



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Estudio de una hidrotalcita de Mg-Al como
precursor de un óxido metálico para la
captura de dióxido de carbono en presencia
de vapor de agua.**

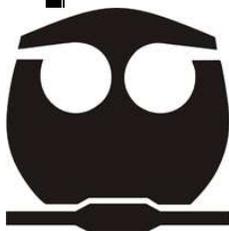
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

DANIELA ALEJANDRA TORRES RODRÍGUEZ



MÉXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	María de Lourdes Chávez García
VOCAL	María del Pilar Gutiérrez Amador
SECRETARIO	Heriberto Pfeiffer Perea
1er SUPLENTE	María Elena del Refugio Villafuerte y Castrejón
2do SUPLENTE	Gustavo Tavizón Alvarado

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR

Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

SUSTENTANTE

Daniela Alejandra Torres Rodríguez

AGRADECIMIENTOS

El trabajo de tesis se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, a quien le agradezco enormemente por los valiosos consejos e ideas que me brindó durante el desarrollo del proyecto y por motivarme a concluir esta etapa de mi formación académica.

La investigación contó con el apoyo económico de los proyectos ICyT-DF (179/2009), CONACYT (60980) y PAPIIT-UNAM (IN100609). Además, agradezco la beca otorgada por el Instituto de Investigaciones en Materiales para la realización del presente trabajo.

Agradezco el apoyo técnico recibido por parte de la M. C. Adriana Tejeda y del I. Q. Miguel A. Canseco. Asimismo, agradezco al H. Jurado por el tiempo dedicado a la revisión del presente trabajo escrito y por sus valiosos comentarios.

Agradezco a mis amigos y compañeros de la Facultad de Química y del IIM, en especial a Javier Ordóñez, Stefany Nieto y Rafael Rodríguez, por darme ánimos en todo momento y por su generosa ayuda con información relacionada con el tema desarrollado.

Agradezco a mis compañeros, pero sobre todo amigos, Alejandro Cerecero y Carlos Lugo, por su incondicional apoyo al haber dedicado parte de su tiempo libre a orientarme en algunos aspectos referentes a la escritura de la tesis.

Finalmente, agradezco a la UNAM y a la Facultad de Química por haberme brindado mi formación profesional.

DEDICATORIAS

A mis padres, Javier y Martha

A quienes me han heredado el tesoro más valioso que pueda dársele a un hijo: Amor.

A quienes sin escatimar esfuerzo alguno han sacrificado gran parte de su vida.

A quienes la ilusión de su vida ha sido verme convertido en persona de provecho.

A quienes me han ayudado al logro de una meta más: Mi carrera profesional.

A quienes nunca podré pagar sus desvelos ni con las riquezas más grandes del mundo.

A los seres universalmente más queridos, sinceramente... Gracias.

¡Los Amo!

A mi hermano, David

¡Querido hermano, toma mi mano y busquemos la felicidad que nos espera!

Recuerda que yo estaré siempre aquí, ofreciéndote lo más grande que te puedo dar, mi amor incondicional.

A toda mi familia

Quienes con confianza, cariño y apoyo han estado conmigo en las buenas y en las malas, compartiendo alegrías y tristezas, éxitos y fracasos. Por todos los maravillosos momentos y detalles que me han brindado durante toda mi vida, les agradezco inmensamente.

¡Los quiero!

A mis queridos amigos Samuel, Candy, Paola, Jorge, Javier, Stefany, Tania, Ángela, Vianey, Marifer y a todos aquellos que hoy por hoy han llegado a formar parte importante de mi vida.

Un amigo es alguien que entiende nuestro pasado, cree en nuestro futuro y nos acepta hoy tal como somos.

ÍNDICE

RESUMEN	1
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	
1.1 Cambio climático y efecto invernadero	3
1.2 Captura de dióxido de carbono	6
1.2.1 Tecnologías para la captura de CO ₂	7
1.2.1.1 Quimisorción	8
1.3 Captura de dióxido de carbono por medio de materiales cerámicos	8
1.4 Hidróxidos doble laminados	9
1.4.1 Estructura y composición	9
1.4.2 Aplicaciones de los hidróxidos doble laminados	10
1.4.3 Hidróxidos doble laminados como captores de CO ₂	11
1.4.3.1 Efecto del H ₂ O en la capacidad de adsorción de los HDLs	11
1.4.3.2 Modificaciones estructurales para mejorar las propiedades de adsorción de los compuestos tipo hidrotalcita	13
1.4.3.3 Modificaciones estructurales a temperaturas elevadas	14
1.4.3.4 Rehidratación de HDLs	16
1.4.3.5 Captura de CO ₂ en HDLs a temperaturas moderadas en presencia de H ₂ O	17
1.5 Hipótesis	17
1.6 Objetivos	17
1.6.1 Objetivo general	17
1.6.2 Objetivos particulares	18

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

2.1 Obtención de las muestras de trabajo	19
2.2 Técnicas de caracterización	20
2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	21
2.2.1.1 Fundamento teórico	21
2.2.1.1.1 Naturaleza y producción de los rayos X	21
2.2.1.1.2 Geometría de la difracción	22
2.2.1.1.3 Difracción de rayos X de polvos	23
2.2.1.2 Procedimiento experimental	24
2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido	25
2.2.2.1 Fundamento teórico	25
2.2.2.1.1 Instrumentación	25
2.2.2.1.2 Obtención de imágenes	27
2.2.2.1.3 Preparación de muestras	28
2.2.2.2 Procedimiento experimental	28
2.2.3 Adsorción de N ₂	29
2.2.3.1 Fundamento teórico	29
2.2.3.1.1 Adsorción	29
2.2.3.1.2 Clasificación de los poros	32
2.2.3.1.3 Área superficial	32
2.2.3.2 Procedimiento experimental	33
2.3 Análisis Termogravimétrico (ATG)	33
2.3.1 Fundamento teórico	33
2.3.2 Procedimiento experimental	36
2.3.2.1 Captura de CO ₂	36
2.3.2.2 Caracterización de los productos por ATG	37
2.4 Caracterización de los productos por técnicas espectroscópicas	37

2.4.1 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés)	38
2.4.1.1 Fundamento teórico	38
2.4.1.2 Procedimiento experimental	39
2.4.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	39
2.4.2.1 Fundamento teórico	39
2.4.2.2 Procedimiento experimental	42
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1 Difracción de Rayos X	43
3.2 Microscopía electrónica de barrido	44
3.3 Adsorción de N ₂	46
3.4 Experimentos de captura de CO ₂ sobre las muestras de HT	48
3.5 Análisis por TG, FTIR y RMN	53
3.6 Experimentos dinámicos e isotérmicos sobre MgO	58
3.7 Estudio comparativo entre la HT activada y el MgO	64
3.8 Análisis isotérmico de las muestras de HT	66
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
4.1 Conclusiones	70
4.2 Recomendaciones	72
REFERENCIAS	73
ANEXO 1. <i>Thermochimica Acta</i>, 516 (2011), 74–78.	79

RESUMEN

Cada día percibimos de manera más dramática las consecuencias del calentamiento global, esto debido al efecto invernadero generado por la acumulación de gases contaminantes en la atmósfera.

El CO₂ es el principal gas antropogénico de efecto invernadero en la atmósfera. Antes de la revolución industrial su concentración en la atmósfera era de 280 ppm, la cual aumentó a 384 partes por millón (ppm) en 2007 y se estima que llegará a 550 ppm en 2050 incluso si las emisiones de CO₂ se mantienen constantes durante las próximas cuatro décadas, cuando lo recomendable sería que fuera inferior a 350 ppm. Uno de los impactos ambientales de la acumulación de CO₂ en la atmósfera es el calentamiento global.

