



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Zirconato de Litio (Li_2ZrO_3):
Modificaciones microestructurales y su
efecto en la captura de CO_2**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

ISIDRO BADILLO RAMÍREZ



México, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: M en C. María Asunción Castellanos Román

Vocal: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

Secretario: Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

1er. Suplente: Dra. Ma. de las Mercedes Margarita Meijueiro Morosini

2do. Suplente: Dra. Silvia Bello Garcés

Lugar de Realización de Tesis:

**Instituto de Investigaciones en Materiales. Universidad Nacional
Autónoma de México**

Asesor

Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

Sustentante:

Isidro Badillo Ramírez

"No basta dar pasos que puedan conducir hasta la meta; sino que cada paso sea una meta, sin dejar de ser un paso"

[Eckerman, Johann Peter]

Agradecimientos

Hace algunos años iniciaba una nueva etapa en mi vida, un camino distinto a lo que antes había recorrido; era el principio de un sinfín de experiencias, posibilidades, conocimientos; pero también, temeroso de ir en la marcha. El paso se dio siempre teniendo en mente los objetivos a lograr. Y ahora, es una gran satisfacción poder concluir y ver los productos de todo el esfuerzo.

No me bastaría decir un simple “gracias” a todas aquellas personas que fueron clave en la culminación de esta etapa de mi vida. Demostrar con sucesos es la mayor satisfacción que se le puede dejar a cada una de esas personas que pusieron un granito de arena para cumplir el objetivo.

El legado más grande que los padres pueden aportar a sus hijos sin duda es una sólida educación, el sólo hecho que años de arduo trabajo lo vean reflejado en la formación de su hijo como profesionista es la más grande recompensa que jamás podrán tener y que lo económico jamás superará. Es por ello que en primera instancia agradezco infinitamente al sustento (económico y emocional) de mi familia; pese a que a veces las complicaciones fueron demasiadas, el resultado está gratamente formado. Madre, padre, hermanas, sobrinas; a cada uno siempre les recordaré lo importante que han sido para mi durante todo el transcurso y que se convirtieron en un gran motor para dar cada paso mayor firmeza.

Sin duda alguna otra de las motivaciones más grandes que jamás pude haber tenido a lo largo de toda la carrera fue mi “secta”. A cada uno de ustedes: Bruno Landeros, Lidia Escutia, Daniel Zárate, Rosaura Rivera y Verónica Gutiérrez, por cada paso que dimos juntos, por estar ahí en los momentos más felices, tristes, fiesteros, en fin... una infinidad de sucesos que siempre serán recordados y será un gran gusto volver a compartirlos con ustedes. Y como siempre se los dije, ustedes también son mi familia.

Quiero reconocer la labor de cada una de esas personas que dieron su aporte para que este trabajo de tesis se hubiera realizado y culminado. Primeramente a mi asesor; Dr. Heriberto Pfeiffer, por la oportunidad que me dio

de formar parte de su grupo de investigación y toda la dedicación en este trabajo; José Ortiz, una gran ayuda tanto técnica como de aprendizaje y esa paciencia que siempre tuvo conmigo; Tatiana Ávalos y Luis Palacios por tanta ayuda y experiencia compartida conmigo, por esas confortables charlas, en fin, muy grandes momentos; y a cada uno de los integrantes del laboratorio E-101 del IIM: Lorena, Rafael, Gloria, Alfredo y Luisa.

Quiero hacer un agradecimiento especial a Karina Lorenzo por todo ese inmenso apoyo en todos los sentidos, brindado en los últimos meses de la carrera y en la realización de esta tesis, ese soporte emocional, sentimental y de motivación que siempre me ha dado para dar con más seguridad pequeños pasos.

Qué sería de esa gran ayuda de la familia Landeros Rivera por todo ese apoyo en esta última etapa de la carrera, realmente no alcanzo a agradecer con palabras todo lo recibido de su parte. Haciéndome sentir totalmente en familia.

Sé que desde el lugar donde se encuentre, Catalina Acuña, me seguirá guiando e iluminando el camino; sus enseñanzas seguirán tan vivas como hasta ahora y no habrá momento que en mi mente siga presente. Un suspiro a su memoria.

La realización de este trabajo de tesis también ha sido posible gracias a la ayuda económica financiada por el Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (Proyecto ICYT-DF 179/2009), de la cual agradezco enormemente el soporte económico. Así mismo, agradezco mucho tanto la asesoría como la facilidad para utilizar los diferentes equipos de análisis: Omar Novelo, Esteban Fregoso, Leticia Baños y Carlos Flores.

Finalmente, hago el más grande reconocimiento a la generosa **Universidad Nacional Autónoma de México** y a la **Facultad de Química** por albergarme en sus aulas y darme todas las armas para ser un gran profesional, forjando el progreso de este maravilloso país.

¡Por mi raza hablará el espíritu!

CONTENIDO

Resumen	1
Introducción	2
Hipótesis	3
Objetivos	4
CAPITULO 1. ANTECEDENTES	5
1.1. Balance del clima en la Tierra	5
1.2. Dióxido de carbono como problema mundial y sus efectos	6
1.3. Pruebas actúales del cambio climático	9
1.4. Efectos a futuro	10
1.5. Medidas políticas	10
1.6. La situación de México	11
1.7. Medios para mitigar emisiones de CO ₂	13
1.8. La ciencia de materiales contra el CO ₂	14
1.9. Los cerámicos alcalinos en la captura de CO ₂	16
1.10. Li ₂ ZrO ₃ como captor de CO ₂	16
1.10.1. Estructura y morfología de las partículas de Li ₂ ZrO ₃	18
1.11. El proceso de captura de CO ₂	20
1.12. Modificaciones fisicoquímicas en la mejora de captura	22
1.12.1. Los materiales porosos	23
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
2.1. Síntesis	25
2.1.1. Síntesis de esferas de poliestireno (PS)	25
2.1.2. Síntesis de Li ₂ ZrO ₃ por reacción química en estado sólido	27
2.1.3. Síntesis de Li ₂ ZrO ₃ modificados	28
	III

2.2. Caracterización	30
2.2.1. Difracción de rayos X (DRX)	30
2.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	33
2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)	35
2.2.4. Determinación de área superficial por adsorción de nitrógeno	36
2.2.5. Análisis termogravimétrico (ATG)	37
CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	38
3.1. Difracción de rayos X	38
3.1.1. Li_2ZrO_3 por reacción química en estado sólido, como referencia	38
3.1.2. Li_2ZrO_3 modificados	39
3.2. Determinación de área superficial	43
3.2.1. El proceso de adsorción-desorción de N_2	43
3.2.2. Áreas superficiales	44
3.3. Microscopía electrónica de barrido	46
3.3.1. Esferas de poliestireno	46
3.3.2. Li_2ZrO_3 por estado sólido	47
3.3.3. Selección de Li_2ZrO_3 modificados	48
3.4. Análisis de captura de CO_2	53
3.4.1. Descripción del proceso de absorción	54
3.4.2. Análisis termogravimétrico dinámico	55
3.5. Microscopía electrónica de transmisión	61
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	63

RESUMEN

La principal finalidad de este proyecto de tesis ha sido la síntesis del metazirconato de litio (Li_2ZrO_3) modificado microestructuralmente para evaluar sus propiedades captoras de CO_2 .

Se realizó la síntesis por química del estado sólido, para la obtención de una muestra de Li_2ZrO_3 como referencia para estudios posteriores; mientras que la síntesis del material cerámico modificado microestructuralmente se realizó por el método de dispersión en disolución de un agente estructurante, poliestireno (PS). Se variaron las cantidades de esferas de PS agregadas en función del volumen de espacio vacío en un empaquetamiento con ocupación al (40, 30 y 20%), y se emplearon tres diferentes tamaños de esferas del polímero (1200, 800 y 400 nm). Las técnicas que se emplearon para la caracterización de los óxidos cerámicos producidos fueron: difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, adsorción de nitrógeno y termogravimetría.

En los productos obtenidos se identificó principalmente la presencia de las fases monoclinica y tetragonal del Li_2ZrO_3 , siendo ésta última la más abundante en todos los casos. Además, se observó la presencia de ZrO_2 y Li_6ZrO_7 , como fases secundarias. La inspección microscópica de las muestras sintetizadas con PS reveló cambios evidentes respecto a la microestructura (textura, tamaño de grano, morfología, etc), en comparación con la muestra sin modificar (sintetizada por estado sólido). Las determinaciones de área superficial de las muestras modificadas mostraron un incremento de hasta cuatro veces, respecto a la muestra sin modificar; como consecuencia de la modificación microestructural efectuada.

La evaluación de la captura de CO_2 se determinó por estudios termogravimétricos dinámicos, en los cuales se evidenció una mejora notable en el proceso de absorción de las muestras modificadas, en comparación con la muestra sintetizada por estado sólido. La modificación microestructural de Li_2ZrO_3 permitió obtener una mayor área superficial, la cual beneficia la reacción con CO_2

a nivel superficial, incluso desde temperatura ambiente. En función de los diferentes análisis realizados, se propuso que, a nivel microestructural, la fase tetragonal del Li_2ZrO_3 se encuentra envuelta dentro del resto de las fases presentes.

INTRODUCCIÓN

Desde el inicio de la revolución industrial, las concentraciones de CO_2 en el medio ambiente se han visto gradualmente incrementadas. Consecuentemente, este aspecto se ha visto agravado por el incremento de la actividad del sector industrial, en la mayor demanda de recursos energéticos. Estas concentraciones excesivas contribuyen con el efecto invernadero que a su vez origina un incremento de la temperatura de la Tierra, fenómeno conocido como calentamiento global, trayendo como consecuencia numerables alteraciones climáticas; las cuales estamos padeciendo y estamos en proceso de padecerlas, así como repercusiones a nivel de salud en los seres vivos.

En este sentido, como una opción para hacer frente a esta problemática, se han hecho varias investigaciones en el área de la ciencia e ingeniería de los materiales. Particularmente, se ha estudiado a los materiales cerámicos alcalinos y alcalinotérreos como posibles captores de CO_2 , implicando una reacción en el cerámico de tipo quimisorción de CO_2 .

Dentro de los materiales cerámicos ya estudiados con capacidad de captura de CO_2 se encuentra el metazirconato de litio (Li_2ZrO_3). Sin embargo, en éste y otros materiales cerámicos, aún se presenta una limitante respecto al mecanismo por el que ocurre la reacción con CO_2 ; una saturación a nivel superficial de productos (Li_2CO_3 y ZrO_3), lo que disminuye la eficiencia de captura. Por tal motivo, como una posible solución a dicha limitante se propone el uso de agentes estructurantes para la obtención de modificaciones microestructurales en los cerámicos, lo cual permitiría obtener una mayor área superficial y por ende una mayor eficiencia de la reacción en superficie con CO_2 .

Este trabajo de tesis se ha estructurado en cuatro diferentes capítulos. En el primero de ellos, se plantean los antecedentes a la problemática ambiental mundial de CO₂. Además, se describen los avances en la aplicación de la ciencia de materiales como medida para contrarrestar dicho problema. Principalmente, se presentan los estudios relacionados a la captura de CO₂ en los materiales cerámicos que contienen metales alcalinos, en especial sobre el material objeto de estudio de este trabajo, el metazirconato de litio (Li₂ZrO₃).

En el segundo capítulo se describen las metodologías usadas para la síntesis de los materiales; desde la síntesis de esferas de poliestireno hasta el cerámico con y sin modificaciones microestructurales. También, se describen las diferentes técnicas empleadas para la caracterización y la evaluación de los materiales como captadores de CO₂.

En el tercer capítulo se hace el análisis y la discusión de los resultados obtenidos a partir de cada técnica empleada, tanto en la parte de caracterización de las muestras, como en la parte de evaluación de la captura de CO₂ en las mismas. Para finalizar, el cuarto capítulo abarca las conclusiones y expectativas de este trabajo de tesis.

Hipótesis

En el mecanismo de absorción de CO₂, en este tipo de óxidos cerámicos, se manifiesta un paso limitante; el proceso difusivo. En este sentido, se han publicado varios trabajos sobre el uso del Li₂ZrO₃ como captador de CO₂. Sin embargo, aún son pocos los trabajos que muestran mejoras en la captura de absorción de CO₂ debido a modificaciones físicas y/o químicas, que ayuden a resolver el proceso difusivo.

Con base en estos argumentos, se plantea la siguiente hipótesis: La generación de modificaciones microestructurales en el Li₂ZrO₃, por ejemplo la formación de poros, permitirá obtener una mayor área superficial que facilitará la reacción, y por ende, incrementaría la eficiencia de absorción de CO₂ del Li₂ZrO₃, al disminuir los procesos difusivos.

Objetivos

A continuación se mencionan en general los objetivos que se pretenden alcanzar con este trabajo de tesis:

- Realizar la síntesis de las esferas de poliestireno como agente estructurante para la síntesis del metazirconato de litio (Li_2ZrO_3).
- Determinar las condiciones adecuadas para la síntesis del Li_2ZrO_3 con el uso del agente estructurante (poliestireno); selección óptima de reactivos, temperaturas de calcinado, etc.
- Caracterizar los diversos materiales sintetizados con la ayuda de las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), determinación de área superficial por adsorción de nitrógeno y microscopía electrónica de transmisión (MET).
- Evaluar las propiedades de los materiales cerámicos, con las modificaciones microestructurales, como captosres de CO_2 mediante la ayuda de técnicas termogravimétricas (ATG).

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Balance del clima en la Tierra

La temperatura de la Tierra es controlada por el balance entre la energía del sol que es recibida y la que se reemite al espacio. La atmósfera terrestre es la capa de la Tierra que constituye la capa más externa y menos densa del planeta; se constituye de varios gases que varían en cantidad según la presión a diversas alturas. Ciertos gases atmosféricos son muy importantes para mantener dicho balance, estos gases son conocidos como gases de efecto invernadero; simbolizados en este trabajo como GEI. La energía emitida del sol hacia la Tierra es en forma de radiación electromagnética de corta frecuencia, equivalente a radiación en el espectro visible y ultravioleta. En promedio, aproximadamente un tercio de esta radiación solar que ha llegado a la Tierra es reflejada al espacio. La energía remanente, es absorbida por la atmósfera, la tierra y los océanos. La superficie de la Tierra se calienta y como resultado emite la energía en forma de radiación infrarroja. Los gases de efecto invernadero atrapan esa energía emitida y reemiten parte de esa misma, originando un calentamiento de la atmósfera, tal como se esquematiza en la figura 1.¹

Existe la presencia natural de gases de efecto invernadero que incluyen vapor de agua, dióxido de carbono, ozono, metano, óxidos nitrosos y otros que en conjunto crean una “barrera” natural de calentamiento en la Tierra en un promedio de 35°C.

La atmósfera de la Tierra está formada de 78% de nitrógeno, 21% de oxígeno y 1% de otros gases. Los dos gases más importantes de efecto invernadero son el dióxido de carbono y metano. Sin la presencia natural de los gases de efecto invernadero, la temperatura de la Tierra sería de -20°C².

¹ Erickson, Jon. *El Efecto Invernadero. El desastre de mañana, hoy*. Madrid : McGraw-Hill/Interamericana de España S.A., 1992.

² Maslin, Mark. *Global Warming: A Very Short Introduction*, Oxford, 2004, págs. 4-6.



Fuente: United States Environmental Protection Agency (EPA), Washington; Climate change 1995.

Figura 1. Representación del fenómeno de efecto invernadero.

Sin embargo un desequilibrio en este balance energético, detectado desde ya varios años, pone de manifiesto que una gran problemática se está presentando.

1.2. Dióxido de carbono como problema mundial y sus efectos

Desde los inicios de la revolución industrial las cantidades de gases de efecto invernadero se han incrementado notablemente, poniendo en evidencia las consecuencias de su exceso. Los primeros registros se han centrado en el estudio del dióxido de carbono, principal gas de efecto invernadero, desde 1958 en el observatorio *Mauna Loa*³.

En los siguientes gráficos se muestra el estado de los gases de efecto invernadero, según las observaciones mundiales realizadas en 2008.

³ <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/> (12 de febrero de 2010)

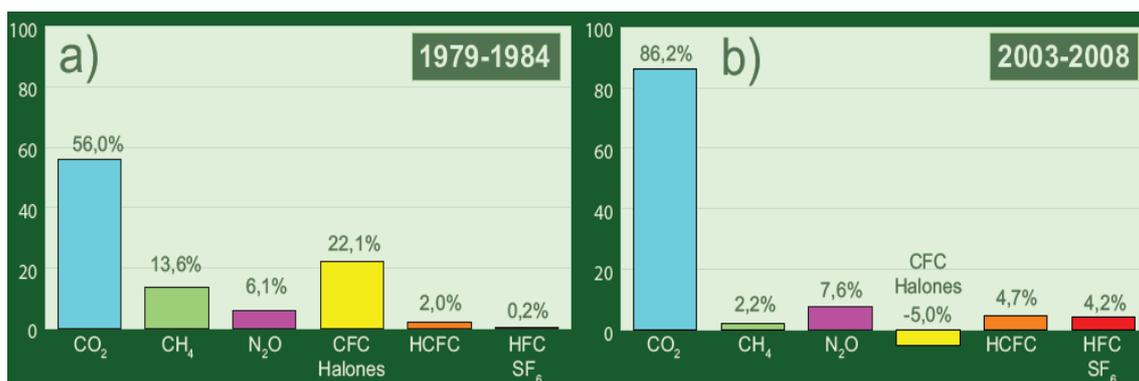


Figura 2. Contribución relativa de los principales gases de efecto invernadero al cambio general del forzamiento radiativo entre 1979 y 1984 a) y desde 2003 hasta 2008 b).

Es gráficamente visible cómo ciertos GEI se han incrementado considerablemente en los últimos 30 años, como el CO₂, hidroclorofluorocarbonos (HCFC), hidrofluorocarbonos (HFC) y hexafluoruro sulfúrico (SF₆); en tanto otros han tenido una ligera tendencia a disminuir, como los clorofluorocarburos (CFC).

Los datos más actuales respecto a los cambios y concentraciones atmosféricas mundiales de los principales gases de efecto invernadero se resumen en la tabla 1. Los valores que se muestran son más elevados que los registrados en la era preindustrial (antes de 1750) en un 38% para el CO₂, un 157% para el CH₄ y un 19% para N₂O. Igualmente se distinguen los crecimientos de las concentraciones sólo en un año⁴.

	CO ₂ (ppm)	CH ₄ (ppb)	N ₂ O (ppb)
Concentraciones mundiales en 2008	385,2	1797	321,8
Incremento desde 1750 ¹⁾	38 %	157 %	19 %
Crecimiento absoluto de 2007 a 2008	2,0	7	0,9
Crecimiento relativo de 2007 a 2008	0,52 %	0,39 %	0,28 %
Promedio del crecimiento absoluto anual durante los 10 últimos años	1,93	2,5	0,78

¹⁾ En el supuesto de que el cociente de mezclado preindustrial fuera de 280 ppm para el CO₂, de 700 ppb para el CH₄ y de 270 ppb para el N₂O.

Tabla 1. Cambios actuales y concentraciones atmosféricas mundiales de los principales gases de efecto invernadero medidos por la red mundial OMM/VAG de vigilancia de estos gases.

⁴ Boletín sobre los gases de efecto invernadero N°5, Organización Meteorológica Mundial (OMM), 2009.

Particularmente se abordará el comportamiento del CO₂ ya que es el principal gas de efecto invernadero y el que es tema de interés en este trabajo de tesis.

En la figura 3 se reporta la tendencia de aumento del dióxido de carbono, desde los inicios de la revolución industrial hasta nuestros días.

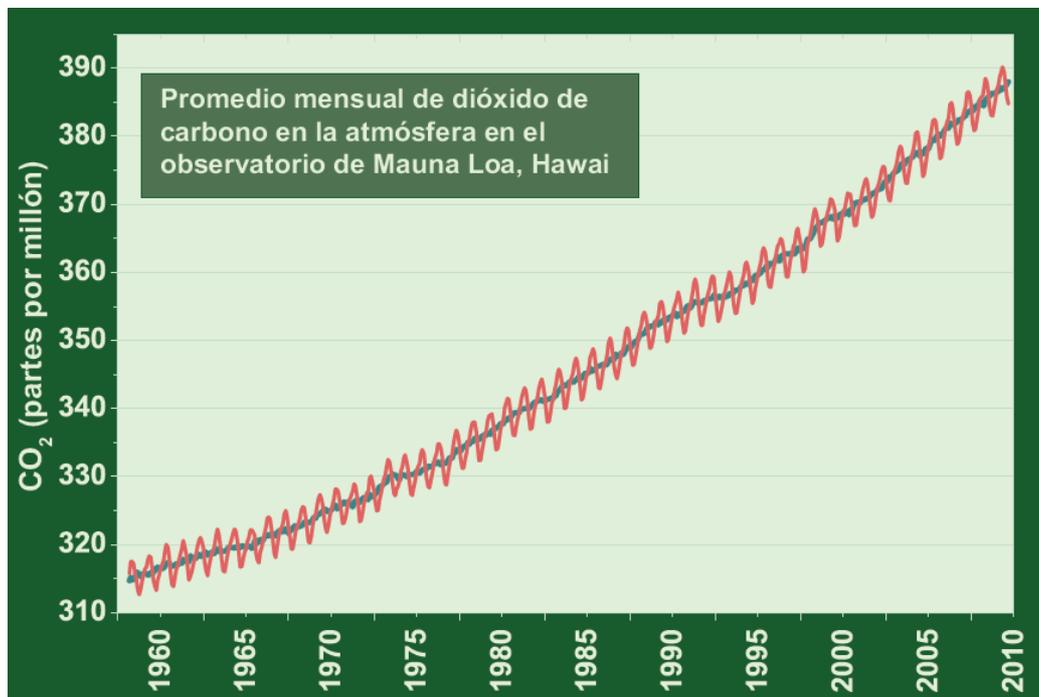


Figura 3. Comportamiento de las concentraciones de CO₂ en la atmósfera en los últimos 50 años. Fuente: OMM.

Este gas contribuye con el 63.5% del reforzamiento radiativo total de la Tierra, y ha sido responsable del 85% del aumento de este reforzamiento observado en los últimos diez años. En los 10000 años precedentes a la revolución industrial, las concentraciones de CO₂ en la atmósfera eran casi constantes, alcanzando unos 280 ppm. Esta concentración correspondía a un equilibrio entre la atmósfera, los océanos y la biosfera. Sin embargo, desde 1750 las concentraciones de CO₂ han aumentado en un 38% a causa principalmente de las emisiones de la quema de combustible fósiles (aproximadamente 8.62 gigatoneladas de carbono en 2007), de la deforestación y del cambio del uso de suelo⁵. En 2008 hubo un incremento de CO₂ en la atmósfera de 2.0 ppm con

⁵ *Climate Change 2007: Synthesis Report*, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2007

respecto a 2006; este índice de crecimiento es superior al promedio detectado en los años noventa (alrededor de 1.5 ppm al año)⁶.

