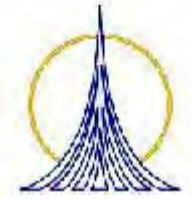




**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**



**PROCESO DE OBTENCION DE WOLLASTONITA PARA
EL SECUESTRO DE EMISIONES CONTAMINANTES DE
CO₂ EN FASE ACUOSA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

PRESENTADO POR:

CERVANTES GUTIERREZ JUAN CARLOS

ASESOR: Dr. en C. LOPEZ ROMERO SEBASTIAN



FEBRERO 2010



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/038/09

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: CERVANTES GUTIERREZ JUAN CARLOS
P R E S E N T E

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

PRESIDENTE	Dr. Alejandro Rogel Ramírez
VOCAL	Dr. Sebastián López Romero
SECRETARIO	Dr. Roberto Mendoza Serna
SUPLENTE	M. en C. Fausto Calderas García
SUPLENTE	M. en I. Enrique Ortèga Valencia

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”
México D. F., a 19 de Noviembre de 2009
JEFA DE LA CARRERA

I. B. Q. HILDA OLVERA DEL VALLE

DEDICATORIAS

Dedico la presente tesis a mi esposa Ma. De Lourdes Uribe Gutierrez y a mi hijo Yuhan Azael Cervantes Uribe que han sido fuente de mi inspiración, y motivación para mi superación profesional.

A mi papá Arturo, por su determinación, entrega y humildad que me han enseñado tanto. Gracias papá por confiar y creer en mí y por tu gran apoyo ya que sin el no hubiera sido lo que soy.

A mi mamá Marcia, por su comprensión, amor y afección. Por escucharme, pues jamás has cortado el lazo de la comunicación y por estar conmigo en todo momento.

A mis hermanos Samuel y Emmanuel porque juntos somos un gran equipo capaz de vencer cualquier obstáculo que nos presente la vida.

A Alejandro Cervantes por haberme apoyado en todo tiempo para mi inicio profesional.

A Dios, por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos, además de su infinita bondad y amor.

Juan Carlos

AGRADECIMIENTOS

Al Dr, Roberto Mendoza Serna por mi formación profesional por que sin su apoyo no se hubiera podido empezar la tesis que hoy presento.

Al Dr. Sebastián López Romero al gran apoyo y el tiempo dedicado a la conclusión de esta tesis.

INDICE

RESUMEN.....	1
OBJETIVOS.....	2

CAPITULO I

INTRODUCCION

1.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS ACERCA DEL CALENTAMIENTO GLOBAL, EFECTO INVERNADERO Y SU PERSPECTIVA HACIA EL FUTURO.....	3
1.2 CONSECUENCIAS Y PREVENCIONES.....	4
1.3 EVOLUCION DE LAS EMISIONES DE CO ₂	5
1.4 VARIABILIDAD NATURAL DE LA CONCENTRACIÓN DE CO ₂	7
1.5 FUNDAMENTOS DEL PROCESO SOL-GEL.....	8
1.6 CONCEPTOS GENERALES.....	9
1.7 ETAPAS DEL PROCESO SOL-GEL.....	9
1.8 PRECURSORES UTILIZADOS EN EL PROCESO SOL-GEL	10
1.9 PROPIEDADES DE LA WOLLASTONITA.....	12
1.10 TENDENCIAS DE PRODUCCION.....	12
1.11 USOS.....	12
1.12 ESTRUCTURA.....	13
1.13 TOXICOLOGIA Y YACIMIENTOS.....	14
1.14 PROPIEDADES DEL CARBONATO DE CALCIO.....	14
1.15 PROPIEDADES QUIMICAS.....	15
1.16 APLICACIONES INDUSTRIALES.....	16
1.17 DIOXIDO DE SILICIO.....	17
1.18 PROPIEDADES QUIMICAS.....	17

1.19 APLICACIONES.....	18
1.20 DIOXIDO DE CARBONO.....	18
USOS.....	20

CAPITULO II

MATERIALES Y METODOS

2.1 DIFRACCION DE RAYOS-X (XRD).....	21
2.2 EL METODO BRUNAEUR-EMMET-TELLER (BET).....	24
2.3 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA).....	26
2.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM).....	28
2.5 METODO EXPERIMENTAL.....	29
2.5 SECUESTRO DE CO ₂	32

CAPITULO III

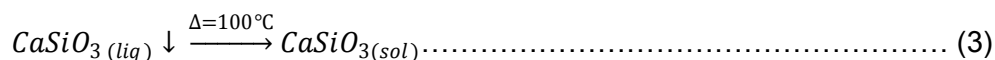
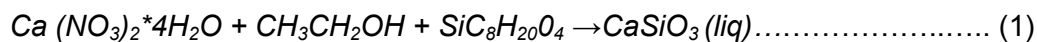
RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 ANALISIS pH.....	34
3.2 ANALISIS BRUNAUER EMMET TELLER (BET).....	35
3.3 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS SILICATOS DE CALCIO.....	40
3.4 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS CARBONATOS DE CALCIO.....	42
3.5 MICROGRAFICAS DEL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO.....	44
3.6 DETERMINACION DE CaCO ₃ EN ANALISIS TERMOGRAVIMETRICOS.....	45
CONCLUSIONES.....	47
REFERENCIAS.....	48

RESUMEN

Debido a que los altos índices de emisiones contaminantes de CO₂ que aumentan año con año calientan progresivamente nuestro planeta y sabiendo que para contrarrestar este efecto existen métodos que ocupan como materia prima la wollastonita que comparada con otras rocas de silicato es la mas reactiva, tales como el olivino (Mg₂SiO₄), la serpentina (Mg₃Si₂O₅ (OH)₄), y los residuos sólidos alcalinos (escorias de acero) [1,2], para este fenómeno de secuestro. Estas rocas pueden ser encontradas en cantidades poco suficientes, y así el modo de secuestro solo sería a nivel regional y no definitivo. Por estas causas en el Instituto de Investigaciones en Materiales U.N.A.M., se ha iniciado la investigación de tecnologías para la obtención de polvos de wollastonita (CaSiO₃), en vía sol-gel [3], para el secuestro de emisiones contaminantes de CO₂.

El proceso está esencialmente compuesto por la siguiente reacción:



Las ecuaciones (2 & 3) conllevan a la obtención de otros silicatos de calcio

En la etapa 1) se elabora un coloide con el agua y el alcohol ya que se realiza un sistema de 2 fases en la que una de estas está dispersa en la otra en forma de partículas finamente divididas por lo que se unen por medio del mezclado. Un precursor de Si, es agregado para su hidrólisis y su poli condensación con la agregación de una sal hidratada para obtener productos como la suspensión de polvos coloidales. La etapa 2) lleva a esta suspensión de polvos coloidales a la extracción por centrifugación, lavándose (varias veces) en agua destilada y alcohol para luego llevarlo a un tratamiento térmico para la obtención de la wollastonita. Para la obtención del silicato de calcio (ecuación (3)) se hizo el mismo procedimiento pero con diferente tratamiento térmico. El dióxido de carbono fue secuestrado en un reactor de tanque agitado de 1500 ml en forma de carbonato de calcio en fase acuosa.

OBJETIVOS

- Determinar las características de composición de los diferentes polvos de silicato de calcio indicados en las ecuaciones (2) y (3) y la eficiencia de las reacciones de carbonatación para la ecuación (4) .



CAPITULO I. INTRODUCCION

1.1 ANTECEDENTES HISTORICOS ACERCA DEL CALENTAMIENTO GLOBAL, EFECTO INVERNADERO Y SU PERSPECTIVA HACIA EL FUTURO

Un fenómeno preocupa al mundo: el calentamiento global y su efecto directo, el cambio climático. La superficie de la Tierra se ha estado calentando de manera anormal durante los últimos años, como producto del incremento de los llamados Gases de Efecto Invernadero (GEI) [7]. Estos gases incluyen dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido de nitrógeno (N₂O), Hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF₆).

Desde 1750 las concentraciones atmosféricas de estos gases se han incrementado en 30, 145 y 15 por ciento respectivamente para los tres primeros gases de la lista. Este aumento se traduce en un aumento de la temperatura global, mayor a lo ocurrido en los últimos 10,000 años.

El efecto invernadero es un fenómeno natural que permite la vida en la Tierra. Es causado por una serie de gases que se encuentran en la atmósfera, provocando que parte del calor del sol que nuestro planeta refleja quede atrapado manteniendo la temperatura media global en +15° centígrados, favorable a la vida, en lugar de -18 ° centígrados, que resultarían nocivos.

Durante unos 160 mil años, la Tierra tuvo dos periodos en los que las temperaturas medias globales fueron alrededor de 5° centígrados más bajas de las actuales. El cambio fue lento, transcurrieron varios miles de años para salir de la era glacial. Ahora, sin embargo, las concentraciones de gases invernadero en la atmósfera están creciendo rápidamente, como consecuencia de que el mundo quema cantidades cada vez mayores de combustibles fósiles y destruye los bosques y praderas, que de otro modo podrían absorber dióxido de carbono y favorecer el equilibrio de la temperatura [7].

Ante ello, la comunidad científica internacional ha alertado de que si el desarrollo mundial, el crecimiento demográfico y el consumo energético basado en los combustibles fósiles, siguen aumentando al ritmo actual, antes del año 2050 las concentraciones de dióxido de carbono se habrán duplicado con respecto a las que había antes de la Revolución Industrial.

Como todos percibimos, este aumento de temperatura causa cambios en los regímenes climáticos, modificando los patrones atmosféricos, lo que a su vez genera consecuencias de todo tipo: sequías y lluvias torrenciales [7].





1.2 CONSECUENCIAS Y PREVENCIONES

El calentamiento global está provocando consecuencias irreparables:

- El derretimiento de glaciares.
- Sequías severas que causan mayor escasez de agua.
- Deforestación que aumenta o hace surgir desiertos.
- Huracanes, ciclones, el calentamiento hace con que se evapore más agua de los océanos potenciando estos tipos de catástrofes.
- El aumento en los niveles del mar producirá inundaciones costeras.
- El trastorno de hábitats como los arrecifes de coral y los bosques podrían llevar a la extinción muchas especies vegetales y animales ocasionado variaciones en el ecosistema.
- Olas de calor que provoca la muerte de ancianos y niños, especialmente en Europa.
- Los bosques, los campos y las ciudades enfrentarán nuevas plagas problemáticas y más enfermedades transmitidas por mosquitos.

Como evitarlo:

- Reduciendo la contaminación de los vehículos utilizando catalizadores en los escapes.
- Usar al máximo la iluminación natural dentro de los ambientes domésticos; utilizar lámparas de bajo consumo.
- Disminuir el uso de combustibles fósiles (gasolina, diesel, queroseno, nafta) y aumentar el uso de biocombustibles (biodiesel, etanol).
- Instalación de sistemas de control de emisión de gases dañinos en las industrias.
- Ampliar la generación de energía a través de fuentes limpias y renovables: hidroeléctrica, eólica, solar, nuclear y mareomotriz, colaborar con el sistema de recolección selectiva de basura y de reciclaje.
- No practicar deforestación ni quemadas. Al plantar más árboles, ayuda a disminuir el calentamiento global.
- Uso de técnicas limpias y avanzadas en la agricultura para evitar la emisión de carbono.

El clima siempre ha variado, el problema del cambio climático es que en el último siglo el ritmo de estas variaciones se ha acelerado de manera anómala, a tal grado que afecta ya la vida planetaria [8].



1.3 EVOLUCION DE LAS EMISIONES DE CO₂

La evolución de las emisiones de CO₂ hasta el momento, arroja datos preocupantes que reclaman una política de acción global e inmediata, lo que exigiría la ratificación unánime del Protocolo de Kyoto [9].

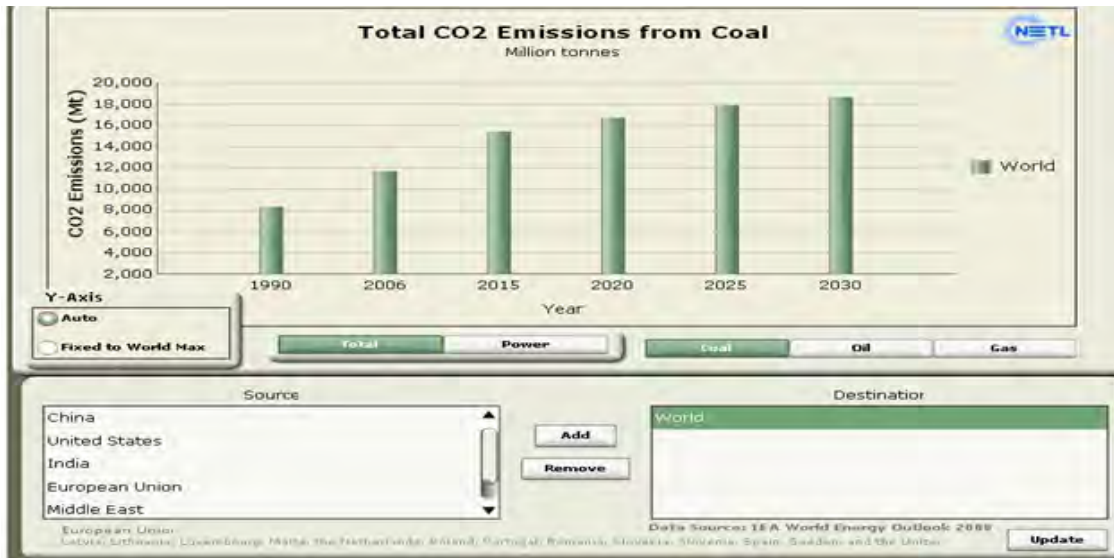


Fig. 1 Emisiones totales del carbón

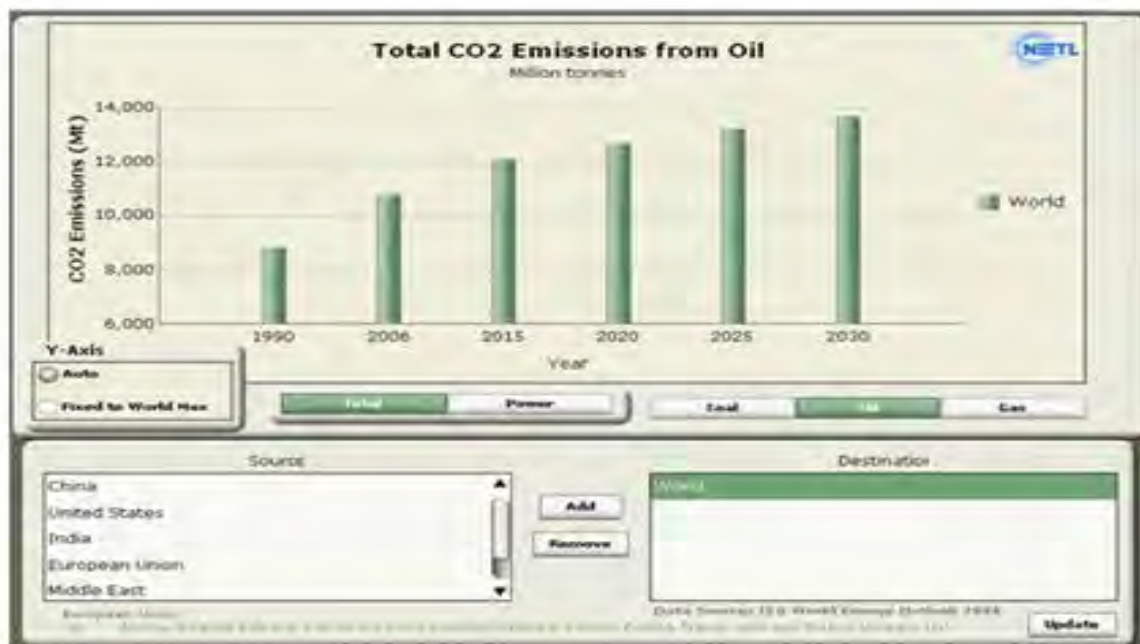


Fig. 2 Emisiones totales del petróleo

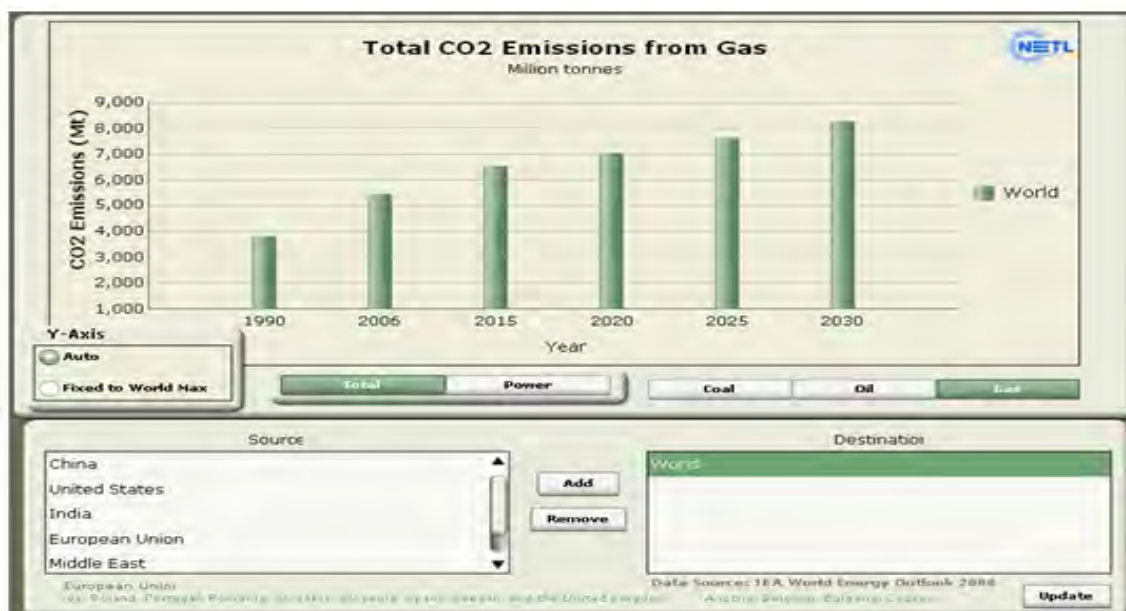


Fig. 3 Emisiones totales del gas

La concentración atmosférica del CO₂ ha sufrido un considerable aumento en el siglo XX, especialmente en sus últimas décadas. Antes del comienzo de la revolución industrial (hacia 1751, cuando el escocés James Watt inventó la máquina de vapor) la concentración de CO₂ en la atmósfera era de unas 280 partes por millón de la mezcla de gases del aire (el 0,028%) y a principios del siglo XXI alcanza hoy unas 375ppmv (el 0,037%).