Las emisiones de CO₂ asociadas a las actividades humanas se deben principalmente a la quema de combustibles fósiles y a diversos procesos químicos. En las próximas décadas no habrá un cambio en cuanto al consumo de combustibles fósiles, ya que éstos seguirán siendo la principal fuente de energía. Por otra parte, la demanda de energía seguirá aumentando y en el 2030 habrá incrementado en un 53%. En los últimos años, esfuerzos en todo el mundo se han dedicado al desarrollo de nuevas tecnologías y procesos de captura y almacenamiento de CO₂, así como su posterior uso, además de mejorar la eficiencia de utilización de energía. Las tecnologías basadas en procesos de sorción representan la mayor parte de estas actividades de investigación, y por lo general implican sólidos adsorbentes de CO₂. A diferencia de los adsorbentes líquidos, los adsorbentes sólidos se pueden utilizar en un intervalo más amplio de temperatura, desde temperatura ambiente hasta 700 °C. [22]

La presente investigación se centró en el estudio de una hidrotalcita de Mg-Al como precursor de una solución sólida de óxido metálico, obtenido por descomposición térmica, con la finalidad de determinar sus propiedades de captura de CO₂ a temperaturas moderadas (30-80 °C), en presencia de vapor de agua. Actualmente, existen publicados diferentes trabajos referentes a compuestos tipo hidrotalcita como captadores de CO₂, sin embargo, estos se han sido desarrollados a temperaturas más elevadas (≥ 200 °C).

Este trabajo de tesis se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, y su origen es resultado de la motivación e interés surgidos al concluir el programa de servicio social.

El informe se encuentra dividido en cuatro capítulos. En el primero se aborda brevemente el problema del calentamiento global, así como el marco teórico general y algunos conceptos utilizados posteriormente en el desarrollo de la investigación; asimismo, se incluye el objetivo e hipótesis del proyecto. En el segundo capítulo se describe la metodología empleada en la síntesis y la activación térmica de la hidrotalcita $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, así como una descripción de las técnicas experimentales utilizadas en el trabajo. El tercer capítulo presenta los resultados obtenidos así como la discusión de los mismos. Finalmente, en el cuarto capítulo se exponen las conclusiones del proyecto y algunas recomendaciones para futuras investigaciones.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

Este primer capítulo tiene como finalidad describir la problemática que motivó el presente trabajo de tesis, así como mostrar un marco teórico general sobre la línea de investigación del proyecto que se desarrolló. Además, al final del capítulo se presentan la hipótesis y los objetivos.

1.1 Cambio climático y efecto invernadero

El clima y la temperatura media de la superficie de la Tierra dependen del balance entre la energía solar que recibe el planeta y la energía (radiación infrarroja) que éste emite. La atmósfera que lo envuelve está constituida de manera natural por nitrógeno, oxígeno y argón principalmente, pero también contiene otros gases en menores concentraciones como son el dióxido de carbono (CO_2), el vapor de agua (H_2O), el ozono (O_3), el metano (CH_4) y el óxido nitroso (N_2O), entre otros, que se conocen como gases de efecto invernadero (GEI).

Los GEIs dejan pasar la radiación solar a través de la atmósfera casi sin obstaculizarla, pero absorben la radiación infrarroja que emite la superficie de la Tierra, e incluso, irradian nuevamente una parte hacia ella, produciendo un efecto neto de calentamiento. Este se conoce como efecto invernadero, el cual mantiene la temperatura de la superficie del planeta en promedio $15\text{ }^\circ\text{C}$ más de lo que sería sin su existencia, siendo responsable, en mucho, de la vida en la Tierra [1]. En la Figura 1.1 se ilustra el mecanismo de efecto invernadero.

A pesar de que existen varios factores que afectan el clima y una variabilidad natural bien documentada, el Panel Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC por sus siglas en inglés) concluyó en su informe del 2001 que hay evidencias sólidas de que el calentamiento observado durante los últimos 50 años es atribuible a las actividades humanas (IPCC, 2001); en el mismo documento se presentan las evidencias del cambio climático registrado, siendo quizá las más notables el aumento de la temperatura de la superficie terrestre de aproximadamente $0.6\text{ }^\circ\text{C}$ durante el último siglo y el aumento del

nivel del mar de entre 10 y 20 centímetros. Como muestra de lo anterior, está el hecho de que 1998 fue el año más caliente de los registrados hasta la fecha y la década de los noventa se considera como la más caliente del siglo XX y posiblemente del milenio (IPCC, 2001). [1]

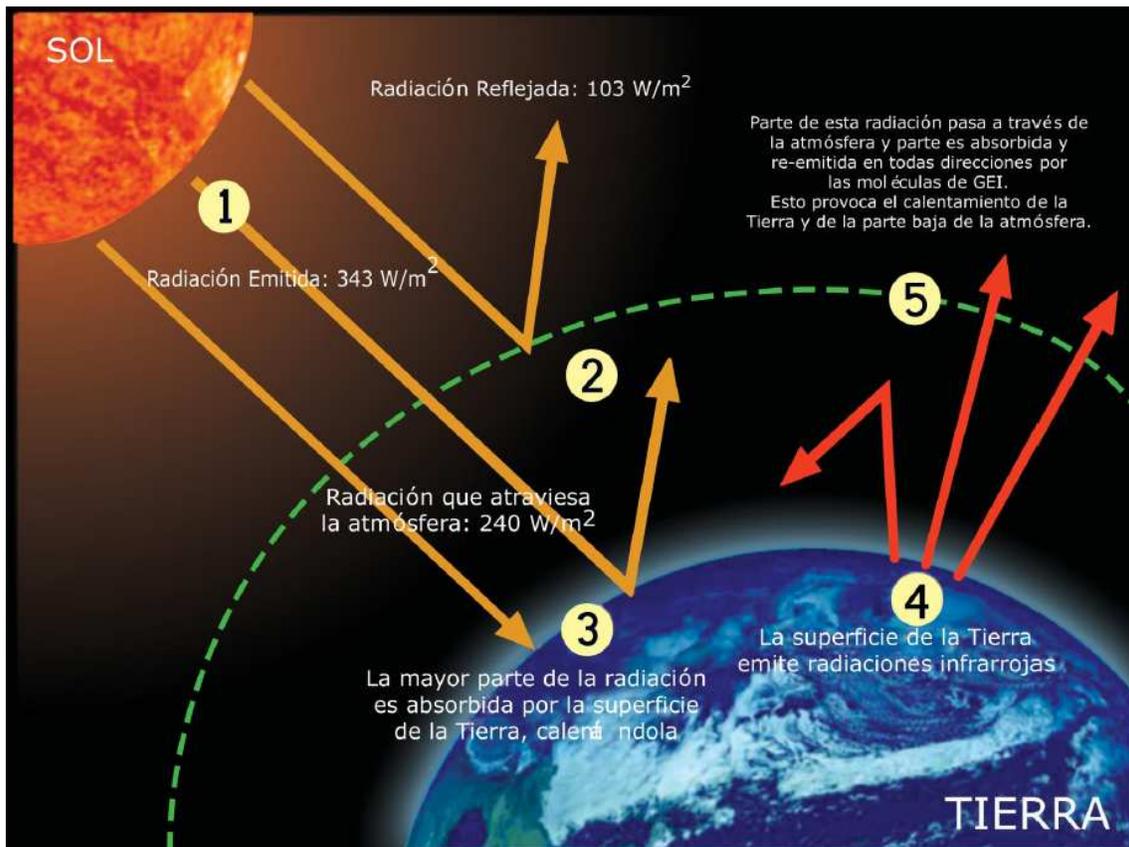


Figura 1.1. Esquema de mecanismo de efecto invernadero. [2]

La acumulación de CO_2 en la atmósfera, principal responsable del efecto invernadero, se debe a que los sumideros naturales (por ejemplo, la absorción por la vegetación y su disolución en el agua) no son capaces de capturar su creciente emisión. En términos generales, se ha estimado que el CO_2 es responsable de aproximadamente el 60% del efecto invernadero acumulado desde el siglo XVIII, el CH_4 de un 20%, el óxido nitroso (N_2O) de un 6% y los halocarbonos de un 14% (IPCC, 2001; PNUMA, 2002) [1]. En la Figura 1.2 se muestran las emisiones antropogénicas de los GEI.