1.3. Pruebas actuales del cambio climático

Fue necesario que los datos reportados por científicos se dieran a conocer a los medios políticos y sociales para hacer evidente el cambio climático. Sin embargo, los efectos naturales posteriores a los primeros indicios y hasta la fecha se han encargado de hacerlos más evidentes, como tales, se pueden citar un listado de esas pruebas. Algunas de las más alarmantes son:

- El incremento de la temperatura de 0.35°C en el periodo de 1961 a 2003 y actualmente se estima que el incremento sea de 0.5°C⁷.
- Ciclos y huracanes más frecuentes y poderosos, inundaciones y sequías más numerosas e intensas. La subida de las temperaturas significa mayor evaporación, y una atmósfera más cálida puede retener más humedad, por lo tanto, si hay más agua en suspensión, ésta caerá en mayor precipitación. De la misma forma, las regiones secas pueden perder más humedad si hace más calor; ello agrava la sequia y la desertificación.
- Desde los últimos sesenta años, la cubierta de nieve ha disminuido aproximadamente un 10% en las latitudes medias y altas del hemisferio norte.
- El promedio global de crecimiento del nivel del mar ha sido 1.7 mm por año desde los años 1800's; actualmente se estima que sea de 2 mm por año.
- El pH del agua de los océanos los ha hecho más ácido, indicando que ha ocurrido una mayor absorción de dióxido de carbono.
- Mayores cambios en el mundo natural, por la alteración de hábitats de especies animales y vegetales.

⁶ Synthesis and Assessment Report on the Greenhouse Gas Inventories Submitted in 2009. <http://unfccc.int/resource/webdocs/sai/2009.pdf> (12 de febrero de 2010).

⁷ Silver Jerry, *Global Warming & Climate Change*. Mc. Graw Hill, New York, 2008, pp. 151-181.

1.4. Efectos a futuro

Las estimaciones sobre el cambio climático son divergentes en la medida que no se tomen consideraciones ante ello. Sin embargo, las estadísticas hasta estos días, basándose en el comportamiento climático de los últimos años, predicen que habrá un incremento de la temperatura mundial de entre 1.4 y 5.8 °C en los próximos 100 años; el nivel del mar puede subir entre 9 y 88 cm. Las predicciones sobre los futuros efectos del clima pueden ser confusas, pero no carecen de significado: lo que revelan es que las consecuencias podrían ir desde una simple perturbación hasta una catástrofe⁸.

Se estima que aproximadamente el 25% de los mamíferos y el 12% de las aves puedan desaparecer en los últimos decenios, como consecuencia directa de la subida de las temperaturas que modificarán la situación de los bosques, humedales y pastizales que componen la base de su subsistencia⁹.

Es indudable que los efectos en la salud poblacional se presenten. Incremento en malnutrición y deshidratación, incremento en enfermedades transmitidas por vectores, incremento en la frecuencia de enfermedades respiratorias debidas a las malas condiciones del aire, etc.¹⁰

1.5. Medidas políticas

La detección del cambio climático fue un tanto tardía hasta que los científicos se encargaron de hacer énfasis en las amenazas planteadas por el calentamiento global. En las décadas de 1960 y 1970 las concentraciones de dióxido de carbono en la atmósfera se estaban incrementando, encontrándose pruebas de los daños causados, que sugerían la iniciativa de tomar medidas ante ello.

Como medidas internacionales se crearon dos organizaciones; el Grupo Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC, de sus siglas en inglés) y el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) en 1988. Fue en 1991 que estos grupos presentaron un primer informe de evaluación

⁸ <http://www.cambioclimatico.org/> (15 de febrero de 2010).

⁹ Silver Jerry *et. al.*

¹⁰ Epstein Paul R., Rogers Christine, *Inside the Greenhouse: The Impacts of CO₂ and Climate Change on Public Health*, Harvard Medical School, 2004, pp. 28.

donde se ponía en evidencia el calentamiento atmosférico como problemática seria y se pedía a la comunidad internacional que se tomaran medidas al respecto.

Como una primera acción se llevó a la aprobación de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático la cual fue la base para la firma de la Conferencia de las Naciones Unidas de 1992 sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo –conocida normalmente como Cumbre para la Tierra– en Río de Janeiro; siendo formalmente el primer tratado escrito como forma de medida¹¹.

Después de dos años y medio de negociaciones intensas, se adoptó el protocolo de Kyoto, el 11 de diciembre de 1997. Los países que lo firmaron se comprometían a lograr objetivos individuales y jurídicamente vinculantes para limitar o reducir sus emisiones de gases de efecto invernadero. Se estipula que en el periodo comprendido de 2008-2012 las emisiones de gases sean inferiores un 5% con respecto a los niveles de 1990.¹²

Desde su creación hasta la fecha, el IPCC tiene funciones claramente establecidas como lo son; examinar todas las investigaciones realizadas en todo el mundo en materia de medida contra el calentamiento global; publicar informes periódicos de evaluación (siendo hasta ahora tres los publicados) y compila informes especiales y documentos técnicos¹³.

1.6. La situación de México

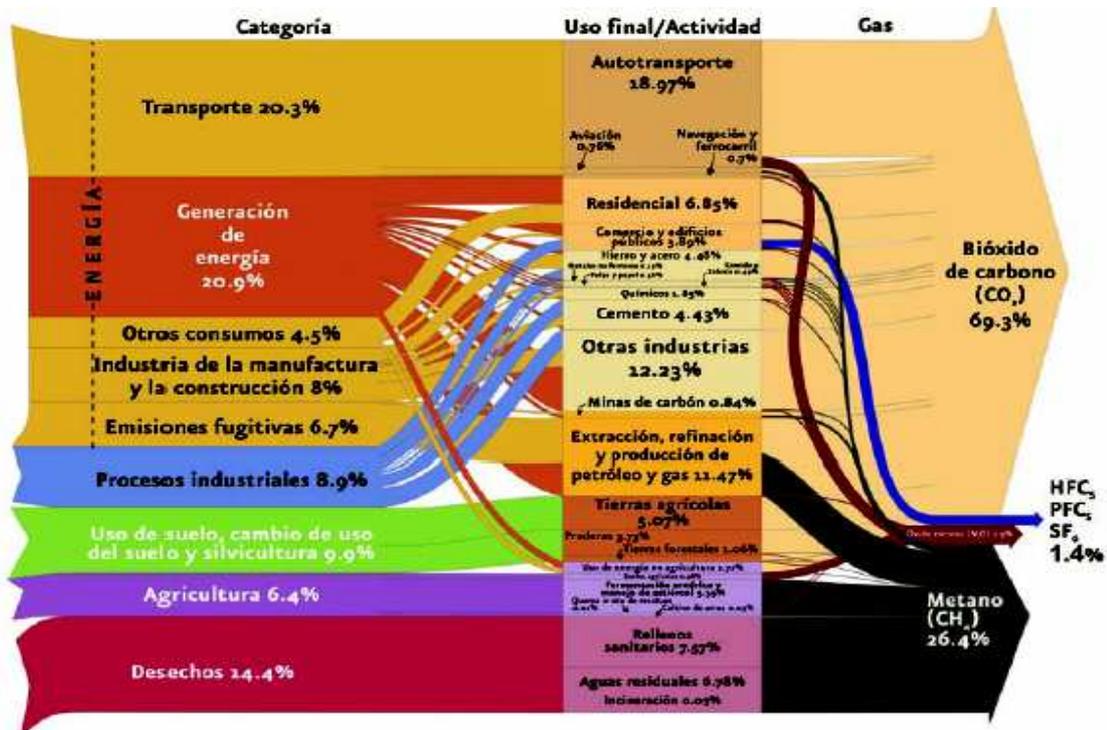
Las emisiones de CO₂ fueron de 492,862 Gton en 2006, con una contribución del 69.3% total del inventario y con un incremento de 27% con respecto a 1990. Las emisiones de CO₂ en el país provienen principalmente por la quema de combustibles fósiles, USCUS (Uso de Suelo y Sivicultura) y procesos industriales. Los sectores con mayor contribución porcentual de emisiones de CO₂ en el 2006 fueron: transporte con 27.2%, generación eléctrica con 22.8%, manufactura y construcción con 11.5%, consumo propio de la industria energética con 7.4%, tierras agrícolas con 7.3% y otros (residencial, comercial

¹¹ http://unfccc.int/portal_espanol/essential_background/feeling_the_heat/items/3375.php (15 de febrero de 2010).

¹² Schreuder Yda, *The corporate greenhouse*, Zed Books Ltd, Lodon, 2009.

¹³ <http://www.ipcc.ch/activities/activities.htm> (15 de febrero de 2010).

y agropecuario) con 6.2%. En la figura 4 se resumen gráficamente los sectores que más aportan a las emisiones de gases de efecto invernadero en México¹⁴.



Elaborado por la Subsecretaría de Planeación y Política Ambiental de la SEMARNAT con información del INE

Figura 4. Diagrama de sectores con más emisiones de gases de efecto invernadero en México en los últimos años¹⁴.

Ante la problemática del cambio climático global, el gobierno mexicano en abril de 2005 creó, con carácter permanente, la *Comisión Intersecretarial de Cambio Climático (CICC)*, con el objeto de coordinar las acciones en la formulación e instrumentación de las políticas nacionales para la prevención y mitigación de emisiones de gases de efecto invernadero, la adaptación a los efectos del cambio climático, y en general para promover el desarrollo de programas y estrategias de acción climática¹⁵.

Esta misma comisión, elaboró la Estrategia Nacional de Cambio Climático (ENACC) en mayo de 2007 que se encuentra incluido en el marco del Plan Nacional de Desarrollo 2007-2012, en las cuales se tienen algunas acciones

¹⁴ México: *Cuarta Comunicación Nacional ante la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático*, SEMARNAT, Instituto de Ecología, 2009.

¹⁵ http://www.semarnat.gob.mx/queessearnat/politica_ambiental/cambioclimatico/Pages/cicc.aspx (17 de febrero de 2010).

como: Impulsar la eficiencia y tecnologías limpias, promover el uso eficiente de energía en el ámbito doméstico, industrial y de transporte; fomentar la recuperación de energía a partir de residuos, entre otro tipo de acciones¹⁶.

Las acciones del Gobierno de México en este tema se complementan con acuerdos y colaboraciones con otros países y organizaciones internacionales. Así mismo, algunas organizaciones no gubernamentales tanto nacionales como internacionales y el sector privado se han involucrado mayoritariamente en esta temática para enfrentar este problema con medidas que impliquen reducir la emisión de gases de efecto invernadero; difundir información, sensibilizar y concienciar a la población.

En México, la investigación sobre el cambio climático se ha enfatizado desde hace algunos años en aspectos como variabilidad climática, impactos del cambio climático, vulnerabilidad y adaptación al cambio climático; observación sistemática del clima y mitigación de emisiones de gases de efecto invernadero, entre otros¹⁷.

1.7. Medios para mitigar las emisiones de CO₂

Para lograr un verdadero aporte en contra del cambio climático se debe hacer una labor multidisciplinaria de los sectores principalmente poblacionales y políticos, para que las repercusiones sean benéficas mundialmente.

Algunas recomendaciones y medidas que se han planteado por personas especializadas en el tema abarcan:

- Disminuir las emisiones de GEI. La manera más eficiente implica tratar el problema desde el origen, es decir, hacer el consumo más eficiente del petróleo y del carbón en la obtención de energía; implementar la adopción de formas renovables de energía, como la generación de energía solar y eólica; introducir nuevas tecnologías para el transporte y la industria, la mejor gestión de la energía y una mayor eficiencia en los procesos de manufactura¹⁸.

¹⁶ http://cambio_climatico.ine.gob.mx/index.html (18 de febrero de 2010).

¹⁷ Magaña, Víctor. Gay Carlos. *Vulnerabilidad y Adaptación Regional Ante el Cambio Climático y sus impactos Ambiental, Social y Económicos*. UNAM, México, 2007.

¹⁸ Silver Jerry *et. al*

Otros factores que deben ser tomados en cuenta son el incremento de la extensión de la superficie forestal y el cambio de los estilos de vida poblacional y de la normas.

“La prevención exige medidas que parecen estar en contradicción con la naturaleza humana y los instintos de los políticos. Es difícil tomar medidas de alto costo y dolorosas cuando –en un lugar dado- la gente no sabe exactamente lo que se les viene encima, cuándo va a ocurrir exactamente y cuál va ser la gravedad del daño”¹⁹.

Desde hace ya algunos años las investigaciones e implementos tecnológicos se han diversificado en buscar los medios adecuados para reducir las emisiones de GEI, dentro los cuales se abarca: capturar, separar y concentrar el CO₂ de la atmósfera²⁰. Particularmente este grupo de investigación y lo que concierne a este proyecto de tesis está enfocado al primer paso de medida de reducción; es decir, la captura de CO₂, tomando como herramienta la ciencia de materiales.

1.8. La ciencia de materiales contra el CO₂

Una cantidad considerable de materiales han sido ampliamente utilizados como captadores de CO₂, tales como: zeolitas, materiales orgánicos (aminas principalmente), minerales, polímeros, óxidos y cerámicos. Estos materiales presentan algunas ventajas para la captura de CO₂, pero al mismo tiempo presentan desventajas. Por ejemplo, las zeolitas son relativamente estables a altas temperaturas, pero tienen una capacidad pobre en captura de CO₂ y en algunos casos, el uso de altas presiones es necesario para lograr el proceso completo. Aminas y membranas poliméricas, otro ejemplo, pueden capturar excelentes cantidades de CO₂. Sin embargo, en ambos casos el flujo de gas debe ser enfriado a 200°C o menos, de lo contrario el material se descompone. Por lo tanto, para encontrar eficientes y buenas tecnologías para la separación y captura de CO₂, nuevos materiales deben cubrir los siguientes aspectos: a) alta selectividad y capacidad de absorción de CO₂ a elevadas temperaturas, b)

¹⁹ http://unfccc.int/portal_espanol/essential_background/feeling_the_heat/items/3390.php (21 de febrero de 2010).

²⁰ Busch, A.; Alles, S.; Gensterblum, Y. *Inter J. Greenhouse Gas Control* **2008**, 2, 297-308.

adecuada cinética de absorción-desorción de CO₂, c) buena capacidad de ser reciclable para cumplir los procesos de absorción-desorción y d) buenas propiedades hidrotermales y mecánicas^{21,22}.

En la tabla 2 se resumen algunos de los diversos materiales empleados como captoreadores de CO₂, su características, condiciones y efectos durante el proceso de captura.

Material	Intervalo de Temp. de operación (°C)	Estabilidad térmica	Eficiencia (%)	Capacidad de ser reciclable	Condiciones o efectos en la captura de CO ₂
Cerámicos alcalinos	120-650	Buena	Buena	Posible	-----
Óxidos alcalinotérreos	120-450	Buena	Buena	No posible	Incremento de volumen
Zeolitas	150-400	Regular	Pobre	No posible	Alta presión
Hidrotalcitas	≤ 300	Pobre	Regular	Posible	Medio acuoso
Cal viva	150-400	Buena	Excelente	No posible	-----
Membranas poliméricas	≤ 200	Pobre	Buena	Posible	Captura no selectiva
Aminas	≤ 200	Pobre	Excelente	Posible	Medio acuoso
Perovskitas	200-550	Excelente	Pobre	No posible	-----

Tabla 2. Comparación general entre algunos materiales usados para la captura de CO₂.²³

Existen algunos materiales cerámicos que cubren en su mayoría estas propiedades ideales como captoreadores de CO₂, los llamados cerámicos alcalinos. Estos compuestos pueden definirse como un óxido complejo, donde uno de los metales es un elemento alcalino, por ejemplo el ortosilicato de litio (Li₄SiO₄), el metazirconato de litio (Li₂ZrO₃) o el cuprato de litio (Li₂CuO₂).

Como antecedente al estudio de las propiedades captoras de CO₂ de los cerámicos alcalinos, se propuso el uso de óxidos puros e hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos; algunos de los materiales estudiados han sido: óxido de litio (Li₂O)²⁴, hidróxido de litio (LiOH)²⁵, óxido de magnesio (MgO)²⁶, óxido de calcio (CaO)²⁷, entre otros. Sin embargo, a pesar de que tienen

²¹ Hutson, N. D.; Speakman, S. A.; Payzant, E. A. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4135-4143.

²² Yong, Z.; Mata, V.; Rodriguez, A. E. *Sep. Purif. Technol.* **2002**, 26, 195-205.

²³ Pfeiffer H., *Advances in CO₂ Conversion and Utilization*, Chapter: Advances on alkaline ceramics as possible CO₂ captors, ACS Book-publications, en prensa.

²⁴ Mosqueda, H. A.; Vazquez, C.; Bosch, P.; Pfeiffer, H. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2307-2310.

²⁵ Hrycak, M. B.; McKenna, D. B. U.S. **2004**, Patent No. 60/539343.

²⁶ Lee, S. C.; Choi, B.Y.; Lee, T. J.; et al., *Catal. Today* **2007**, 111, 385-390.

²⁷ Reddy, E. P.; Smirniotis, P. G. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 7794-7800.

buenas propiedades específicas en la absorción de CO₂, estos materiales presentan cierto tipo de desventajas como son; en el proceso de reciclado, que en algunos casos no es posible; son muy reactivos y por lo tanto de alta inestabilidad, además, sufren amplia expansión en volumen durante la absorción de CO₂.²²

1.9. Los cerámicos alcalinos en la captura de CO₂

Como se ha señalado, los materiales cerámicos de óxidos puros e hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos presentan ciertos inconvenientes; de tal forma que se ha llevado a cabo la búsqueda de otros materiales que presenten mejores propiedades de captura de CO₂, como lo han demostrado los cerámicos alcalinos en numerosas investigaciones. Los materiales que a la fecha se han estudiado mayoritariamente abarcan: zirconatos de litio (Li₂ZrO₃ y Li₆Zr₂O₇)²⁸, silicatos de litio (Li₄SiO₄ y Li₂SiO₃)²⁹, y zirconato de sodio (Na₂ZrO₃)³⁰. En menor grado, otros cerámicos alcalinos han sido estudiados con propiedades semejantes, algunos de ellos son: ferrita de litio (LiFeO₂)³¹, cuprato de litio (Li₂CuO₂)³², titanato de litio (Li₄TiO₄)³³, aluminato de litio (Li₅AlO₄)³⁴, entre otros.

En todos los ejemplos mencionados anteriormente, se han investigado en cada uno sus propiedades y demostrado su efectividad. Pero aún sigue en estudio cada uno de ellos para encontrar las condiciones más óptimas de captura y para que su aplicación en la industria sea la más eficiente.

1.10. Li₂ZrO₃ como captor de CO₂

Las propiedades captoras de CO₂ del metazirconato de litio no fueron apreciadas en el pasado, a pesar de que este material fue bien conocido en la industria nuclear debido a sus propiedades tales como la capacidad de liberar

²⁸ Pfeiffer, H.; Bosch, P. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1704.

²⁹ Kato, M.; Yoshikawa, S; Nakagawa, K.J. *Mater. Sci. Lett.* **2002**, *21*, 485-487.

³⁰ Zhao, Z., Cui, X., Ma, J. *J. Greenhouse Gas Control*, **2007**, 355-359.

³¹ Kato, M.; Essaki, K.; Nakagawa, K.; et al. *J. Ceram. Soc. Japan* **2005**, *113*, 684-686.

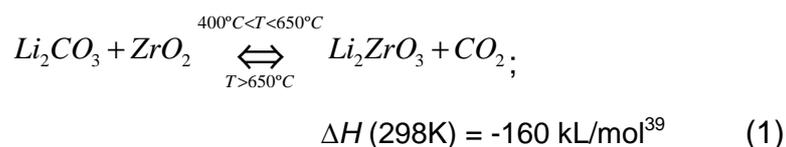
³² Palacios-Romero, L. M.; Pfeifer, H. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 862-863.

³³ Nair, B. N.; Burwood, R. P.; Goh V. J.; Nakagawa, K.; Yamaguchi, T. *Prog. Mater. Sci.*, **2009**, *54*, 511-541.

³⁴ Ávalos-Rendón, T.; Casa-Madrid, J.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 6919-6923.

en grandes cantidades tritio (^3H), buena estabilidad térmica, bajo coeficiente de expansión térmica y buena compatibilidad con materiales estructurales tales como berilo, etc³⁵. La capacidad de liberar grandes cantidades de tritio es explicada en base a la gran capacidad difusiva de los átomos de litio³⁶. Otra aplicación que se propuso para Li_2ZrO_3 incluye el uso de ese óxido como armazón de laminas electrolíticas en celdas de combustible³⁷. Aunque la reacción entre Li_2CO_3 y ZrO_2 fue ampliamente usada para producir Li_2ZrO_3 , la posibilidad de la reacción inversa y su aplicación como captor de CO_2 pasó sin ser notada hasta que Nakagawa y Ohashi, en 1998, hicieron su publicación con esa propiedad³⁸.

La absorción de CO_2 ocurre debido a la reacción entre el CO_2 con el zirconato de litio para formar carbonato de litio y el correspondiente óxido sólido, tal como se muestra en la siguiente reacción:



Como se puede ver, dicho proceso es una reacción ácido-base, ya que el CO_2 es una molécula muy ácida y los elementos alcalinos tienen propiedades básicas.

Nakagawa y Ohashi también reportaron el cambio en la energía libre de Gibbs para la reacción con temperatura y presión parcial de CO_2 ; la cual indica la reversibilidad de la reacción en el intervalo de temperatura entre 600-800°C dependiendo de la presión parcial de CO_2 .³⁴ Nakagawa, igualmente ha reportado que la reacción es independiente de la naturaleza de otras moléculas de gas diferentes de CO_2 presentes en la mezcla de gases donde se aplique, y por lo tanto sugiere la aplicación de este material como selectivo a la eliminación de CO_2 de industrias que liberan grandes cantidades de gases contaminantes.

³⁵ Wyers GP, Cordfunke EHP. *J. Nuc. Mater.* **1989**;168:24–30.

³⁶ Kwast H, Cordfunke EHP, Muis RP. *Fabrication and properties of lithium ceramics III*, vol. 27. Ohio: American Ceramic Society; **1992**.p. 327–40.

³⁷ Ohzu H, Shionozaki K, Akasaka Y, Tsuge A. *Proceedings of the Annual Meeting of the Ceramic Society of Japan*, Tokyo, 2A33 (**1982**).

³⁸ Nakagawa K, Ohashi T. *J Electrochem Soc.* **1998**; 145, 1344–6.

³⁹ Pannocchia, G.; Puccini, M.; Seggiani, M.; Vitolo, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 6696.