La atmósfera actual contiene unas 750petagramos de carbono en forma de CO₂ (un petagramo (Pg) equivale a una gigatonelada (Gt), es decir, a mil millones de toneladas).

En las últimas décadas, sin tener en cuenta las variaciones estacionales, el incremento anual de la concentración de CO₂ en el aire ha sido por término medio de 1,5 ppm (partes por millón), es decir, un 0,5 % por año, lo que supone en cantidades absolutas unos 3 Pg de carbono por año [10].



1.4 VARIABILIDAD NATURAL DE LA CONCENTRACIÓN DE CO₂

El incremento anual de CO₂ en la atmósfera es muy diferente de un año para otro (fig 4). Estas variaciones dependen de muchos factores que afectan al desarrollo de la vegetación y a los procesos biológicos: anomalías en la temperatura del suelo, espesor y extensión de la nieve invernal, mayor o menor aridez durante la época vegetativa, etc. Los cambios ligados al fenómeno del Niño parecen tener también una influencia compleja pero importante. Sobre todo por los incendios en los bosques de zonas tropicales, ligados a las sequías que a veces acompañan al Niño. Por ejemplo, en 1997 el incremento atmosférico de CO₂ fue el doble que en 1996 porque en Indonesia se quemaron casi un millón de hectáreas de terreno, casi todas correspondientes a turberas tropicales de alto contenido de carbono. Por esa causa la emisión global de CO₂ fue entre un 13% y un 40% superior a la normal [10].

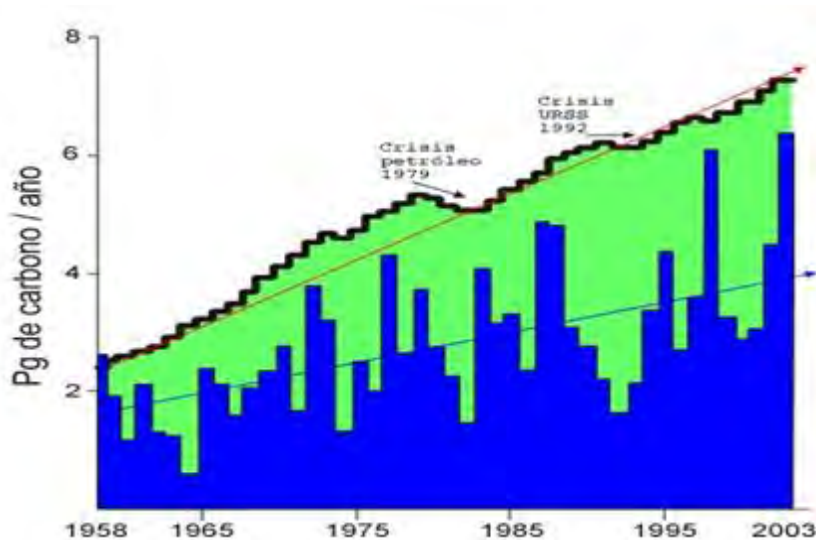


Fig. 4 Evolución de las emisiones globales antrópicas de CO₂ en petagramos de carbono al año desde 1958 a 2003. Lo que se emite (línea negra) y lo que queda en la atmósfera (en azul).

1.5 FUNDAMENTOS DEL PROCESO SOL-GEL

La técnica Sol-Gel es una herramienta experimental utilizada por la Ciencia de Materiales, para el desarrollo de nuevos materiales con aplicaciones tecnológicas importantes.

El proceso sol gel es una ruta química que permite fabricar materiales amorfos y policristalinos de forma relativamente sencilla. Se pueden obtener nuevos materiales por los métodos tradicionales de fabricación que son muy difíciles de lograr, tales como combinaciones de óxidos (SiO₂, TiO₂, ZrO₂, etc.), además de poder contaminarlos con iones de tierras raras ó colorantes orgánicos. Las estructuras únicas, micro estructuras y compuestos que pueden hacerse con el proceso sol-gel abren muchas posibilidades para aplicaciones prácticas, por nombrar algunas tenemos la fabricación de componentes ópticos, preformas para fibras ópticas, recubrimientos dieléctricos, superconductores, guías de onda, nanopartículas, celdas solares, etc. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión [11].

El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada. El proceso sol-gel se esquematiza en la figura 5.

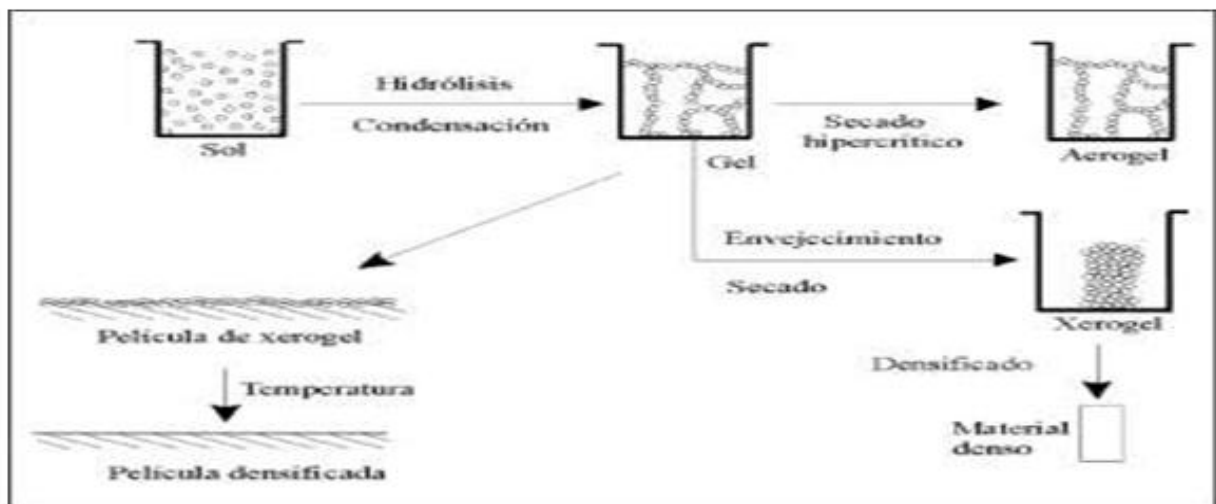


Fig. 5 Etapas del proceso sol-gel



1.6 CONCEPTOS GENERALES

- **COLOIDE:** Dispersiones de partículas finamente divididas de un material en otro, denominado medio de dispersión. El límite superior del tamaño de las partículas en estado coloidal puede considerarse como aproximadamente 0.2μ ($0.2 \cdot 10^{-4} \text{cm}$).
- **SOL:** es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Las partículas de un sol son bastante pequeñas típicamente para permanecer suspendidas en un líquido por movimiento Browniano.
- **GEL:** es un sol en el que las partículas suspendidas están sueltas, organizadas en una disposición dispersa, pero definida tridimensionalmente, dando cierta rigidez y elasticidad a la mezcla [12]. El término gel comprende numerosas combinaciones de sustancias que pueden ser clasificadas en las siguientes categorías:
 - a) Estructuras laminadas bien ordenadas.
 - b) Redes poliméricas covalentes que están completamente desordenadas.
 - c) Redes de polímeros formados a través de agregación física que están predominantemente desordenadas.
 - d) Estructuras particulares desordenadas

1.7 ETAPAS DEL PROCESO SOL-GEL

Sol-gel es un nombre genérico que engloba una diversidad de técnicas cuyo objetivo es alcanzar un sólido de alta pureza con alta homogeneidad a escala molecular. En líneas generales el procesado sol-gel cabe diferenciar cuatro etapas.

- I. Desarrollo de una disolución coloidal de los precursores, es decir, una suspensión estable de partícula de tamaño inferior a 1mm.
- II. Gelificación de la disolución coloidal mediante diversas técnicas de coagulación-floculación de los coloides: envejecimiento, cambios en la concentración, adición de un electrolito desestabilizante.
- III. Envejecimiento: el proceso que involucra un cambio continuo en la estructura y en las propiedades de un gel completamente sumergido en el líquido después del punto de gelación se llama envejecimiento. Un encogimiento del gel por expulsión del líquido restante de los poros durante el envejecimiento es llamado sinéresis. En el envejecimiento, la poli condensación continua junto con la solución localizada y la reprecipitación de la red del gel, incrementan el espesor de la partícula y disminuyen su porosidad. La fuerza del gel en consecuencia aumenta. Un gel viejo debe desarrollar fuerza suficiente para resistir el agrietamiento durante el secado.
- IV. Secado del gel (xerogel)
- V. Calcinación del xerogel para obtener el material cerámico





1.8 PRECURSORES UTILIZADOS EN EL PROCESO SOL-GEL

Las materias primas que se emplean en el proceso sol-gel para la preparación de materiales se denominan precursores moleculares. Esta posibilidad de preparar o sintetizar materiales a partir de precursores moleculares, permite un mejor control del proceso.

Los tetraalco ortosilicatos mas comunes utilizados en el proceso sol-gel son los tetraetilortosilicatos (Si(OC₂H₅)₄) y los tetrametilortosilicatos (Si(OCH₃)₄), los cuales están abreviados en la literatura como: TEOS & TMOS respectivamente.

En la tabla 1 se enlistan las propiedades y las formulas de varios tetraalco ortosilicatos utilizados en el proceso sol-gel. En orden para reducir la funcionalidad (numero potencial de sitios disponibles para formar enlaces Si-O-Si) de precursores alcoxicos, se imparte un carácter orgánico para deducir el sistema siloxano. Es también posible utilizar precursores organotri-alco ortosilicato (R'Si(OR)₃ ó diorganodialco ortosilicato (R'₂Si(OR)₂) lo cual R' representa un sustituyente orgánico no hidrolizable. En la tabla 2 se enlistan las propiedades y las formulas de algunos organotri-alco ortosilicatos que han sido utilizados en el proceso sol-gel. Por supuesto, la industria del silicón se basa en polidiorganosiloxanos y muchas posibilidades existentes para los sustituyentes orgánicos.

Los geles silicatos también han sido sintetizados usando precursores oligoméricos. El etil silicato 40 es una forma comercial de etilpolisilicato que resulta cuando el etanol es usado en la producción del TEOS contiene un poco de agua. El agua adicional del cloruro de hidrogeno por producto resulta en una hidrólisis parcial y una condensación del tetraetilortosilicato. En la práctica, las condiciones de reacción se eligen para que den en una ignición de SiO₂ equivalente al 40% en peso para una mezcla de etilortosiloxanos con un promedio de 5 oligómeros por átomo de sílice.

Klemperer y Coworkeres han promovido el uso de oligómeros específicos como los "bloques de construcción molecular" para la construcción de sistemas silicatos con precisas arquitecturas controladas.





El uso de precursores específicos se realiza por las consideraciones cinéticas ó de compatibilidad con precursores de otros elementos de redes formándose en multicomponentes de síntesis de gel silicato.

Los precursores oligoméricos son deseables cuando es necesario incrementar el contenido de silicato de una solución ó cuando la subestructura lo requiera [4].

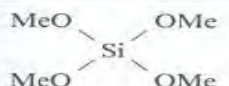
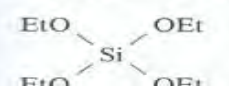
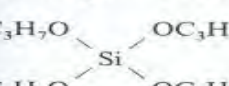
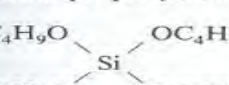
Name	MW	bp	n _D (20°)	d (20°)	η (ctsks)	Dipole Moment	Solubility
 Si(OCH ₃) ₄ tetramethoxysilane TMOS	152.2	121	1.3688	1.02	5.46	1.71	alcohols
 Si(OC ₂ H ₅) ₄ tetraethoxysilane TEOS	208.3	169	1.3838	0.93	—	1.63	alcohols
 Si(<i>n</i> -C ₃ H ₇ O) ₄ tetra- <i>n</i> -propoxysilane	264.4	224	1.401	0.916	1.66	1.48	alcohols
 Si(<i>n</i> -C ₄ H ₉ O) ₄ tetra- <i>n</i> -butoxysilane	320.5	115	1.4126	0.899	2.00	1.61	alcohols
(MeOCH ₂ CH ₂ O) ₄ Si tetrakis(2-methoxyethoxy) silane	328.4	179	1.4219	1.079	4.9	—	alcohols

Tabla 1 Propiedades Físicas del tetraalkoxysilane

Name	Formula	MW	bp (°C)	d (gr-cm ⁻³)	Dipole Moment (debyes)	n _D	η (millipoise)
Methyltriethoxysilane	MeSi(OEt) ₃	178.3	141	0.895	1.72	1.3832	—
Methyltrimethoxysilane	MeSi(OMe) ₃	136.22	102	0.955	1.6	1.3696	0.5
Methyl tri- <i>n</i> -propoxysilane	MeSi(<i>n</i> -OPr) ₃	220.4	83	0.88	—	—	—
Phenyltriethoxysilane	PhSi(OEt) ₃	280.37	112	0.998	1.85	1.4718	—
Vinyltriethoxysilane	H ₂ C=C-Si(OEt) ₃	190.31	160	0.903	1.69	1.396	0.7

Tabla 2 Propiedades Físicas de los Organoalkoxysilanes



1.9 PROPIEDADES DE LA WOLLASTONITA

La wollastonita es un silicato de calcio que contiene pequeñas cantidades de hierro, magnesio y manganeso. Por lo general es blanco. Se forma cuando la impureza de la piedra caliza o la dolomita es sometida a alta temperatura.

La Wollastonita es un mineral de origen natural de gran valor ecológico, que normalmente se utiliza en sectores como el de pinturas y recubrimientos, cerámica, metalurgia y construcción.

Su aplicación como carga o refuerzo en el plástico es aún incipiente en nuestro país. Sin embargo en países europeos, Estados Unidos, China y Brasil, es utilizada con mucho éxito en compuestos dirigidos principalmente al sector automotriz.

Algunas de sus propiedades son brillantez y blancura, las cuales logran aumentar la cantidad de aplicaciones, además, al ser un material inerte con una morfología de cristales largos, resulta una alternativa para sustituir el asbesto y otras fibras utilizadas en la industria.

1.10 TENDENCIAS DE PRODUCCION

En el 2005, China fue el mas alto productor de wollastonita con al menos un 50% seguido por la India y los EE.UU, reportó la British Geological Survey.

En los Estados Unidos, la wollastonita es minada en Wilsboro y en Gouverneur New York. Los depósitos también han sido minados comercialmente en el noroeste de México.