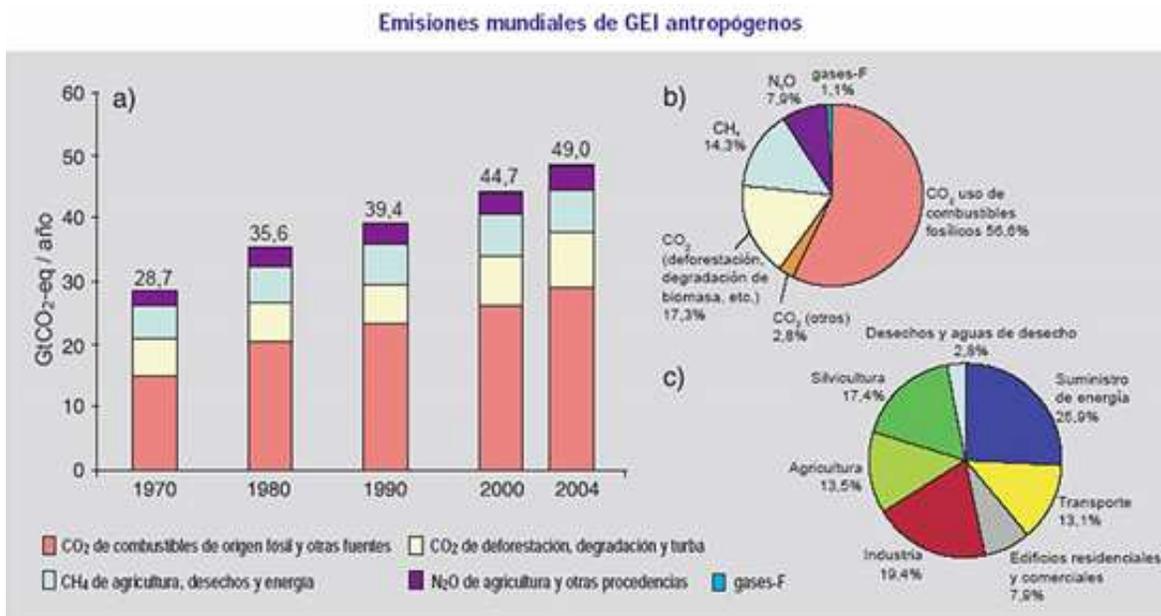


Figura 1.2. a) Emisiones anuales mundiales de GEI antropógenos entre 1970 y 2004. b) Parte proporcional que representan diferentes GEI antropógenos respecto de las emisiones totales en 2004, en términos de CO₂ equivalente. c) Parte proporcional que representan diferentes sectores en las emisiones totales de GEI antropógenos en 2004, en términos de CO₂ equivalente. (En el sector silvicultura se incluye la deforestación). [3]

De acuerdo con los modelos analizados por el IPCC, para el año 2100 se alcanzará una concentración de CO₂ en la atmósfera de entre 540 y 970 ppm (en el año 2000 la concentración fue de 368 ppm), la temperatura se incrementará entre 1.4 y 5.8 °C más de lo registrado en 1990 y el nivel del mar también aumentará entre 9 y 88 centímetros. Dentro de este escenario es probable que se incremente el número de muertes en el mundo por efectos de las ondas cálidas y que enfermedades como la malaria y el dengue se conviertan en un problema de salud pública mundial. [1]

1.2 Captura de dióxido de carbono

Desde el comienzo de la revolución industrial, el uso de combustibles se ha convertido en una parte esencial de la vida humana. En el mismo período de tiempo, la población en la tierra ha crecido de manera considerable. Como consecuencia de estos dos factores, entre otros, la contaminación en nuestro planeta ha aumentado en gran medida. Los combustibles fósiles a base de carbono representan el 80% de la energía primaria global. La combustión de estos materiales (carbón, petróleo y gas, entre otros) ha aumentado las cantidades de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera a niveles nunca antes vistos [4-5]. La generación de electricidad, el transporte y la industria convierte dichos combustibles en aproximadamente 24 Pg (24 * 10¹² kg) de CO₂ por año que se libera a la atmósfera. La Figura 1.3 ilustra el flujo de carbono a través del sistema de energía desde combustibles fósiles para su eventual liberación a la atmósfera.

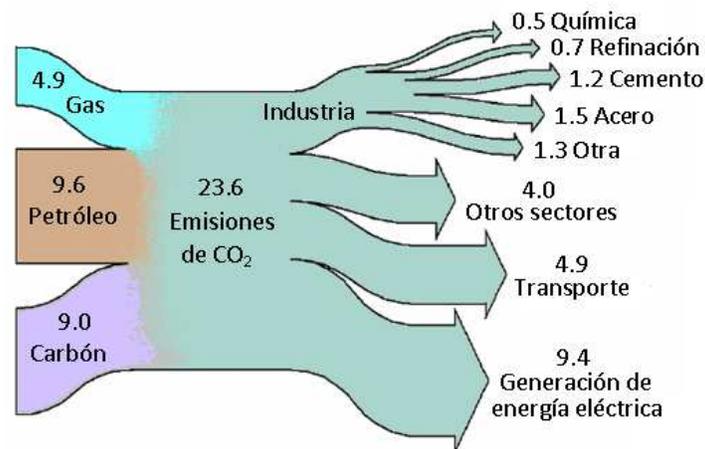


Figura 1.3. Emisiones globales de CO₂ desde combustibles fósiles en Pg. [5]

En los últimos años se ha propuesto que el CO₂ puede ser capturado, separado, almacenado y reformado en otros compuestos de forma segura para reducir o eliminar su acumulación en la atmósfera [5-8]. Sin embargo, se presentan dos tipos de los problemas. 1) Los combustibles son generalmente quemados en presencia de aire natural, que proporciona el oxígeno necesario para la reacción de combustión. Sin embargo, como consecuencia de ello, mezclas de N₂ y CO₂, entre muchos otros gases, se producen en los flujos de

combustión. Estos dos compuestos tienen tamaños similares por lo que su separación no es fácil [9]. 2) Los gases de combustión se producen a altas temperaturas. Por lo tanto, en muchos tratamientos, los gases de combustión tienen que ser enfriados antes de que se pueda llevar a cabo la captura de CO₂ [9-10]. En este contexto varias propuestas han sido publicadas en los últimos años. [5]

Cualquier técnica que evite o revierta la liberación de CO₂ a la atmósfera puede considerarse viable para su captura. Mientras que algunos proponen métodos tecnológicos que implican la captura de CO₂ directamente del aire, la mayor parte de las investigaciones se centra en la separación de CO₂ del gas de escape en las instalaciones de conversión de combustibles fósiles. Un método eficaz de captura de CO₂ mejoraría en gran medida el almacenamiento de carbono consiguiendo disminuir el impacto ambiental ocasionado por las emisiones globales de CO₂. [5, 22, 23]

La separación de CO₂ es una práctica común, aunque actualmente se lleva a cabo en un nivel relativamente pequeño en comparación con el requerido a gran escala para disminuir significativamente las emisiones globales de CO₂. El CO₂ obtenido a partir de los gases de combustión puede ser utilizado en la producción de diversos productos tales como bebidas, urea y carbonato de sodio. Durante el procesamiento de gas natural, el CO₂ es eliminado para aumentar la densidad de energía del combustible y para reducir la corrosión y el envenenamiento del catalizador en los procesos que utilizan gas natural como materia prima. Sin embargo, los costos asociados con estos procesos actualmente los hacen poco atractivos para la captura de carbono a gran escala. [5]

1.2.1 Tecnologías para la captura de CO₂

Existe una variedad de tecnologías que ayudan a lograr la captura y separación de CO₂. Estas tecnologías se combinan a menudo como una posible propuesta a gran escala en sistemas industriales. La continua investigación puede ser capaz de mejorar la eficiencia y el costo de estas corrientes tecnologías o habilitar enfoques totalmente nuevos. [5]

Entre todas estas tecnologías se pueden mencionar el uso de disolventes químicos, los procesos de adsorción y absorción, los sistemas membranales y los procesos de quimisorción. [5, 11]. En este trabajo, se describe el proceso de quimisorción, el cual es el mecanismo aplicado en los materiales de estudio.