Además de la capacidad selectiva de absorción, las ventajas del Li_2ZrO_3 sobre otros captadores conocidos de CO_2 , reside en su alta estabilidad térmica acoplada con un bajo cambio de volumen. El material ha mostrado que la reacción con CO_2 se inicia a temperaturas superiores de 400°C , y es evidente, basándose en la reacción de la ecuación (1), que un mol de Li_2ZrO_3 puede reaccionar con un mol de CO_2 . En términos de volumen, esto significa que un centímetro cúbico del material podría absorber 534 cc del gas, siendo el incremento en el volumen de la matriz sólo del 34% cuando la absorción se ha realizado, lo cual es considerablemente pequeño en comparación con óxidos puros, como el óxido de magnesio (MgO), que presenta una expansión de hasta 149%.⁴⁰

1.10.1. Estructura y morfología de las partículas de Li_2ZrO_3

El metazirconato de litio cristaliza con una simetría de grupo espacial $C2/c$ (Figura 5a.). Presenta 4 unidades formulares de celda unitaria ($Z=4$) y los parámetros cristalográficos que describen la estructura monoclinica son: $a = 0.5422\text{nm}$, $b = 0.9022\text{nm}$, $c = 0.5418\text{nm}$, y $\beta = 112.709^\circ$.⁴¹ La celda unitaria tiene un volumen de 0.2452 nm^3 .⁴² Presenta una estructura tipo cloruro de sodio (NaCl) en la cual tanto los aniones como los cationes forman una red cúbica compacta distorsionada. Los sitios octaédricos en la estructura cúbica compacta que forman los átomos de oxígeno son ocupados por iones Li^+ y Zr^{4+} (Figura 5b.)⁴³.

⁴⁰ Stolaroff, J. K.; Keith, D. W. *Energy Conver. Manag.* **2005**, 46, 687-699.

⁴¹ Hodeau, J. L., Marezio, M., Santoro, A., *J. of Solid State Chem.*, Vol. 45, No. 15, 1982, PP 170-179.

⁴² Andreev, O. L., Pantyukhina, M. I., *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 36, No. 12, 2000, pp. 1335–1337. Translated from *Elektrokhimiya*, Vol. 36, No. 12, 2000, pp. 1507–1510.

⁴³ Baklanova, Y. V., *Magnetic Resonance in Solids*. Vol. 10, No 1. 2008, pp. 39-45.

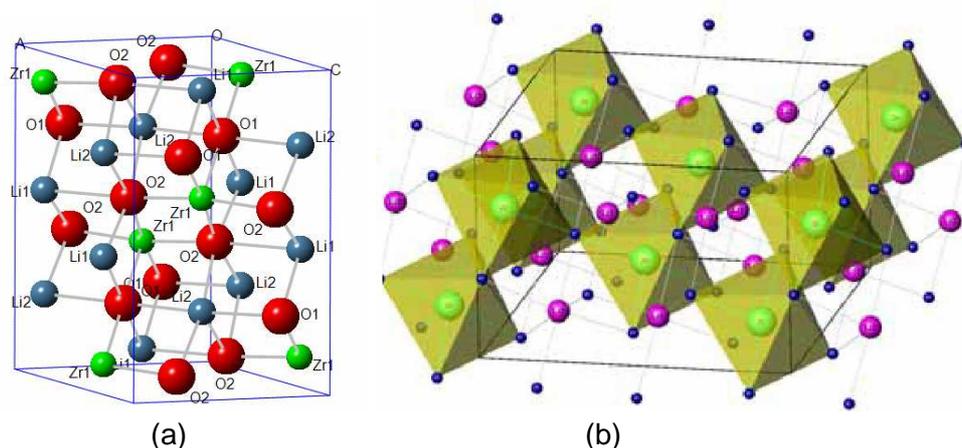


Figura 5. Estructura cristalina del Li_2ZrO_3 en su fase monoclinica, esferas y barras (a) y poliedral (b).

La distribución y el arreglo de los átomos en la red cristalina del Li_2ZrO_3 son determinantes en el proceso de captura de CO_2 que llega a presentar, por ejemplo, su eficiencia en este proceso ha sido relacionada con la movilidad de los átomos de litio en el entramado del cerámico (como se describirá más adelante); es decir, por el arreglo de los átomos constituidos por los canales del $(\text{ZrO}_3)^{2-}$. De esta forma, la difusión de los átomos de litio estará determinada por la estructura y morfología del compuesto⁴⁴.

Las rutas químicas y termodinámicas en la síntesis del compuesto determinan la fase cristalina de las partículas del Li_2ZrO_3 , y por lo tanto las propiedades de absorción del mismo. Dependiendo de la temperatura de calcinado y la relación atómica de Li/Zr en la mezcla de precursores, las muestras finales pueden contener Li_2CO_3 , ZrO_2 , Li_2ZrO_3 en fase monoclinica o tetragonal, $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ (triclínico o monoclinico) y Li_8ZrO_6 .⁴⁵

La capacidad de absorción de CO_2 en el metazirconato de litio ha estado relacionada ampliamente con el tamaño de partícula; varias publicaciones así lo afirman⁴⁶. Indicando que el Li_2ZrO_3 con agregados de tamaños de $5\mu\text{m}$ absorbe CO_2 cuatro veces más rápido que aquellas muestras con tamaños de $15\mu\text{m}$. El tamaño de partícula en la mayoría de los casos está relacionado a la fase de Li_2ZrO_3 presente.

⁴⁴ Pfeiffer, H.; Lima, E.; Bosch, P. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2642-2647

⁴⁵ Nair, B. N., Burwood, R. P., Goh, V. J., Nakagawa, K. *Progress in Materials Science*, **2009**, 54, 511-541.

⁴⁶ Xiong, R., Ida JI, Lin YS. *Chem Eng Sci.* **2003**; 58: 4377-85.

Por otro lado, varias investigaciones reportan a la fase tetragonal del Li_2ZrO_3 como la de mayor eficiencia de captura de CO_2 en comparación de la fase monoclinica⁴⁷. Estos parámetros se evalúan con base en los factores termodinámicos involucrados en la síntesis; la fase tetragonal se obtiene a temperaturas bajas de síntesis, mientras que a temperaturas superiores de 700°C domina la fase monoclinica⁴⁸. Por lo tanto, la fase tetragonal, regularmente presenta un tamaño de partícula menor que la monoclinica, se infiere que la cinética de reacción es favorecida por la mayor disposición de área de contacto superficial para que ocurra la reacción, además de la diferencia en el arreglo de los átomos de litio y oxígeno en la estructura⁴⁹.

1.11. El proceso de captura de CO_2

Para el entendimiento del proceso de captura de CO_2 ocurrido en el Li_2ZrO_3 , se ha propuesto un mecanismo de doble capa que explica macro y micrométricamente dicho proceso, el cual se describe a continuación.

El primer proceso se manifiesta cuando el cerámico es expuesto a una atmósfera de CO_2 a temperaturas mayores de 400°C y las moléculas de CO_2 se mueven a la superficie del Li_2ZrO_3 reaccionando con éste para formar ZrO_2 (fase monoclinica) y Li_2CO_3 . Una primera etapa, corresponde al proceso de carbonatación, formando una capa densa de Li_2CO_3 y de ZrO_2 en el exterior de la partícula y el resto de Li_2ZrO_3 , sin reaccionar dentro del volumen de la partícula. Todas estas fases permanecen sólidas, dado que sus puntos de fusión son superiores a la temperatura de absorción de CO_2 . Después de la formación de las capas de Li_2CO_3 y ZrO_2 , se ha generado un incremento en volumen y a su vez este cambio induce a la formación de fracturas sobre la superficie y por ende, permite nuevamente que la reacción con CO_2 siga

⁴⁷ Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Grande, T.; Chen, D. *Chem. Mat.* **2006**, *18*, 6037-6046.

⁴⁸ Roth R., Dennis J. and McMurdie H., *Phase Diagrams for Ceramist*, Vol. VI, The American Ceramic Society, Inc, USA. 1987, Figures 6357 y 6358.

⁴⁹ Nair BN, Yamaguchi T, Kawamura H, Nakagawa K, Nakao SI. *J Am Ceram Soc* **2004**, *87*(1), 68–74.

ocurriendo con el Li_2ZrO_3 que no había reaccionado anteriormente; el proceso de absorción continuaría pero a baja eficiencia (figura 6a)⁵⁰.

Las moléculas de CO_2 se pueden difundir a través de la capa de Li_2ZrO_3 para reaccionar con Li^+ y O^{2-} sobre la capa externa de ZrO_2 . Otra reacción con CO_2 seguirá ocurriendo en la superficie del Li_2ZrO_3 que no había ocurrido para generar especies Li^+ y O^{2-} . Se sabe que la estructura de ZrO_2 contiene una considerable cantidad de defectos en la estructura cristalina, en las cuales se incluyen vacancias de oxígenos⁵¹. Por lo anterior, los iones de oxígeno pueden “brincar” a través de las vacancias de los sitios de oxígenos y el Li^+ puede difundirse intersticialmente a través de la capa de ZrO_2 . (mecanismo micrométrico). Dado que el tamaño de los iones de Li^+ y O^{2-} es muy pequeño, comparado con el tamaño de la molécula de CO_2 , se espera que la difusión de CO_2 en la capa sólida de Li_2CO_3 sea más lenta que la difusión de los iones Li^+ y O^{2-} en la capa de ZrO_2 . Entonces la difusión de CO_2 , en este caso, es el paso limitante en el proceso (figura 6b).

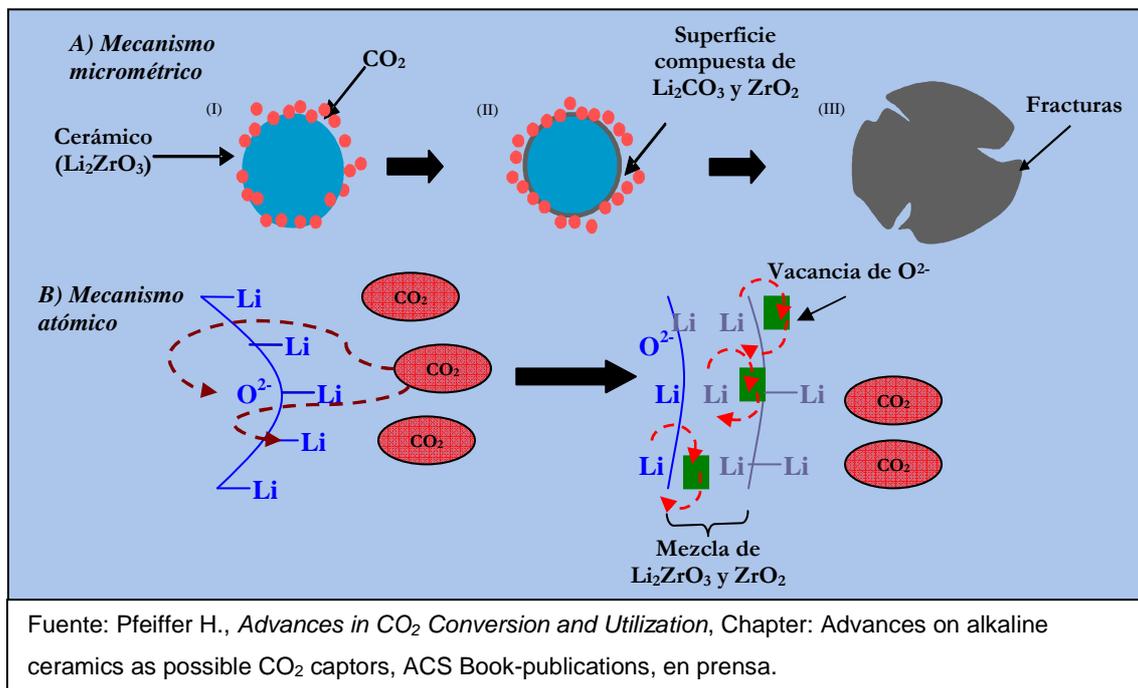


Figura 6. Representación general del mecanismo de captura de CO_2 en superficie sobre Li_2ZrO_3 ; a) mecanismo micrométrico y b) mecanismo atómico.

⁵⁰ Ida, J.; Lin, Y. S. *Environ. Sci. Tech.* **2003**, 37, 1999-2004.

⁵¹ Lin, Y. S.; de Vries, K. J.; Brinkman, H. W.; Burggraaf, A. J. *J. Membr. Sci.* **1992**, 66, 211-226.

1.12. Modificaciones fisicoquímicas en la mejora de captura.

A la par que varios grupos de investigación se han dedicado en sintetizar nuevos materiales cerámicos con las mejores propiedades captoras, igualmente se han dedicado incluso a modificar diferentes propiedades físicas y/o químicas de los cerámicos ya existentes.

Algunas de las modificaciones químicas que más se han estudiado es el generar soluciones sólidas de cerámicos alcalinos ya existentes; por ejemplo $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{ZrO}_3$, $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{ZrO}_3$, y $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$, entre otros^{52,53}. De esta forma se ha demostrado que las propiedades captoras se mejoran notablemente; atribuido principalmente a las modificaciones puntuales en la estructura cristalina del cerámico y a la formación de fases secundarias sobre las partículas. Dentro de las modificaciones químicas; también se ha estudiado la síntesis de óxidos cerámicos dopados, particularmente, el Li_2ZrO_3 ha sido modificado por este medio principalmente con potasio. Esta modificación ha mostrado una mejora notablemente el proceso cinético de captura de CO_2 .⁵⁴

En lo que respecta a las modificaciones físicas, las más estudiadas han implicado un cambio en tamaño de partícula, que en consecuencia, genera una mayor área superficial lo cual facilita la reacción con el CO_2 .⁵⁵ La presencia de una gran área superficial disminuye el proceso difusivo que como se ha mencionado, es el paso limitante en la absorción de CO_2 . Algunos materiales cerámicos que se han estudiado bajo esta característica se encuentran: Li_2ZrO_3 , Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3 . Sin embargo, la disminución en el tamaño de partícula presenta algunas complicaciones en las propiedades de absorción de CO_2 ; la estabilidad térmica de estos cerámicos se reduce altamente, hay una tendencia de sinterizado que origina un decremento en el área superficial y se presenta una pérdida de litio por la capacidad que tiene de sublimar a altas temperaturas, estos factores inhiben la capacidad de absorción de CO_2 .^{56,57}

Una posible solución a la limitante antes mencionada podría ser la síntesis de materiales porosos. Los cuales, como se argumentará posteriormente,

⁵² Mejía-Trejo, V. L.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 7171-7176.

⁵³ Pfeiffer, H.; Lima, E.; Bosch, P. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2642-2647.

⁵⁴ Pfeiffer, H.; Vazquez, C.; Lara, V. H.; Bosch, P. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 922-926.

⁵⁵ Choi, K. H.; Korai, Y.; Mochida, I. *Chem. Lett.* **2003**, 32, 924-925.

⁵⁶ Sharma, B. K.; Sharma, M. P.; Kumar, S.; et al. *Appl. Catal. A* **2001**, 211, 203-211.

⁵⁷ Cruz, D.; Bulbulian, S.; Lima E.; Pfeiffer, H. *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 909-916.

presentan una buena combinación de estabilidad térmica y química, buenas propiedades de textura, por ejemplo, el generar una mayor área superficial. Tomando como referencia esta idea, la producción de cerámicos alcalinos porosos podría ayudar a mejorar las propiedades de captura de CO₂ que se pretenden alcanzar.

1.12.1. Los materiales porosos.

El uso de esferas poliméricas como agentes formadores de poro en la preparación de muestras porosas periódicas ha sido tema de varias investigaciones en la última década, dada las potenciales aplicaciones en diversos campos de investigación^{58,59}.

En términos generales, esta técnica de procesamiento, con sus diversas variantes, se basa en la formación de los agentes estructurantes cristales coloidales: arreglos compactos (fcc o hcp, considerando un modelo de esferas rígidas) de esferas poliméricas submicrométricas generalmente de poliestireno o polimetilmetacrilato, para su posterior uso como agentes estructurantes, llamados también, templantes. El término templante hace referencia al término en inglés “template”, el cual puede definirse como una estructura centrada en torno a la cual, se ha de formar una segunda estructura que se consolida formando una matriz metálica, cerámica o polimérica, de tal forma que al remover dicho templante ya sea por calcinación o por el uso de un disolvente se crea en la matriz una cavidad con la configuración que el templante imprimió⁶⁰.

Los cristales coloidales son partículas de tamaño coloidal que pueden ser autoensambladas en estructuras cristalinas con agregados regulares de partículas.

Materiales. Cuando se usan cristales coloidales como templantes una amplia variedad de materiales porosos, tanto orgánicos como inorgánicos, pueden ser sintetizados; por ejemplo: poliuretano, poli(acrilato-metacrilato), titanatos, aluminatos, zirconatos, grafito, etc. Típicamente, esferas de poliestireno/PS

⁵⁸ Stein, A. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, 227, 44-45.

⁵⁹ Ortiz, J, Contreras, M. E. Pfeiffer, H. J. *Porous Mater*, **2009**, 16, 473-479.

⁶⁰ Raman, N. K.; Anderson M. T.; Brinker, J. *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1682-1701.

(orgánico) y sílice (inorgánicos) son el mayor tipo de microesferas usadas como templantes, dada su capacidad de ser monodispersas (mismo tamaño) y relativamente económicas.

Control del tamaño del poro: Los poros encontrados en la estructura son generalmente esféricos porque las partículas usadas son esféricas. Sin embargo, este factor puede ser modificado con el uso de templantes de diferentes formas y estructuras, de la misma forma el tamaño del poro puede ser modificado.

Ventajas: La síntesis de estructuras porosas usando templantes parece ser poderosa, barata y controlable, y puede ser adaptada para la producción en gran escala. La capacidad de que estos materiales sean de uniformidad estructural en el agregado y tamaño del poro, hace que esos materiales tengan numerosas aplicaciones tecnológicas. Una de las más grandes ventajas es la fácil capacidad de controlar las dimensiones de los poros obtenidos por la variación del tamaño de partícula del templante. Otra gran ventaja del uso de los templantes es su versátil aplicación para hacer diversos materiales porosos, incluyendo metales porosos.

Aplicaciones: Templantes ensamblados con partículas ordenadas de amplio arreglo resultan en un número de propiedades distintivas y potencialmente usadas tales como difracción óptica y “banda prohibida” fotónicas, densidad máxima de empaque y radios amplios de superficie/volumen. Las estructuras porosas fabricadas serán más durables en la medida que tengan un mayor alcance en la estructura ordenada del templante coloidal original. Tales materiales porosos altamente ordenados pueden encontrar aplicaciones en catálisis, separación, electro-óptica, microelectrónica e ingeniería ambiental.

CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este apartado se presenta la sección metodológica del desarrollo de este trabajo de tesis. Se describe la sección experimental que llevó a la síntesis en sus diversas variantes para la obtención de los productos de interés. Así mismo se detallan las diferentes técnicas de caracterización empleadas y de la misma forma se describen los fundamentos de éstas.

2.1.1 Síntesis de esferas de poliestireno (PS)

Las esferas de poliestireno, abreviada como PS, monodispersas fueron sintetizadas por el método de polimerización por emulsión. Este proceso de polimerización, también llamado “polimerización por radicales en emulsión”, consiste en la polimerización, en presencia de una solución acuosa de surfactante, de un monómero o mezcla de monómeros y donde el producto es comúnmente conocido como látex; es decir, una dispersión coloidal de partículas poliméricas en un medio acuoso, donde las partículas de la fase dispersa tienen un diámetro menor o cercano a un micrómetro. Los componentes esenciales para llevar a cabo una reacción por el proceso de emulsión incluyen la mezcla de un monómero y agua, un agente emulsificante (surfactante), un iniciador y un agente de transferencia⁶¹. La finalidad de sintetizar por cuenta propia las esferas de poliestireno fue dado que este polímero en el mercado es un tanto caro y el volumen vendido es insuficiente para la cantidad de material que se requería para todas las síntesis, además, se requerían tamaños específicos de esferas.

⁶¹ Novell, P.A., El-Aasser, M.S., “Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers”, John Wiley & Sons Ltd (1997).

Para la síntesis de las esferas de poliestireno de interés en este trabajo se montó un dispositivo como el que se muestra en la figura 7.

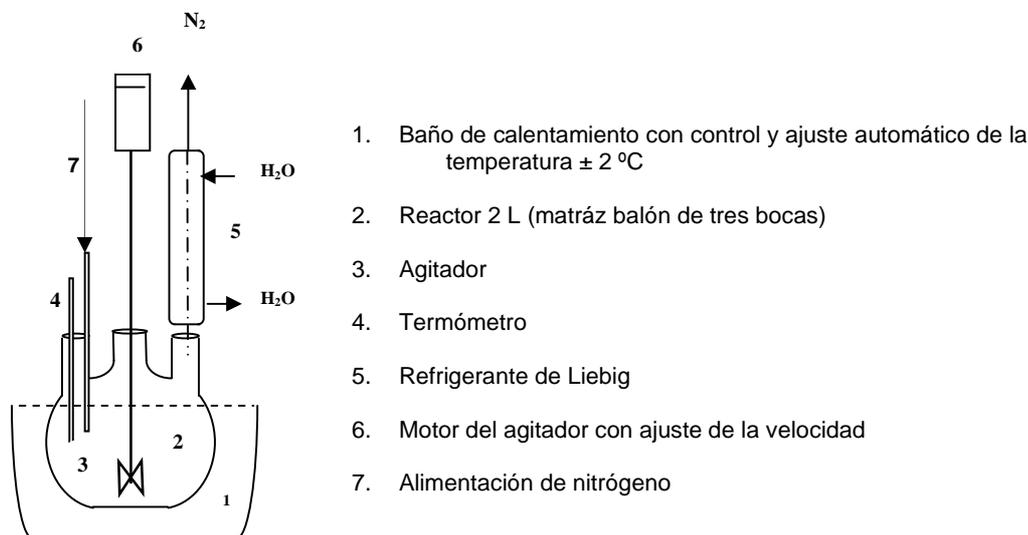


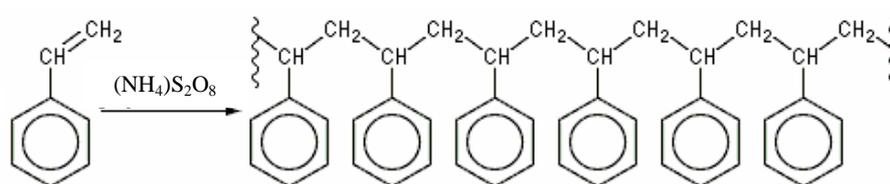
Figura 7. Representación esquemática del dispositivo que se empleará en la síntesis de las esferas de poliestireno.

En la síntesis, se partió de estireno como monómero, usando persulfato de amonio ((NH₄)S₂O₈ 99+%, Sigma-Aldrich) como iniciador de la polimerización; el cual tiene la función de producir radicales libres, generalmente por elevación de la temperatura, que dará lugar a la fijación de los monómeros. Se usó bicarbonato de sodio (Na₂CO₃, 99+%, Aldrich), el cual tiene la función de regular el pH del sistema, garantizando de esta forma la presencia del iniciador, pues, para el caso de persulfatos, su descomposición se acelera a pH ácidos.

