  $\text{LiAlO}_2$  presenta un tamaño promedio de partícula de 8  $\mu\text{m}$  y para el caso del aglomerado presenta un tamaño promedio de 43  $\mu\text{m}$ . Una explicación sencilla pero viable para explicar esto es el tiempo de calcinación durante la síntesis de los dos cerámicos el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  se sintetizó por 24 hrs, mientras que el  $\text{LiAlO}_2$  solo por 6 hrs. Esto implica que el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  tuvo



mucho mayor tiempo para sinterizarse, obteniéndose partículas y aglomerados de mayor tamaño. Todos estos resultados son de importancia por que pueden influir en el análisis de termogravimétrico para la captura de CO<sub>2</sub>.

#### 4.4 Análisis de la captura de CO<sub>2</sub> en los aluminatos de litio (LiAlO<sub>2</sub> y Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>)

El propósito de este análisis es el de caracterizar los aluminatos de litio (LiAlO<sub>2</sub> y Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>) bajo una atmósfera de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas, para determinar si estos materiales son capaces, de absorber CO<sub>2</sub>.

De acuerdo con la literatura relacionada con la captura de CO<sub>2</sub> en materiales cerámicos de litio, es conocido que estos compuestos reaccionan de manera reversible con el CO<sub>2</sub> [Nakagawa K. and Ohashi T. J, 1998]. En caso de que los aluminatos de litio sigan el mismo modo de captura química de CO<sub>2</sub>, las reacciones que pueden ocurrir son las siguientes:



Con base en las reacciones anteriores, es posible determinar la capacidad teórica máxima de captura en cada caso. Para el aluminato de litio (LiAlO<sub>2</sub>), tan sólo reacciona una mol de dióxido de carbono por cada dos moles de LiAlO<sub>2</sub>, por lo que su capacidad teórica máxima es de 0.33 gramos de CO<sub>2</sub> por cada gramo de LiAlO<sub>2</sub>. Por el contrario, para el caso del Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, la capacidad teórica máxima de captura es igual a 0.87 gramos de CO<sub>2</sub> por cada gramo de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>. Esto debido a que por cada 2 moles de Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> reaccionan cinco moles de dióxido de carbono.



### 4.4.1 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico fue llevado a cabo en los dos aluminatos de litio seleccionados ( $\text{LiAlO}_2$  y  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ), en una atmósfera de  $\text{CO}_2$  saturada variando la temperatura (análisis dinámico) o el tiempo a una temperatura determinada (análisis isotérmico).

### 4.4.2 Análisis termogravimétrico dinámico

En el termograma de la figura 4.14 para el caso del  $\text{LiAlO}_2$ , prácticamente no se observa la presencia de ningún proceso. Únicamente al hacer un acercamiento, entre 550 y 850 °C se ve una absorción residual de 0.13 % en peso. Una posible explicación a este bajo rendimiento en cuanto a la captura de  $\text{CO}_2$  puede ser debido a que el  $\text{LiAlO}_2$  tiene una alta estabilidad térmica y una estructura muy densa, la cual debe inhibir la difusión de litio.

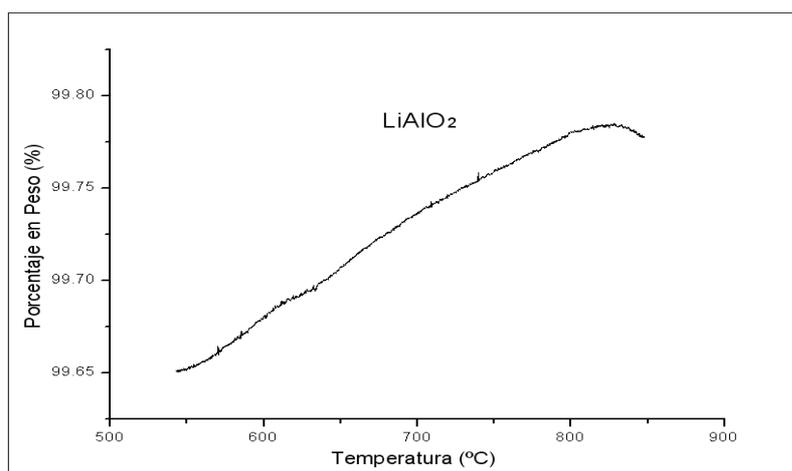


Figura 4.14 Termogramas dinámicos en una atmósfera de  $\text{CO}_2$  correspondiente al  $\text{LiAlO}_2$ .