1.2.1.1 Quimisorción

En el proceso de quimisorción, las moléculas de CO₂ pueden integrarse químicamente a la superficie de algunos materiales formando nuevos enlaces químicos. Los quimisorbentes a menudo están compuestos de una capa de superficie activa soportada sobre un sustrato inerte. Los sistemas propuestos utilizan pequeñas partículas con el fin de proporcionar un área de gran superficie. La reacción química puede ser revertida cambiando las condiciones, dando como resultado la liberación de CO₂ puro. [5]

El mecanismo general de quimisorción se explica mediante dos etapas: 1) Inicialmente, las moléculas de CO₂ reaccionan en la superficie del material formando una capa de diferente composición. 2) Una vez formada la capa externa, la captura de CO₂ depende de procesos difusivos de los átomos del quimisorbente, del interior a la superficie del material a través de dicha capa, para reaccionar con el CO₂ y así continuar con la captura [12].

1.3 Captura de dióxido de carbono por medio de materiales cerámicos

Una gran variedad de materiales han sido estudiados para la captura de CO₂, tales como zeolitas, materiales orgánicos, minerales, polímeros, óxidos y cerámicos, entre otros [12-17]. Estos materiales presentan ciertas ventajas y desventajas. Por ejemplo, las zeolitas son relativamente estables a altas temperaturas, pero su capacidad de captura de CO₂ es muy baja, y en muchos casos, es necesario el uso de altas presiones. Las aminas y las membranas poliméricas pueden capturar buenas cantidades de CO₂, aunque en ambos casos los gases de combustión tienen que ser enfriados a 200 °C o incluso a temperaturas más bajas, ya que de lo contrario dichos materiales se descomponen. De esta manera, para

encontrar tecnologías nuevas y más eficaces para la captura y separación de CO₂, los nuevos materiales deben cubrir los siguientes aspectos [18-20]:

1. Alta selectividad y capacidad de sorción de CO₂ a elevadas temperaturas.
2. Adecuada cinética de sorción/desorción de CO₂.
3. Buenas propiedades térmicas y mecánicas.
4. Ser reutilizables.

De entre todo este conjunto de materiales, los hidróxidos doble laminados, también llamados hidrotalcitas, podrían presentar algunas cualidades interesantes para la captura de CO₂. A continuación se describen este tipo de materiales.

1.4 Hidróxidos doble laminados

1.4.1 Estructura y composición

Los hidróxidos doble laminados (HDLs), también conocidos como compuestos tipo hidrotalcita, haciendo referencia a la hidrotalcita mineral presente en la naturaleza, son una familia de arcillas aniónicas que han recibido mucha atención en las últimas décadas [21]. Su estructura se basa en unidades octaédricas M²⁺(OH)₆ para construir láminas de tipo brucita (Mg(OH)₂).

Estos compuestos se forman por sustitución isomórfica de cationes divalentes, M²⁺, por cationes trivalentes, M³⁺, con radio iónico similar. Ambos cationes ocupan posiciones octaédricas dentro de las láminas, dejando una capa cargada positivamente. Esta carga es compensada por especies aniónicas situadas en la interlámina, junto con las moléculas de agua de hidratación. Los vértices están ocupados por iones hidróxido y los octaedros están conectados por las aristas para formar una lámina infinita (Figura 1.4). [21, 22].

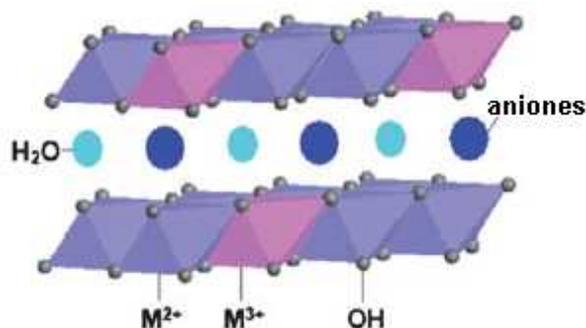
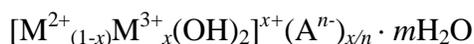


Figura 1.4. Estructura tipo de una hidrotalcita. [22]

La estabilidad de la estructura es proporcionada por puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo ubicados en los vértices del octaedro y las especies interlaminares, es decir, por los aniones y las moléculas de agua. Dichas estructuras laminares se representan mediante la siguiente fórmula general:



donde los cationes divalentes y trivalentes pueden ser Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} y Cr^{3+} entre otros; A^{n-} puede ser prácticamente cualquier anión orgánico o inorgánico, siendo x el grado de sustitución del catión trivalente, el cual toma valores en el intervalo de 0.2 a 0.4 [21, 22]. De esta manera, en las hidrotalcitas se pueden intercalar diferentes aniones, incluido el ion carbonato. Por lo tanto, estos materiales resultan atractivos como posibles captadores de CO_2 .

1.4.2 Aplicaciones de los hidróxidos doble laminados

Un gran número de materiales con estructura tipo hidrotalcita y diferentes propiedades fisicoquímicas han sido preparados debido a su amplia gama de aplicaciones en distintos campos, como catálisis, intercambio iónico y adsorción, principalmente, debido a sus características únicas como intercambiadores aniónicos estables, capacidad de adsorción, movilidad de los aniones y moléculas de H_2O , grandes áreas superficiales y estabilidad. [21-23]

1.4.3 Hidróxidos doble laminados como captadores de CO₂

En general, los HDLs son materiales que poseen área superficial alta y abundantes sitios básicos en la superficie que son favorables para la captura de CO₂. Sin embargo, la capacidad relativamente baja de adsorción de CO₂ de los HDLs constituye un problema para este tipo de adsorbentes. Debido a ello, se han puesto en marcha intensos esfuerzos para mejorar la capacidad de adsorción de CO₂ de estos materiales. Por ejemplo, Meis y colaboradores estudiaron los efectos de soporte y de tamaño de partícula en hidrotalcitas activadas para ser utilizadas como captadores de CO₂ en un proceso de pre-combustión, y encontraron que la capacidad de adsorción de CO₂ aumenta significativamente con una disminución del tamaño de partícula. La capacidad de adsorción de las hidrotalcitas soportadas en nanofibras de carbono aumentó en un orden de magnitud (de 1.3 a 2.5 mmol g⁻¹) en comparación con las hidrotalcitas no soportadas. Se ha propuesto que la capacidad de adsorción de CO₂ de HDLs se determina por la cantidad de sitios oxígeno con bajo número de coordinación en las nanopartículas de Mg(Al)O_x, que es mayor en los HDLs soportados debido a la distribución alta.

También se ha demostrado que la presión de operación tiene un efecto significativo en la adsorción de CO₂, siendo mayor la capacidad de captura al incrementar la presión de operación. [22]

1.4.3.1 Efecto del H₂O en la capacidad de adsorción de los HDLs

El vapor de agua se encuentra presente en muchos gases de combustión emitidos en diferentes procesos. Por lo tanto, es importante analizar cómo se ve modificada la capacidad de captura de CO₂ en los HDLs debido a la presencia de vapor de agua. La presencia de moléculas de H₂O, ya sea en el gas de alimentación o dentro del material, influye favorablemente en la capacidad de adsorción de CO₂ de los HDLs. Reddy y colaboradores informaron que la presencia de agua en la corriente de gas tuvo un efecto positivo en la capacidad de adsorción de CO₂, mientras que la presencia de SO₂ tuvo un efecto negativo ya que interactúa competitivamente con los sitios de adsorción de CO₂ [22]. Alpay encontró un aumento del 10% en la capacidad de adsorción de una hidrotalcita bajo

condiciones de humedad, es decir, en presencia de vapor de agua, dando capacidades de captura de CO₂ de 0.9 y 0.8 mmol g⁻¹ a 208 y 302 °C, respectivamente, cuando la adsorción se llevó a cabo utilizando una mezcla de gas húmedo con 30.5% de H₂O. [23]

La capacidad de adsorción de CO₂ de las hidrotalcitas también se ve afectada por la presencia de moléculas de H₂O en el material. Rodríguez [23] comparó la isoterma de adsorción de CO₂ de una hidrotalcita comercial a 300 °C con la de un derivado preparado por calcinación del material original. La capacidad de adsorción de estos dos adsorbentes fue de 0.5 y 0.4 mmol g⁻¹, respectivamente, a una presión de 1 bar. Esta diferencia se atribuyó a la formación de bicarbonatos, mejorando la adsorción de CO₂, de acuerdo con la siguiente reacción:



donde M denota pequeñas cantidades de especies de sodio o de potasio en la hidrotalcita.