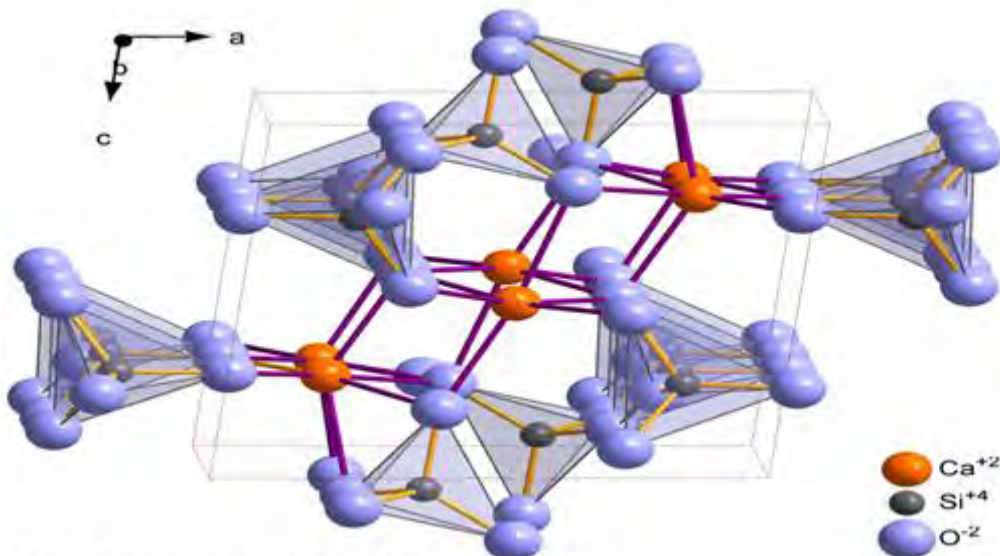
1.11 USOS

La wollastonita tiene importancia industrial en todo el mundo. Se utiliza en muchas industrias, como en las fábricas de azulejos que producen cerámica para mejorar muchos aspectos. En algunas industrias, se utiliza en distintos porcentajes de impurezas tales como su uso de fabricante de lana mineral aislante, o como material de construcción ornamental [13].

1.12 ESTRUCTURA

La wollastonita cristaliza triclínicamente en el grupo de espacio $P\bar{1}$ con redes constantes $a = 7.94 \text{ \AA}$, $b = 7.32 \text{ \AA}$, $c = 7.07 \text{ \AA}$; $\alpha = 90,03^\circ$, $\beta = 95,37^\circ$, $\gamma = 103,43^\circ$. La wollastonita fue clasificada estructuralmente entre el grupo piroxeno, ya que ambos grupos tienen una razón de Si:O = 1:3. En 1931, Warren y Bischoff demostraron que la estructura cristalina de los minerales de wollastonita difiere de los del grupo piroxeno, y ellos clasificaron este mineral dentro de un grupo conocido como el piroxenoide.

La estructura de la wollastonita contiene cadenas infinitas de [SiO₄] tetraedros formando vértices comunes, que corren paralelamente al eje-b (fig.6). El grupo lateral en la cadena de la wollastonita repite después de tres tetraedros, mientras que en los piroxenos sólo dos son necesarios [13]. La distancia repetida en las cadenas de wollastonita es 7.32 Å y es igual a la longitud del eje-b cristalográfico.





1.13 TOXICOLOGIA Y YACIMIENTOS

En experimentos con animales no se pudieron encontrar indicios de toxicidad o propiedades cancerígenas. Sin embargo el polvo respirado durante tiempos prolongados pudiera producir silicosis [14].

Yacimientos: La wollastonita se forma por metamorfismo de contacto o metasomatismo de calizas silíceas o cualquier otra roca calcárea, mediante formación de Skarn (roca metamórfica). Artificialmente se puede obtener a partir de óxido de calcio (CaO) y cuarzo (SiO₂).

Yacimientos importantes en: Nueva York, California, Nueva Jersey, Aroche (España) Vesubio (Italia); Perheniemi, Finlandia; Banato (Rumania); Sajonia (Alemania); Chiapas (México); Grecia; China (mayor productor mundial); Quebec (Canadá) y Tremorgio (Suiza), Sonora (México).

1.14 PROPIEDADES DEL CARBONATO DE CALCIO

El carbonato de calcio es un compuesto químico, de fórmula CaCO₃. Es una sustancia muy abundante en la naturaleza, formando rocas, como componente principal, en todas partes del mundo, y es el principal componente de conchas y esqueletos de muchos organismos (por ejemplo moluscos, corales) o de las cáscaras de huevo. Es la causa principal del agua dura. En medicina se utiliza habitualmente como suplemento de calcio, como antiácido y agente adsorbente. Es fundamental en la producción de vidrio y cemento, entre otros productos.





1.15 PROPIEDADES QUIMICAS

Propiedades	
Formula Molecular	CaCO ₃
Masa molar	100.087 g/mol
Apariencia	Polvo fino blanco.
Densidad	2.71 g/cm ³ (calcita) 2.83 g/cm ³ (aragonita)
Punto de fusion	825 °C (calcita)
Punto de ebullición	No aplicable
Solubilidad en H ₂ O	0.00015 mol/L (25°C)

Structure	
Crystal structure	Trigonal
Space group	$\bar{3}2/m$
Propiedades químicas	
Solubilidad en agua	0,0013g por cada 100g de agua
Termoquímica	
$\Delta_f H^0$ líquido	-1154 kJ/mol
$\Delta_f H^0$ sólido	-1207 kJ/mol
S^0 sólido	93 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Peligrosidad	
NFPA 704	
Riesgos	
Ingestión	En cantidad excesiva puede causar irritación gástrica leve. Su ingestión crónica puede causar hipercalcemia , alcalosis y daño renal .
Inhalación	En grado excesivo puede causar irritación respiratoria leve.
Piel	Leve riesgo, puede causar irritación.
Ojos	Leve riesgo, puede causar irritación.
Más información	Hazardous Chemical Database
Valores en el SI y en condiciones normales (0 °C y 1 atm), salvo que se indique lo contrario. Exenciones y referencias	

Tabla 3. Propiedades químicas del CaCO₃



1.16 APLICACIONES INDUSTRIALES

El principal uso del carbonato de calcio está en la industria de la construcción, ya sea como material de construcción (por ejemplo, mármol) o de piedra caliza para las carreteras o como un ingrediente de cemento o como material para la preparación de la cal.

El carbonato de calcio también se utiliza en la purificación de hierro a partir del mineral de hierro en un horno. El carbonato de calcio es calcinado para dar óxido de calcio, que forma una escoria con diversas impurezas presentes, y se separa del hierro purificado.

El carbonato de calcio también se utiliza en la industria del petróleo, en los fluidos de perforación como un puente de formación y también puede ser utilizado como material de ponderación para aumentar la densidad de los fluidos de perforación.

El carbonato de calcio es también una de las principales fuentes utilizadas en el crecimiento del cemento de mar (sea cement: sustancia formada por electroacumulación de minerales disueltos en agua de mar).

El carbonato de calcio precipitado, pre dispersado en forma de slurry (lodo), también es ampliamente utilizado en la actualidad como material de relleno para los guantes de látex con el fin de lograr máximo ahorro de material y costos de producción.

El carbonato de calcio se utiliza ampliamente como un extensor de pinturas, en particular, la pintura de emulsión donde normalmente constituye el 30% del peso total.

El carbonato de calcio también se usa ampliamente como un relleno en plásticos.

El carbonato de calcio también se utiliza en una amplia gama de comercio de adhesivos, selladores, rellenos y decoración. Los azulejos cerámicos normalmente contienen de 70% a 80% de piedra caliza [15].



1.17 DIOXIDO DE SILICIO

El óxido de silicio (IV) o dióxido de silicio (SiO₂) es un compuesto de silicio y oxígeno, llamado comúnmente sílice. Es uno de los componentes de la arena. Una de las formas en que aparece naturalmente es el cuarzo.

Este compuesto ordenado espacialmente en una red tridimensional (cristalizado) forma el cuarzo y todas sus variedades. Si se encuentra en estado amorfo constituye el ópalo y suele incluir un porcentaje elevado de agua.

El óxido de silicio (IV) se usa, entre otras cosas, para hacer vidrio, cerámicas y cemento.

También es un desecante, es decir que quita la humedad del lugar en que se encuentra. Se encuentra muy generalmente en pequeñas bolsas dentro del empaque de aparatos ópticos, electrónicos, etc.

1.18 PROPIEDADES QUIMICAS

General		Riesgos	
Nombre	Óxido de silicio (IV)	Ingestión	Bajo riesgo.
Fórmula química	SiO ₂	Inhalación	Irritación, exposición a largo plazo causa silicosis.
Apariencia	Sólido transparente	Piel	Puede causar irritación.
Físicas		Ojos	Puede causar irritación.
Peso molecular	60,1 uma	Más información	NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards (En inglés)
Punto de fusión	1986 K (1713 °C)	Valores en el SI y en condiciones normales (0 °C y 1 atm), salvo que se indique lo contrario.	
Punto de ebullición	2503 K (2230 °C)	Exenciones y referencias	
Densidad	2,6 × 10 ³ kg/m ³		
Estructura cristalina	Cuarzo, cristobalita o tridimita		
Solubilidad	0.012 g en 100g de agua		
Termoquímica			
$\Delta_f H^0_{\text{gas}}$	-305,43 kJ/mol		
$\Delta_f H^0_{\text{líquido}}$	-899,86 kJ/mol		
$\Delta_f H^0_{\text{sólido}}$	-910,86 kJ/mol		
$S^0_{\text{gas, 1 bar}}$	228,98 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹		
$S^0_{\text{líquido, 1 bar}}$? J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹		
$S^0_{\text{sólido}}$	41,46 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹		

Tabla 4. Propiedades Químicas del SiO₂.

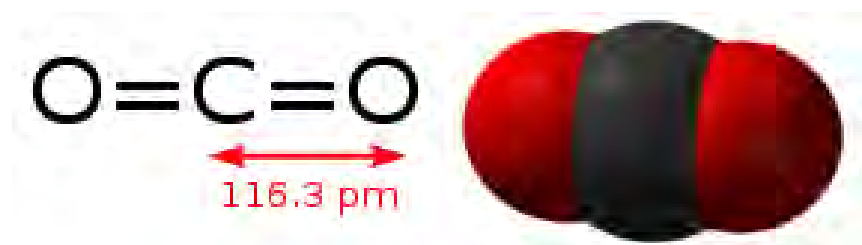
1.19 APLICACIONES

- Materia prima utilizada para cerámicas, barro y porcelana.
- Materia prima para la producción de cemento Portland
- Un aditivo alimentario, principalmente como un agente en el flujo de alimentos en polvo
- Es un excelente aislante eléctrico, con alta estabilidad química.
- Materia prima para aerogel.
- Como la sílice hidratada en pasta de dientes (abrasivo para eliminar la placa.)
- En productos cosméticos por sus propiedades de luz difusiva y sus propiedades abrasivas.
- El dióxido de silicio líquido (sílice coloidal) es utilizado como vino y como un agente de refinamiento del jugo [16].

1.20 DIOXIDO DE CARBONO

El óxido de carbono (IV), también denominado dióxido de carbono, gas carbónico y anhídrido carbónico, es un gas cuyas moléculas están compuestas por dos átomos de oxígeno y uno de carbono. Su fórmula química es CO₂.

Su representación por estructura de Lewis es: O=C=O. Es una molécula lineal y no polar, a pesar de tener enlaces polares. Esto se debe a que dada la hibridación del carbono la molécula posee una geometría lineal y simétrica.



Óxido de carbono (IV)



Nombre (IUPAC) sistemático		Peligrosidad	
Óxido de carbono (IV)		NFPA 704	
General		Frases S	S9, S26, S36
Otros nombres	Dióxido de carbono Anhídrido carbónico Gas carbónico	<div style="border: 1px dashed black; padding: 5px; text-align: center;">(líquido)</div>	
Fórmula semidesarrollada	CO ₂		
Fórmula molecular	CO ₂	Número RTECS	FF6400000
Identificadores		Riesgos	
Número CAS	124-38-9 ↗	Ingestión	Puede causar irritación, náuseas, vómitos y hemorragias en el tracto digestivo.
Número RTECS	FF6400000	Inhalación	Produce asfixia, causa hiperventilación. La exposición a largo plazo es peligrosa.
Propiedades físicas		Piel	En estado líquido puede producir congelación.
Estado de agregación	Gas	Ojos	En estado líquido puede producir congelación.
Apariencia	Gas incoloro	Valores en el SI y en condiciones normales (0 °C y 1 atm), salvo que se indique lo contrario. Exenciones y referencias	
Propiedades físicas			
Estado de agregación	Gas		
Apariencia	Gas incoloro		
Densidad	1.6 kg/m ³ ; 0,0016 g/cm ³		
Masa molar	44,0 g/mol		
Punto de fusión	195 K (-78 °C)		
Punto de ebullición	216 K (-57 °C)		
Estructura cristalina	Parecida al cuarzo		
Viscosidad	0,07 cP a -78 °C		
Propiedades químicas			
Acidez (pK _a)	6,35 y 10,33		
Solubilidad en agua	1,45 kg/m ³		
Momento dipolar	0 D		
Compuestos relacionados			
Compuestos relacionados	Óxido de carbono (II) Ácido carbónico		
Termoquímica			
$\Delta_f H_{298}^0$	-393,52 kJ/mol		
S_{298}^0	213,79 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹		

Tabla 5. Propiedades Químicas del CO₂



1.21 USOS

Se utiliza como agente extintor eliminando el oxígeno necesario para el fuego.

En la industria alimenticia, se utiliza en bebidas carbonatadas para darles efervescencia.

También se puede utilizar como ácido inocuo o poco contaminante. La acidez puede ayudar a cuajar lácteos de formas más rápida y por tanto barata, sin añadir ningún sabor y en la industria se puede utilizar para neutralizar residuos alcalinos sin añadir otro ácido más contaminante como el sulfúrico.

En agricultura, se puede utilizar como abonado. Aunque no pueden absorberlo por las raíces, se puede añadir para bajar el pH, evitar los depósitos de cal y hacer más disponibles algunos nutrientes del suelo.

También en refrigeración como una clase líquido refrigerante en máquinas frigoríficas o congelado como hielo seco. Este mismo compuesto se usa para crear niebla artificial y sensación de hervor en agua en efectos especiales en el cine y los espectáculos.

Otro uso que está incrementándose es su empleo como agente extractante cuando se encuentra en condiciones supercríticas dada su escasa o nula presencia de residuos en los extractos. Este uso actualmente se reduce a la obtención de alcaloides como la cafeína y determinados pigmentos, pero una pequeña revisión por revistas científicas puede dar una visión del enorme potencial que este agente de extracción presenta, ya que permite realizar extracciones en medios anóxicos lo que permite obtener productos de alto potencial antioxidante.

Es utilizado también como material activo para generar luz coherente. (Láser de CO₂)

Junto con el agua es el disolvente más empleado en procesos con fluidos supercríticos[17].



CAPITULO II

MATERIALES Y METODOS

TECNICAS DE CARACTERIZACION

Las propiedades térmicas, ópticas, eléctricas, mecánicas y químicas de un material dependen principalmente de su formación estructural, lo cual determina el tamaño, perfección y orientación de los granos que lo conforman, así como sus defectos. Existen varias técnicas para analizar las citadas características de los materiales, las empleadas en este trabajo son:

- a) Difracción de rayos-x (XRD), para el análisis del contenido cristalino.
- b) El método Brunauer-Emmet-Teller (BET), para determinar el área superficial y el tamaño del poro.
- c) Análisis Termo gravimétrico (TGA), dio a conocer a través de rangos de calentamiento residuos con porcentajes conocidos.
- d) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), se utilizo para la observación y para la determinación del tamaño de partícula.

2.1) DIFRACCION DE RAYOS-X

Los rayos-X son radiaciones electromagnéticas, su longitud de onda esta en el rango de 0.5-2.5 Angstroms (Å), esta longitud de onda es casi igual a la distancia de separación entre los átomos que forman un cristal. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones, que vienen dadas por la Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.



APLICACIONES

- Estructura cristalina
- Productos de corrosión
- Análisis forense
- Intermetálicos y contaminantes
- Análisis de multifases cuantitativo
- Contenidos amorfos/cristalinos
- Control de calidad
- Transformaciones de fases.