Se inició la síntesis considerando una relación de monómero en agua de 1:10. El iniciador fue estimado en 2% en masa, de acuerdo al peso del monómero empleado.

El monómero de estireno fue previamente lavado con una solución de hidróxido de sodio (NaOH, 98.8%, Fermont) 0.5 M y posteriormente con agua destilada. Montado el sistema (figura 7), se mantuvo con burbujeo constante de nitrógeno gaseoso para eliminar la presencia de oxígeno, el cual actúa como inhibidor de la polimerización. Posteriormente, se agregó el iniciador y se controlaron las

condiciones de temperatura y tiempo de reacción, considerándose desde que la solución se ha puesto turbia. Dependiendo del diámetro de las partículas a sintetizar, esferas de PS monodispersas de diámetro 400 nm fueron obtenidas a un tiempo de reacción de 6 horas a 70 °C y agitación de 250 rpm; las de diámetro de 800 nm, durante 9 horas de reacción, a 300 rpm y a 65°C; y las de diámetro 1200 nm a 350 rpm, 70°C durante 12 horas. El proceso de polimerización ocurrido mediante este método se ejemplifica en la reacción de la ecuación 2.



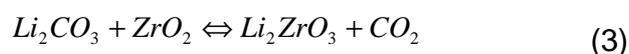
Una vez que la polimerización se completó, la mezcla se enfrió y fue filtrada para remover cualquier agregado. Posteriormente, las partículas coloidales de PS fueron centrifugadas para remover el monómero residual, iniciador y oligómeros solubles en agua.

2.1.2. Síntesis de Li_2ZrO_3 por reacción química en estado sólido

La síntesis por estado sólido implica aquellas reacciones ocurridas entre sustancias que son molidas y mezcladas de forma mecánica, favoreciendo el contacto total de los reactivos, para posteriormente ser sometidas a un tratamiento térmico en el cual se permita la rápida difusión entre los reactivos. La difusión en estado sólido significa el transporte de materia dentro del material sólido mediante el movimiento atómico por etapas. Este método tiene la ventaja de ser una técnica sencilla en la obtención de materiales cerámicos⁶².

⁶² Wells A.F. *Química Inorgánica Estructural*, Ed. Reverte, España, 1978.

Se realizó la síntesis del Li_2ZrO_3 por reacción química en estado sólido para posteriormente tomarlo como referencia y comparación en los siguientes análisis. Se partió de carbonato de litio (Li_2CO_3 , Aldrich, 99%); considerando un exceso de 10% en masa de litio, dada la capacidad de éste a sublimar a temperaturas superiores de 600°C ⁶³, y óxido de zirconio (ZrO_2 , Aldrich, 99%). Se realizó la mezcla mecánica en un mortero de ágata, empleando acetona como medio para homogeneizar los reactivos sólidos. La reacción ocurrida es tal como se muestra en la siguiente ecuación.



Finalmente, la muestra fue sometida a un tratamiento térmico de 850°C durante 6 horas en una atmósfera de aire.

2.1.3. Síntesis de Li_2ZrO_3 modificados

La síntesis planeada del metazirconato de litio poroso ha sido considerando diferentes tamaños de diámetro de esferas de poliestireno (400, 800 y 1200 nm) y variando el porcentaje en masa de la cantidad de esferas utilizadas (40, 30 y 20%). Las cantidades fueron tomadas en referencia al volumen de los espacios no ocupados en un empaquetamiento compacto, tomando como punto de partida el 46% de volumen total de los espacios intersticiales en el empaquetamiento. En la figura 8 se muestra un esquema general de algunos de los pasos requeridos para la obtención de materiales porosos. Lo cual a grandes rasgos implica: Una vez que se tiene el arreglo de las esferas del agente estructurante, ya sea en solución o compactada (pastilla) se procede al llenado de los intersticios con los precursores del material de interés haciendo que éste solidifique; para tal caso se puede hacer promoviendo la precipitación o la hidrólisis y policondensación de la solución precursora. Posteriormente se obtiene un material compuesto formado por una matriz o fase continua cerámica (o su precursor) y una fase dispersa (el

⁶³

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

agente formador de poro). Finalmente, ya sea por calcinado o extracción por solventes orgánicos, el agente estructurante es eliminado del material compuesto, obteniéndose la estructura porosa ordenada, el cual constituye una replica inversa del agente estructurante.

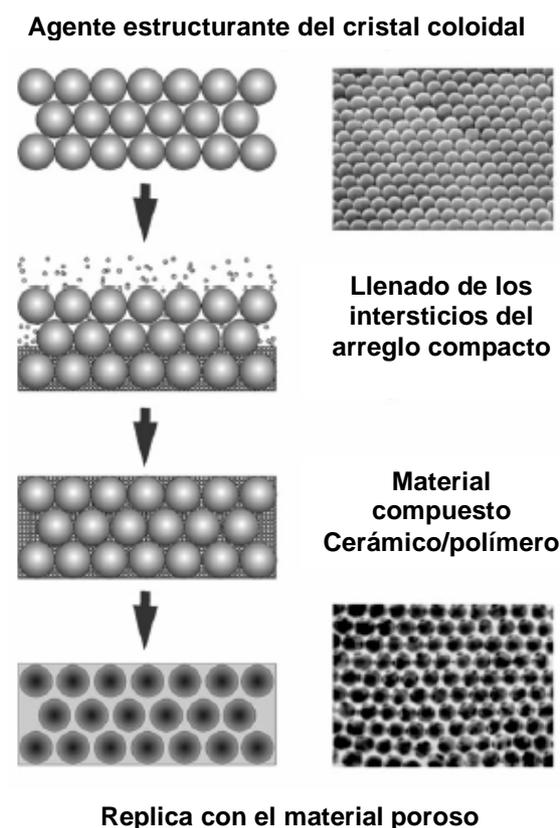


Figura 8. Esquema del procedimiento general para replicar la estructura del agente estructurante en material poroso⁶⁴.

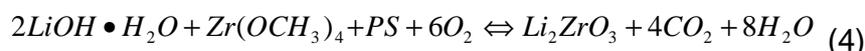
Previo a determinar el mejor método de síntesis del cerámico con el agente estructurante se hicieron una serie de pruebas. Algunas de ellas implicaron hacer la infiltración de los iones de Li^{1+} y Zr^{4+} en pastillas de poliestireno. Sin embargo, no fue posible la obtención de las fases de los productos deseados. También se hicieron diversos ensayos para seleccionar los precursores de litio y zirconio, eligiendo finalmente hidróxido de litio y acetato de zirconio como los más adecuados.

⁶⁴ O.D. Veleu, A.M. Lenhoff . *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5 (2000) 56-63

Finalmente, a partir de varios intentos se determinó que la forma más apropiada para sintetizar el Li_2ZrO_3 con propiedades porosas era teniendo las esferas de PS dispersadas en un medio acuoso y posteriormente generar en este mismo medio el Li_2ZrO_3 por disolución y pirólisis.

Las esferas de poliestireno fueron redispersadas en una solución 1:1 de etanol:agua con ayuda de un ultrasonificador en un lapso de 10 minutos. Posteriormente se agregó la solución de hidróxido de litio ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 99%+, Aldrich) disuelta en etanol-agua, manteniéndose en agitación vigorosa (300 rpm) y aplicando ultrasonido. Para este caso, igualmente, se consideró un exceso en 10% de litio, dada la capacidad de éste de sublimar a altas temperaturas. Se verificó que el pH estuviera en un intervalo de 8 a 9.⁶⁵ Este factor es muy importante dado que para lograr la estructura lo más ordenada posible es necesario preparar una buena suspensión dispersada tanto del agente estructurante como del cerámico. En seguida, se agregó, por goteo, acetato de zirconio ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$, Aldrich) lo cual originaría la formación del zirconato de litio. La reacción continuó en agitación vigorosa durante 30 minutos más, obteniéndose el material compuesto.

El material compuesto cerámico/polímero fue secado a 60°C por 18 horas y finalmente calcinado en dos etapas: 400°C durante 4 horas en una rampa de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, con la finalidad de eliminar el material orgánico y 800°C durante 3 horas en una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, para completar la reacción. En la siguiente ecuación se ejemplifica la reacción efectuada.



2.2. Técnicas de caracterización

Las técnicas que se emplearon para caracterizar los productos obtenidos fueron: difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB),

⁶⁵ Sakka. Yoshio, Tng. Fengqiu, Fudouzi. Hiroshi; Science and Technology of Advance Materials, 6 (2005), 915-920.

microscopía electrónica de transmisión (MET), determinación de área superficial por adsorción de nitrógeno y análisis termogravimétrico (ATG), con flujo de CO₂.

2.2.1. Difracción de rayos X

En la actualidad se han diversificado mucho las técnicas por difracción de rayos X, pero en general, se emplean con dos objetivos principales: a) estructuralmente, para conocer la constitución de compuestos puros tales como minerales, compuestos orgánicos, organometálicos, inorgánicos, etc.; b) analíticamente, para la identificación y determinación, a veces cuantitativa, de las fases presentes las mezclas. Se utiliza frecuentemente en campos como la metalurgia, geología, química orgánica e inorgánica, cerámica, cementos, vidrios, etc.

Los rayos X se pueden definir como una radiación electromagnética producida por la desaceleración en el impacto de un haz de electrones de gran energía contra los átomos de un metal, generalmente. También se originan durante las transiciones electrónicas en los orbitales más internos de los átomos.

Una forma por la cual se han tratado la difracción de rayos X por cristales es en base a la Ley de Bragg, en la cual se representa a los cristales construidos por familias de planos que actúan como espejos semitransparentes donde al incidir un haz monocromático de rayos X, ocurre el proceso de la difracción, el cual se representa muy apropiadamente por uno de "reflexión".

Los rayos X penetran bajo la superficie del cristal y los rayos "reflejados" de la familia de planos atómicos sucesivos, pueden o no estar en fase. La condición para lograr un máximo de intensidad reflejada es que la contribución de los planos sucesivos deben estar en fase. Si el espaciamiento interplanar se denomina d esta condición se expresa por:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (5)$$

ecuación conocida como Ley de Bragg.

Donde:

n es un número entero,

λ es la longitud de onda de los rayos X,

d es la distancia entre los planos de la red cristalina y,
 θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión (Figura 9).

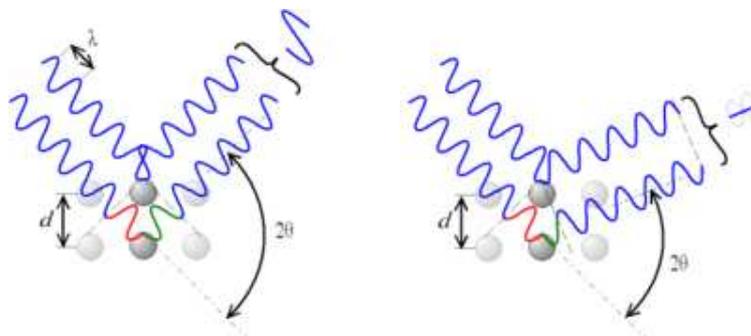


Figura 9. Esquema de las variables a considerar en la ley de Bragg.

Algunas de las ventajas que representa el empleo de la difracción de rayos X se encuentran:

- identificación de un compuesto cristalino puro o los componentes de una mezcla,
- no hay destrucción de la muestra,
- facilidad de identificación de polimorfos,
- estudio de compuestos no estequiométricos
- único método que acepta cualquier tipo de material cristalino para su análisis⁶⁶.

En este trabajo de tesis, esta técnica se empleó para determinar cualitativamente las fases presentes y de interés en cada uno de los productos obtenidos. Se empleó para tal caso, un difractómetro Bruker axs D8 Advance con ánodo de cobre, y se usó la radiación $K_{\alpha 1}$ del Cu, seleccionada con un monocromador. Se utilizó un detector de centelleo y la geometría utilizada en el difractómetro fue Bragg-Brentano. Las condiciones de corrida empleadas en la medición fueron a intervalos de medición de 10 a 60°, tamaño de paso 0.017°, tiempo de medición para cada punto 0.7 s en un tiempo total de medición de 37 minutos.

⁶⁶ Castellanos, María A. *Difracción de rayos X: método de polvos*, Cuaderno de posgrado, Facultad de Química, UNAM, México, 1990, 29, p. 21-43.

2.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos, develando información morfológica de la muestra analizada. Con esta técnica es posible hacer estudios microestructurales de zonas microscópicas del material de interés. Las principales ventajas de esta técnica son su alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), una amplia profundidad de campo que brinda una apariencia tridimensional a las imágenes además de la sencilla preparación de las muestras.

Las aplicaciones del MEB son muy variadas y abarcan desde la industria metalúrgica hasta la medicina forense dada su amplia gama de análisis que proporciona, como textura, tamaño y forma de la muestra.

Su funcionamiento es con base a aceleración de electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en el cañón del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 volts. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes 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. Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea⁶⁷.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra. La energía que pierden los electrones al chocar contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X. 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. En la imagen de la figura 10 se representa el funcionamiento, obtención de la imagen y partes que conforman el equipo de MEB.

⁶⁷ Callister William, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Ed. Reverté, España, 2007, págs 86-88.

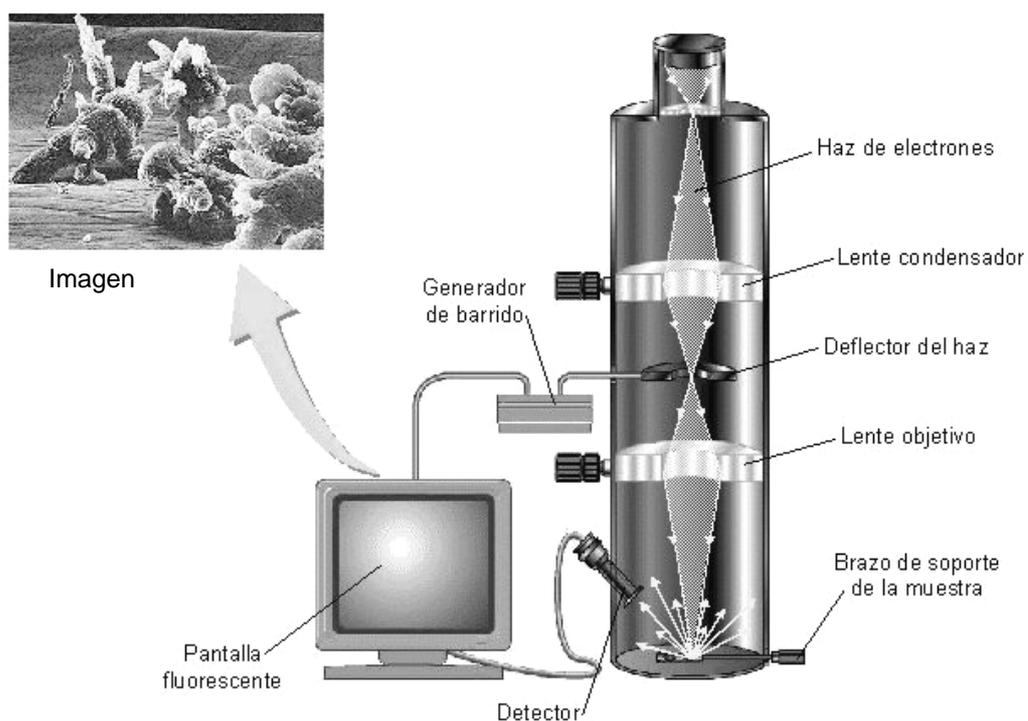


Figura 10. Estructura, funcionamiento y obtención de imágenes en un microscopio electrónico de barrido

La muestra requiere la condición de que sea conductora o en caso de no serlo se recubren con una capa de metal delgado.

La microestructura, morfología, forma, textura, tamaño y agregados de poros y granos de los productos obtenidos fueron analizados por el empleo de esta técnica, en este trabajo de tesis. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Stereoscan 440, Leica-Cambridge. Dado que el cerámico empleado no tiene la propiedad de ser conductor, fue necesario recubrirlas con oro para poder ser observables, esto se logró empleando la técnica de deposición por plasma.

2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La microscopía electrónica de transmisión es una poderosa herramienta de análisis microestructural que permite visualizar detalladamente un objeto debido a su amplio poder de resolución.

En el microscopio electrónico de transmisión se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del intervalo de 100 a 200 keV, o más. Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea lo suficientemente delgada, es decir, "*transparente*" a los electrones.

Una parte de esos electrones son rebotados o absorbidos por la muestra y otros lo atraviesan formando la imagen aumentada de la muestra, la cual es generada por efecto de contrastes. (Se define el contraste como diferencias en intensidad entre dos zonas adyacentes). Así, en MET se hace una distinción fundamental entre contraste de amplitud y contraste de fase. En la mayoría de situaciones ambos tipos contribuyen a la formación de la imagen pero uno de ellos tiende a dominar⁶⁸. En la figura 11 se muestra esquemáticamente la estructura y funcionamiento general de un microscopio electrónico de transmisión.

Las aplicaciones de la técnica son diversas tanto en Ciencia de Materiales, como en Ciencias Biomédicas, aplicándose por ejemplo para: a) determinación de la morfología: forma dimensiones y posición de monocristales o partículas observadas en la muestra; b) determinación de la cristalografía: posición de los planos cristalinos, estudio de los defectos, etc.; c) determinación de la composición química de fases o mezcla de ellas.

⁶⁸ Reimer Ludwing, Kohl Helmut, *Transmisión electron microscopy: physics of image formation*, 1a. edición, Springer, USA, 2008.



Figura 11. Estructura, funcionamiento y obtención de imágenes en un microscopio electrónico de transmisión.

Para este trabajo de tesis, la técnica de MET se empleó para la visualización tridimensional, por contraste de fases, para obtener una mayor resolución morfológica de las muestras sintetizadas. Se empleó un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-1200EX.

2.2.4. Determinación de área superficial por adsorción de nitrógeno

La determinación del área superficial de un material es de gran importancia para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán pronto se disuelve un polvo dentro de un solvente, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o cuán efectivamente un absorbente elimina un contaminante, etc.

La adsorción se define como la acumulación de material (denominado adsorbato) en una superficie, es muy diferente de la absorción, que es un

fenómeno de volumen. Existen dos tipos de adsorción: fisisorción, en la cual la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química; y quimisorción, en la cual la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, para dar lugar a una especie distinta.

La técnica básica de medición de propiedades texturales está basada en la generación de isothermas de adsorción-desorción. La determinación del área superficial, implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno (N_2 como adsorbato), requerido para formar una capa con un espesor monomolecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica (N_2 líquido). Conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas es posible estimar el área total del sólido en estudio.

Clásicamente, las mediciones necesarias son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido al cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas requeridas en el proceso. La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción, las cuales están clasificadas de acuerdo a la IUPAC en seis tipos, dependiendo el tipo de material estudiado⁶⁹.

Antes de determinar las áreas superficiales fue necesario desgasificar el adsorbente para eliminar humedad y cualquier tipo de residuos orgánicos, mediante la exposición de las mismas en alto vacío y calentando a 150°C durante un tiempo de 22 horas. Posteriormente se colocaron en el dispositivo, usando un equipo BELSORP-Mini II, marca BEL INC, con un flujo de N_2 y sumergidas en nitrógeno líquido (77K).

La determinación numérica de las áreas superficiales se hizo con el uso del modelo matemático de BET, como se ha mencionado en los párrafos anteriores.

⁶⁹ Gregg, S. J., Sing K. S., *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press, 2ª ed., 1991.

2.2.5. Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico es un método para caracterizar propiedades térmicas de un material en bulto. Este método dispone detalladamente de información respecto a la estabilidad térmica y descomposición de un material al igual que la información estructural de materiales compuestos. Los cambios de masa durante la evolución del análisis termogravimétrico pueden ser atribuidos además de la descomposición, a la sublimación, reducción, desorción, absorción, adsorción y la vaporización del material.

El modo de operación es relativamente sencillo; el sólido es colocado en un portamuestras muy ligero de la termobalanza y posteriormente calentado de acuerdo a las condiciones de calentamiento establecidas. El seguimiento termodinámico puede ser estudiado en vacío o con la presencia de un gas acarreador, tales como O₂, N₂ o Ar.⁷⁰

Un equipo de termogravimetría consta de cinco elementos esenciales: balanza analítica sensible, horno, mecanismo para controlar la atmósfera dentro de la cámara y la computadora que proporciona la gráfica del comportamiento de la masa en función de la temperatura o del tiempo.

De la misma forma que se determina la pérdida de masa, por ATG también es posible determinar de una forma precisa la entalpía del proceso en estudio (ΔH), entre otras medidas termogravimétricas.

Para este trabajo, destaca la utilidad de la técnica como evaluación de la captura de CO₂ por análisis de pérdida o ganancia de masa. Todas las muestras obtenidas fueron evaluadas por un análisis dinámico, utilizando una atmósfera de bióxido de carbono, en un intervalo de temperatura de 30 °C a 750 °C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y con flujo de CO₂ (60 ml/min). Para la realización de las pruebas anteriores se empleó un equipo Q500HR de la marca TA Instruments.

⁷⁰ Fahlman Bradley D. *Materials Chemistry*, ed. Springer, The Netherlands, 2008, p. 420-421.

CAPÍTULO 3

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se incluyen la serie de resultados obtenidos durante los procesos de síntesis, caracterización y análisis de las propiedades captoras de CO₂ del zirconato de litio con sus diversas modificaciones. Se realizará el análisis y descripción de acuerdo a cada técnica de caracterización empleada.

3.1. Difracción de rayos X

3.1.1. Li₂ZrO₃ por reacción química en estado sólido, como referencia

En la figura 10 se muestra el difractograma del Li₂ZrO₃ sintetizado por reacción química en estado sólido.