## CAPÍTULO IV

Por el contrario, en el termograma del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , es claro que diferentes fenómenos se llevan a cabo. Se pueden ver varias zonas claramente definidas por intervalos de temperaturas, en la figura 4.15. Primeramente, se puede decir que no existe ningún proceso a temperaturas inferiores o iguales a  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . Posteriormente, se observan dos incrementos en peso del cerámico; el primero se produce entre  $200$  y  $380\text{ }^\circ\text{C}$ , y el segundo se produce entre  $580$  y  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . En este caso, el proceso de absorción se divide en dos etapas.

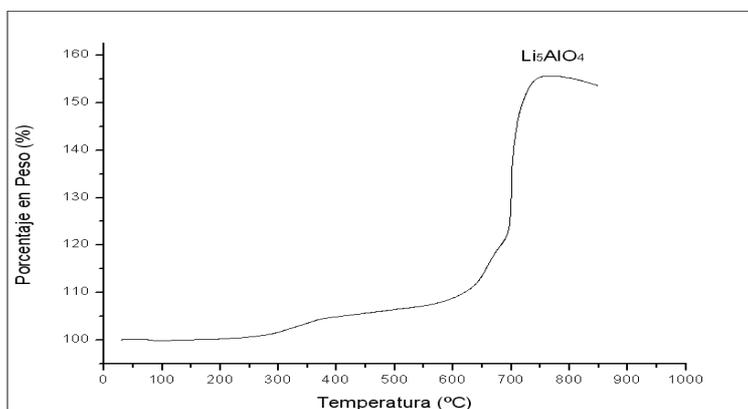


Figura 4.15 Termogramas dinámicos en una atmósfera de  $\text{CO}_2$  correspondiente al  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .

La primera etapa ( $200\text{-}380\text{ }^\circ\text{C}$ ) corresponde a una absorción superficial, lo que provoca la formación de una capa externa de carbonato de litio y óxido de aluminio, que envuelve las partículas del cerámico. Al ocurrir esto se inhibe el proceso de absorción temporalmente, pero solo hasta que la temperatura se incrementa lo suficiente para activar el proceso difusivo de litio ( $580\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$ ). Es en esta parte donde se inicia la segunda etapa, que principalmente esta identificada por la difusión de litio a través de la estructura del material.



La primera etapa es de baja capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  en comparación de la segunda etapa en donde comienza el proceso difusivo y por tanto se da una interacción mayor del litio con el  $\text{CO}_2$  para su absorción. Finalmente, a temperaturas superiores a los  $780^\circ\text{C}$  empieza el proceso de desorción.

La figura 4.16 muestra un comparativo de la absorción de  $\text{CO}_2$  en los dos aluminatos de litio ( $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ). Se observe la gran diferencia de captura de  $\text{CO}_2$  que hay entre el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y el  $\text{LiAlO}_2$  que casi no absorbió nada y no se puede ver ningún proceso de captura.

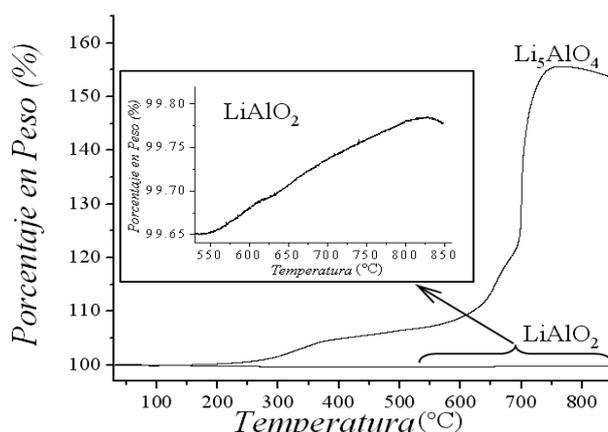


Figura 4.16 Termogramas dinámicos en una atmósfera de  $\text{CO}_2$  correspondiente al  $\text{LiAlO}_2$  y al  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .

### 4.4.3 Cálculo por comprobación de masa

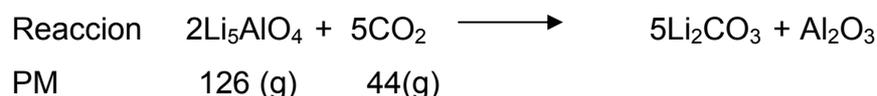
La comprobación de masa tiene la finalidad de conocer si realmente están ocurriendo los fenómenos de captura de  $\text{CO}_2$  tales como: la absorción superficial y la absorción en volumen. Con este cálculo podemos corroborar lo que está sucediendo en el proceso de captura de  $\text{CO}_2$  para el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ .



## CAPÍTULO IV

---

La reacción efectuada y los cálculos de masa son los siguientes:



A partir de la estequiometría de la reacción, la masa de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  es 252 g y la del  $\text{CO}_2$  es de 220 g. Por lo tanto, para conocer el cálculo teórico de cuanto esta absorbiendo nuestro material lo podemos calcular de la siguiente manera:

- Decimos que 252 g de nuestro cerámico es la masa al 100 % y la suma de las masas del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y del  $\text{CO}_2$  es lo que esta absorbiendo el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  partiendo de la premisa de que el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  están reaccionando completamente. Por lo tanto podemos establecer un porcentaje teórico de cuanto  $\text{CO}_2$  esta absorbiendo el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y corroborar con el porcentaje en peso del cálculo experimental y de esta manera podemos saber que proceso de captura esta ocurriendo.

El porcentaje teórico de captura de  $\text{CO}_2$  considerando una conversión total, implicaría un incremento de hasta 187 %, pero el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  sólo alcanza a capturar 155 %, debido a que no hay una conversión completa.

Además, de acuerdo con los resultados del microscopio electrónico de barrido, el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  tiene tamaños de partícula micrométricos, lo que implica que no más del 5 ó 10 % del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  esta en superficie, mientras que el resto esta en el volumen de las partículas. Al hacer los cálculos de masa correspondientes a la etapa denominada como absorción superficial:



- Si 252 (g) del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  solo el 5% esta en superficie y es de 12.6 (g) que corresponde a 0.1 moles y por lo tanto 0.1 moles de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  pueden capturar 0.25 moles de  $\text{CO}_2$  convertido en por ciento en peso es de 9.3 %.
- El porcentaje teórico de captura es de 9.3 % comparando con el calculo experimental de captura es de 10% con este resultado corroboramos que si esta ocurriendo el fenómeno de absorción superficial en el proceso de captura de  $\text{CO}_2$ .

#### 4.4.4 Análisis termogravimétrico isotérmico

Para el análisis termogravimétrico isotérmico se selecciono únicamente el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  por ser el material que capto  $\text{CO}_2$ . Se realizaron cuatro isotermas en base a los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico dinámico; 300, 450, 600,700 °C. En la figura 4.17 se muestran las isotermas correspondientes. La isoterma realizada a una temperatura de 300 °C muestra un comportamiento de tipo exponencial y absorción máxima fue 3.8 % en peso después de 300 min. La muestra tratada a 450 °C muestra un comportamiento similar. Sin embargo, en esta isoterma se absorbió menos  $\text{CO}_2$  que a 300 °C, tan sólo absorbe 0.6 % en peso. El comportamiento atípico para la absorción de  $\text{CO}_2$  ya ha sido estudiado y se encuentra información en la literatura para estos cerámicos alcalinos como el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  [Alcerreca, 2008; Palacios, 2008]. En estos trabajos se explica este comportamiento debido a un proceso de sinterización de los polvos, lo que reduce de manera importante el área superficial y por lo tanto la posibilidad de absorber  $\text{CO}_2$  en la superficie de las partículas. Normalmente, este fenómeno se genera a temperaturas entre 300 y hasta 500 °C. A temperaturas mayores, el fenómeno continúa, pero como la difusión del litio ya se activa, la sinterización deja de ser un factor preponderante en la absorción de  $\text{CO}_2$ . Todo lo anterior explica el porque a 450 °C se absorbe menos  $\text{CO}_2$  que a 300 °C.



## CAPÍTULO IV

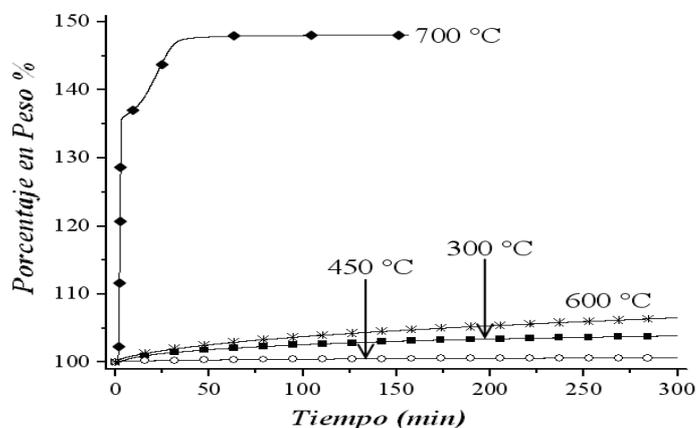


Figura 4.17. Termogramas isotérmicos de  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  en una atmósfera de  $\text{CO}_2$ .