DIFRACCIÓN DE BRAGG

Si tenemos un haz de rayos x incidiendo sobre un cristal en forma especular, ocurrirá una dispersión de estos rayos de tal forma que se cumpla la condición de Bragg para la difracción. Como podemos ver en la figura 7, la diferencia de camino recorrido entre los dos haces reflejados es de $2d\text{seno}(\theta)$. Para tener interferencia constructiva, debemos exigir que la diferencia de camino sea igual a un número entero de veces la longitud de onda de haz ($n\lambda$). Así, obtenemos la condición para la difracción de Bragg.

$$2d\text{seno}(\theta) = n\lambda \quad \text{con } n = 1, 2, 3, \dots$$

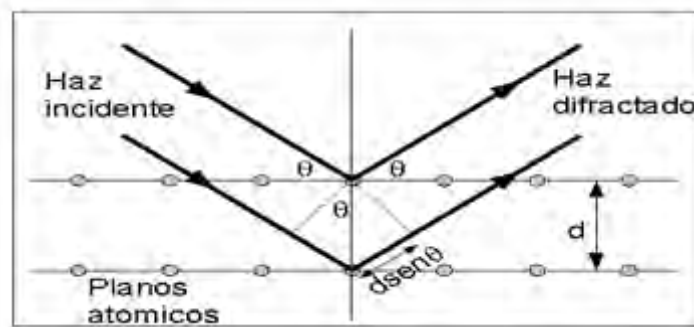


Fig7. Ley de Bragg

Esta relación es conocida como la ley de Bragg. De este modo, sólo para ciertos valores del ángulo de incidencia habrán reflexiones desde los planos paralelos y estando todas ellas en fase tendremos un intenso haz de rayos reflejados en esa dirección particular. Por supuesto, que si todos los planos fueran perfectamente reflectantes, solamente el primer plano reflejaría toda la radiación, y así, para

cualquier longitud de onda tendríamos un haz reflejado. Pero cada plano refleja de 10^{-3} a 10^{-5} de la radiación incidente. Las reflexiones de Bragg pueden ocurrir solamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$ ver fig 8. Como podemos ver, la figura 8 muestra varios planos de reflexión en una red cúbica. Cada uno de esos planos podría producir un pico de intensidad en un difractograma. Esta es la razón de porque no podemos usar luz visible ($400 \leq \lambda \leq 700\text{nm}$) [5].

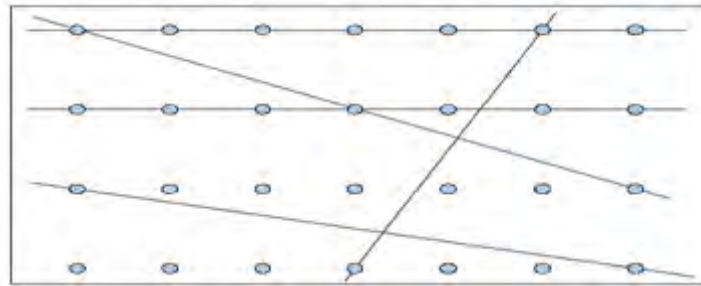


Figura 8.

LA ECUACION DE SCHERRER

Es un factor de forma que se utiliza en la difracción de rayos-X para correlacionar el tamaño de las partículas submicrométricas ó cristales en un sólido. La ecuación de Scherrer:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots (5)$$

donde K es el factor de forma, λ es la longitud de onda de rayos X, normalmente de $1,54 \text{ \AA}$, β es la línea de la ampliación de la intensidad máxima media en radianes, y θ es el ángulo de Bragg, τ es el tamaño medio de los cristales, que puede ser menor o igual al tamaño de grano. El factor de forma adimensional tiene un valor típico de alrededor de 0,9, pero varía con la forma real de los cristalitos. La ecuación de Scherrer se limita a las nano-escalas de partícula. No es aplicable a los granos más grandes de alrededor de 0,1 micras.

Es importante darse cuenta de que la fórmula de Scherrer proporciona un límite inferior en el tamaño de partícula. La razón de esto es que una variedad de factores que pueden contribuir a la anchura de un pico de difracción.



2.2) EL MÉTODO BRUNAEUR-EMMET-TELLER (BET)

El método BET es una regla para la adsorción física de las moléculas de gas en una superficie sólida y sirve como base para una importante técnica de análisis para la medición del área de superficie específica de un material. En 1938, Stephen Brunauer, Hugh Paul Emmett, Edward Teller publicaron un artículo acerca de esta teoría.

El concepto de la teoría es una extensión de la teoría de Langmuir, lo cual esto es una teoría para la adsorción molecular de mono capas, a la adsorción multicapas con las siguientes hipótesis:

- Físicamente las moléculas del gas adsorben sobre un sólido en capas infinitas;
- No hay interacción entre cada capa de adsorción;
- La teoría de Langmuir puede ser aplicada a cada capa.

El resultado de la ecuación de BET se expresa por;

$$\frac{1}{v[(\frac{P_0}{P})-1]} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{v_m c} \dots\dots\dots (6)$$

Donde P_0 y P son la presión de equilibrio y de saturación de los adsorbatos a la temperatura de adsorción, v es la cantidad de gas adsorbido y v_m es la cantidad de gas en la mono capa. C es la constante de BET el cual esta expresada por:

$$c = \exp\left(\frac{E_l - E_L}{RT}\right) \dots\dots\dots (7)$$

Donde E_l es el calor de adsorción para la primera capa, y E_L es para la segunda y para las demás capas y así esto es igual al calor de licuefacción.



GRAFICA DE BET

La ecuación (1) es una isoterma de adsorción y pueden representarse gráficamente como una línea recta con $\frac{1}{v[(\frac{P}{P_0})-1]}$ sobre el eje de las “y” y $\varphi = \frac{P}{P_0}$ sobre el eje de las “x” de acuerdo a los resultados experimentales [17]. Esta gráfica es llamada gráfica de BET. La relación lineal de esta ecuación se mantiene sólo en el rango de $0.05 < P/P_0 < 0.35$. El valor de la inclinación A y de la intercepción “y” de la línea que son utilizados para calcular la cantidad de gas adsorbida de la mono capa v_m y la constante de BET “c”. Las siguientes ecuaciones pueden ser utilizadas:

$$v_m = \frac{1}{A+I} \dots\dots\dots (8)$$

$$c = 1 + \frac{A}{I} \dots\dots\dots (9)$$

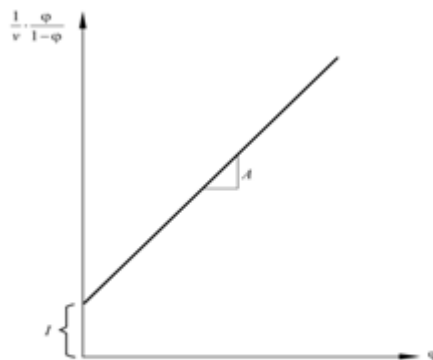


Fig. 9. Gráfica BET

El área de superficie total S_{total} y el área de superficie específica S son evaluadas por las siguientes ecuaciones:

$$S_{BET, total} = \frac{(v_m N s)}{V} \dots\dots\dots (10)$$

$$S_{BET} = \frac{(S_{total})}{a} \dots\dots\dots (11)$$

N= número de Avogadro

S= sección de cruce de adsorción,

V= volumen molar del gas adsorbente

a= peso molar de especies adsorbidas





2.3) ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)

El análisis termogravimétrico ó (*TGA Thermogravimetic Analyzer*) es una técnica experimental en el cual la masa de una muestra es medida como una función de temperatura o tiempo de la muestra. La muestra es típicamente calentada a una velocidad constante (medición dinámica), pero también puede ser asignado a programas de temperatura no lineal, tal como los utilizados en los experimentos con TGA donde la muestra esta controlada (SCTA). La elección del programa de temperatura al tipo de información de la muestra. Además, la atmosfera utilizada en los experimentos TGA juega un rol importante y puede ser reactivo, con oxidación ó inerte.

Los resultados de una medición de TGA son usualmente mostrados en una curva TGA en la cual la masa ó porcentaje masa es graficado contra la temperatura y/o tiempo. Una presentación alternativa y complementaria es utilizar la primera derivada de la curva TGA con respecto a la temperatura ó el tiempo. Esto muestra la velocidad en la cual el cambio de masa es conocida como la diferencial termogravimétrica ó la curva DTG.

El cambio de masa procede cuando la muestra pierde material en varias formas diferentes ó reacciona con la atmosfera circundante. Esto produce etapas en la curva TGA ó picos en la curva DTG.

PREPARACION DE LA MEZCLA

Un número de factores deben ser considerados para los experimentos TGA de la muestra:

- La muestra debería ser representativa del material analizado.
- La masa de la muestra debería ser adecuada para la precisión requerida para la prueba.
- La muestra debería ser cambiada tan poco como sea posible por el proceso de preparación de la muestra.
- La morfología de la muestra influencia la velocidad de difusión de reacción. En el mismo tiempo esto también afecta la transferencia de calor en la muestra.

La masa utilizada en el experimento también influencia la velocidad de la pérdida de peso debido al mismo proceso de difusión y de transferencia de calor.

Por lo tanto, es importante en la medición de control de calidad para el uso de una técnica de preparación de la muestra reproducible y consistente. En los métodos de control de calidad de diseño, la firmeza del método para factores externos tal como la preparación de la muestra debe ser investigados.





MEDICION DE PARAMETROS

Las medidas termogravimétricas están influenciadas por varios factores como los siguientes:

- Métodos de parámetros – velocidad de calentamiento, atmosfera (aire, nitrógeno, argón; presión, humedad).
- Preparación de la muestra – tamaño de partícula, homogeneidad y morfología de la muestra; cristales, cuarzo, polvo fino.
- Efectos instrumentales tales como el flujo de gas y la flotabilidad. Estos efectos pueden ser reducidos o eliminados por la presentación de la curva de sustracción.
- Cambios en las propiedades físicas de la muestra durante la medición, por ejemplo, un cambio en emisividad (el cual afecta la transferencia del calor en la muestra y desde el horno a la muestra) o el volumen (el cual guía o conduce a un cambio en la flotabilidad).

INTERPRETACION DE LAS CURVAS TGA

En adición a la curva TGA, un número de otras curvas pueden ser utilizadas para propósitos de interpretación:

- La primer derivada (curva de DTG, velocidad de cambio de masa)
- La curva DTA (muestra eventos exotérmicos o endotérmicos similares a DSC); las curvas DTA pueden ser interpretadas de la misma manera a como las curvas de DSC.
- El EGA, el análisis de gas desarrollado, la línea FTIR, ó las medidas MS de gases desarrollados [6].

DETERMINACION DE CONTENIDO

El contenido en porcentaje, G, puede ser calculado desde la masa perdida, Δm , y la masa de muestra inicial, m_0 , como sigue:

$$G[\%] = \frac{\Delta m}{m_0} \times 100\% \dots\dots\dots (12)$$



2.3) MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

El Microscopio electrónico de barrido (o SEM, de *Scanning Electron Microscopy*) es un instrumento que analiza algunas propiedades micro estructurales superficiales así como la composición química de diferentes materiales de estado sólido. El Microscopio electrónico de Barrido (SEM) es aquel que usa electrones en lugar de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de los SEM sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa de metal delgado, y es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectadas en una imagen de TV. Su resolución está entre 50000 y 100000 aumentos (200nm), dependiendo del microscopio.

Inventado en 1931 por Ernst Ruska, permite una aproximación profunda al mundo atómico. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie. Los electrones secundarios se asocian a una señal de TV.

En el SEM es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en el cañón del microscopio. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución.

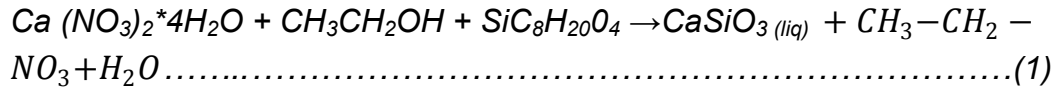
Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por la lente condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea. Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "Chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido [18].



2.6) METODO EXPERIMENTAL

PROCESO SOL-GEL:

El proceso sol-gel se llevo a cabo en 2 etapas (ec. 1 y 2), las cuales se determinan en las siguientes reacciones:



{+ CH₃-CH₂ - NO₃ + H₂O} *Este compuesto se eliminó a través de su extracción después de la centrifugación del material CaSiO₃(liq) + CH₃CH₂NO₃.*



Las ecuaciones (2 & 3) conllevan a la obtención de otros silicatos de calcio

En la etapa (1) se elaboró un coloide con el alcohol y la sal hidratada en un matraz erlen meyer de 500ml. Un precursor de Si (TEOS), fue agregado para su hidrólisis y su poli condensación para la obtención de una suspensión de polvos coloidales. Esta suspensión de polvos coloidales se llevo a su precipitación con un tratamiento térmico de 50°C durante 15 min.

La suspensión de polvos coloidales precipitada nos llevo a la etapa (2) donde fue llevada a centrifugación para la extracción del polvo, lavándose varias veces con agua destilada. Los polvos se llevaron a dos tratamientos térmicos, el primero fue de 100°C por 24hr y el segundo tratamiento térmico fue de 1000°C durante 2hr, para así obtener los polvos de wollastonita (ec. 2). El procedimiento se repitió una vez mas pero esta vez hubo solo un tratamiento térmico de 100°C durante 24hr (ec. 3).





CALCULOS:

Tenemos la siguiente reacción: **CaO + SiO₂ → CaSiO₃**

Se utilizo 25g de Ca(NO₃)₂ *4H₂O, por tanto tenemos que:

PM de Ca (NO₃)₂ *4H₂O-----> 236.16g/mol → 25g

PM de CaO-----> 56.07g/mol → $x_1 = \frac{\left(\frac{56.06g}{mol}\right)(25g)}{(236.16g/mol)} = 5.9356g \text{ de CaO}$

$5.9356g \text{ de CaO} / 56.07g/mol = 0.1059mol \text{ de CaO}$

Como: 0.1059mol de CaO -----> 0.1059mol de SiO₂

Entonces: (0.1059mol de SiO₂)(60.06g/mol de SiO₂) = 6.3604g de SiO₂

PM de SiO₂ → 60.06g/mol → 6.3604g de SiO₂

PM del TEOS → 208.33g/mol → $x_2 = \frac{(208.33g/mol)(6.3604g \text{ de SiO}_2)}{60.06g/mol} = 22.0823g \text{ de TEOS}$

Como la ρ_{TEOS}=0.933g/ml

Dividimos: $\frac{22.0823g \text{ de TEOS}}{0.933g/ml} = \mathbf{23.668ml \text{ de TEOS.}}$

Para la preparación del NH₄OH al 2N: $M = \frac{n}{L} \Rightarrow 2M = \frac{n}{0.1L} \Rightarrow n = (2M)(0.1L) \Rightarrow n = 0.2mol$

(0.2mol NH₄OH)(35.05g de NH₄OH) = 7.01g de NH₄OH

(7.01g de NH₄OH) $\left(\frac{1ml}{1.720g}\right) = 4.0756ml \text{ de NH}_4OH$

Entonces como el NH₄OH lo tenemos al 26% de pureza, se hace lo siguiente:

4.0756ml de NH₄OH-----> 26%

15.6754 ml de NH₄OH = x₃ ←-----100%

Si restamos lo siguiente 100ml- x₃ obtendremos la cantidad agua que se necesita para lograr obtener nuestra solución al 2N.

$100ml - 15.6754ml = 84.3246ml \text{ de H}_2O$





Las figuras 10 y 11 muestran las 2 rutas químicas de la síntesis de los materiales silicatos.