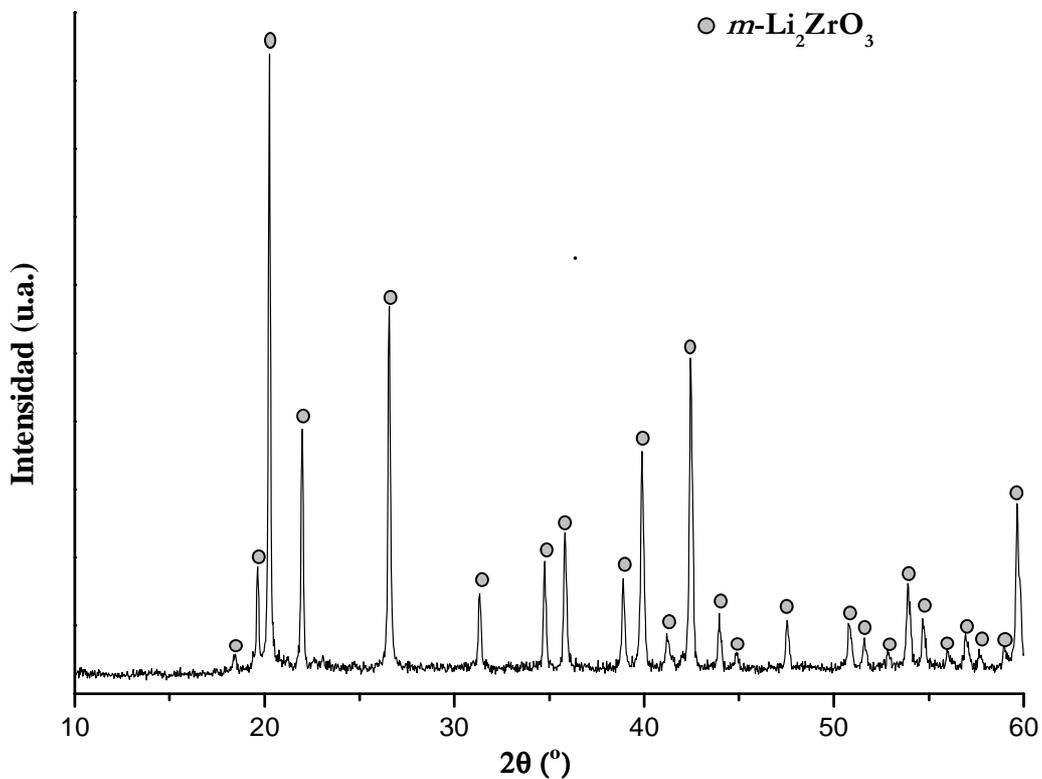


Figura 10. Difractograma del Li₂ZrO₃ sintetizado por reacción química en estado sólido.

La caracterización por DRX de este compuesto, muestra la obtención del Li_2ZrO_3 en su fase monoclinica pura, coincidiendo todos los picos de acuerdo a la ficha PDF 33-0843 de la base de datos JCPDS (ver apéndice A1), tal como se muestra en el difractograma de la figura 10. No hay la presencia evidente de impurezas; incluso, se aprecia que la muestra presenta buena cristalinidad. Como se mencionó en el apartado anterior, la síntesis y caracterización de esta muestra permitirá posteriores comparaciones en los análisis.

3.1.2. Li_2ZrO_3 modificados

De una manera comparativa, a continuación se muestran los difractogramas del Li_2ZrO_3 con y sin modificar, identificando las variaciones respecto a las fases que se obtienen (figura 11). En forma abreviada, para las muestras modificadas, sólo se referirá al porcentaje en volumen de esferas de PS agregadas y el tamaño de esfera empleados, por ejemplo, PS-20 a 1200nm.

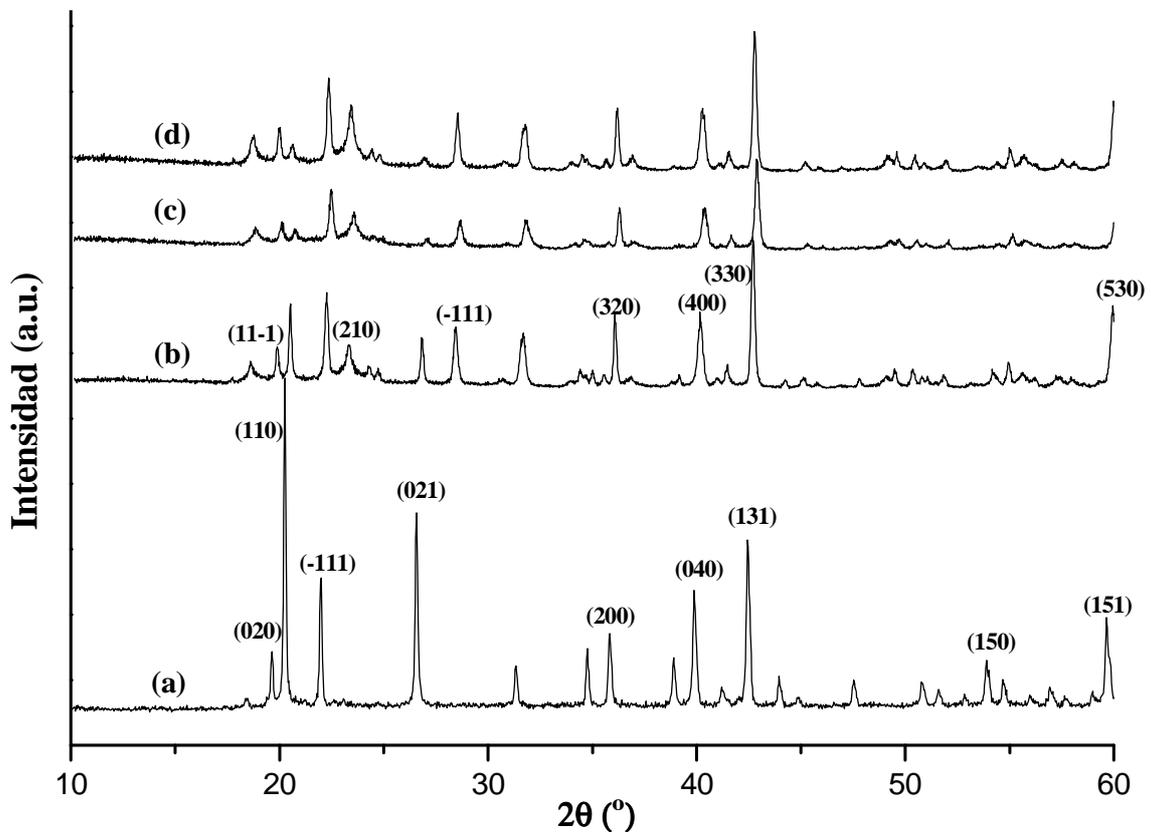


Figura 11. Comparación de los difractogramas obtenidos: a) Li_2ZrO_3 estado sólido, b) PS-20 a 1200 nm, c) PS-20 a 800 nm y d) PS-20 a 400 nm.

En la figura 11 se puede apreciar cómo se va modificando la presencia de las fases cuando se varía el tamaño de esferas de PS. Al comparar el difractograma de la muestra preparada por reacción química en estado sólido con los difractogramas de las muestras modificadas, se distinguen más señales además de la fase monoclinica. Estos nuevos picos corresponden a la fase tetragonal de acuerdo a los siguientes índices de Miller de aquellos que fueron más intensos, principalmente: (330), (530), (320), (400) y (210), que coinciden con la ficha PDF 20-0647 (ver anexo A2). Además, se distingue la fase $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ en (11-1) y la presencia de ZrO_2 con identificación en (-111). Con lo anterior es evidente que el contenido de la fase monoclinica disminuye en las muestras modificadas, para dar paso a la formación de otras fases.

Respecto a los difractogramas obtenidos para cada serie de muestras, se realizó una estimación semicuantitativa de la abundancia de cada una de las fases detectadas. Para esto, se midió únicamente el pico principal de cada una de las fases para relacionarlo proporcionalmente con las demás fases. Se hizo este calculo semicuantitativo, basado en el hecho de que todas las fases presentes contienen zirconio, el cual posee un coeficiente de dispersión de rayos X mucho mayor al litio (2.245)⁷¹, lo que reduce de forma importante variaciones debidas a factores estructurales y al mismo tiempo valida este análisis.

Se hizo la determinación en función al porcentaje de la cantidad de esferas agregadas en cada síntesis y para cada serie de tamaño de esfera de PS usadas. Los comportamientos de la determinación anterior se muestran a continuación en los siguientes gráficos.

⁷¹ International Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press Vol. 4. England, 1968.

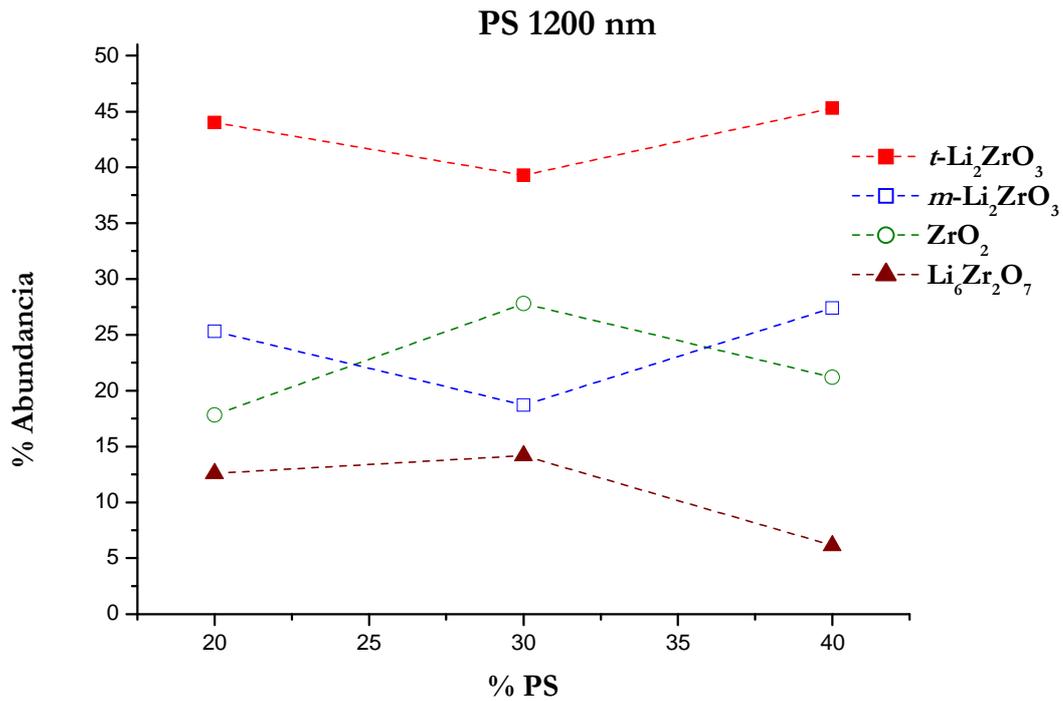


Figura 12. Comportamiento de las distintas fases obtenidas del óxido cerámico modificado con un tamaño de esfera de PS de 1200 nm.

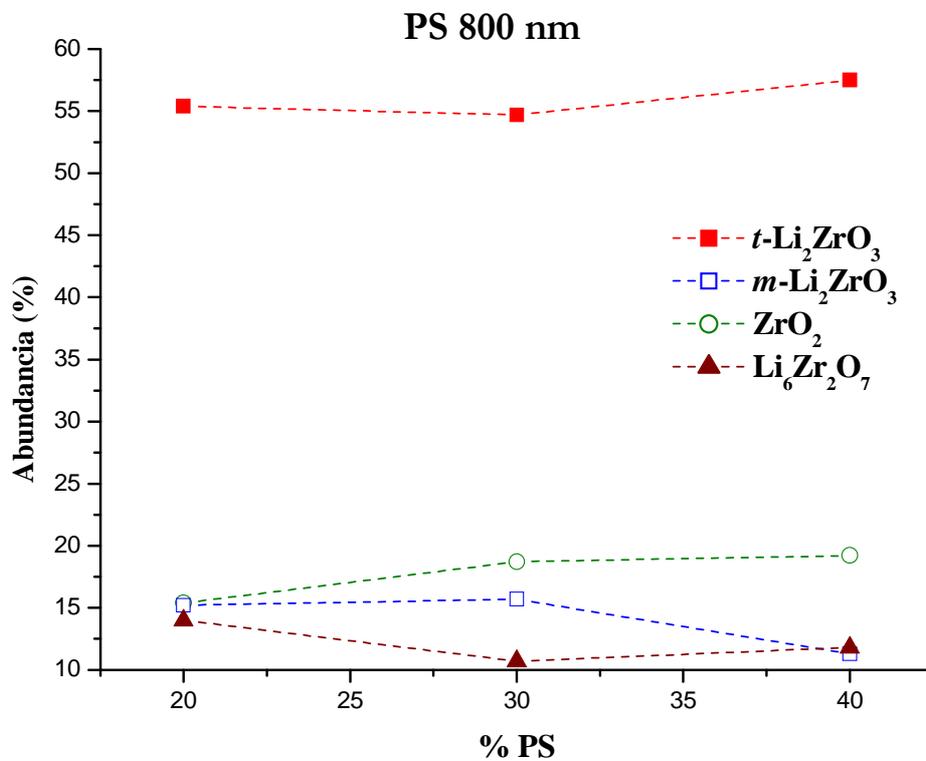


Figura 13. Comportamiento de las distintas fases obtenidas del cerámico modificado con un tamaño de esfera de PS de 800 nm.

De las muestras sintetizadas se distingue la presencia de los compuestos, ZrO_2 , $Li_6Zr_2O_7$ y Li_2ZrO_3 , en su fase tetragonal y monoclinica. En el gráfico de la figura 12 se distingue que cuando se pasa de menor a mayor cantidad de esferas de PS (20-40%) a tamaño de 1200 nm, se mantiene una mayor abundancia de la fase tetragonal del Li_2ZrO_3 en tanto que las demás fases varía ligeramente pero siempre en un mismo intervalo de abundancia. Cuando el tamaño de esfera es de 800 nm (figura 13), al incrementar la cantidad de esferas agregadas se distingue que la fase mayoritaria es $t-Li_2ZrO_3$ y las demás se mantienen constantes en pocas abundancias.

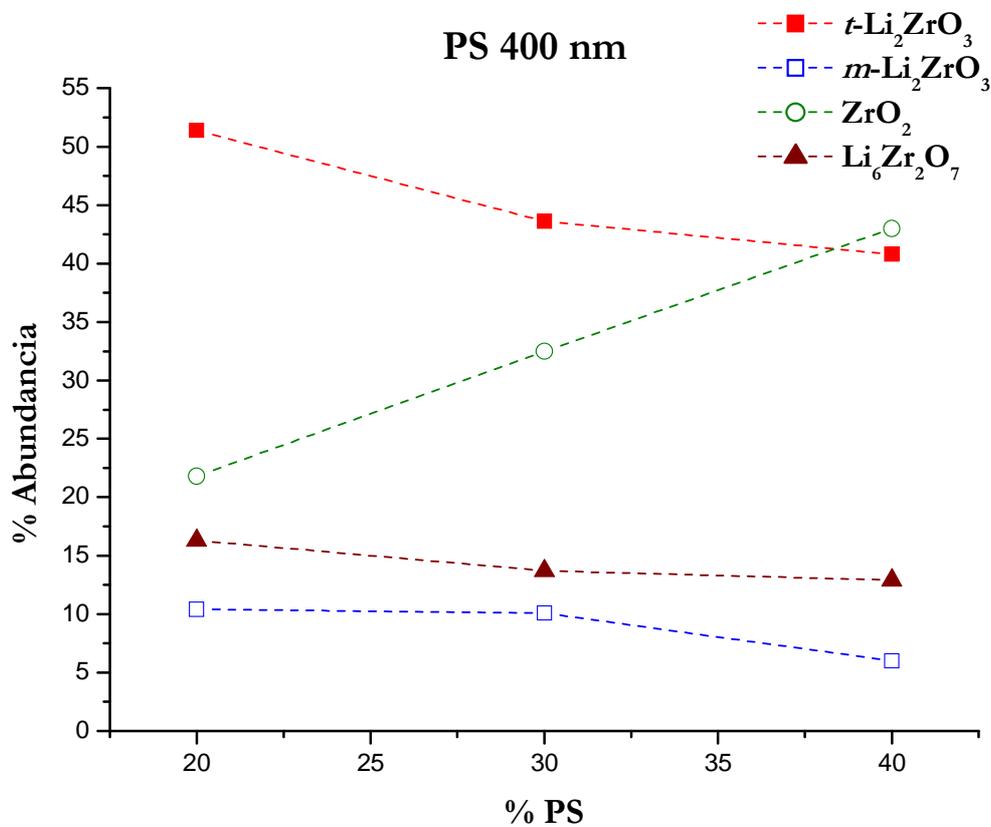


Figura 14. Comportamiento de las distintas fases obtenidas del cerámico modificado con un tamaño de esfera de PS de 400 nm.

En la figura 14 se representa el comportamiento cuando las esferas de PS fueron de tamaño de 400 nm, la tendencia en abundancia de fases no es parecida a las presentadas anteriormente (1200 y 800 nm). Como se observa, la fase $t-Li_2ZrO_3$ tiende a disminuir y el ZrO_2 a aumentar conforme se incrementa la cantidad de esferas agregadas, incluso cuando la cantidad de PS

es máxima (40%) el mayor contenido fue de ZrO_2 . En cambio, las abundancias de $Li_6Zr_2O_7$ y la fase monoclinica ($m-Li_2ZrO_3$) se mantienen con poca variación.

La tendencia antes descrita por la muestra con esferas de 400 nm, está ligada al tamaño de las partículas generadas y por ende al tamaño de poro que se ha formado (como se evidenciará microscópicamente en los siguientes análisis), el cual afecta la densidad del material, haciendo que en el bulto no conserve la totalidad de la fase $t-Li_2ZrO_3$, incluso, dichos comportamientos se podrían atribuir al tratamiento térmico durante la síntesis del cerámico con PS de menor tamaño; no se facilitó la transformación completa de las fases, encontrándose que microestructuralmente estuvieran menos disponibles a que por DRX se hiciera su identificación.

3.2. Determinación de área superficial

3.2.1. El proceso de adsorción-desorción de N_2

En las siguientes imágenes se representan las curvas típicas obtenidas de los procesos de adsorción y desorción de algunas muestras sintetizadas, de las cuales, mediante el tratamiento matemático de Brunauer, Emmett y Teller (BET) se obtiene la información final del tamaño de área de la superficie en estudio.

Del comportamiento de las gráficas de la figura 15, se distingue que las cuatro muestras analizadas manifiestan una misma tendencia. De acuerdo a los tipos de isothermas de adsorción-desorción establecidas por la IUPAQ, las aquí obtenidas son del tipo II, que corresponde a materiales no porosos o macroporosos.

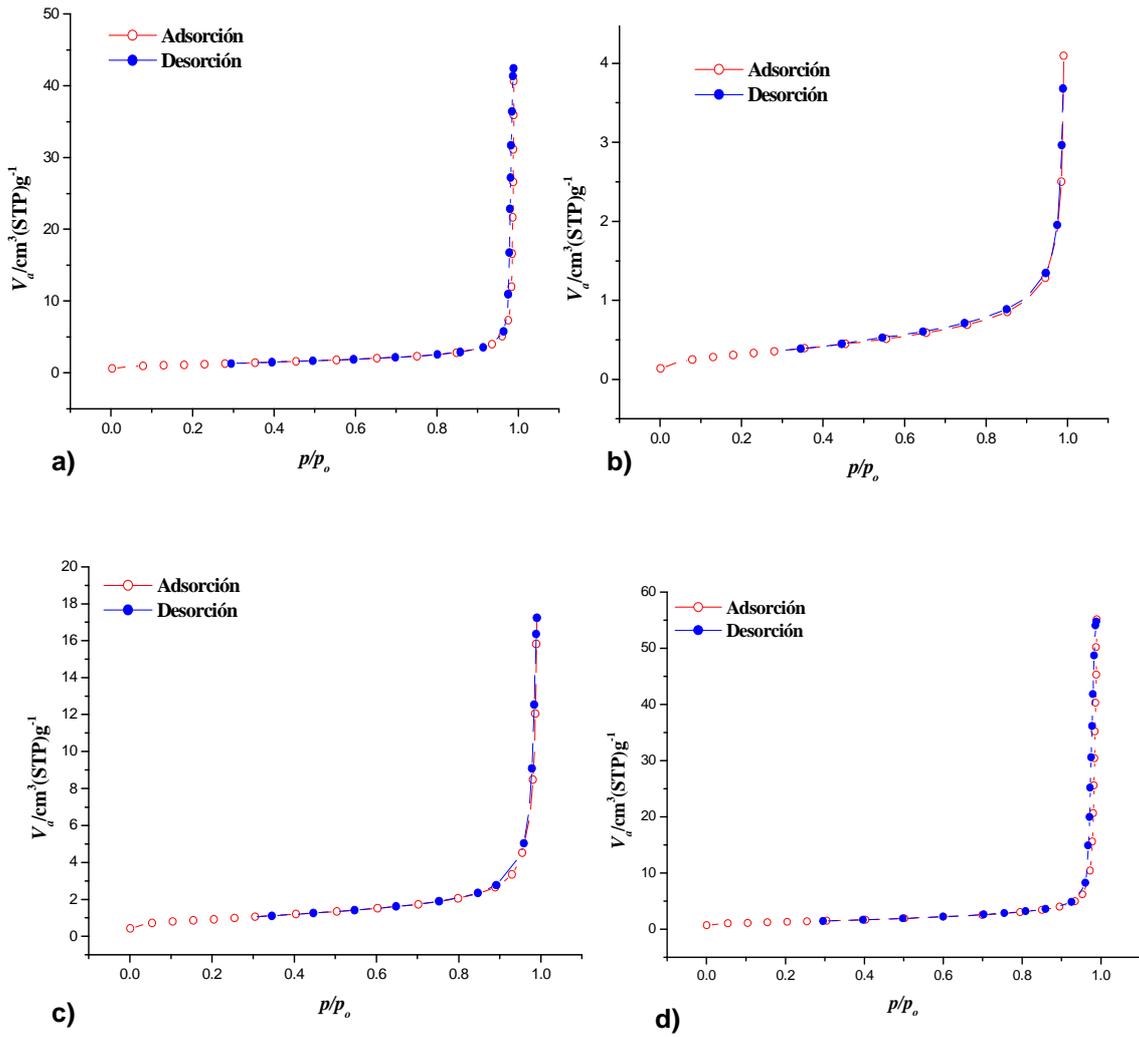


Figura 15. Isothermas de adsorción-desorción de algunas de las muestras obtenidas: a) Li_2ZrO_3 estado sólido; b) PS-20 a 1200 nm; c) PS-20 a 800 nm; y d) PS-20 a 400 nm.

3.2.2. Áreas superficiales

En la siguiente tabla se resumen las áreas superficiales obtenidas, por el modelo de BET, para cada una de las muestras sintetizadas a modo de comparación con el material sin modificar.

Tabla 3. Valores de área superficial obtenidos para cada muestra sintetizada.

Tamaño de esfera de PS (nm)	Cantidad de esferas de PS (%)	Área superficial (m ² /g)
1200	20	4.1
	30	4.2
	40	3.3
800	20	4.4
	30	4.2
	40	4.0
400	20	3.3
	30	2.5
	40	2.5
Li ₂ ZrO ₃ (estado sólido)	-----	1.1

En la tabla 3, se distingue que efectivamente hay una variación estructural que ha permitido obtener áreas hasta cuatro veces mayores, en comparación con la obtenida de la muestra preparada por estado sólido. La variación de dichas áreas está en función tanto de la cantidad de esferas agregadas como del tamaño de éstas. Se puede suponer que el proceso de sinterizado afectó la microestructura en el caso de las muestras con las esferas más pequeñas, haciendo que los poros se encontraran menos accesibles a la adsorción de N₂ y por lo tanto se obtuviera una menor área superficial.