En fecha reciente, da-Costa y colaboradores [23] llevaron a cabo mediciones termogravimétricas en muestras de hidrotalcita después de ser calcinadas, bajo condiciones secas y húmedas, con CO₂ a 200 °C (Figura 1.5).

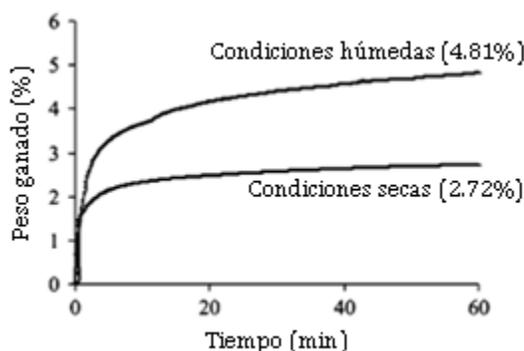


Figura 1.5. Comparación entre la adsorción de CO₂ bajo condiciones secas y húmedas con hidrotalcitas calcinadas a 673 K por 4 horas en una atmósfera de helio. [23]

Las curvas de adsorción de CO₂ mostraron que bajo condiciones secas se presentó un aumento máximo de peso del 2.72% (0.61 mmol g⁻¹), mientras que bajo condiciones

húmedas se presentó un aumento máximo de peso del 4.81%, del cual se atribuyó un 1.67% a H₂O adsorbida. Estas cifras proporcionaron una medida cuantitativa del efecto positivo de la presencia de H₂O en la captura de CO₂ por hidrotalcitas, es decir, un incremento en la capacidad de adsorción de CO₂ en aumento de peso del 0.42% (0.10 mmol g⁻¹), incrementando de 2.72% bajo condiciones de sequedad (0.61 mmol g⁻¹) a 3.14% bajo condiciones de humedad (0.71 mmol g⁻¹). Además, este material no mostró disminución en la capacidad de captura a pesar de que se redujo la concentración de CO₂ durante la adsorción, donde las condiciones elegidas imitan a los gases de combustión (12% y H₂O 14% de CO₂). Los resultados de este estudio muestran una gran concordancia con otros experimentos de captura de CO₂ efectuados sobre hidrotalcitas bajo condiciones similares, lo que implica que la presencia de H₂O tiene un efecto positivo en la capacidad de adsorción de CO₂ en este tipo de compuestos a temperaturas elevadas. [23]

1.4.3.2 Modificaciones estructurales para mejorar las propiedades de adsorción de los compuestos tipo hidrotalcita

En general, la capacidad de captura de CO₂ de las hidrotalcitas es inferior a la de otros adsorbentes, aunque se han observado algunas excepciones que se asocian a la variación de los componentes de la estructura. Algunos autores han sugerido que la capacidad de adsorción de CO₂ en hidrotalcitas puede verse modificada controlando el tipo y la cantidad de cationes divalentes, cationes trivalentes y aniones, o incorporando elementos dopantes, tales como iones de metales alcalinos [22, 23]. Yong obtuvo isoterma de adsorción de CO₂ a 25 °C de diferentes muestras de hidrotalcita con diferentes combinaciones de cationes divalentes y trivalentes, tales como Ni-Al, Al-Co, Cu-Al, Al-Zn y Al-Mg, mostrando que el material compuesto por Mg²⁺ y Al³⁺ presenta el mejor desempeño entre ellos. Se ha sugerido que una composición óptima existe cuando la proporción de cationes divalentes (Mg²⁺) y trivalentes (Al³⁺) es 1:1, dando como resultado la capacidad máxima de adsorción de CO₂. Los efectos de la incorporación de aluminio son favorables para la adsorción de CO₂ a causa de un aumento de carga en la capa, pero también desfavorables ya que el aluminio incorporado produce una disminución del espaciado en la interlámina. Se ha encontrado que la capacidad de adsorción incrementa de 0.2 a 0.5 mmol g⁻¹ a 300 °C y a 1

atm de presión si el tipo de anión se intercambia de OH^- por CO_3^{2-} , debido principalmente al aumento de la distancia interlaminar y a una mayor carga en las capas de la hidrotalcita con aniones CO_3^{2-} [23]. Por lo tanto, el tipo de aniones presentes también tiene un efecto sobre la densidad de carga y sobre el espaciamiento interlaminar de las hidrotalcitas, lo cual afecta la cantidad de CO_2 adsorbido. Hutson y colaboradores investigaron el proceso de adsorción de CO_2 en diferentes HDLs con diferentes aniones incluyendo CO_3^{2-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, Cl^- y ClO_4^- , y concluyeron que la hidrotalcita de Mg-Al-CO_3 tiene la mayor densidad de sitios básicos ($0.692 \text{ mmol g}^{-1}$).

El dopaje de HDLs con carbonatos de metales alcalinos mejora la capacidad de captura de CO_2 . Oliveira y colaboradores informaron que el CO_2 adsorbido en la hidrotalcita MG 30 (hidrotalcita comercial de Sasol, Alemania) se incrementó de 0.1 a 0.76 mmol g^{-1} después de modificarla con K_2CO_3 . Walspurger y colaboradores investigaron el mecanismo de promoción de los iones K^+ y sugirieron que éstos podrían interactuar fuertemente con los centros de óxido de aluminio en la hidrotalcita, generando así sitios básicos capaces de adsorber reversiblemente CO_2 a altas temperaturas. [22]

1.4.3.3 Modificaciones estructurales a temperaturas elevadas

La capacidad de adsorción de las hidrotalcitas depende de la temperatura, lo cual se ha relacionado con la evolución estructural que ocurre durante la descomposición térmica del compuesto original. La evolución estructural detallada de la hidrotalcita Mg-Al-CO_3 en función de la temperatura fue investigado por Yang y colaboradores, como se muestra en la Figura 1.6. [22]

Cuando una hidrotalcita se calcina, su pérdida progresiva de moléculas de agua que están adsorbidas en la superficie, seguidas de las moléculas de agua interlaminares, y finalmente el agua correspondiente a la deshidroxilación, produce la destrucción de la estructura laminar [21]. Diversos autores han reportado información sobre los cambios estructurales de una hidrotalcita sintética sometida a altas temperaturas mediante difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (ATG), resonancia magnética nuclear y espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR). Comparando los espectros de FTIR y la

aparición de los picos de difracción de rayos X a diferentes temperaturas, los autores proponen que las hidrotalcitas al ser calcinadas se transforman en una red tridimensional de óxidos. La temperatura a la cual esto ocurre depende de la composición química del HDL original, pero generalmente es alrededor de 400-500°C. [21, 23]

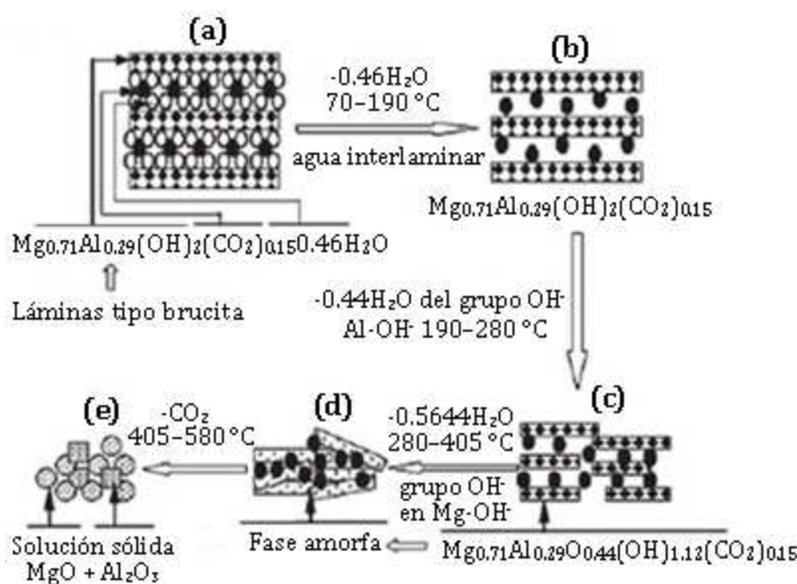


Figura 1.6. Evolución estructural del LDH Mg-Al-CO₃ como función de la temperatura. [22]

En el caso de las hidrotalcitas de Mg y Al, las cuales quizá han sido las más estudiadas de esta familia de compuestos, al ser calcinadas, el patrón de difracción de rayos X revela solo la presencia de la fase tipo MgO, con cationes Al³⁺ distribuidos a lo largo de la estructura, formando una solución sólida. Se ha reportado que esta nueva fase anhidra, además de tener un área superficial relativamente alta (>200 m²g⁻¹), aún contiene suficientes sitios básicos en la superficie, iones O²⁻, con la capacidad de adsorber CO₂ de forma reversible a través del siguiente esquema [21, 23]:



La adsorción de H₂O se puede atribuir a un proceso de quimisorción mediante la producción de hidróxidos mediante las siguientes reacciones:



La adsorción adicional de CO_2 en presencia de H_2O se ha explicado por la formación de bicarbonatos de estos hidróxidos [23].