Fig. 10 Diagrama de flujo mostrando las rutas de la síntesis del material: Wollastonita-2M

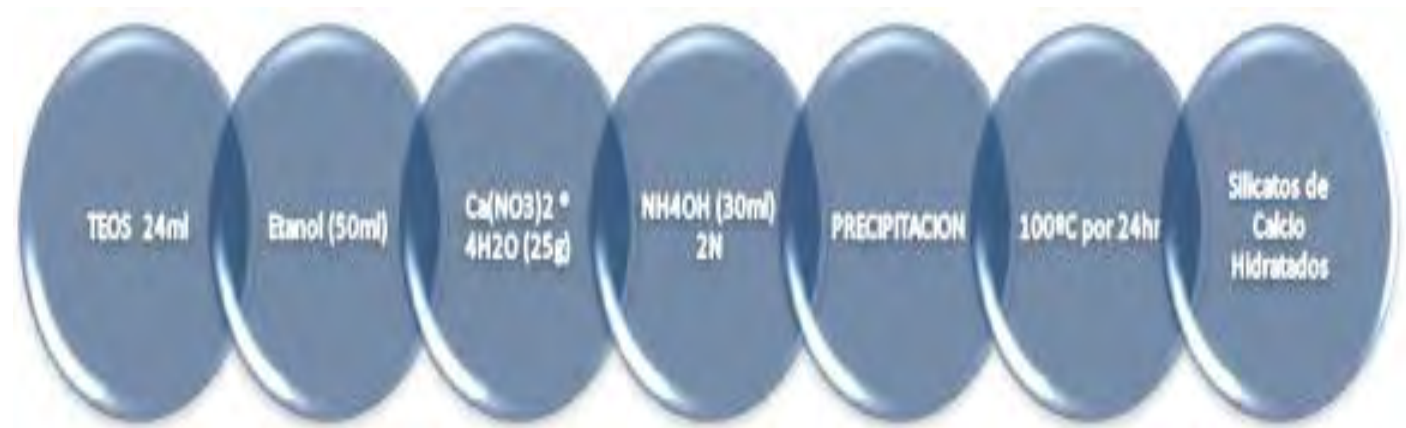


Fig. 11 Diagrama de flujo mostrando las rutas de la síntesis del material: Silicato de Calcio Hidratado



2.7) SECUESTRO DEL GAS CO₂

Para las corridas experimentales del secuestro de CO₂ se utilizó lo siguiente: T=25°C, p_{CO2}=25kg/cm², tamaño de partícula <1µm, velocidad de agitación= 500rpm, m_{CaSiO3}=1g, V_{H2O}=50ml, t_{CO2}=30min y 50ml de agua desionizada. Las corridas experimentales para el secuestro de CO₂ se llevaron a cabo en un contenedor de plástico de 1500ml, con agitación magnética diseñado para la medición de pH, temperatura y presión. El pH se utilizó para monitorear y para conocer el momento con respecto al tiempo, en que cada muestra de silicato de calcio dejaba de reaccionar a CaCO₃+SiO₂.

Esta reacción se empleó para secuestrar el CO₂:



Nuestro reactor de tanque agitado fue conectado a un tanque de CO₂ a través de tubos de acero inoxidable, un medidor de pH (LUSTRON PH-220) fue colocado para la medición de acidez de la muestra sólido-líquido-gas. De igual manera se colocó al reactor de tanque agitado un termopar conectado a un medidor de temperatura para su medición (T=25°C). Las muestras (1g) fueron agregadas al reactor el cual contenía agua destilada (50ml) y una vez teniendo estos parámetros juntos se le suministró un flujo de gas (25kg/cm²) de CO₂ para así el líquido-gas-sólido tuviesen el contacto íntimo requerido para la conversión a CaCO₃.



PROCESO DE OBTENCION DE WOLLASTONITA PARA EL SECUESTRO DE EMISIONES DE CO₂ EN FASE ACUOSA



NOMENCLATURA	SIMBOLOGIA DEL PROCESO
B1	VALVULA
B2	VALVULA
B3	VALVULA
B4	VALVULA
B5	MEZCLADOR
B6	VALVULA
B7	HORNO @ 50°C
B8	VALVULA
B9	CENTRIFUGADOR
B11	VALVULA
B12	VALVULA
B13	HORNO @ 100 ó 1000°C
B14	VALVULA
B15	TRITURACION
B16	TANQUE DE CO ₂
B17	VALVULA
B18	VALVULA
B19	VALVULA
B20	REACTOR DE TANQUE AGITADO
B21	MEDIDOR DE TEMPERATURA
B22	MEDIDOR DE PRESION
B23	VALVULA
B24	FILTRO

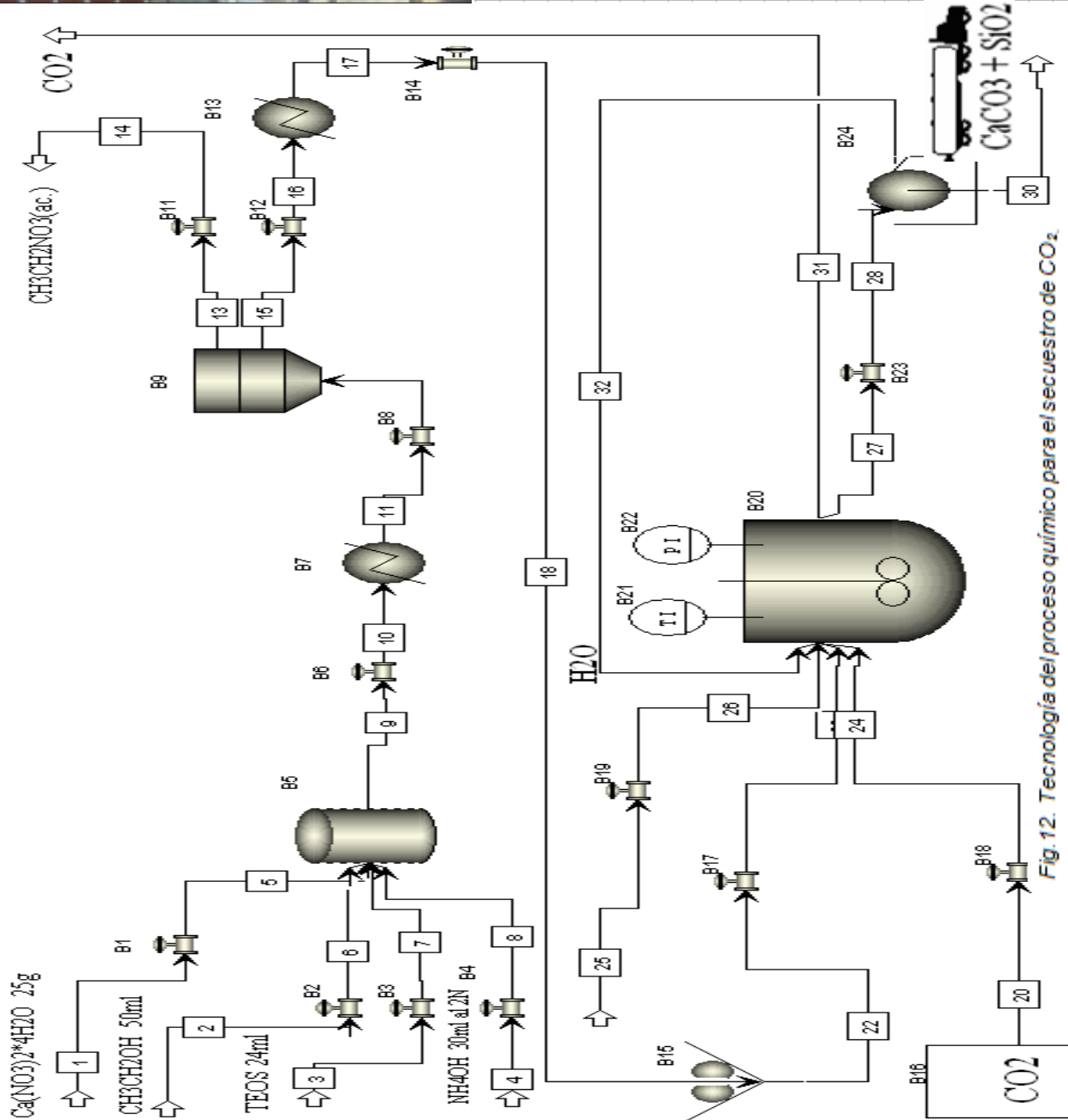


Fig. 12. Tecnología del proceso químico para el secuestro de CO₂.



CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSION

Para fijar un mejor secuestro de emisiones de CO₂ se llevaron a cabo pruebas de solubilidad con 1g de wollastonita tratada a 1000°C y tres diferentes volúmenes de agua desionizada. El analizador termogravimétrico nos indicó el porcentaje del residuo que quedó a través de las diferencias de temperatura indicado como %m. La tabla 6 nos determina la cantidad de CO₂ secuestrado en función de la solubilidad de la wollastonita.

La cantidad de CO₂ secuestrado como Carbonato de Calcio de las muestras de wollastonita fue definido en base a la variación de su peso de secado ($m_{100^{\circ}C}$) y el peso perdido ($m_{1000^{\circ}C}$) entre el peso de secado $CO_2[\%m] = \frac{\Delta m_{100-900^{\circ}C}[kg]}{\Delta m_{100^{\circ}C}[kg]} \times 100$, donde los resultados se muestran en la siguiente tabla:

M _{CaSiO3-2M} (g)	V(ml) _{H2O}	%m del TGA	%CO ₂
1	50	50.71	8
1	100	54.62	7
1	200	68.13	3

Tabla 6. Pruebas de Solubilidad

$$CO_2[\%m] = \frac{0.000155304 - 0.000143189}{0.000155304} \times 100 = 7.8008$$

$$CO_2[\%m] = \frac{0.000133375 - 0.000124359}{0.000133375} \times 100 = 6.7599$$

$$CO_2[\%m] = \frac{0.000198872 - 0.000192683}{0.000198872} \times 100 = 3.1121$$

3.1 ANALISIS DEL pH

El pH es una medida de la acidez o alcalinidad de una solución. El pH es la concentración de iones hidronio [H₃O⁺] presentes en determinadas sustancias. Este término fue acuñado por el químico danés Sørensen, quien lo definió como el logaritmo negativo de base 10 de la actividad de los iones hidrógeno. Esto es:

$$pH = -\log_{10}[a_{H_3O^+}] \dots \dots \dots (13)$$

El valor del pH se midió de forma precisa mediante un potenciómetro (LUSTRON PH-220). La fig.13 muestra el monitoreo de la variación del pH con respecto al



tiempo (min), de ambos materiales silicatos. Se analizaron 2 muestras de wollastonita (CaSiO₃-2M y CaSiO₃*H₂O) por separado durante el secuestro de CO₂, donde se observa que el pH de la CaSiO₃-2M inicia con 10.5 y es constante a los 27min. Para la CaSiO₃*H₂O el punto de inicio del pH es a los 8.01y se vuelve constante a los 14 minutos. Esto indica que cada muestra de material silicato deja de reaccionar a CaCO₃+SiO₂ en el momento en donde el tiempo es vuelve constante.

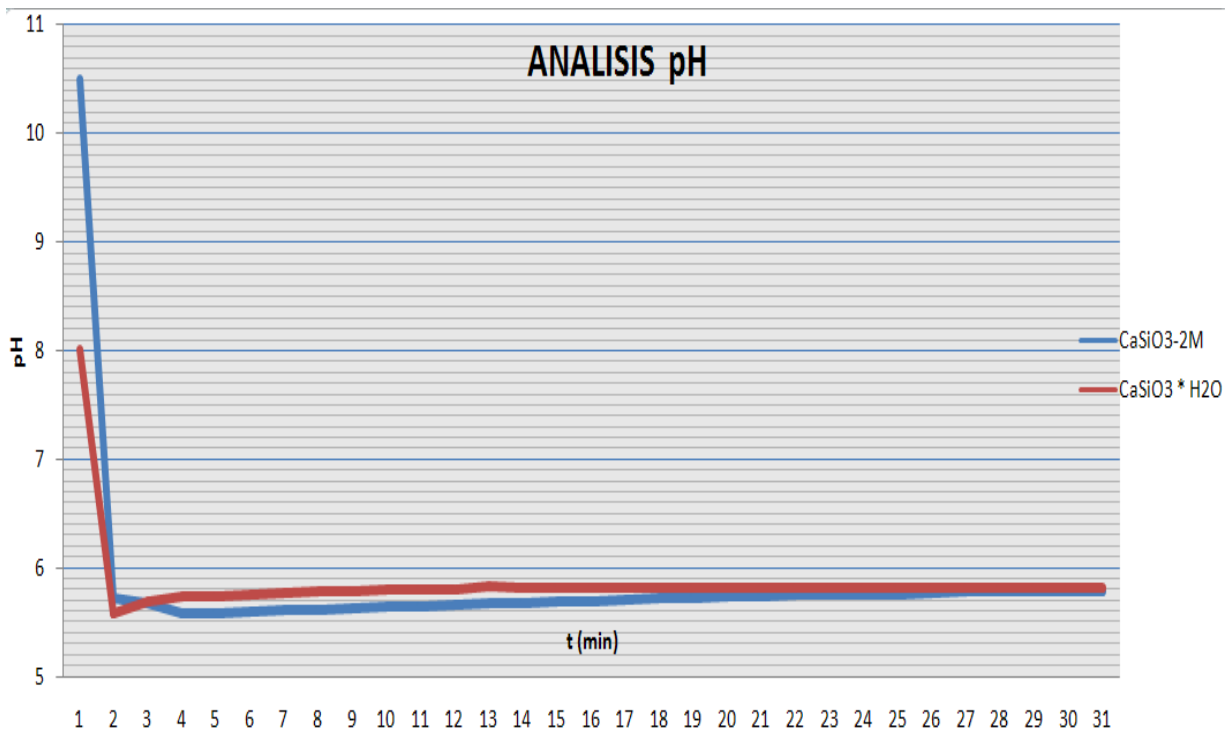


Fig. 13. Variación del pH con respecto al tiempo

3.2 ANALISIS BRUNAUER EMMET TELLER (BET)

El método BET se basa en la adsorción de gas sobre una superficie. La cantidad de gas adsorbido en una presión dada permite determinar el área superficial. Las figuras 14 y 15 muestran los isotermas de adsorción / desorción de los materiales tratados térmicamente a 1000°C y a 100°C respectivamente, con p/p_0 vs $V_a/cm^3(STP)g^{-1}$.

Los materiales sintetizados por el proceso sol-gel (wollastonita-2M y silicato de calcio hidratado) fueron analizados por el método BET (BEL SORP MINI II, BEL JAPAN, INC).



Dos muestras fueron introducidas al analizador (BEL SORP II), sobre vacio, 1.5Litros de nitrógeno líquido fueron inyectados al analizador.

En la siguiente gráfica (fig.14) se pueden observar isotermas de adsorción y de desorción para la CaSiO₃-2M (línea roja) a diferentes presiones con un punto máximo de concentración de adsorbato de 22 V_a/cm³(STP)g⁻¹ . El punto de intersección en donde deja de haber una diferencia de concentraciones entre el isoterma de adsorción y de desorción (histéresis) esta aproximadamente en el punto 2.

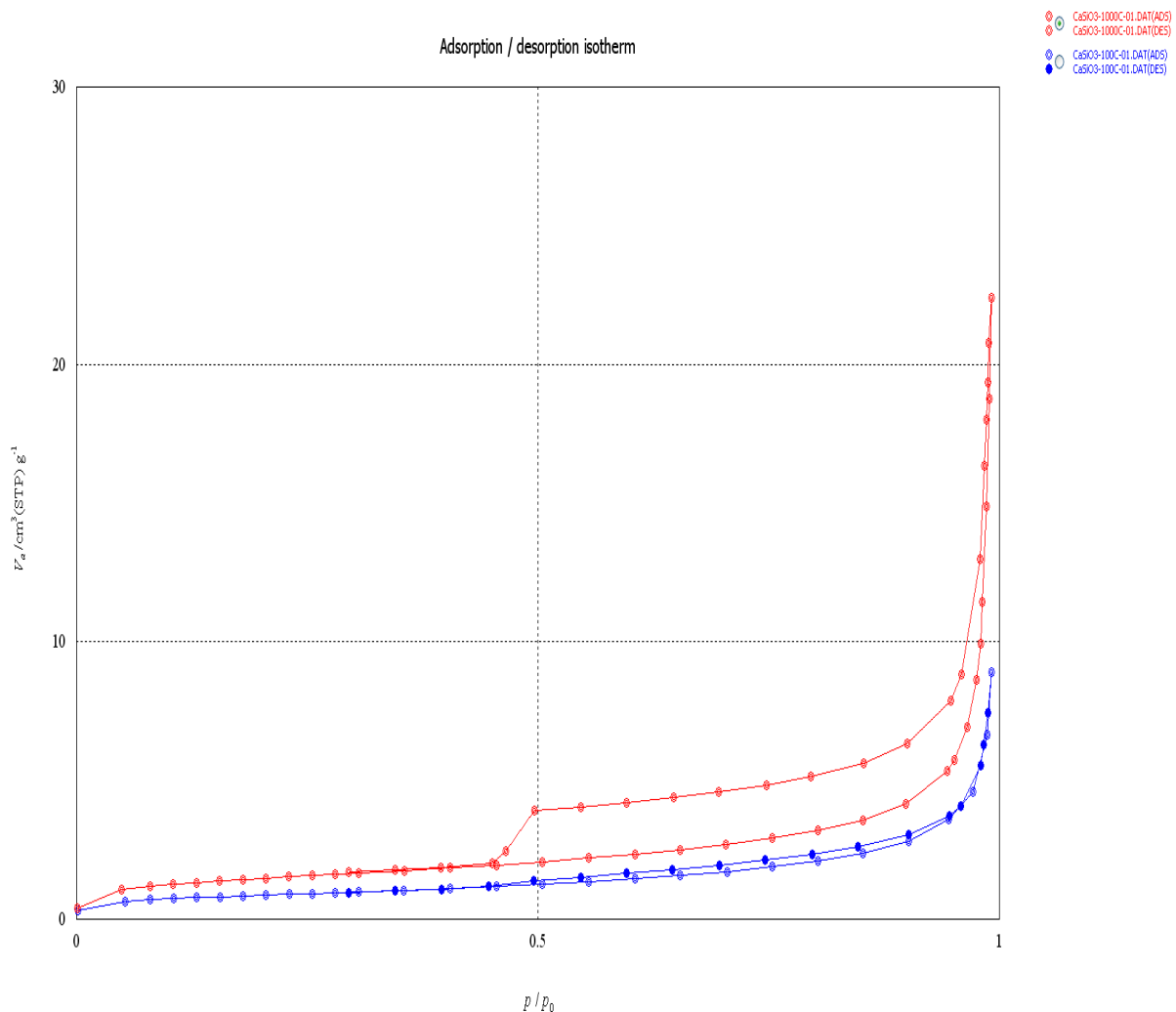


Fig.14 Isotermas de Adsorción / Desorción



De igual manera en esta gráfica (fig. 15) se presentan las isothermas de adsorción y de desorción, pero estas isothermas son para el Silicato de Calcio hidratado (línea azul), el cual nos da una concentración de adsorbato máximo en el punto 9 y el punto de intersección se encuentra en el punto 1. En este caso no hay mucha diferencia de concentración como en el otro material.