En el análisis para la isoterma a 600 °C se dio nuevamente una ganancia en el incremento en peso del compuesto, el cual fue de 6.5 % en peso. Finalmente, en la isoterma a 700 °C la cantidad de  $\text{CO}_2$  se incrementó de una forma muy importante. En los primeros tres minutos la muestra absorbió arriba de 35.7 % en peso. Después, el intervalo de absorción entre 3 y 30 minutos se visualiza una disminución en la velocidad de captura, pero aun así la máxima absorción fue de 47.8 % en peso. Finalmente, la isoterma alcanzó su punto máximo, esto significa que en los primeros tres minutos de absorción de  $\text{CO}_2$  alcanza una eficiencia de hasta el 53.7 % y después de 30 minutos se obtiene la eficiencia máxima bajo estas condiciones térmicas de trabajo, 68.5 %.

Los resultados muestran que el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  es capaz de absorber grandes cantidades de  $\text{CO}_2$ , en un amplio intervalo de temperaturas, entre 200 y 750 °C. Por lo tanto, el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  podría ser usado en diferentes aplicaciones y bajo diferentes condiciones térmicas. Adicionalmente, como el aluminio es un elemento más ligero, en comparación de cualquier otro elemento usado para la preparación de cerámicos alcalinos para esta aplicación, tal es el caso de los silicatos, los cupratos, los zirconatos y los titanatos. Por lo tanto, este material puede ofrecer las siguientes ventajas:



## CAPÍTULO IV

- En el diseño y construcción de prototipos industriales, por que tiene una buena estabilidad térmica, química y mecánica.
- No sufren cambios dramáticos en el tamaño.
- Capacidad de absorción a elevadas temperaturas para retener los gases directamente de chimeneas o centros de producción del gas.
- Tiene una adecuada cinética de absorción/desorción.

Finalmente, vale la pena mencionar que el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  posee una de las mejores capacidades teóricas de absorción de  $\text{CO}_2$  por gramo de cerámico,  $0.87\text{gCO}_2/\text{g}$  cerámico (Figura 4.18). Sólo el óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) tiene una capacidad teórica de absorción de  $\text{CO}_2$  mayor,  $1.46\text{ g de CO}_2$  por gramo de cerámico, pero el uso de óxidos alcalinos puros es limitado debido a diferentes características como el gran volumen de expansión y su alta inestabilidad.

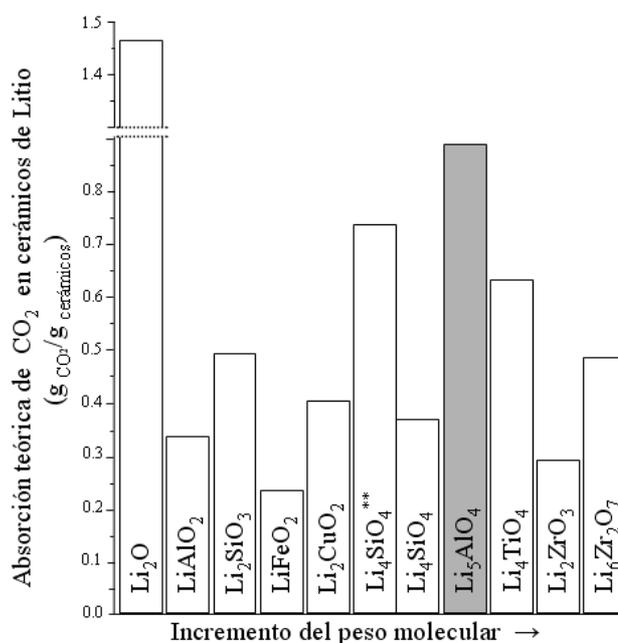


Figura 4.18. Histograma comparativo de las capacidades teóricas de captura de  $\text{CO}_2$  para diferentes cerámicos de litio



### 5.0 Conclusiones

El hecho de que el aluminio sea uno de los elementos más ligeros y consecuentemente también lo es el aluminato de litio, significa que estos aluminatos podrían tener mayor capacidad de absorción.