El comportamiento de los datos anteriores lleva a inferir que las mejores condiciones para la absorción de CO₂ son en la serie de muestras sintetizadas con tamaño de esferas de 800 nm, debido a su mayor área superficial. Por lo tanto, esta serie es la que se ha elegido para hacer el análisis detallado de microestructura y análisis termogravimétrico.

3.3. Microscopía electrónica de barrido

El análisis morfológico, microestructural y de textura fue hecho usando microscopía electrónica de barrido de las muestras seleccionadas en referencia al área superficial obtenida, como se explicó anteriormente.

3.3.1. Esferas de poliestireno

En la figura 16 se muestran las micrografías de las esferas de poliestireno que fueron sintetizadas por el método de emulsión a diferentes tamaños de diámetro. De las esferas de PS obtenidas, es distinguible que todas prácticamente se encuentran en un empaquetamiento compacto, alcanzándose a distinguir los intersticios que serían ocupados por los materiales precursores del producto cerámico en la síntesis. Con las escalas marcadas, se corrobora que se obtuvieron en los tamaños deseados. Mediante un análisis de dispersión de tamaño de partícula se determinó que para las tres diferentes síntesis, el diámetro de las esferas fue el que se esperaba (datos no mostrados).

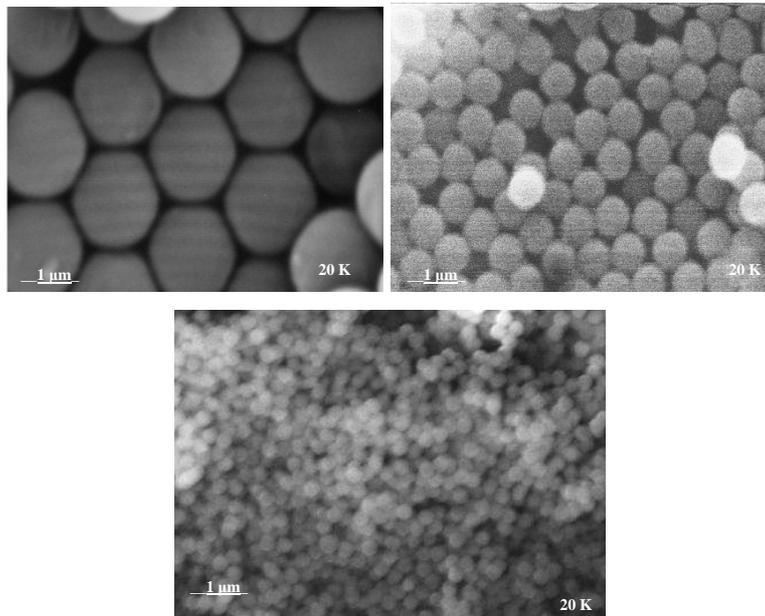


Figura 16. Micrografías obtenidas por MEB de las esferas de poliestireno sintetizadas con diferentes tamaños: a) 1200 nm, b) 800 nm y c) 400 nm.

3.3.2. Li_2ZrO_3 sintetizado por reacción química en estado sólido

En las imágenes de la figura 17 se muestran las micrografías del Li_2ZrO_3 sintetizado por reacción química en estado sólido. Se puede distinguir que las partículas están en forma de grandes aglomerados densos formados por granos de más de un micrómetro de tamaño. Igualmente, se puede diferenciar que la mayoría de dichas partículas tienen formas cúbicas y con textura superficial que se podrían considerar lisas. Las características antes mencionadas, son debidas principalmente al proceso de sinterizado, y la técnica de síntesis empleada, entre otros factores.

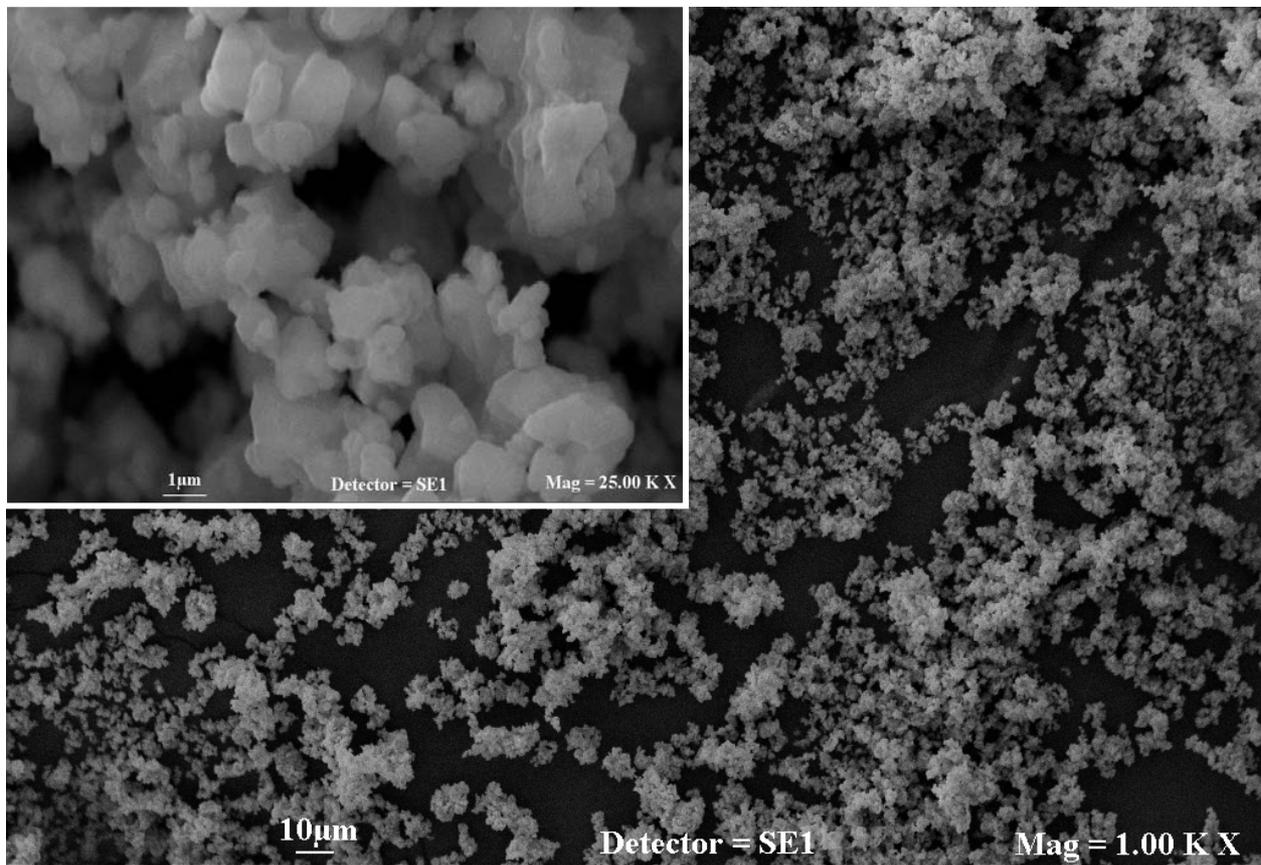


Figura 17. Micrografía obtenida por MEB de Li_2ZrO_3 sin agente estructurante, sintetizado por reacción química en estado sólido.

3.3.3. Selección de Li_2ZrO_3 modificados

En las siguientes imágenes (figuras 18, 19 y 20) se muestran las micrografías de las diferentes muestras obtenidas cuando se ha variado la cantidad de esferas de PS. En este caso se comparan las muestras analizando la serie de tamaño de 800 nm.

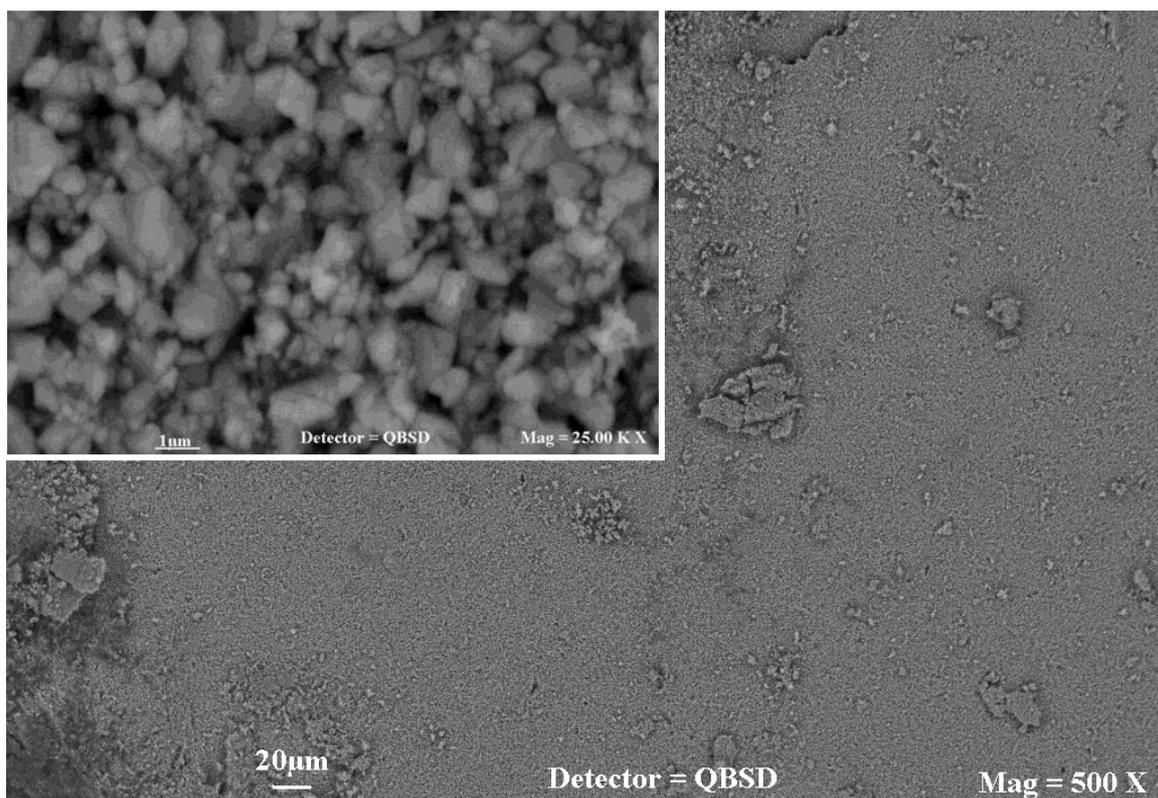


Figura 18. Micrografía de la muestra de Li_2ZrO_3 con 20% de esferas de PS con tamaño de 800 nm.

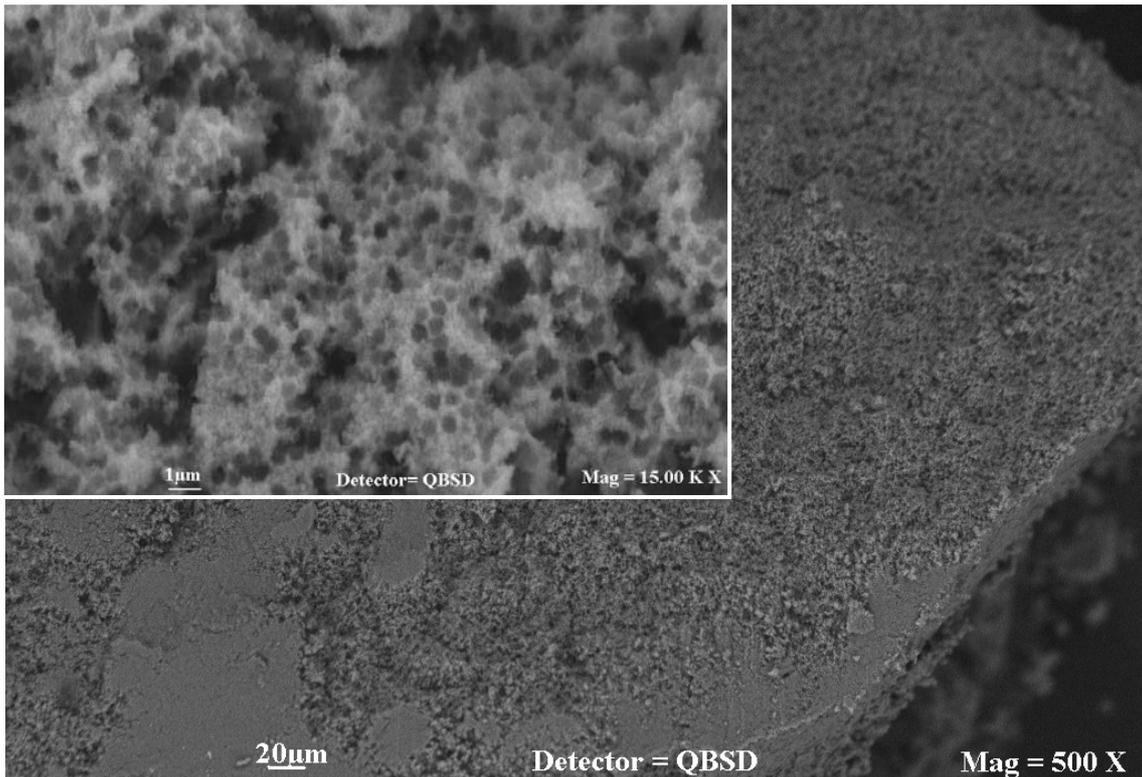


Figura 19. Micrografía de la muestra de Li_2ZrO_3 con 30% de esferas de PS con tamaño de 800 nm.

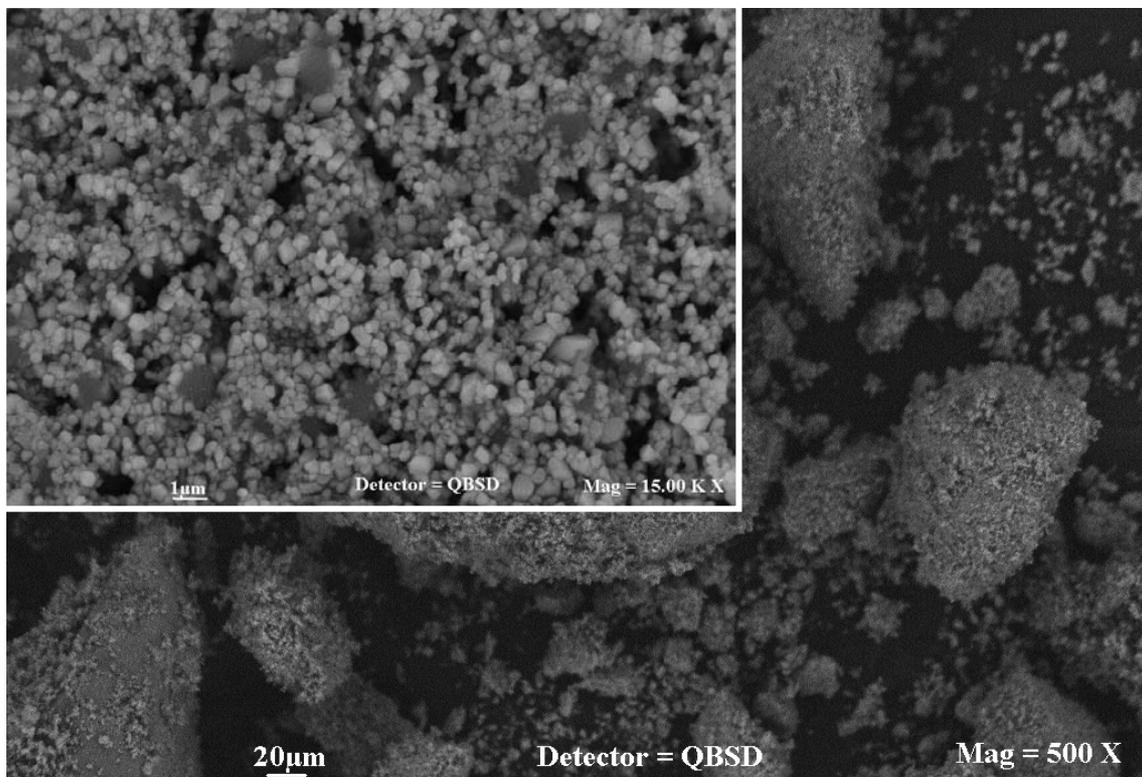


Figura 20. Micrografía de la muestra de Li_2ZrO_3 con 40% de esferas de PS con tamaño de 800 nm.

Las tres imágenes anteriores corresponden al mismo tamaño de esferas de PS (800nm), pero con variación en la cantidad de agente estructurante agregado. Se puede distinguir que cuando se añadió una menor cantidad de esferas (20%) se alcanza a apreciar una ligera formación de macroporos muy dispersos y con una morfología un tanto parecida a la muestra preparada por estado sólido, diferenciándose en los tamaños de grano. Este comportamiento era de esperarse debido a que el empaquetamiento compacto no es uniforme con esa cantidad de esferas de PS que se agregaron. Por el mismo hecho, se distingue un tipo de agregado de partículas muy parecido a la muestra preparada por estado sólido, donde el proceso de sinterizado también es evidente. Así mismo, se distinguen partículas grandes, lisas y un tanto densas de más de 1 μ m, pero también hay la presencia de partículas muy pequeñas, alrededor de 100 nm; por la forma de los granos, se aprecian partículas de carácter cúbicas.

Cuando se agrega 30% de esferas de PS es más evidente la formación del material macroporoso. La distribución de dichos poros es más dirigida a un empaquetamiento compacto, pues el proceso de sinterizado hace que la conformación de los poros sea más homogénea por la contracción de volumen en el material cerámico. Se alcanza a distinguir que los poros son de alrededor de 400 nm; indicando que la contracción del tamaño inicial (800 nm) es del 50%. Se muestra que la textura ahora es muy diferente que en las muestras anteriores, incluso en la forma de los granos.

Cuando se agrega la cantidad estimada a un mayor llenado de los intersticios (40%), se observa ahora que los poros prácticamente no son evidentes, incluso las partículas son muy parecidas a las de la imagen 18, con la diferencia del tamaño de partícula, que ahora es menor (aproximadamente 500 nm). Esto lleva a inferir, igual que el primer caso, un efecto de sinterizado. Como las esferas antes de calcinarse ocupaban la mayor cantidad de volumen, el material tenía poco espacio para llenar los intersticios entonces favoreció un tamaño de partícula menor, aunado al proceso de sinterizado, con contracción de volumen. Igualmente se distinguen partículas un tanto densas con algunas formas poligonales.

En la siguiente imagen se presenta la micrografía de la muestra cuando se ha agregado 40% de esferas pero con el mayor tamaño de éstas (1200 nm). Se ha elegido esta muestra para tener un mayor parámetro de comparación respecto al afecto que genera la variación del tamaño de esferas y la cantidad de éstas agregadas en la respectiva síntesis.

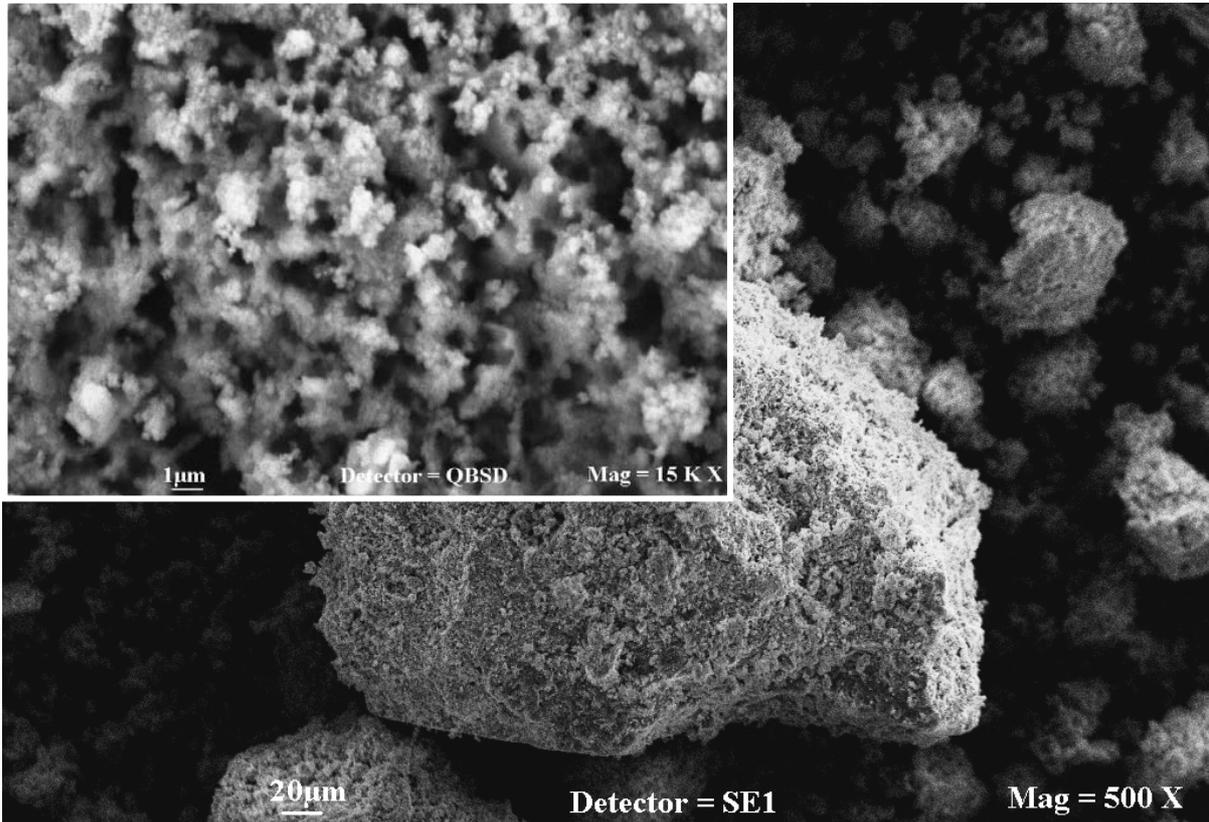


Figura 21. Micrografía de la muestra de Li_2ZrO_3 con 40% de esferas de PS con tamaño de 1200 nm.

En la figura 21 con el mayor tamaño de esferas de PS (1200 nm), se distingue una microestructura muy diferente a las mostradas en la serie anterior. Son evidentes la presencia de poros un tanto más uniformemente distribuidos, a comparación de la figura 20, donde se ha usado la misma cantidad de esferas, pero con efecto morfológico distinto, siendo distinguible la diferencia en el tamaño de los macroporos que se originan cuando el diámetro de esfera usado es distinto. Estas diferencias morfológicas también están relacionadas con el proceso de sinterizado, ya que en algunas regiones los poros se han perdido o fusionado entre ellos logrando un poro aun más grande de lo esperado; el tamaño de estos es de hasta 800 nm, distinguiendo

nuevamente que hubo una disminución en tamaño del 50 %, igual que la serie anterior. Se diferencia una superficie formada por cúmulos de granos muy pequeños; lo cual está en relación con la poca disposición de volumen en los intersticios para ser llenados por el material precursor.