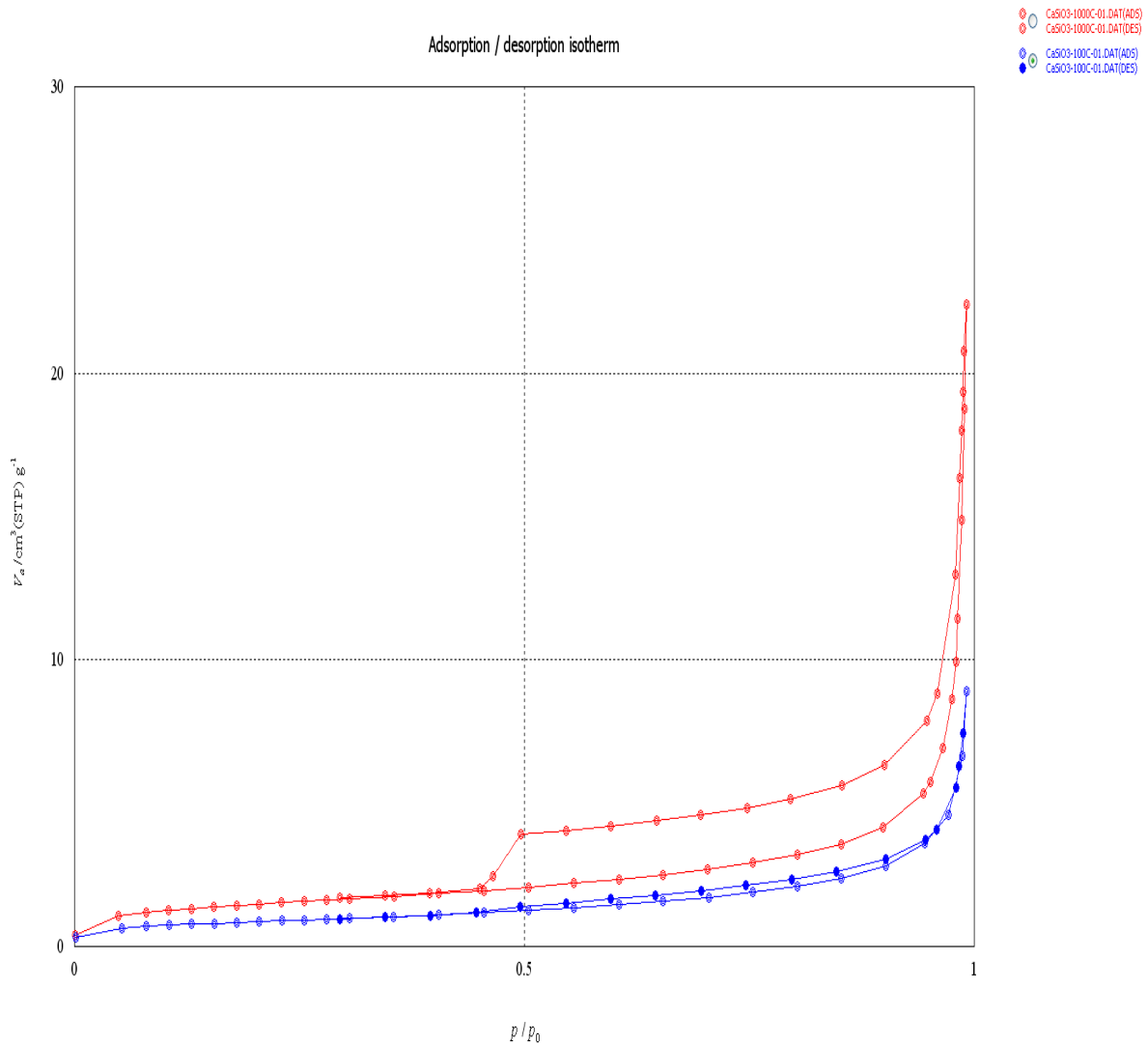


Fig.15 Isothermas de Adsorción / Desorción



Las figuras 16 y 17 muestran las gráficas de BET dando resultados de área superficial y tamaño de poro; datos como el coeficiente de correlación, el diámetro de poro medio, la constante de BET (*c*), la cantidad de gas en la mono-capa (*v_m*) vienen especificados de igual manera.

En la gráfica de BET (fig.16) se puede determinar, una área superficial de 5.003m²/g y un tamaño de poro= 3.05666EXP-02cm³/g con los siguientes parámetros: un punto inicial en 6 y un punto final en 12, para la CaSiO₃-2M, de igual forma la gráfica nos proporciona resultados como: C=-2.236E+02, coeficiente de correlación=0.9997, un V_m=1.1496 cm³(STP)g⁻¹ y un diámetro de poro promedio=24.436nm.

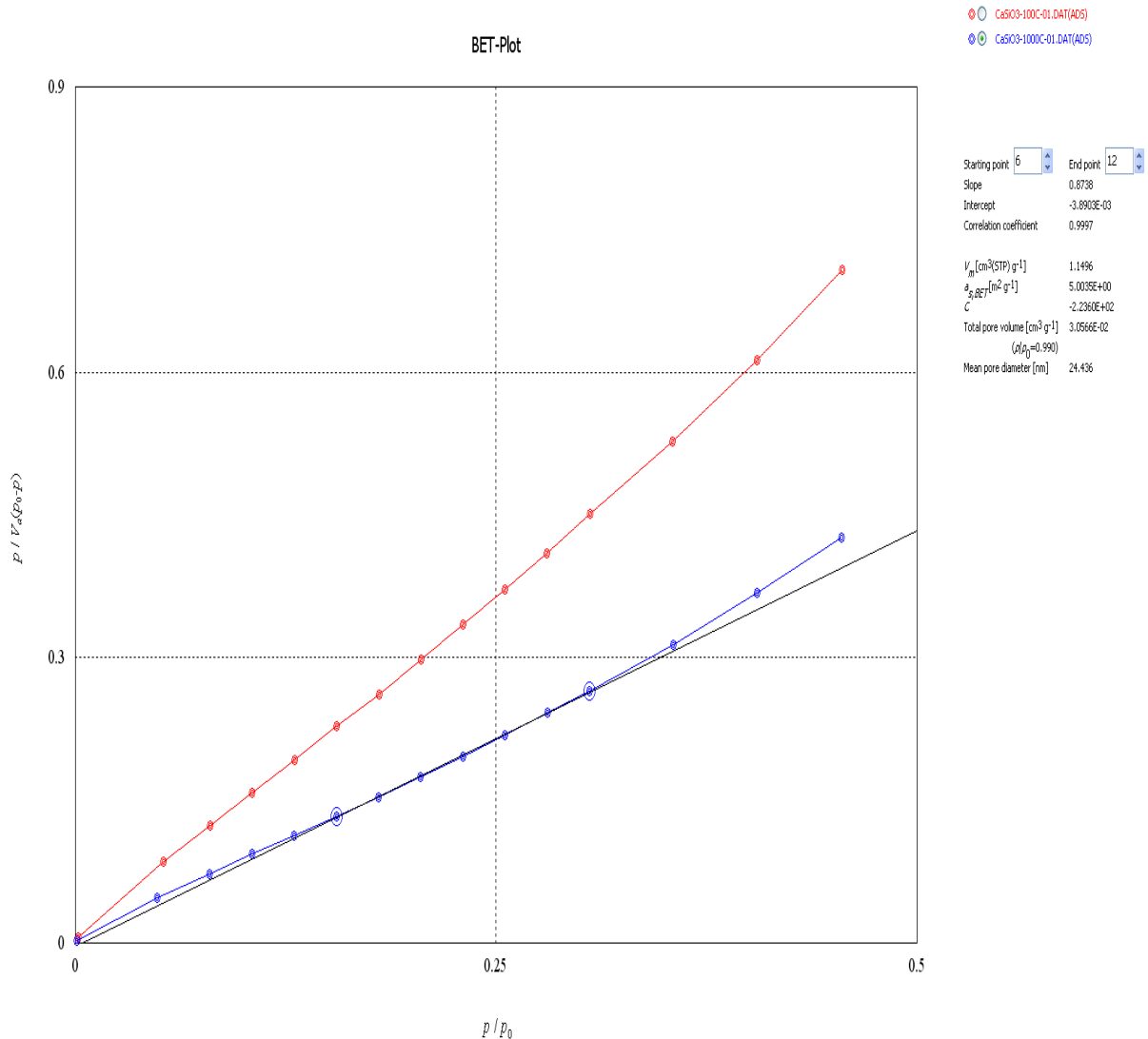


Fig.16 Gráfica de BET





En la gráfica de BET que se muestra en la figura 17 se determina un área superficial=2.8831E+00m²/g, tamaño de poro=1.2687E-02cm³/g, una C=-9.5804E+02, un coeficiente de correlación=0.9998, un V_m=0.6624 cm³ (STP) g⁻¹ y un diámetro de poro promedio=17.602nm con parámetros de: punto inicial= 7 y punto final= 13 para el CaSiO₃*H₂O

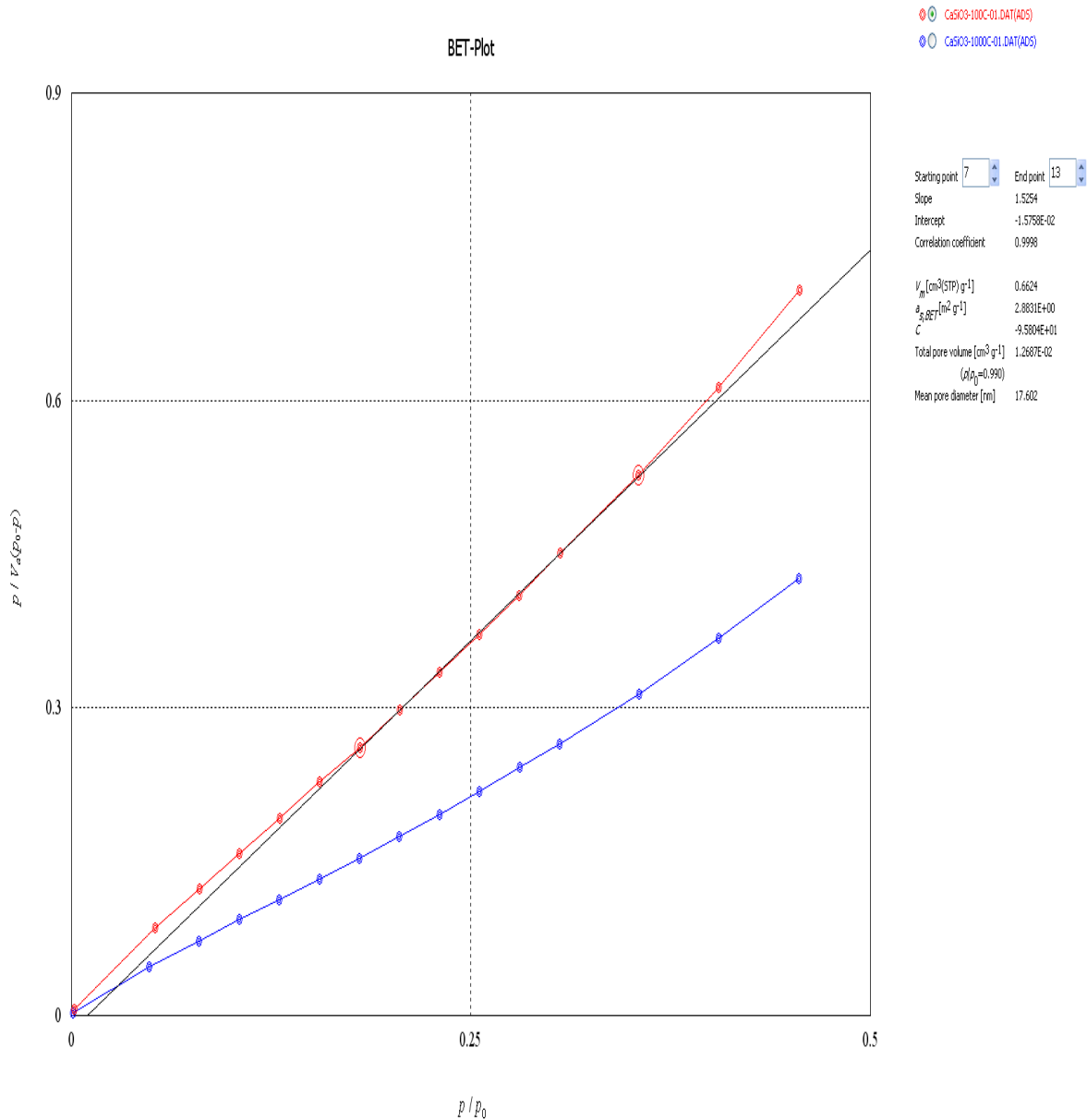


Fig.17 Gráfica de BET



3.3 ESTRUCTURA CRISTALINA DE SILICATOS DE CALCIO

La difracción de rayos-X (XRD) se determinó por el instrumento Bruker D8 Advance. Por lo cual se puede observar que el producto obtenido por el método sol-gel es una mezcla de 3 silicatos (Wollastonita-2M, beta-CaSiO₄, y CaSiO₃) con la siguiente estructura:

00-043-1460. Wollastonita-2M, WL=1.5406, monoclinica, a=15.42900Å, b=7.32510Å, c=7.06920Å, α=90°, β=95.380°, γ=90°, Primitiva-P21/a(14).

00-003-0753. β -silicato de calcio (β-Ca₂SiO₄), WL=1.5406.

00-001-0720. CaSiO₃, WL=1.5406.