1.4.3.4 Rehidratación de HDLs

Los trabajos sobre hidrotalcitas como captores de CO_2 muestran que la capacidad de adsorción es más baja que en otros compuestos que se han estudiado para este fin. Sin embargo, estos materiales son significativamente más activos para remover CO_2 después de la descomposición térmica. [21-23]

Los óxidos obtenidos por la descomposición térmica de un HDL tienen una notable capacidad de reconstruir la estructura laminar original aceptando aniones de compensación de carga. Esta propiedad es conocida como memoria de forma y ha sido aprovechada en diversas aplicaciones, incluida la adsorción de aniones contaminantes en soluciones acuosas y para remover SO_x . De esta manera, si un HDL una vez calcinado se expone al agua o al vapor de agua por cierto tiempo, se reconstruye la estructura laminar, admitiendo iones hidróxido, entre otros aniones, tal como el ion carbonato, como aniones de compensación de carga. [21]

Una serie de estudios se han realizado con el fin de deducir el mecanismo por el cual los HDLs se reconstruyen. Hibino y colaboradores estudiaron la irreversibilidad de este proceso, que es causada por la segregación gradual de aluminio. La coordinación de los centros de Mg y Al en HDLs sintetizados, calcinados y reconstruidos, ha sido estudiada por espectroscopía de estructura fina por absorción de rayos X. Datos cinéticos de la reconstrucción de un HDL de Mg y Al se obtuvieron mediante difracción de rayos X por energía dispersiva. Pfeiffer y colaboradores efectuaron un estudio sistemático sobre el proceso de rehidratación a bajas temperaturas (30-80 °C) de un HDL de Mg y Al previamente calcinado, con el fin de estudiar el efecto de la temperatura y de la humedad relativa en dicho proceso. [21]

1.4.3.5. Captura de CO₂ en HDLs a temperaturas moderadas en presencia de H₂O

Analizando diferentes trabajos sobre captura de CO₂ en compuestos tipo hidrotalcita, se ha visto que los experimentos se han efectuado a temperaturas ≥ 200 °C. En el caso de da-Costa y colaboradores, se hicieron los experimentos de captura de CO₂ a 200 °C. Las capacidades de adsorción máximas de CO₂ fueron de 2.7% (condiciones de sequedad) y 3.14% (condiciones de humedad), lo que correspondió a 0.61 y 0.71 mmol de CO₂ por gramo de material. Otros resultados similares dan capacidades de captura de CO₂ inferiores a 1.0 mmolg⁻¹ [23]. Hasta el momento, no se ha publicado ningún informe detallado referente a captura de CO₂ en HDLs a temperaturas inferiores bajo condiciones de humedad, es por esta razón que se decidió estudiar dicho proceso a temperaturas entre 30 y 80 °C en presencia de vapor de agua. Sharma y colaboradores obtuvieron isotermas de adsorción de CO₂ entre 30 y 60 °C en una hidrotalcita de Mg-Al con 37% de Al. La adsorción máxima de CO₂ obtenida fue de 0.98 mmolg⁻¹, pero dichos experimentos fueron efectuados bajo condiciones de sequedad. [22]

1.5 Hipótesis

La presencia de vapor de agua debe favorecer el proceso de captura de CO₂ a temperaturas moderadas (30-80 °C) en compuestos tipo hidrotalcita luego de su descomposición térmica, efectuándose la regeneración de la estructura laminar durante la rehidratación e incorporando iones CO₃²⁻ como aniones de compensación de carga.

1.6 Objetivos

1.6.1 Objetivo general

Estudiar las propiedades de captura de CO₂ a temperaturas moderadas, en presencia de vapor de agua, de una hidrotalcita de Mg-Al como precursor de una solución sólida de óxido metálico, que se obtiene por descomposición térmica de dicha hidrotalcita, con el propósito de determinar si durante el proceso de captura se lleva

a cabo la regeneración de la estructura laminar aceptando iones CO_3^{2-} como aniones de compensación de carga.

1.6.2 Objetivos particulares

- Caracterizar el material tipo hidrotalcita por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y adsorción de nitrógeno.
- Realizar la activación térmica de la hidrotalcita y recharacterizar este material, por las técnicas antes mencionadas.
- Mediante experimentos dinámicos e isotérmicos de análisis térmico, determinar las propiedades de captura de CO_2 de la hidrotalcita sintetizada, durante el proceso de hidratación de la misma, luego de haber destruido térmicamente su estructura laminar.
- Identificar los productos obtenidos después de los experimentos de sorción por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos y análisis termogravimétrico (ATG).
- Con el óxido de magnesio (MgO) realizar estudios similares a los descritos anteriormente para comparar los resultados, con el propósito de establecer cuál de los materiales posee mejores propiedades de captura de CO_2 .

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

En este segundo capítulo se describe la metodología empleada para llevar a cabo los diferentes estudios realizados sobre la hidrotalcita $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y sobre el MgO , así como una descripción de las técnicas utilizadas para caracterizar los materiales y para evaluar sus propiedades de captura de CO_2 .

2.1 Obtención de las muestras de trabajo

En el presente trabajo de tesis se utilizaron dos materiales, la hidrotalcita de Mg y Al con relación molar $\text{Mg}/\text{Al}=3$ ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y el óxido de magnesio (MgO). Con este último se efectuaron algunos estudios comparativos.

La hidrotalcita fue proporcionada por el Dr. Jaime Sánchez Valente, Investigador del Instituto Mexicano del Petróleo, la cual fue preparada por el método de coprecipitación. A esta muestra se le referirá como hidrotalcita nativa.

Se llevó a cabo la activación térmica de una porción de la muestra de hidrotalcita nativa. El proceso de activación térmica se efectuó al someter parte de esta muestra a un tratamiento térmico a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas, utilizando una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. A esta muestra se le referirá como hidrotalcita activada.

Para verificar la reproducibilidad de los resultados de algunos experimentos, fue proporcionada una segunda muestra de hidrotalcita nativa de Mg y Al con la misma relación molar, la cual se sometió a un tratamiento térmico similar para llevar a cabo su activación. Para ambas activaciones térmicas se utilizó una mufla Barnstead Thermolyne 48000 (Figura 2.1), con un controlador digital de temperatura programable.

A continuación se describe el método de preparación del MgO . A altas temperaturas el carbonato de magnesio (MgCO_3) se descompone en óxido de magnesio (MgO) y dióxido de carbono (CO_2). Este proceso es llamado descomposición térmica o calcinación (ecuación 2.1):



Carbonato de magnesio hidratado ($4\text{MgCO}_3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Baker Analyzed) se sometió a un tratamiento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas, utilizando una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.



Figura 2.1 Mufla Barnstead Thermolyne 4800 utilizada en la activación de las muestras de hidrotalcita nativa y en la preparación de MgO.

2.2 Técnicas de caracterización

Se caracterizaron las muestras de hidrotalcita, nativa y activada, así como el MgO, mediante las siguientes técnicas:

- ⊙ **Difracción de Rayos X (DRX)**. Identificación de las fases presentes y obtención de información estructural.
- ⊙ **Microscopia electrónica de barrido (MEB)**. Obtención de información morfológica, determinación de tamaño de partícula y análisis elemental.
- ⊙ **Adsorción de N_2** . Determinación de las propiedades texturales (área superficial y tamaño de poros).