Para poder corroborar el comportamiento del tamaño de las esferas de PS como principal agente modificador microestructural, ahora se describe la muestra con 40% de PS a 400 nm de tamaño (figura 22).

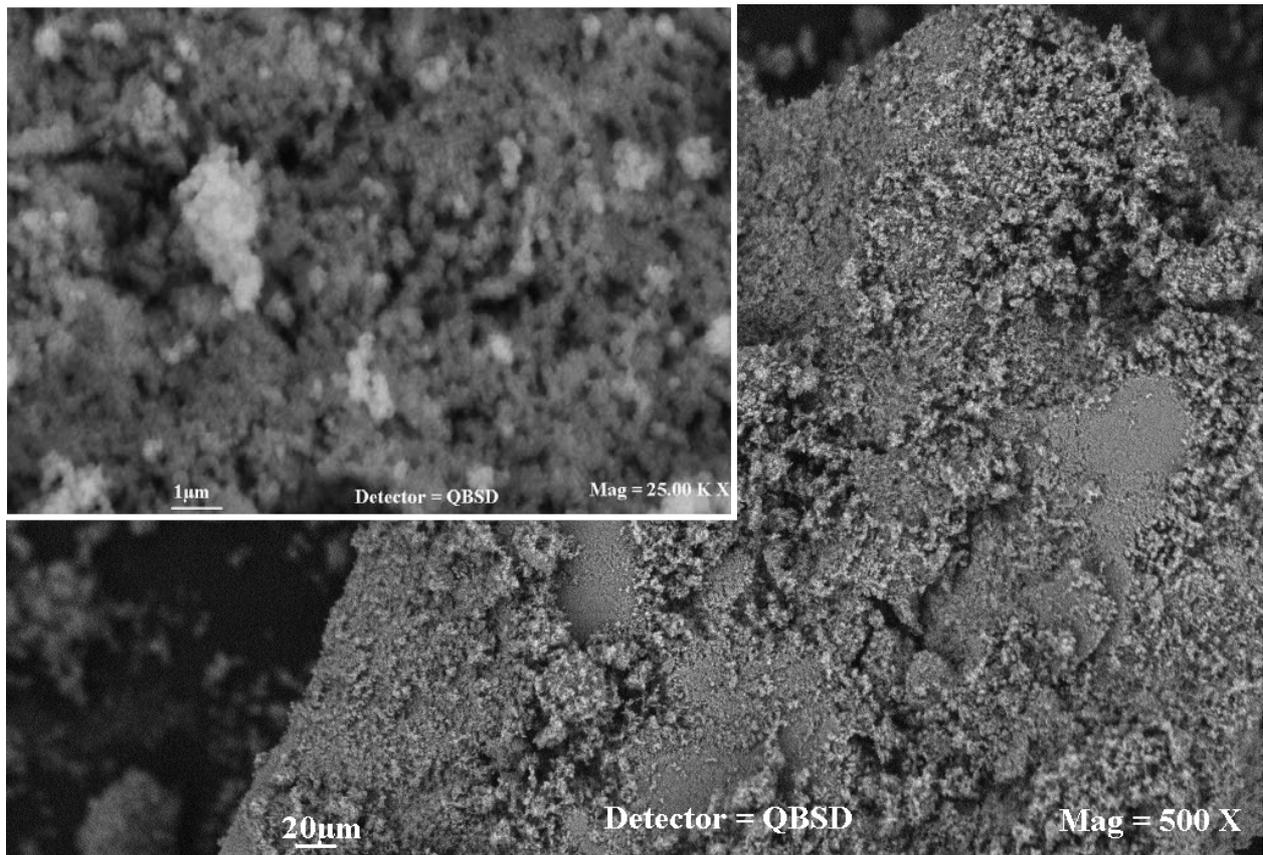


Figura 22. Micrografía de la muestra de Li_2ZrO_3 con 40% de esferas de PS con tamaño de 400 nm.

En el caso de usar un tamaño de esfera de PS muy pequeño, es distinguible una morfología distinta de las vistas en la figura 20 y 21, donde se usó la misma cantidad de esferas y estas diferencias microestructurales están debidas al tamaño de esferas usadas y a factores de tratamiento térmico, como se ha venido mencionando. En este caso, se distingue un tamaño de poro de

aproximadamente 100 nm, donde igualmente se cumple la tendencia en contracción del tamaño de esfera con que se sintetizó, tal como lo han mostrado los casos anteriores. En algunas regiones no es distinguible el tamaño de poro, dada la contracción de volumen y por el efecto de sinterizado. Estas características morfológicas están en relación a la poca área superficial obtenida, a pesar que se han generado tamaños de poro pequeños, en comparación con los casos anteriores. Lo anterior tuvo como consecuencia que no se permitió la adsorción de las moléculas de N_2 , al momento de determinar el área.

El uso de agentes estructurantes para originar cerámicos de litio totalmente porosos y ordenados no ha sido del todo fácil con las técnicas descritas en este trabajo. Para tal caso, se requieren otro tipo de técnicas o en condiciones especiales, como medios electroquímicos por ejemplo. Particularmente para el caso del Li_2ZrO_3 poroso es difícil su síntesis porque no es tan fácil que adquiera, tal cual, la forma del agente estructurante. Como se ha mencionado, el litio tiende a sublimar a altas temperaturas, por lo tanto el ZrO_2 (presente en la composición inicial de las muestras, ver DRX) sería el único soporte de los poros, pero como el Li_2ZrO_3 en estas muestras es de mayor abundancia que el ZrO_2 , entonces la estructura de los poros es poco distinguible en algunos casos y en otros no es posible por el mismo efecto del tamaño de las esferas de PS usadas.

3.4. Análisis de captura de CO_2

En el capítulo introductorio se ha dado la descripción detallada del proceso por el cual ocurre la absorción y desorción de CO_2 en el Li_2ZrO_3 . Dichos procesos, son corroborados en este apartado, mediante la ayuda de técnicas termogravimétricas. Se hará la evaluación de la captura de CO_2 de todas las muestras sintetizadas.

3.4.1. Descripción del proceso de absorción

En la figura 23 se describen las etapas ocurridas durante el proceso de absorción de CO₂, las cuales fueron monitoreadas por termogravimetría; se presenta el análisis de la muestra P40-400 nm. En estas etapas se puede corroborar el mecanismo macrométrico del proceso de captura de CO₂ en Li₂ZrO₃, descrito en el capítulo inicial de este trabajo; mismo comportamiento que presentan otro tipo de cerámicos con las mismas propiedades.

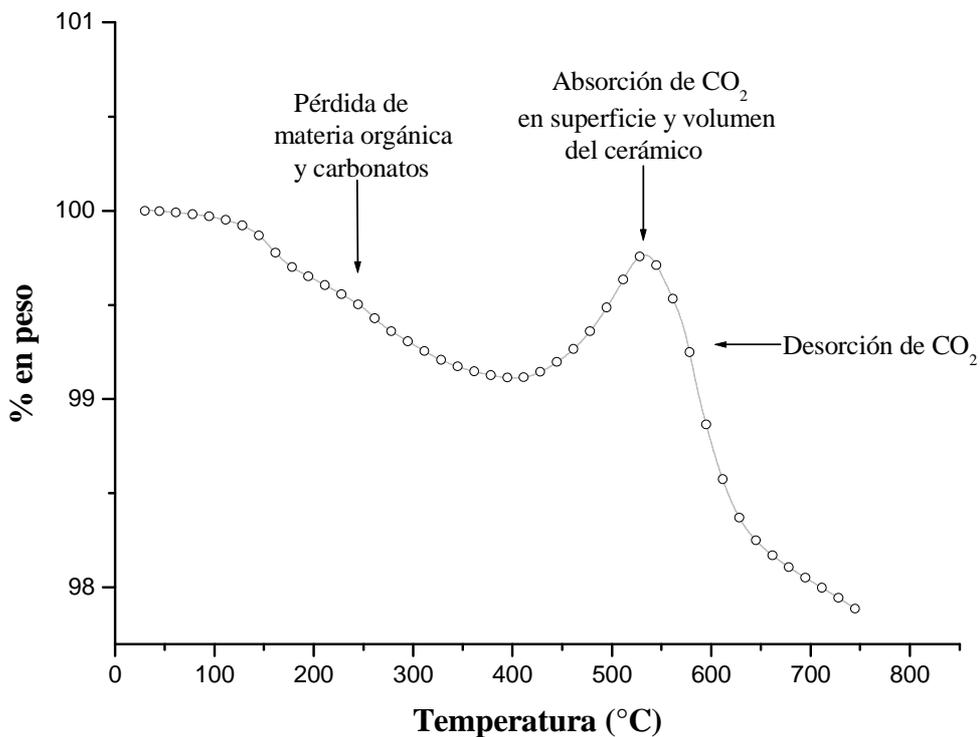


Figura 23. Descripción de las etapas de absorción de CO₂ en la muestra PS40-400 nm por ATG.

Inicialmente, conforme se incrementa la temperatura se registra una pérdida en masa de aproximadamente uno por ciento, entre 100°C y 400°C. Este decremento en masa podría estar asociado a diferentes procesos como la descomposición de materia orgánica (proveniente de los reactivos o el agente estructurante) la deshidroxilación de la superficie del cerámico y/o la descarbonatación del cerámico. Este último, generado por la posible reacción del Li₂ZrO₃ con el CO₂ atmosférico.

En un segundo paso, alrededor de 400 °C se puede identificar el inicio de una ganancia en masa. Recordando que en la literatura se ha establecido que el intervalo de temperaturas en donde se realiza la captura de CO₂ abarca de 450 °C a 650 °C,⁷² siendo justamente este proceso el que se está mostrando.

Finalmente a temperaturas iguales o mayores a 550 °C ocurre el proceso de desorción de CO₂. En otras palabras, es a partir de esta temperatura en donde acontece el proceso reversible de la reacción (ver reacción 1); es decir, la regeneración de Li₂ZrO₃ y la liberación del CO₂ absorbido. Cuando se continúa con el incremento en la temperatura se llega a detectar la gradual descomposición del cerámico a temperaturas mayores de 600 °C.

3.4.2. Análisis termogravimétrico dinámico

En la figura 24 se presentan las curvas de absorción de estudio dinámico para todas las muestras sintetizadas.

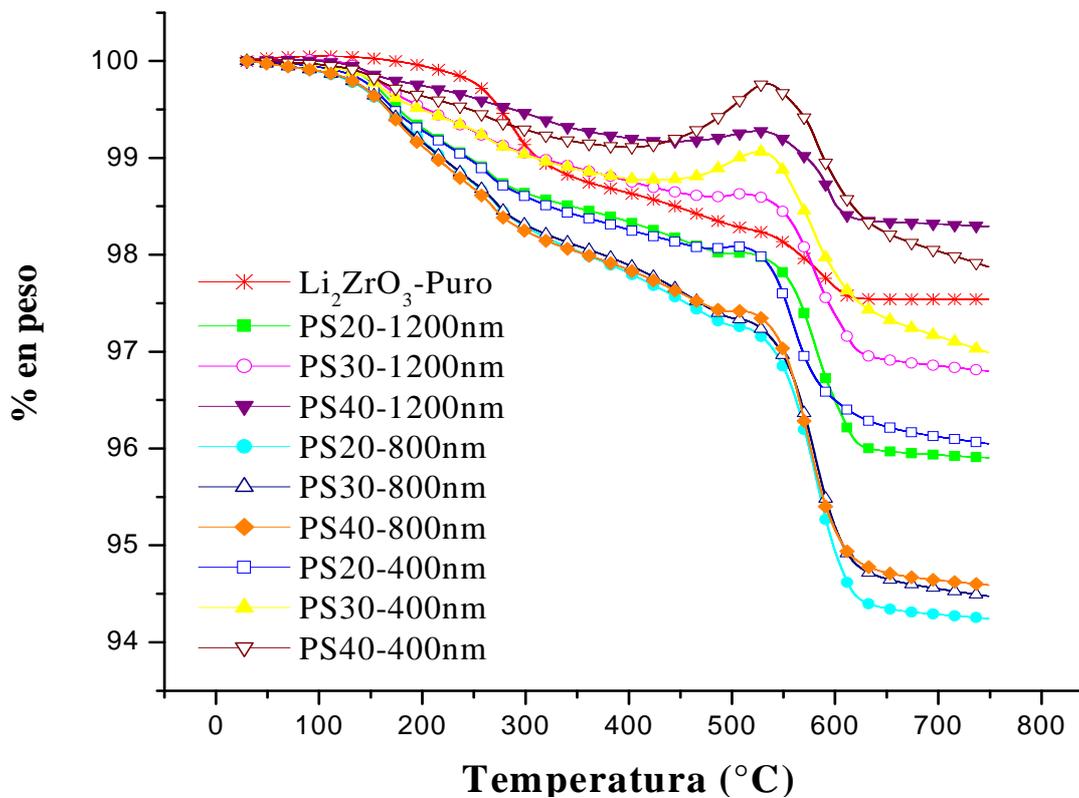


Figura 24. Termogramas de los procesos dinámicos de las muestras sintetizadas, analizadas en un flujo de CO₂.

⁷² Nakagawa K, Ohashi T. *J Electrochemical Soc.* **1998**; 145, 1344-6

Al hacer un análisis de las curvas obtenidas (figura 24) se pueden notar comportamientos no del todo esperados. A primera vista, se distingue que las muestras PS40-400nm y PS40-1200nm son las que presentan una mayor captura de CO₂ entre las temperaturas 450 y 550°C. Este resultado hace suponer que existan algunos factores que van más allá de la microestructura y la abundancia de fases monoclinica y tetragonal del Li₂ZrO₃ que están modificando el proceso de absorción en las muestras.

Se esperaba que las muestras que tuvieran la mayor cantidad de absorción de CO₂ fueran las de mayor área superficial; que de acuerdo a los resultados antes descritos corresponden a las esferas de PS de tamaño de 800 nm. Sin embargo, se distingue que son éstas las que menos absorben, pero analizando detenidamente, se ve que justamente esta serie presenta una gran cambio de pendiente posterior a 500°C, indicando que se está perdiendo una cantidad importante de masa, de acuerdo a lo descrito en la figura 23, en temperaturas superiores a 500°C estaría ocurriendo la desorción del gas, lo que lleva a suponer que la captura de CO₂ ya había ocurrido sin ser detectada en este análisis termogravimétrico; en otras palabras, la absorción de CO₂ pudo haber ocurrido a temperatura ambiente.

Para poder corroborar o replantear los procesos de captura de CO₂ de los resultados del análisis anterior, fue necesario hacer un segundo estudio, pero ahora seleccionando sólo las muestras de mayor interés (PS40-400nm, PS40-1200nm, PS20-800nm, PS30-800nm, PS40-800nm y Li₂ZrO₃-estado sólido). El tratamiento realizado fue el siguiente 1) calentamiento de 30°C a 750°C en atmósfera de N₂; 2) Enfriamiento a 30 °C en atmósfera de N₂, con la finalidad de “reactivar” las muestras. 3) calentamiento de 30°C a 750°C en atmósfera de CO₂. En la figura 25 se muestran los termogramas de los procesos dinámicos de las muestras seleccionadas con el previo tratamiento térmico.

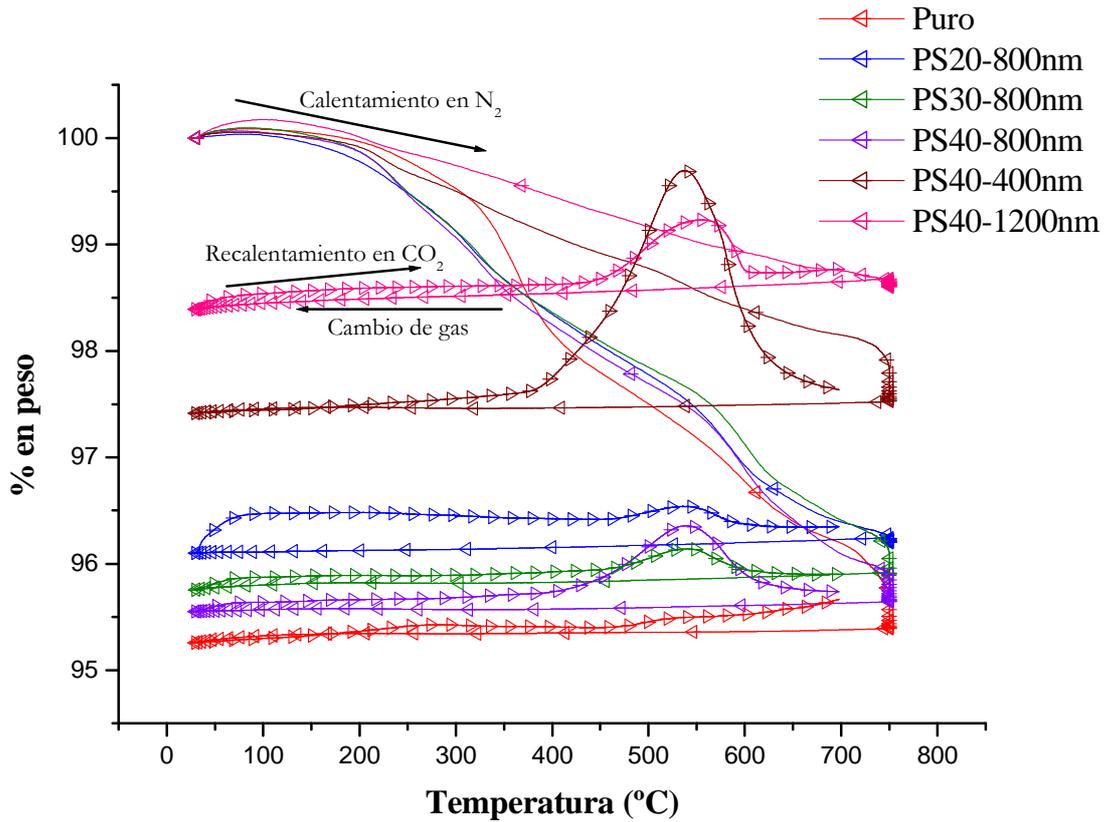


Figura 25. Termogramas de los procesos dinámicos de captura de CO₂ con previo tratamiento térmico de 30 a 750°C en atmósfera de N₂.

En la figura 25 se pueden distinguir las pérdidas de masa ocurridas durante la activación de la muestra, donde los cerámicos de la serie de 800 nm y la muestra sintetizada por química en estado sólido manifestaron las mayores pérdidas en masa, de entre 4 y 4.5%. Todos estos decrementos de masa fueron atribuidas a diversos procesos ya sea de deshidroxilación, descomposición orgánica o descarbonatación, como se ha comentado. Es razonable que se presente ese comportamiento para esas muestras puesto que fueron éstas las que exhibieron una mayor área superficial, implicando que efectivamente la reacción en la superficie con el CO₂ fue favorecida. En cambio con las muestras restantes; PS40-1200nm y PS40-400nm la pérdida en masa está entre 1.5 y 2%, este comportamiento atribuido a que el área superficial obtenida es menor a las de la serie de 800 nm. Particularmente, en la muestra PS40-400nm se puede distinguir que pese a haber poca reacción superficial, la mayor parte de la masa que es perdida durante el tratamiento térmico es

recuperada cuando ocurre la absorción de CO₂, esto en cierta forma manifiesta la evidencia del proceso de regeneración del cerámico.

Rearreglando la figura 25, se representa más detalladamente las regiones donde se identifican los procesos de absorción de CO₂, los cuales son mostrados en la figura 26.

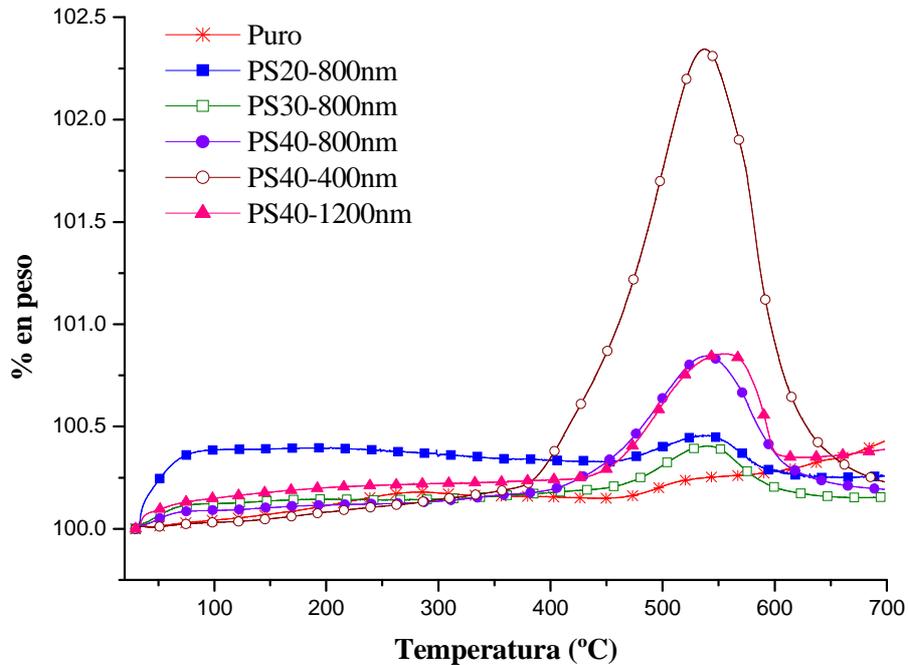


Figura 26. Representación de las regiones de captura de CO₂ de las muestras reactivadas.

A primera vista, resalta el hecho una la ganancia de masa a temperaturas menores de 100°C, la cual es mayor para las muestras PS20-800nm y PS40-1200nm y PS30-800nm. Los mayores incrementos de masa se presentan en orden decreciente para las muestras: PS20-800nm, PS40-1200nm, PS30-800nm, PS40-800nm, PS40-400nm y Li₂ZrO₃ estado sólido. Volviendo a los resultados de área superficial (tabla 3), se puede encontrar relación con el comportamiento descrito en la absorción de CO₂. Esta tendencia disminuye en reactividad conforme el área superficial es menor. Por ejemplo, la muestra PS20-800nm, que presenta la mayor área superficial, es la que absorbió más CO₂ en este intervalo de temperaturas. Por lo tanto, la generación de mayores

áreas superficiales contribuye significativamente a la absorción de CO₂ en el cerámico, incluso a bajas temperaturas.

Posteriormente, cuando la temperatura alcanza los 400°C, las muestras inician un segundo proceso de absorción de CO₂. Específicamente, la muestra PS40-400nm inicia la ganancia en masa a 400°C, en tanto que las demás muestras lo hacen después de 450°C; implicando que algún factor, posiblemente microestructural, esté facilitando dicho comportamiento.