Se realizó un diseño experimental para la síntesis del aluminato de litio ( $\text{LiAlO}_2$ ), con la premisa de obtener las fases de la forma más pura posible. Se considero un sólo método, el método de reacción en estado sólido, ya que en este trabajo únicamente se pretendía identificar las fases y probar las como posibles captores de  $\text{CO}_2$ .

El diseño experimental para la síntesis del aluminato de litio  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  consistió en hacer tres reacciones con el mismo método de reacción en estado sólido, ya que en este trabajo únicamente se pretendía identificar las fases y probar las como posibles captores de  $\text{CO}_2$ .

Se obtuvieron las fases de interés para ambos compuestos ( $\text{LiAlO}_2$  y  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ), pero siempre fue necesario añadir un exceso de litio para compensar las pérdidas de éste por sublimación. Para el caso del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  se obtuvieron los mejores resultados con óxido de litio y óxido de aluminio, a diferencia de la síntesis realizada con carbonato de litio y óxido de aluminio, en donde siempre se obtuvo una mezcla de fases.

La caracterización por difracción de rayos X (DRX) de los materiales permitió establecer que el tiempo de calcinación tiene un impacto apreciable en la pureza del material y en el tamaño del cristal. Además, este análisis sirvió para seleccionar las mejores muestras para posteriores análisis.



## CAPÍTULO V

---

La caracterización por microscopia electrónica de barrido (MEB) permitió establecer diferencias morfológicas y en el tamaño de las partículas de los compuestos. El  $\text{LiAlO}_2$  presenta un tamaño de partícula menor en comparación al  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ . Esto probablemente se debe al tiempo de calcinación, ya que este favorece el proceso de sinterización.

En el análisis termogravimétrico dinámico, los cerámicos ( $\text{LiAlO}_2$  y  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ) presentaron muy diferentes capacidades de absorción de  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas. En el caso del  $\text{LiAlO}_2$ , este material prácticamente no absorbió  $\text{CO}_2$ . Por el contrario, en el caso del  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  este cerámico presentó una capacidad de absorción muy alta en un intervalo de temperaturas de entre  $200\text{ }^\circ\text{C}$  y  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . La absorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  se lleva en dos etapas: La primera etapa es una reacción sólo a nivel superficial dando origen a la formación de una capa superficial de carbonato de litio y de óxido de aluminio. La segunda etapa consiste en la activación del proceso difusivo del litio, gracias a lo cual la absorción se puede llevar a cabo en el volumen del material. Por esta razón, el análisis cinético mostró que el mejor desempeño para la absorción de  $\text{CO}_2$  es a altas temperaturas, pero sin alcanzar más de  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , ya que en esta temperatura empieza el proceso de desorción.

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  presenta propiedades muy atractivas como posible captor de  $\text{CO}_2$ .



### Bibliografía

1. - *The Physical Science Basis Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC, Climate Change (2007).*
2. - Schrag Daniel P., *Confronting the Climate-Energy Challenge, Mineralogical Society of America*, v. 3; no. 3; p. 171-178n, June 2007.
3. - *The Physical Science Basis Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the IPCC, Climate Change (2001).*
4. - *Enciclopedia Británica electrónica edición 2007.*
- 5.- Martínez Julia, Bremauntz Fernández Adrián, Osnaya Patricia *Cambio Climático una visión desde México, Instituto Nacional de Ecología, Secretaria del Medio y Recursos Naturales, www.ine.gob.mx, P.1-523n, Noviembre del 2004.*
- 6.- *Hacia Una Estrategia Nacional De Acción Climática, Síntesis Ejecutiva México, SEMARNAT. Comisión Intersecretarial De Cambio Climático, México, 2006,1-3.*
7. - Nakagawa K. and Ohashi T. J., *A Novel Method of CO<sub>2</sub> capture from High Temperature gases Electrochem. Soc. 145, (1344-1346), (1998).*
8. - M.J. Venegas, E. Fregoso, R. Escamilla, H. Pfeiffer; "Kinetic and Reaction Mechanism of CO<sub>2</sub> Sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>: Study of the Particle Size Effect", *Ind. Eng. Chem. Res.*46, (2407-2412), (2007).
- 9.-Y. Mayra, Enriquez-Veliz, Gonzales Gonzalo, Pfeiffer Heriberto, *Synthesis and CO<sub>2</sub> Capture evaluation of Li<sub>2-x</sub>K<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> solid solutions and crystal structure of a new lithium-potassium zirconate phase, journal of solid state chemistry 180,(2485-2492),(2007).*
- 10.-Palacios- romero L M, Lima E and Pfeiffer H, *J. Phys. Chem;*2009,113,193-198