2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

2.2.1.1 Fundamento teórico

2.2.1.1.1 Naturaleza y producción de los rayos X

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética producida por el choque de un haz de electrones, que son partículas con masa muy pequeña dotadas de una gran energía cinética, contra los átomos de un obstáculo, generalmente un metal. Se originan durante las transiciones electrónicas en los orbitales más internos de los átomos. De acuerdo con la longitud de onda, los rayos X se clasifican en el intervalo de 10^{-5} a 100 \AA , para fines experimentales en difracción de rayos X, valores entre 0.5 y 2.5 \AA son suficientes.

El dispositivo común en los laboratorios para generar la radiación X se le conoce como tubo de rayos X. Existen distintos tubos de rayos X, pero los más utilizados son los de cátodo incandescente. Los elementos básicos de este tipo de tubos (Figura 2.2) son: un filamento capaz de emitir electrones por calentamiento, que funge como cátodo, y un ánodo metálico, situados ambos dentro de una ampolla de vidrio a vacío. El ánodo más utilizado para hacer estudios de difracción de rayos X es el de cobre. [24, 25]

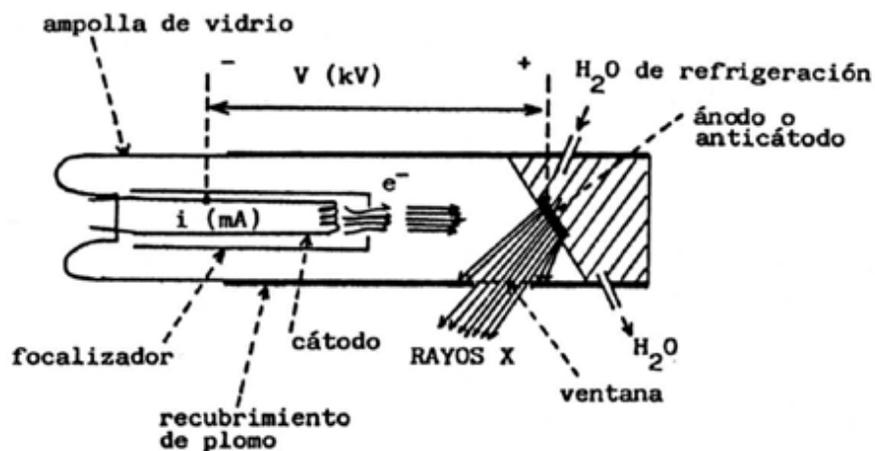


Figura 2.2. Esquema de un tubo de rayos X de cátodo incandescente. [25]

2.2.1.1.2 Geometría de la difracción

La difracción se produce cuando una onda pasa a través de una serie de obstáculos espaciados regularmente, los cuales son capaces de dispersarla, estos espacios son comparables en magnitud a la longitud de onda de los rayos X. Una red cristalina es una estructura periódica tridimensional, en donde las distancias interatómicas son de aproximadamente 1-3 Å. Así, debemos esperar, y ciertamente se encuentran, patrones de difracción cuando los rayos X de 1-3 Å de longitud de onda aproximadamente, pasan a través de los cristales. La difracción es un fenómeno interferencial y como tal supone la superposición de ondas coherentes y la anulación de las incoherentes. [25]

El enfoque de difracción de Bragg consiste en representar a los cristales constituidos por familias de planos atómicos que actúan como espejos semitransparentes. Algunos de los rayos X son reflejados por los planos con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, pero el resto son transmitidos para ser posteriormente reflejados por planos subsecuentes. [26]

La derivación de la ley de Bragg (ecuación 2.5) se muestra en la Figura 2.3. Dos rayos, denominados 1 y 2, son reflejados desde planos adyacentes, A y B, dentro del cristal. El rayo 22' tiene que viajar una distancia extra xyz en comparación con el rayo 11', y para que 1' y 2' estén en fase la distancia xyz debe ser igual a la longitud de onda de los rayos (λ). La distancia perpendicular entre los pares de planos adyacentes, es decir, la distancia interplanar (d), y el ángulo de incidencia, o ángulo de Bragg (θ), están relacionadas con la distancia xy y yz de la siguiente manera:

$$xy = yz = d \cdot \text{sen}\theta \quad (2.2)$$

Así que

$$xyz = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (2.3)$$

Pero

$$xyz = n\lambda \quad (2.4)$$

Por lo tanto

$$2d \cdot \text{sen}\theta = n\lambda \quad (2.5)$$

donde $n = 1, 2, 3$, etc. Sin embargo, se acostumbra establecer $n=1$. Para situaciones donde, por ejemplo, $n=2$, la distancia interplanar se reduce a la mitad en lugar de duplicar el número de planos; así, n se mantiene igual a 1. (Notar que $2\lambda=2d\cdot\text{sen}\theta$ es equivalente a $\lambda=2(d/2)\cdot\text{sen}\theta$). Cuando se cumple la ley de Bragg, los rayos difractados están en fase y ocurre una interferencia constructiva. [26]

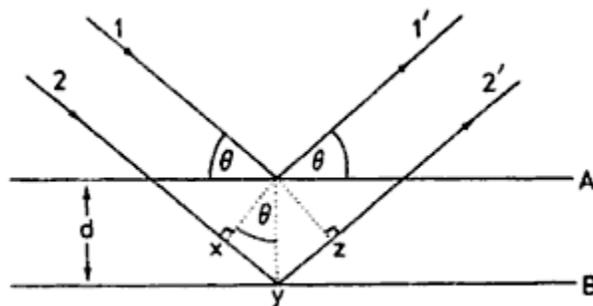


Figura 2.3. Difracción de rayos X por los planos de un cristal. [26]

2.2.1.1.3 Difracción de rayos X de polvos

La difracción de rayos X de polvos es el método general y sus aplicaciones son variadas, por ejemplo, la identificación de sustancias cristalinas, así como el análisis cuantitativo de éstas, el estudio de soluciones sólidas metálicas, determinación del tamaño de cristal, determinación de coeficientes de dilatación térmica, entre otros. Este método también se utiliza para aplicaciones cristalográficas, como son la asignación de índices de Miller a las reflexiones y la determinación de los parámetros de red, que conducen a la resolución de la estructura cristalina.

Para estudios de difracción de rayos X mediante el método de polvos, la muestra cristalina se pulveriza hasta obtener un polvo fino homogéneo. De esta manera, el número de cristales diminutos están orientados en todas las direcciones posibles; por tanto, cuando un haz de rayos X monocromático atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de cristales estén orientados de tal manera que se cumpla la condición de Bragg para la reflexión de todos los espaciados interplanares posibles.

El difractómetro Bragg-Bretano es un aparato utilizado para determinar los ángulos en que ocurre difracción en muestras policristalinas. En la Figura 2.4 se esquematiza dicho difractómetro. [27]

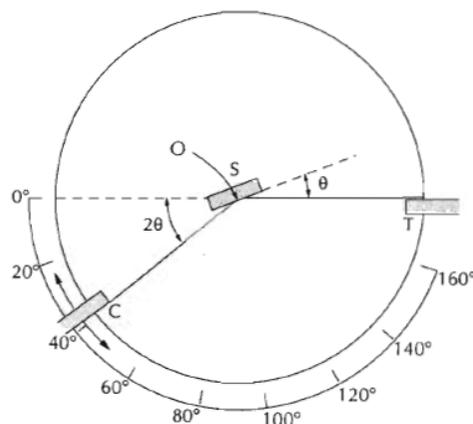


Figura 2.4. Esquema de un difractómetro de rayos X. [27]

El patrón de difracción de rayos X de una sustancia policristalina depende de la forma y tamaño de la celda unitaria en la red cristalina; por lo anterior, se produce un patrón de difracción característico y particular para cada compuesto cristalino. La identificación de especies a partir de su patrón de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de los máximos (en términos de d , θ ó 2θ) y de sus intensidades relativas. Cuando se obtienen datos experimentales de buena calidad, la identificación de compuestos cristalinos a través del archivo de patrones de difracción JCPDS-ICDD es casi inmediata. [25, 26]

2.2.1.2 Procedimiento experimental

Los materiales obtenidos fueron caracterizados por DRX de polvos utilizando un difractómetro Bruker AXS D8 Advance acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobre ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) (Figura 2.5).