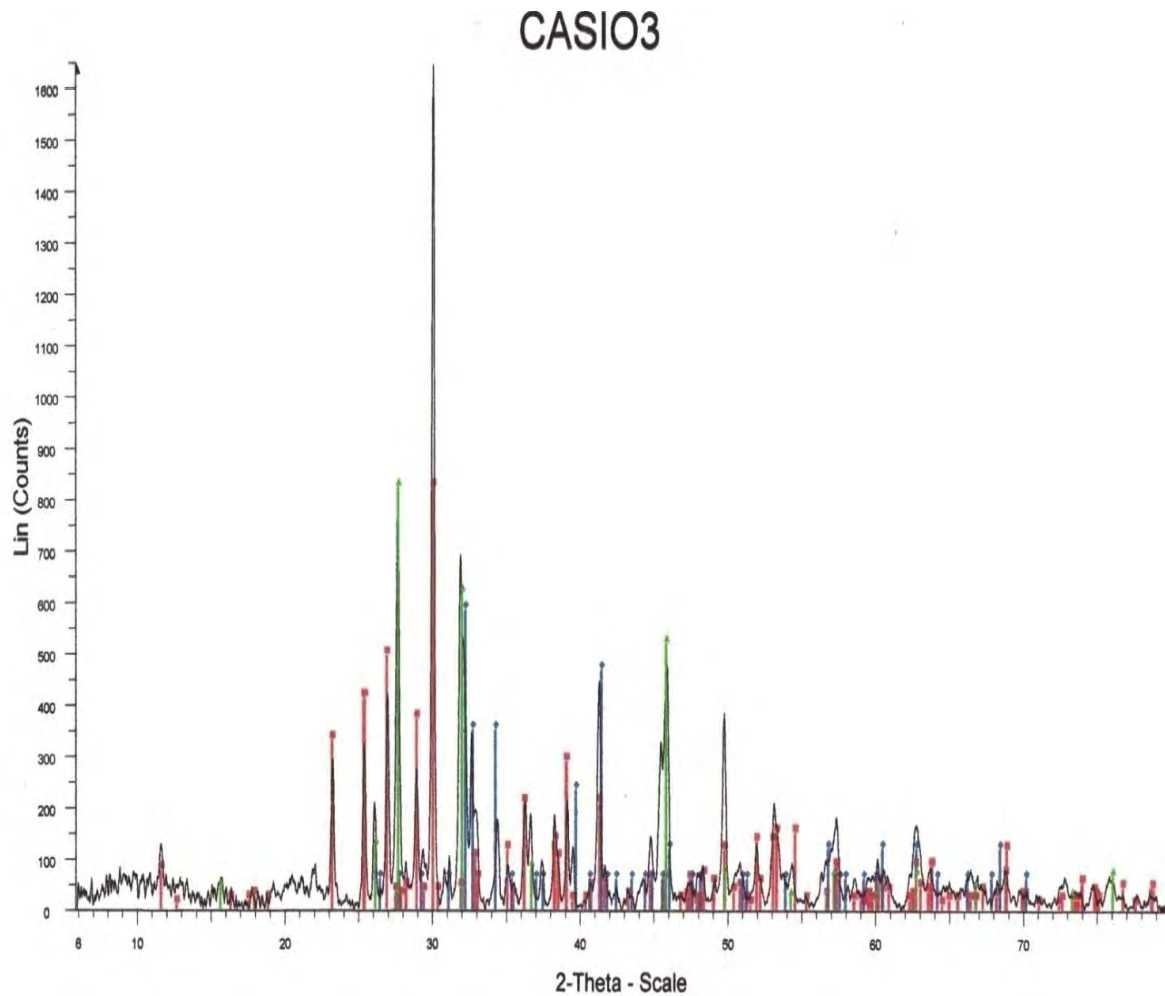


Fig.18 Difracción de rayos X



De igual forma se puede identificar el producto elaborado por el método sol-gel tratado térmicamente a 100°C, que es una mezcla de 13 silicatos (ver fig.19), esto indica que se tiene un compuesto de silicatos de calcio hidratados. Los diferentes tipos de silicato de calcio se señalan a continuación:

00-009-0325. Silicato de calcio hidratado ($\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 01-084-0148. Hidróxido de silicato de calcio ($(\text{Ca}_5\text{SiO}_2)_2(\text{OH})_2$), 00-009-0454. Afwillita ($\text{Ca}_3(\text{SiO}_3\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$), 00-014-0789. Whewhellita ($\text{C}_2\text{CaO}_4\text{H}_2\text{O}$), 00-020-0235. Kilchoanita sintética ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$), 00-033-0305. Okenita ($\text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 01-072-1907. γ -Silicato de calcio hidratado, 00-002-0323. Rankinita ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$), 00-009-0352. Óxido-silicato de calcio (óxido- Ca_3SiO_5), 00-014-0894. Óxido de carbono de calcio hidratado ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

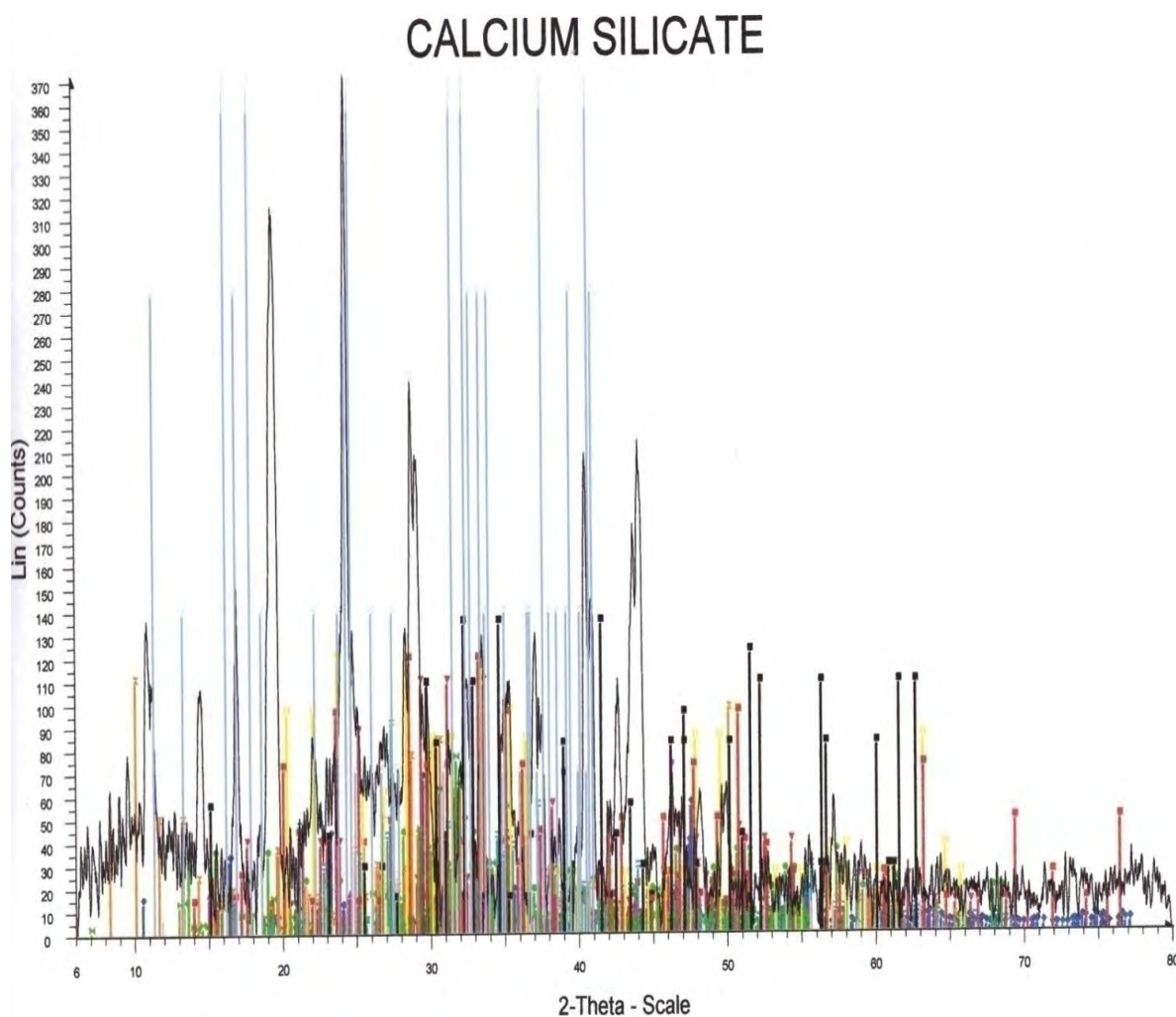


Fig.19 Difracción de rayos X mostrando los diferentes tipos de Silicatos de Calcio Hidratados



3.4 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS CARBONATOS DE CALCIO

En este difractograma (fig.20) se pueden observar los productos convertidos correspondientes a la ecuación 4 que se obtuvieron con la CaSiO₃-2M, los cuales son una mezcla de tres carbonatos de Calcio y una mezcla de óxidos de Silicio con la siguiente estructura:

00-041-1475. Aragonito (CaCO₃)-ortorrómbica, a=4.96230Å, b=7.96800Å, c=7.06600Å, α=90°, β=90°, γ=90°-Primitiva-Pmon(62).

01-085-1108. Carbonato de calcio-romboico, a=4.98032Å, b=4.98032Å, c=17.01869, α=90°, β=90°, γ=120°-Primitiva-R-3c(167).

01-072-0506. Vaterita sintética-hexagonal (CaCO₃), a=4.13000Å, b=4.13000Å, c=8.49000Å, α=90°, β=90°, γ=120°-Primitiva-P63/mmc(194).

01-070-3755. Cuarzo (SiO₂) Hexagonal, a=4.91600, b=4.91600, c=5,40900, α=90°, β=90°, γ=120°-Primitiva-P3121(152).

01-089-3507. Beta-Cristobalita (SiO₂) Cúbica, a=7.07000, b=7.07000, c=7.0700, α=90°, β=90°, γ=90°- Primitiva-P213 (198).

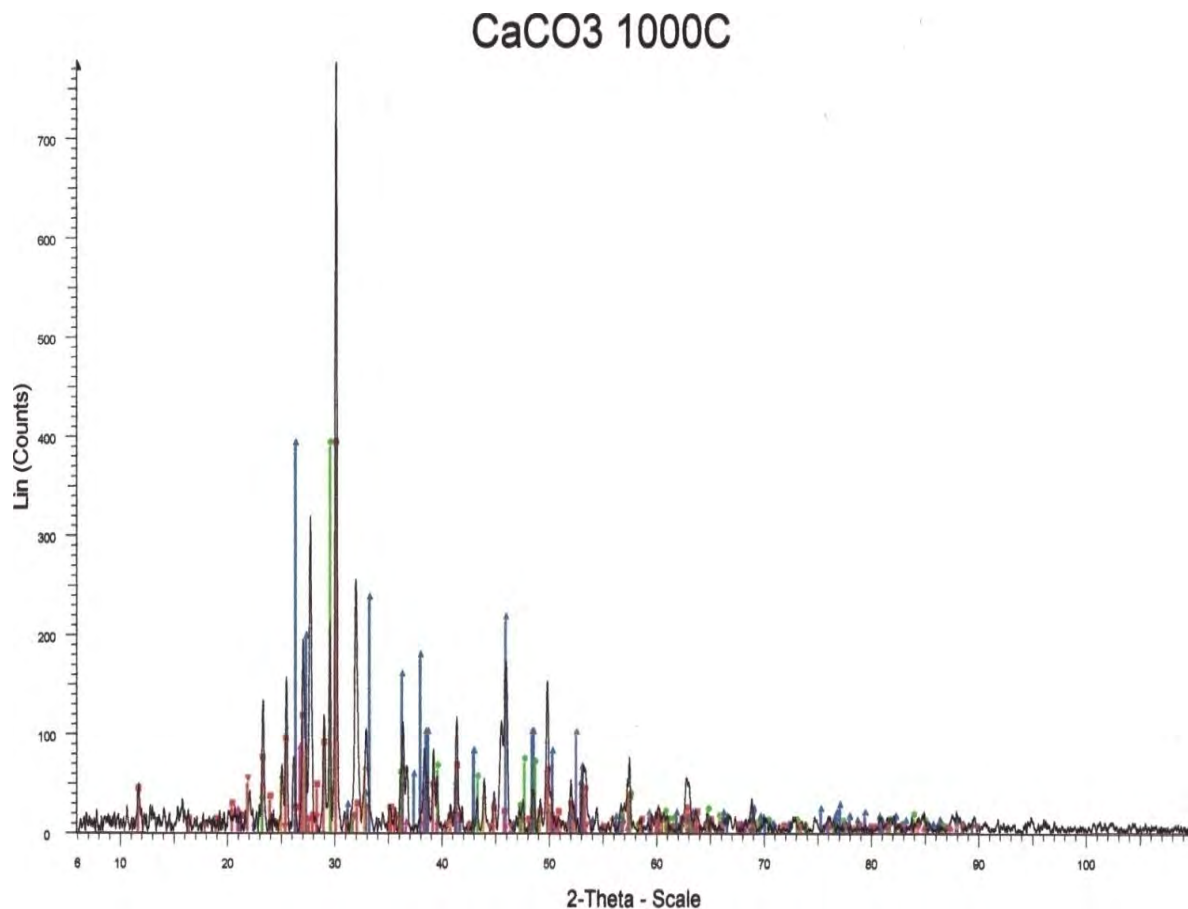


Fig.20 Difracción de rayos X comprobando la existencia de CaCO₃ y SiO₂



En el siguiente difractograma (Fig.21) nuevamente se demuestra la existencia de carbonato de calcio y dióxido de silicio que se obtuvieron con la mezcla de silicatos de calcio hidratados y la estructura del CaCO₃ y el SiO₂ se da a continuación:

01-085-1108. Carbonato de Calcio romboico (CaCO₃) a=4.98032, b=4.98032, c=17.01869, $\alpha=90^\circ, \beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$ -Primitiva-R30(167).

01-079-0603. Óxido de Silíceo Ortorrómbico, a=13.69500, b=22.32600, c=20.17800, $\alpha=90^\circ, \beta=90^\circ, \gamma=90^\circ$ -Base centrada-Cmma (67).

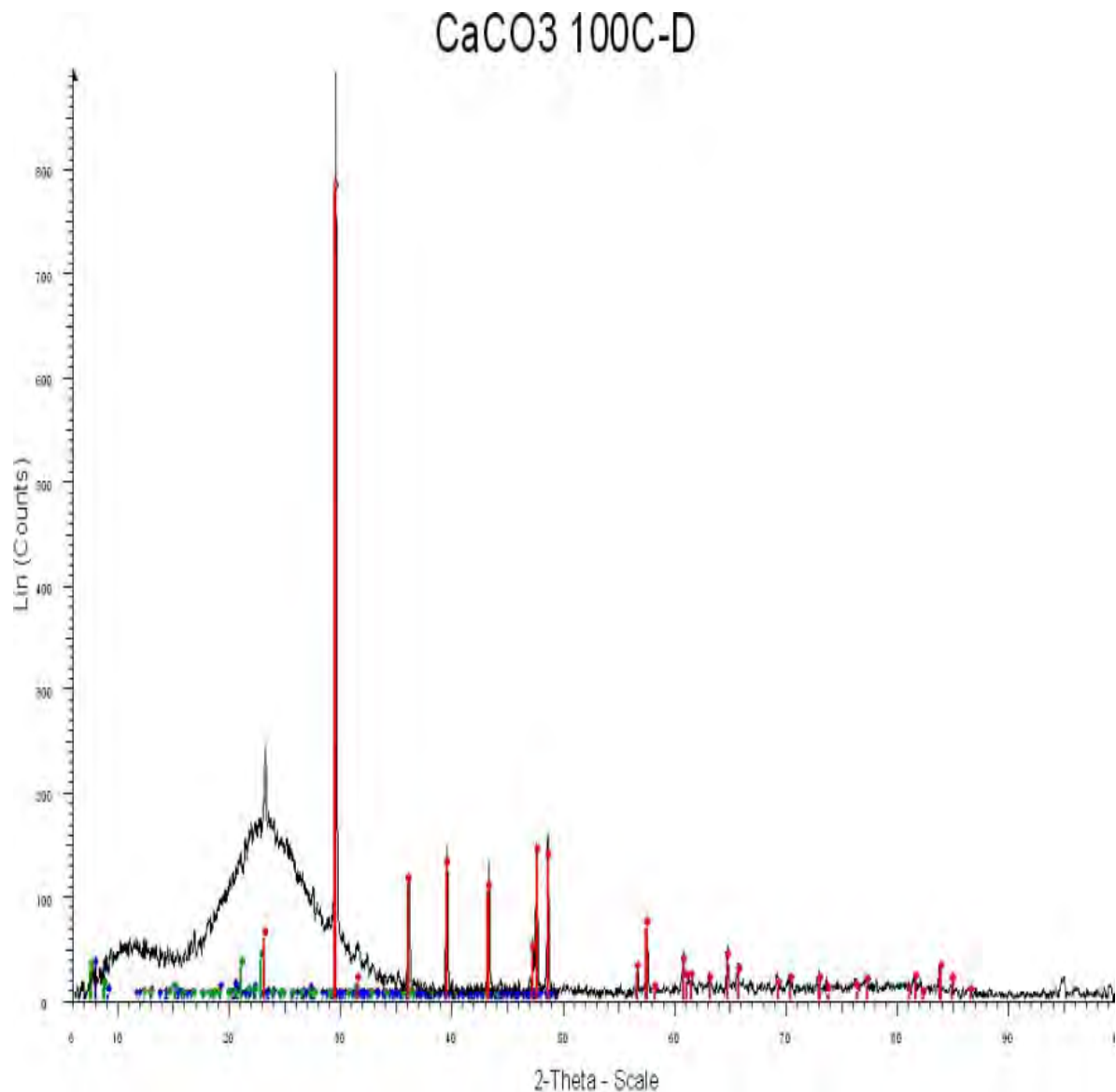


Fig.21 Difracción de rayos X identificando la existencia de CaCO₃ sintética.