- 11.- Cullity B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1967.
12. - Schaeffer, J.P., Saxena, A., Antolovich, S.D., Sanders, T.H., Jr., and Warner, S.B. *The Science and Design of Engineering Materials*. 2<sup>nd</sup> ed. McGraw-Hill, 2000.
- 13.- Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P., Joy D.C., Fiori C. and Lifshin E.,. *Scanning Electrón Microscopy and X-ray Microanálisis*. Plenum, 1981.
- 14.- Skoog A., *Principios de Análisis Instrumental*, quinta edición, editorial McGraw Hill, España (2001).
- 15.- H. Pfeiffer, P. Bosch; "Termal Stability and High-Temperature Carbon Dioxide Sorption on Hexa-Lithium Zirconate ( $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ )", *Chem. Mater.* 17, (1704-1710), (2005).
- 16.- D. M. D.M. Follstaedt, and R. M Biefeld; *Nuclear-Magnetic-resonance study of  $\text{Li}^+$  motion in lithium aluminates and  $\text{LiOH}$* , *The American physical society*, 18,(5928-5937), (1978).
- 17.- H. Pfeiffer, C. Vázquez, V.H. Lara, P. Bosch; "Termal Behavior and  $\text{CO}_2$  Absortion of  $\text{Li}_{2-x}\text{N}_{ax}\text{ZrO}_3$  Solid Solutions", *Chem. Mater.*, 19, 922-926 (2007).
- 18.-Johnson C. E, Hollenberb G.W, *Journal of Nuclear Materials*, 1981,103,547-556.
- 19.- Julio Casa-Madrid; Tatiana Ávalos-Rendón ; Heriberto Pfeiffer; *Thermochemical capture of carbon dioxide on lithium aluminates ( $\text{LiAlO}_2$  and  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ): A new option for the  $\text{CO}_2$  absorption at high temperatures*



### *Bibliografía complementaria*

20. - Askeland, D.R. *The Science of Engineering Materials*. 5<sup>th</sup> ed. Thompson Engineering, 2005.

21. - Shackelford, J.F. *Introduction to Materials Science for Engineers*. 6<sup>th</sup> ed. Prentice Hall, 2004.

22. - West, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*. John Wiley & Sons, 1984.

23.- McMurdie H.F., *Powder Diffraction* 1 (1986) 334–339.

24.- M.J.Yacamán, J.Reyes; “*Microscopía Electrónica, una Visión del Microcosmos*”, primera edición, CONACYT y Fondo de Cultura Económica, 1995, págs. 25-27, 34-39, 87-89.

25. - I. Alcérreca-Corte, E. Fregoso-Israel, H.Pfeiffer; “*CO<sub>2</sub> Absorption on Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>: A Kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes*”, *J. Phys Chem. C*, 112, 6520-6525 (2008).

26. - H. Mosqueda, C.Vasquez, P. Bosch, H. Pfeiffer; “*Chemical Sorption of Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) on Lithium Oxide (Li<sub>2</sub>O)*”, *Chem. Mater.* 18, 2307-2310 (2006).

27.- M.Escobedo Bretado, V.Guzmán Velderrain, D. Lardizabal Gutiérrez, V. Collins-Martínez, A. Lopez Ortiz; “*A New Synthesis Route to Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> as CO<sub>2</sub> Catalytic/Sorbent*”, *Catalysis Today* 107-108, 863-867, (2005).

28. - Keeling y Whorf 2001 en *Global Environment Outlook 3* (PNUMA/Earthscan Publications 2002).

29.- [http://sepiensa.org.mx/contenidos/2005/l\\_calenta/calentamiento\\_1.htm](http://sepiensa.org.mx/contenidos/2005/l_calenta/calentamiento_1.htm)



## Bibliografía

---

30.-CMCC (2005) *Cuidar el clima. Guía de la Convención Marco sobre el Cambio Climático y el Protocolo de Kyoto (edición revisada, 2005).*

31.-[http://unfccc.int/files/essential\\_background/convention/status\\_of\\_ratification/application/pdf/unfccc\\_conv\\_rat.pdf](http://unfccc.int/files/essential_background/convention/status_of_ratification/application/pdf/unfccc_conv_rat.pdf)

32.-[http://sepiensa.org.mx/contenidos/2005/l\\_calenta/calentamiento\\_3.htm](http://sepiensa.org.mx/contenidos/2005/l_calenta/calentamiento_3.htm)