Como se ha descrito en el mecanismo de captura, el segundo paso importante en la reacción es la difusión de los átomos de litio activada por incremento de temperatura, la cual se inicia a partir de 450°C, identificándose como el paso limitante de la reacción⁷³. El comportamiento presentado en estas muestras es claramente distinguido con una ganancia en peso en el intervalo de temperatura 450-600°C, siendo la muestra PS40-400nm la que presenta la mayor ganancia en masa. Las muestras PS40-800nm y PS40-1200nm registran una ganancia en masa más o menos de la misma cantidad, igualmente debida al proceso difusivo del litio. Curiosamente, en esa región de temperatura, la mayor ganancia en masa se detecta para las muestras que fueron sintetizadas con la misma cantidad de esferas de PS (40%). En cambio, las muestras que detectaron la menor ganancia en masa en ese intervalo de temperaturas fueron las que manifestaron una mayor reacción en superficie, puesto que ya había ocurrido la reacción y había un impedimento a la difusión del litio por las capas de los productos de la reacción generados (Li₂CO₃ y ZrO₂) que ya habían obstruido los poros, lo cual disminuyó esa capacidad de captura.

En la tabla 4 se resumen las características de las muestras evaluadas por termogravimetría, incluyendo la cantidad máxima de absorción de CO₂, área superficial y abundancia de la fase *t*-Li₂ZrO₃, en cada caso.

⁷³ Lin, Y. S.; de Vries, K. J.; Brinkman, H. W.; Burggraaf, A. J. J. *Membr. Sci.* **1992**, 66, 211-226.

Tabla 4. Comparación de absorción máxima de CO₂, área y abundancia de fase *t*-Li₂ZrO₃ de los cerámicos analizados por ATG.

Muestra	Absorción máxima de CO ₂ (%)	Área superficial (m ² /g)	Abundancia máxima de fase <i>t</i> -Li ₂ ZrO ₃ (%)
PS40-400nm	2.06	2.5	40.8
PS40-1200nm	0.84	3.3	45.3
PS40-800nm	0.63	4.0	57.4
PS20-800nm	0.39	4.4	55.4
PS30-800nm	0.17	4.2	54.7
Li ₂ ZrO ₃ (edo. sólido)	0.21	1.1	-

Analizando el comportamiento de los datos de la tabla 4, se muestra que la máxima absorción de CO₂ está en función inversa al área superficial, pero como se ha explicado, ese factor permite predecir la reactividad que se tendrá primeramente en el nivel superficial pero no el que se presentará por el proceso difusivo del litio.

Respecto a la abundancia de la fase tetragonal en función con la absorción máxima de CO₂ parece que igualmente se presenta una relación inversa con la capacidad máxima de captura de CO₂, aspecto que se esperaba fuera el opuesto. Por lo tanto, algunos factores microestructurales adicionales podrían estar implicados en este comportamiento.

Para tratar de explicar qué fenómenos o características están determinado el comportamiento en la absorción de CO₂ en el nivel microestructural, se planteó la siguiente hipótesis: Microestructuralmente, la fase tetragonal del Li₂ZrO₃ está menos disponible para reaccionar con CO₂, es decir que las otras fases presentes están impidiendo la reacción con el CO₂. Para esto se plantea una morfología en la cual tanto *m*-Li₂ZrO₃, Li₆Zr₂O₇ y ZrO₂ están externamente en una o varias capas y donde posiblemente átomos de litio estén sobre la superficie de esas capas (en forma de óxido o hidróxido) y todo ello se encuentre envolviendo a la fase *t*-Li₂ZrO₃ limitando su reactividad con el CO₂.

3.5. Microscopía electrónica de transmisión

Para poder corroborar o replantear el modelo de comportamiento se recurrió al uso de la microscopía electrónica de transmisión (MET), En las imágenes de la figura 27 se muestran dos de las muestras estudiadas por MET.

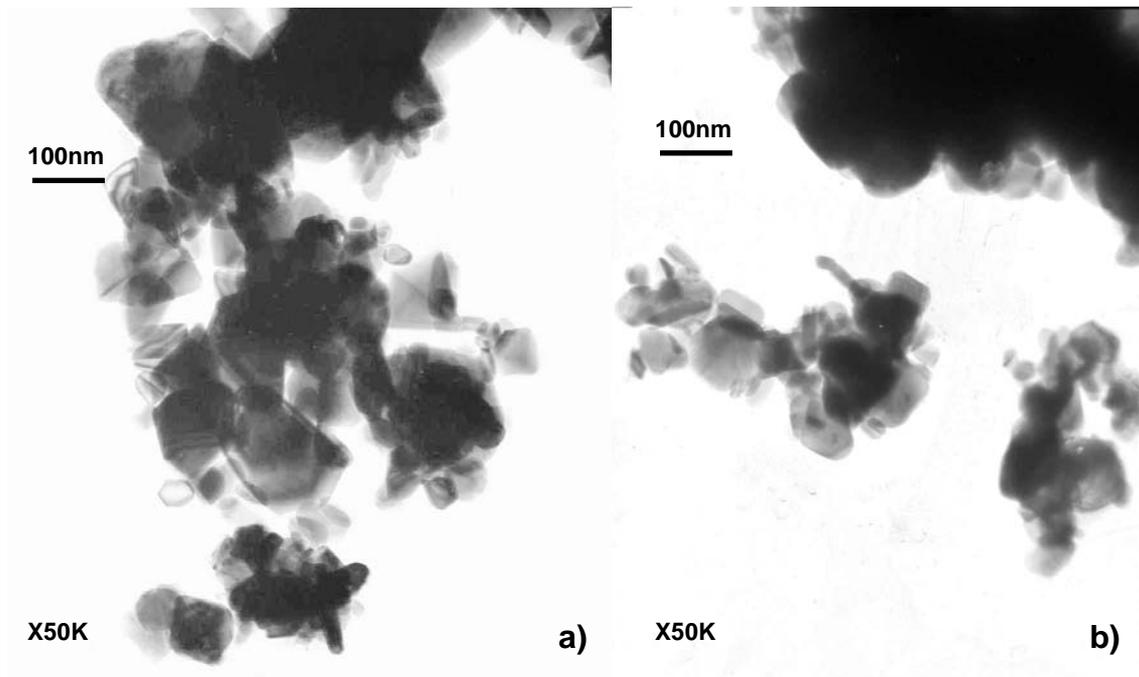


Figura 27. Micrografías de las muestras obtenidas por MET de las muestras: a) PS40-400nm y b) PS40-800nm.

En la figura 27, se puede notar la microestructura obtenida por MET de las muestras PS40-400nm y PS40-800nm, en las cuales a simple vista no se distingue una diferencia significativa, salvo en el aglomerado y tamaño de las partículas. En el caso de la muestra PS40-400nm se puede identificar un mayor aglomerado de partículas, entre 100 y 200 nm, resultando consistente con lo obtenido por MEB y área superficial; dado el tamaño de las esferas de PS y por el efecto de sinterizado se favoreció un tamaño de partícula grande en aglomerados y por consecuencia, la obtención de área superficial fue pequeña. En cambio en la muestra PS40-800nm, se distinguen aglomerados de menor tamaño que la muestra anterior, notándose partículas de hasta menos de 100nm. Esta morfología resulta consistente con los resultados arrojados de

MEB y área superficial, por consecuencia del uso de un tamaño de esfera de PS mayor que la muestra anterior, permitiendo que el proceso de sinterizado redujera el volumen del poro de tal forma que fuera consistente a la reactividad con el CO₂.

A parte de la diferencia de tamaños de partícula, en la figura 27, también se distinguen variaciones en el contraste en regiones específicas, lo que sugiere la presencia de fases con diferencias microestructurales. Probablemente, esos cambios en contraste pueden ser debidos a la presencia de cristales embebidos dentro de otros más grandes. Una posible alternativa sería que los cristales embebidos podrían corresponder a la fase tetragonal del Li₂ZrO₃, y los cristales externos, los que envuelven a la fase tetragonal, corresponderían tanto a la fase monoclinica del Li₂ZrO₃ como a las fases secundarias detectadas por DRX (ZrO₂ y Li₆Zr₂O₇). Esta propuesta se sustenta debido a los distintos procesos térmicos a los cuales fueron sometidas cada una de las muestras durante el proceso de síntesis.

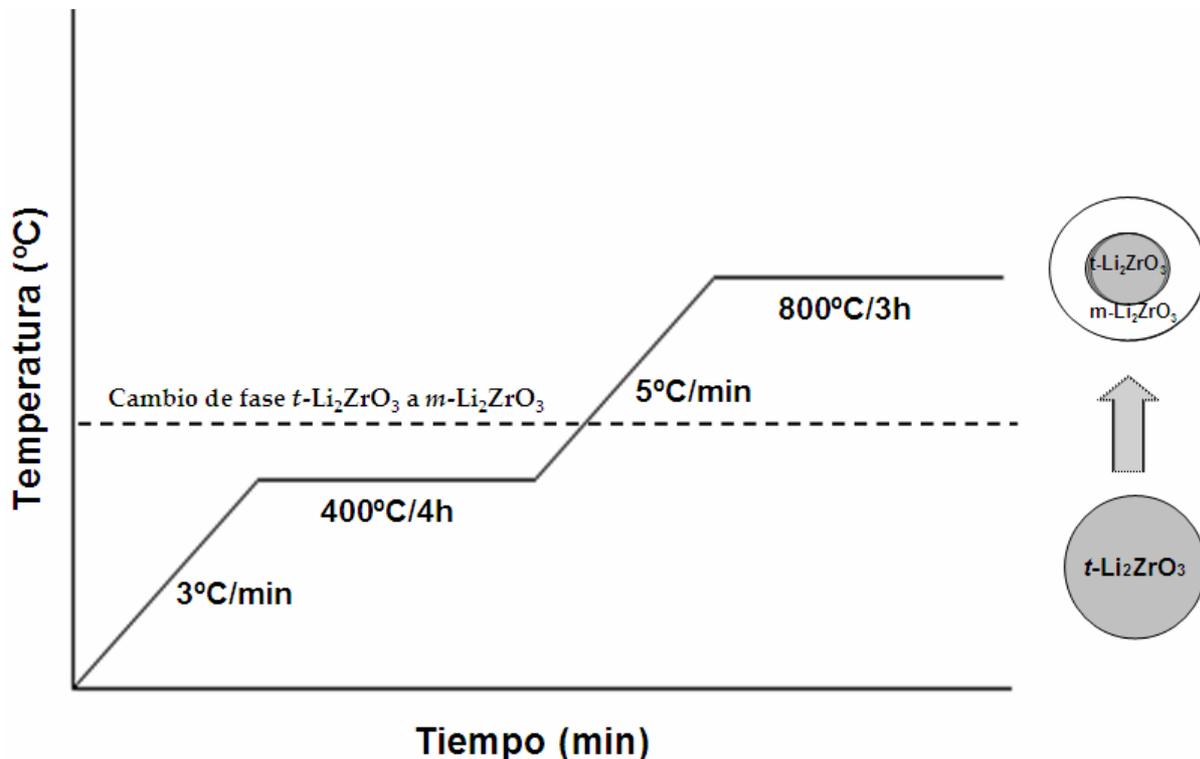


Figura 28. Transformación de productos de Li₂ZrO₃ en función de la temperatura durante el tratamiento térmico de las muestras modificadas.

En la figura 28 se esquematiza el proceso de transformación del producto final en función de la temperatura. Cuando ocurrió el primer tratamiento térmico a 400°C, para eliminar las esferas de PS, se había, en principio se favoreció la formación del Li_2ZrO_3 en su fase tetragonal; recordando que este proceso ocurre a temperaturas inferiores a 700°C.⁷⁴ Posteriormente, se realizó un segundo tratamiento térmico elevando la temperatura hasta 800°C.

Por lo tanto, si la fase tetragonal fue inicialmente producida, esta debió presentar una transformación a la fase monoclinica con el incremento de la temperatura. Sin embargo, la transformación no se llevo a cabo de una forma completa seguramente debido a procesos cinéticos. Además, este planteamiento esta de acuerdo con los resultados termogravimétricos y microscópicos. Finalmente, hay que recordar que posiblemente existen átomos de litio agregados superficialmente en forma de óxidos y/o hidróxidos. Esta nueva suposición permite explicar de forma total el comportamiento de los resultados de análisis termogravimétricos de CO_2 .

⁷⁴ Roth R., Dennis J. and McMurdie H., *Phase Diagrams for Ceramist*, Vol. VI, The American Ceramic Society, Inc, USA. 1987, Figures 6357 y 6358.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

Como se ha discutido en la parte introductoria de este trabajo, la obtención de poca área superficial en la mayoría los materiales cerámicos de litio, sintetizados por métodos convencionales es una limitante en los procesos de captura de CO₂. Teniendo lo anterior en mente fue como se planteó el objetivo principal de este trabajo de tesis: Sintetizar el zirconato de litio (Li₂ZrO₃) en presencia de poliestireno, como agente estructurante, con la finalidad de modificar su microestructura para obtener una mayor área superficial y en consecuencia una mejora en la absorción de CO₂.

Se sintetizó el óxido Li₂ZrO₃ puro por reacción química en estado sólido, con la finalidad de usar esta muestra como referencia en las pruebas de caracterización y de captura de CO₂.

Se realizó la síntesis de poliestireno (PS) con diferentes tamaños de esfera para usarlos como agente estructurante en la síntesis del material cerámico modificado. De acuerdo a la caracterización por microscopía electrónica de barrido, las esferas en cada caso se obtuvieron en el intervalo esperado de diámetro (1200, 800 y 400 nm). Es importante resaltar que durante la síntesis del polímero es fundamental mantener siempre constantes, tanto la agitación como la temperatura y el tiempo necesario de la reacción, pues son factores que permiten obtener el diámetro de las esferas de PS con el tamaño deseado.

Una vez obtenidas las esferas de PS, se determinaron las condiciones óptimas de síntesis del Li₂ZrO₃ en presencia del agente estructurante; ya que en la literatura no se han reportado condiciones adecuadas de síntesis de materiales cerámicos de litio con un material orgánico. Tras diversas pruebas, se determinó que la forma más adecuada de mantener el material compuesto (Li₂ZrO₃-PS) fue mediante la síntesis homogénea por pirólisis con las esferas de poliestireno dispersadas en un medio acuoso. Además, después de probar

con varios agentes precursores de Li^+ y Zr^{4+} , se determinó que los más adecuados fueron el hidróxido de litio (LiOH) y el acetato de zirconio ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$). Para la síntesis del óxido cerámico modificado, se seleccionaron tres diferentes tamaños de esferas de PS (1200, 800 y 400 nm), variando en cada caso la cantidad de esferas agregadas (20, 30 y 40%).

En las diferentes síntesis realizadas, se obtuvo una mezcla de fases, donde la fase tetragonal del Li_2ZrO_3 fue la mayoritaria en casi todas las muestras. El resto de fases presentes fueron la monoclinica del Li_2ZrO_3 , el ZrO_2 y el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$. Al variar el contenido de esferas de PS, no se observaron cambios con alguna tendencia clara, en la composición de las muestras.

Las curvas obtenidas en las mediciones de adsorción-desorción de N_2 se ajustan a las isothermas del tipo II, que de acuerdo a la clasificación de la IUPAC corresponden a materiales no porosos o macroporosos, en este caso macroporosos. Además, al aplicar el modelo de BET se pudo determinar el área superficial de cada muestra, donde se obtuvieron áreas dos, tres y hasta cuatro veces mayores al área superficial del Li_2ZrO_3 sin modificar. Con la determinación de área superficial por adsorción de N_2 se confirmó que efectivamente, el empleo de PS como agente estructurante en la síntesis del cerámico favorece la generación de materiales con área superficial mayores. Vale la pena remarcar que, los valores de área superficial varían en función del contenido y del tamaño de las esferas de PS. De acuerdo a los resultados obtenidos, las muestras con las mejores propiedades superficiales son las de la serie PS 800 nm.

Las muestras analizadas por MEB evidenciaron los cambios microestructurales que se esperaban. En algunos casos fue perceptible la formación de poros, mientras que en otros sólo se distinguieron granos aglomerados de forma dispersa. Esta diferencia microestructural está en función del tamaño y cantidad de esferas de PS usadas en la síntesis, así como por el proceso de sinterizado que sufren las muestras por el tratamiento térmico. En todos los cerámicos obtenidos, se determinó que hubo una disminución de tamaño de esfera de PS al generar el poro, de

aproximadamente 50%. De acuerdo con los resultados, cuando se agregó 30% de esferas de PS, independientemente del tamaño de éstas, se distinguió mejor la estructura del poro.

El análisis termogravimétrico permitió, en cierta forma, corroborar el mecanismo por el cual ocurre la absorción-desorción de CO₂ con el Li₂ZrO₃. Casi todos los cerámicos sintetizados tuvieron comportamientos parecidos. Se inició con una reacción en la superficie a temperaturas menores de 400°C, siendo mayormente favorecida para aquellas muestras que manifestaron mayor área superficial; en la segunda etapa ocurrió la difusión del litio en el intervalo de temperaturas de 450°C a 550°C, siendo mayor la absorción en las muestras que tienen menor área superficial y donde la abundancia de la fase tetragonal del Li₂ZrO₃ es poca. Finalmente, ocurrió la desorción de CO₂ y la descomposición del cerámico a temperaturas mayores de 600°C.

Al realizar un análisis detallado de las muestras, se propuso un modelo en el cual se establece que la microestructura del cerámico modificado está formada por la fase tetragonal del Li₂ZrO₃ envuelta por las otras fases presentes (*m*-Li₂ZrO₃, Li₆Zr₂O₇ y/o ZrO₂), y donde también, átomos de litio se encuentran agregados superficialmente en forma de óxidos y/o hidróxidos. Estos resultados permitieron explicar el comportamiento del análisis termogravimétrico.

ANEXOS

A1. Tarjeta PDF de la fase monoclinica del Li_2ZrO_3

Pattern: 00-033-0843		Radiation = 1.540600		Quality: High							
Li_2ZrO_3		<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Lithium Zirconium Oxide		4.51200	18	0	2	0	1.15350	4	-4	4	1
		4.37700	100	1	1	0	1.15210	4	2	2	3
		4.03700	39	-1	1	1					
		3.35100	56	0	2	1					
		2.85200	13	1	1	1					
		2.58000	23	1	3	0					
		*2.58000	23	-1	1	2					
		2.50400	24	-1	3	1					
		*2.50400	24	2	0	0					
		2.31300	19	-2	2	1					
		2.25800	33	-2	0	2					
		*2.25800	33	0	4	0					
		2.18900	7	2	2	0					
		*2.18900	7	0	2	2					
		2.12700	46	1	3	1					
		2.05900	17	0	4	1					
		2.01970	4	-2	2	2					
		2.00700	1	-1	3	2					
		1.91150	12	1	1	2					
		1.79520	9	2	2	1					
		1.77070	5	-3	1	1					
		*1.77020	5	-1	1	3					
		1.73000	4	-2	4	1					
		1.69910	20	-3	1	2					
		*1.69910	20	1	5	0					
		1.67640	10	-1	5	1					
		*1.67640	10	2	4	0					
		1.64080	8	3	1	0					
		*1.64080	8	1	3	2					
		1.61510	13	-2	2	3					
		1.59690	3	-2	4	2					
		1.56430	7	0	2	3					
		1.54810	32	-3	2	1					
		*1.54810	32	1	5	1					
		1.50480	10	0	6	0					
		1.50190	13	2	0	2					
		*1.49980	10	-3	3	2					
		1.48490	10	-1	5	2					
		1.48490	2	-3	1	3					
		1.47850	5	2	4	1					
		1.44140	1	0	6	1					
		1.42570	1	2	2	2					
		1.40810	3	3	1	1					
		*1.40810	3	1	1	3					
		1.37270	5	-2	4	3					
		1.34630	5	-3	3	3					
		*1.34630	5	-4	0	2					
		1.34130	4	0	4	3					
		1.32680	8	1	5	2					
		*1.32680	8	-1	1	4					
		1.31380	1	-2	6	1					
		1.28890	9	3	3	1					
		*1.28890	9	1	3	3					
		1.28670	8	-4	2	1					
		1.27660	1	-3	5	1					
		*1.27660	1	-1	5	3					
		1.25760	15	-2	6	2					
		1.24920	13	-3	5	2					
		*1.24920	13	1	7	0					
		1.24050	2	-1	7	1					
		1.22570	3	3	5	0					
		1.21530	2	-4	2	3					
		1.20590	1	4	2	0					
		1.18540	2	1	7	1					
		1.18140	3	3	1	2					
		1.16320	1	-3	3	4					
		*1.16320	1	-1	7	2					
		1.15640	3	-3	5	3					
		*1.15640	3	-4	4	2					
Lattice: Base-centered monoclinic		Mol. weight = 153.10									
S.G.: C2/c (15)		Volume [CD] = 245.13									
a = 5.42660		beta = 112.72									
b = 9.03100		Z = 4									
c = 5.42270											
a/b = 0.60089											
c/b = 0.60045											
Color: Colorless											
Sample preparation: Equimolar amounts of Li_2CO_3 and ZrO_2 were calcined at 700 °C for one day then heated to 1000 °C for 16 hours and finally heated to 1400 °C for several hours in a tightly covered platinum crucible.											
Temperature of data collection: Pattern at 25 °C.											
Additional pattern: To replace 00-023-0372.											
Data collection flag: Ambient.											
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 19, page 51 (1982)											
CAS Number: 12031-83-3											
Radiation: CuKα1		Filter: Monochromator crystal									
Lambda: 1.54060		d-sp: Diffractometer									
SS/FOM: F30= 64(0.0109,43)		Internal standard: W									

A2. Tarjeta PDF de la fase tetragonal del Li_2ZrO_3

Pattern: 00-020-0647		Radiation = 1.540600		Quality: Not indexed		
Li_2ZrO_3 Lithium Zirconium Oxide		d (Å) 4.49000 3.99000 3.43000 2.83600 2.49600 2.25400 2.11800 1.67700 1.60000 1.54500 1.50500 1.48000 1.40800 1.25200 1.12800 1.00400	i 10 40 10 30 60 50 100 20 10 90 70 10 10 80 10 30	h 2 2 0 3 4 3 5 2 5 5 6 6 6 7	k 0 1 0 1 0 0 3 2 3 2 1 3 3 0 2	l 0 0 1 0 0 0 0 2 0 1 0 1 1 2 2
Lattice: Tetragonal S.G.: (0)		Mol. weight = 153.10 Volume [CD] = 277.83				
a = 9.00000 c = 3.43000	Z = 4	Dx = 3.660 Dm = 3.510				
Melting point: 1530(50) C Data collection flag: Ambient.						
Kutolin, Druz', Inorg. Mater. (Engl. Transl.), volume 1, page 1451 (1965)						
Radiation: SS/FOM: F16= 2(0.0910,107)		Filter: Not specified d-sp: Not given				