3.5 MICROGRAFICAS DEL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) (LEICA STEREOSCAN 440) determinó 4 micrográficas las cuales están brevemente especificadas (ver fig.22): 1.- CaSiO₃*H₂O tratado térmicamente a 100°C; 2.- CaSiO₃-2M tratado térmicamente a 1000°C; 3.- Silicato de Calcio Hidratado carbonatado al 26%; 4.- Wollastonita-2M carbonatada al 50%. Estas micrográficas determinaron agregados de partículas de 1µm mostrando compactaciones en ambos materiales.

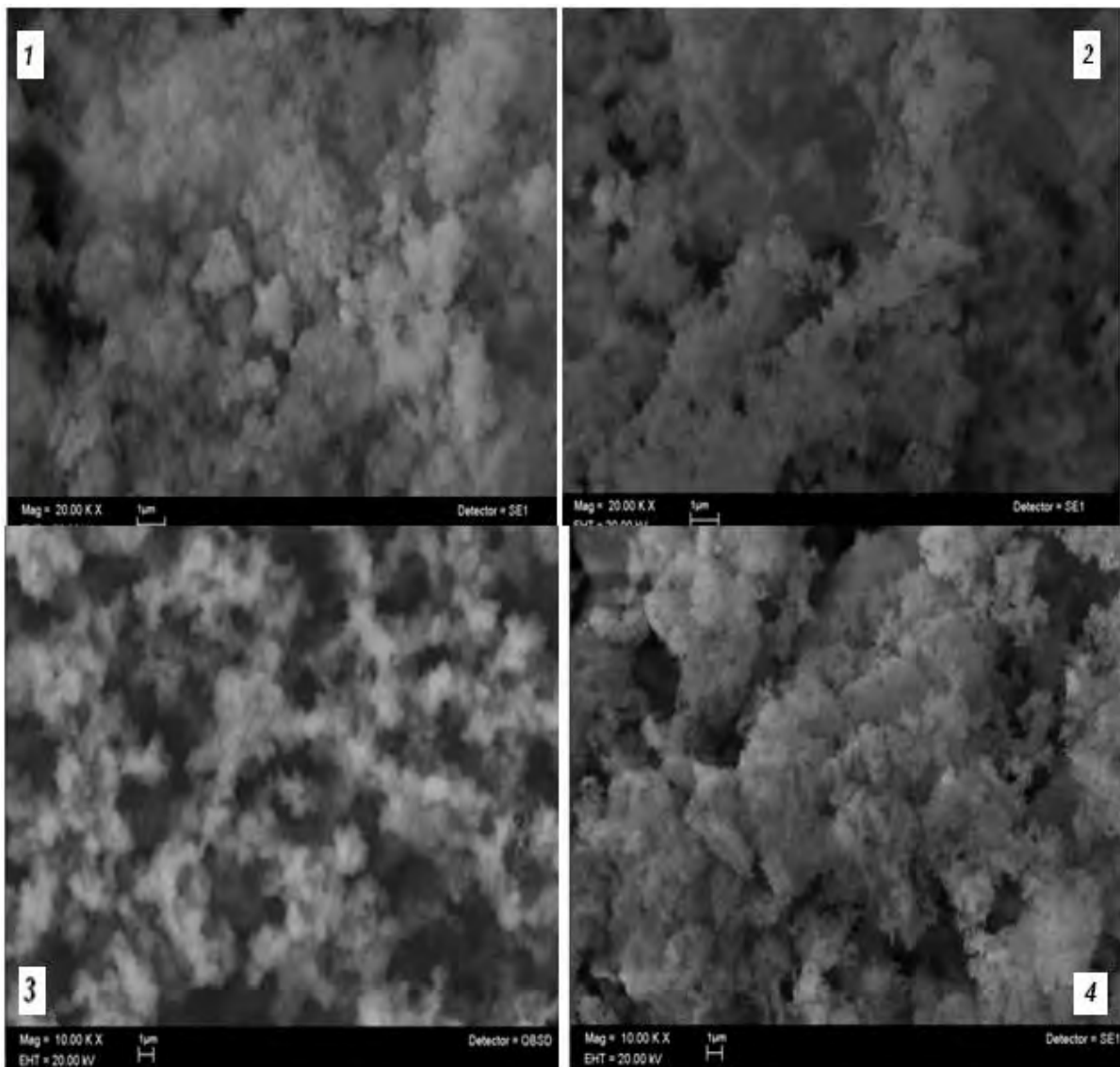


Fig. 22. Micrográficas del Microscopio de Electrónico de Barrido



3.6 DETERMINACION DE CaCO₃ EN ANALISIS TERMOGRAVIMETRICOS

Los análisis termogravimétricos se controlaron en un sistema (DSC-TGA, SDT-Q600). Las muestras de 28 y 8mg fueron tratadas térmicamente en el rango de 30° - 900°C. El analizador termogravimétrico (DSC-TGA) midió el peso perdido causado por el secado de 30°-100°C y por descomposición térmica de carbonatos (100°-900°C). La cantidad de CO₂ secuestrado como carbonato de calcio de una muestra se definió en base al peso de secado ($\Delta_m 100^\circ C$) y el peso perdido ($\Delta_m 100-1000^\circ C$) sobre el peso de secado ($\Delta_m 100^\circ C$).

$$CO_2 [\%m] = \frac{\Delta_m 100-1000^\circ C [kg]}{\Delta_m 100^\circ C [kg]} \times 100 \dots \dots \dots (14)$$

Después de la primera dosis aplicada al burbujeo de CO₂ con el material Wollastonita-2M, la cantidad resultante de carbonato de calcio se determinó por Análisis Termogravimétrico (DSC-TGA) en aire (SDT-Q600) con un porcentaje de carbonatación cerca de 50% (ver fig.23). Los resultados de carbonatación se determinaron a través de las pérdidas de peso las cuales se estableció que la primer perdida de peso a 100°C fue de la humedad del material, la segunda perdida de peso de 740°C a 900°C, fue de nuestra wollastonita carbonatada, esto es, debido a que el carbonato de calcio se descompone a una temperatura aproximadamente de 825°C.

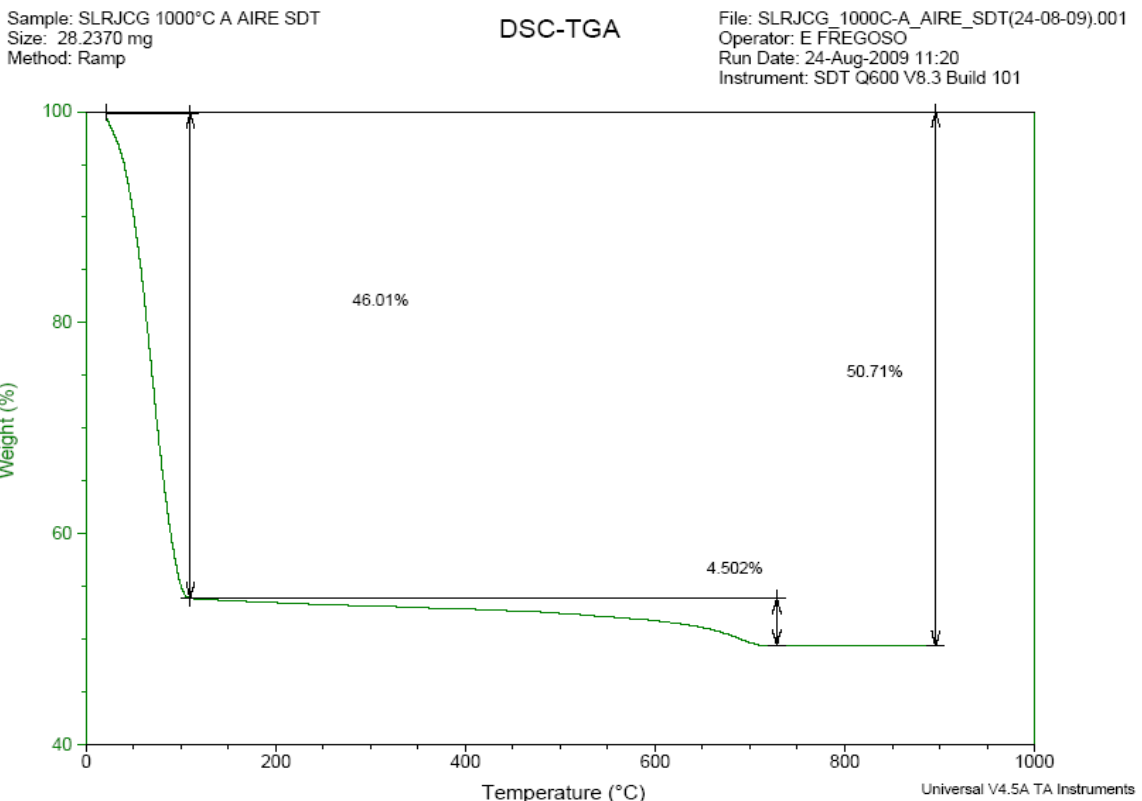


Fig. 23. DSC-TGA de la Wollastonita-2M





En la gráfica siguiente (fig.24) se demostró una carbonatación de 26% y de manera similar la pérdida de humedad a los 100°C, y nuestra segunda pérdida importante fue durante los 700°C y 900°C.

Sin embargo este material demostró mejor captación de %CO₂.

$$CO_2[\%m] = \frac{0.00007701 - 0.00006494}{0.00007701} \times 100 = 15.6733$$

Sample: SLRJCG 100(B)CaCO3 AIRE SDT
Size: 8.7640 mg
Method: Ramp

DSC-TGA

File: SLRJCG_100(B)CaCO3_AIRE_SDT(14-09-09)
Operator: E FREGOSO
Run Date: 14-Sep-2009 11:09
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

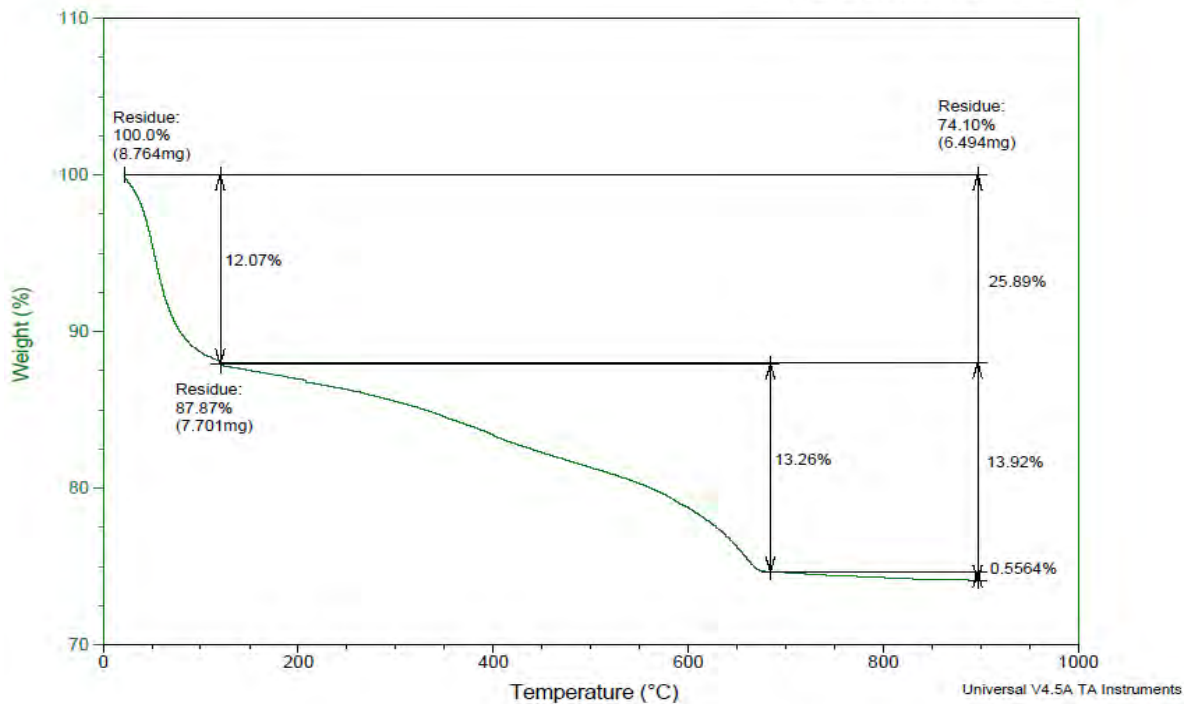


Fig. 24. DSC-TGA del Silicato de Calcio Hidratado



CONCLUSIONES

La carbonatación acuosa de la wollastonita obtenida por el proceso sol-gel para el secuestro de CO₂ procede en 2 etapas (el flujo de CO₂ en fase acuosa y la precipitación de CaCO₃). La variable clave para este proceso es la temperatura de carbonatación (T=25°C), donde se realiza el burbujeo entre el solido-gas-liquido. Los mecanismos de reacción determinaron una buena reacción de carbonatación para los dos materiales silicatos lo cual indica que las condiciones de secuestro de CO₂ parecen ser técnicamente factibles.

El pH de la wollastonita-2M (tratado térmicamente a 1000°C) en el secuestro de CO₂ se mantuvo constante a los 27min con un pH=5.8 abierto a la atmósfera y para el silicato de calcio hidratado (tratado térmicamente a 100°C) fue de 14min con un pH=5.8 abierto a la atmósfera. El análisis BET nos determinó una buena área superficial y un buen tamaño de poro para los materiales sintetizados. La difracción de rayos-x determinó la existencia de carbonatación en la reacción (4) para los 2 materiales silicatos (CaSiO₃-2M y CaSiO₃*H₂O) sintetizados por el método sol-gel. El análisis Termogravimétrico determinó porcentualmente el grado de carbonatación y la cantidad de CO₂ secuestrado ($CO_{2(CaSiO_3 \text{ a } 1000^\circ C)} [\%m] = 8$ y $CO_{2(CaSiO_3 \text{ a } 100^\circ C)} [\%m] = 16$) a través de un tratamiento térmico.



REFERENCIAS

[1] S. J. Gerdemann, D. C. Dahlin, W. K. O'Connor & L. R. Penner. Aqueous mineral carbonation: mineral availability, pretreatment, reaction parameters, and process studies, DOE/ARC-2003-018. Albany Research Center, Office of Fossil Energy, US DOE 1450 Queen Ave SW Albany, OR, 97321.

[2] Huijgen, W.J.J., Comans, R.N.J., 2006. Carbonation of steel slag for CO₂ sequestration: leaching of products and reaction mechanisms. Environmental Science and Technology.

[3] Alberto Santos, José A. Toledo-Fernández, Roberto Mendoza Serna, Luis Gago-Duport, Nicolás de la Rosa-Fox, Manuel Piñero, and Luis Esquivias, Chemically Active Silica Aerogel-Wollastonite Composites for CO₂ Fixation by Carbonation Reactions Ind.Eng.Chem.Res. (2007) ,46, 103-107.

[4] Brinker Jeffrey C, Scherer W. George, Sol-Gel Science, Academic Press, 1989.

[5] Jonh P. Mckelvey. Solid State and Semiconductor Physics, ed.Limusa 1976.

[6] Paul Gabbott ,Principles and Applications of Thermal Analysis, ed. Blackwell 2008.

INTERNET:

[7] http://sepiensa.org.mx/contenidos/2005/l_calenta/calentamiento_1.htm

[8] http://es.wikipedia.org/wiki/Calentamiento_global

[9] <http://homepage.mac.com/uriarte/tco2.html>

[10] [http://www.netl.doe.gov/energy-analyses/pubs/IEA_2008_World_CO2\(V1_7--09\).swf](http://www.netl.doe.gov/energy-analyses/pubs/IEA_2008_World_CO2(V1_7--09).swf)

[11] www.smf.mx/boletin/2006/Bol-20-1/Articulos/sol-gel.htm

[12] <http://www.manualdelombricultura.com/glosario/pal/151.html>

[13] <http://en.wikipedia.org/wiki/Wollastonite>

[14] <http://es.wikipedia.org/wiki/Wollastonita>

[15] http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_carbonate

[16] [http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_silicio_\(IV\)](http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_silicio_(IV))

[17] http://en.wikipedia.org/wiki/BET_theory

[18] http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope

[19] [http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_carbono_\(IV\)](http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_carbono_(IV))