Figura 2.5 Difractómetro Bruker AXS D8 Advance.

2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido

2.2.2.1 Fundamento teórico

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés) es una técnica que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. Las principales utilidades del microscopio electrónico de barrido son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. [28]

2.2.2.1.1 Instrumentación

En un microscopio electrónico de barrido se hace un rastreo programado sobre la superficie de un sólido con un haz de electrones de alta energía y como consecuencia se producen diversos tipos de señales. Mediante movimientos rápidos del haz, la superficie entera de la muestra puede ser irradiada. La Figura 2.6 muestra el esquema general de un SEM.

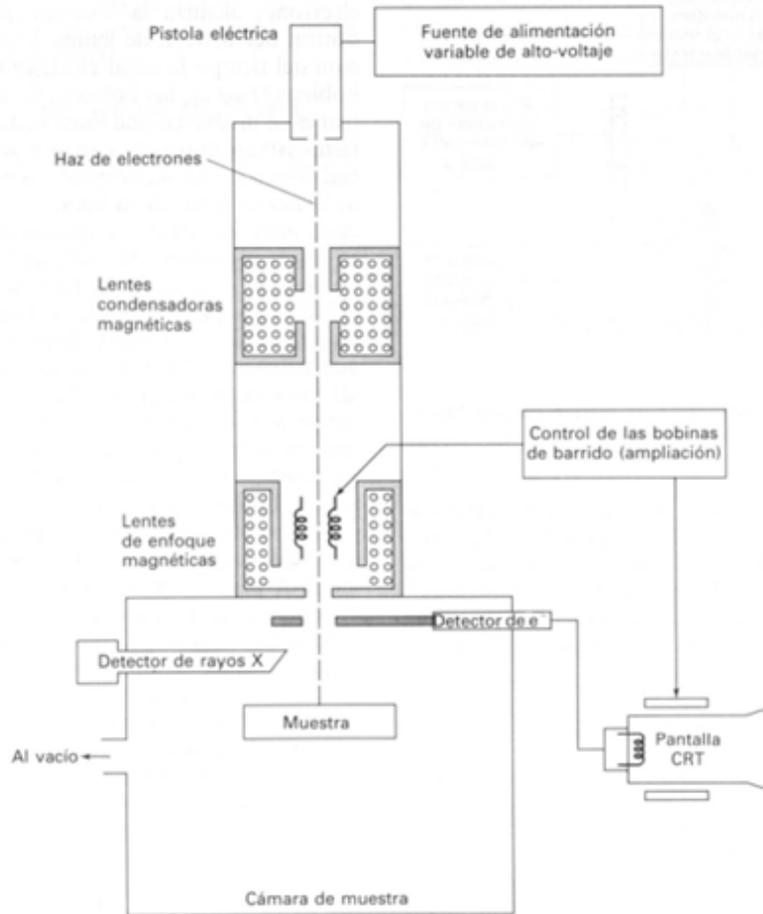


Figura 2.6. Esquema de un microscopio electrónico de barrido. [29]

El haz de electrones se genera mediante un cañón de electrones. El sistema consiste en un filamento de tungsteno con un diámetro de 0.1 mm, el cual se mantiene a un potencial de 1 a 50 kV respecto al ánodo colocado en el cañón. El efecto del campo eléctrico en el cañón es el de provocar que los electrones emitidos converjan sobre un punto minúsculo llamado la zona de paso que tiene un diámetro d_0 .

Los sistemas de lentes magnéticas, condensadoras y de enfoque sirven para reducir la imagen en la zona de paso ($d_0=10-50$ mm) a un tamaño final sobre la muestra de 5 a 200 nm. El sistema de lentes condensadoras es el responsable de que el haz de electrones llegue a las lentes de enfoque y éstas son las responsables del tamaño del haz de electrones que incide en la superficie de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, como el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), el detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BSEI (Backscattered Electron Image), y el detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas. [28-30]

2.2.2.1.2 Obtención de imágenes

Los electrones secundarios son los que se utilizan para la formación de la imagen en un SEM [29]. En los metales, los electrones secundarios se producen por la interacción entre los electrones del haz (altamente energéticos) y los electrones de la banda de conducción (débilmente ligados). Debido a la diferencia de energías, sólo una pequeña parte de la energía cinética de los electrones del haz se transfiere a los electrones del sólido, por lo que los electrones salen del mismo con poca energía, típicamente del orden de 5 eV. Esto hace que la emisión de electrones secundarios hacia el exterior del sólido se produzca en una región de pocos nanómetros de espesor desde la superficie, lo que permite una resolución hasta del orden de 2-5 nm.

Al excitar la muestra con el haz de electrones se producen rayos X. La energía de la radiación es característica del átomo que la emite, por lo que analizando adecuadamente la energía de los fotones emitidos por la muestra es posible conocer la composición de la misma. Se analiza la composición promedio de toda el área barrida por el haz de electrones o, sincronizando el barrido con la detección de rayos X, se realiza un mapa de composición. Así, la obtención de rayos X característicos, como resultado de la interacción de los electrones con la materia, permite una de las aplicaciones más importantes en los microscopios electrónicos, que es analizar la composición de la muestra “in situ”, es decir a la vez que observamos su imagen real a nivel puntual. [28-30]

Las muestras que conducen la electricidad son las más fáciles de estudiar, la circulación de los electrones minimiza los problemas asociados con la generación de carga. Además, las

muestras que son buenas conductoras de la electricidad son también buenas conductoras del calor, lo que minimiza la probabilidad de su degradación térmica y cerámica. Desafortunadamente, muchas muestras orgánicas y minerales no son conductoras. Por ello, se han desarrollado una gran variedad de técnicas que permiten obtener imágenes SEM de muestras no conductoras; de entre ellas, las más comunes implican el recubrimiento de la superficie de la muestra con una película metálica delgada. [29]

2.2.2.1.3 Preparación de muestras

La muestra para ser analizada en un microscopio de barrido puede ser relativamente grande, desde unos milímetros hasta varios centímetros. La superficie de observación debe llenar condiciones de limpieza excepcionales [31]. Éstas deben estar convenientemente adheridas a un soporte especial, para ello se suele emplear una cinta de carbono con doble cara adhesiva. Una vez colocada la muestra, si no es conductora será necesario recubrirla con una capa conductora de aproximadamente 1-100 nm de espesor de elementos como C, Al, Au, Au-Pd, entre otros, para asegurar una buena observación. Esta capa puede aplicarse con un equipo de “ion sputtering”. [29]

2.2.2.2 Procedimiento experimental

Las imágenes de SEM fueron obtenidas mediante un equipo Leica-Cambridge Stereoscan 440 equipado con filamento de tungsteno (Figura 2.7). Debido a que el equipo requiere que las muestras a analizar sean conductoras, se requirió previamente recubrirlas con una fina capa de oro por el método del “ion sputtering”.



Figura 2.7. Microscopio electrónico de barrido Leica-Cambridge Stereoscan 440.

2.2.3 Adsorción de N₂

2.2.3.1 Fundamento teórico

2.2.3.1.1 Adsorción

El término adsorción parece haber sido introducido por Kaiser en 1881 para connotar la condensación de gases sobre superficies libres, a diferencia de la absorción gaseosa en donde las moléculas del gas penetran dentro del sólido. La adsorción (estrictamente, adsorción física) ha sido definida por la IUPAC como el enriquecimiento de uno o más componentes en una interfase. [32]

En 1909, McBain propuso el término sorción para abarcar tres tipos de fenómenos: la adsorción sobre las superficies, la absorción dentro del sólido y la condensación capilar que ocurre en el interior de los poros. Sin embargo, la palabra adsorción es frecuentemente utilizada para denotar indistintamente la condensación capilar y la adsorción en superficies.

El material adsorbido por el sólido (el adsorbente) es llamado adsorbato, para distinguirlo del adsortivo, término que se le da al material en la fase gas que es capaz de ser adsorbido (Figura 2.8). [32]

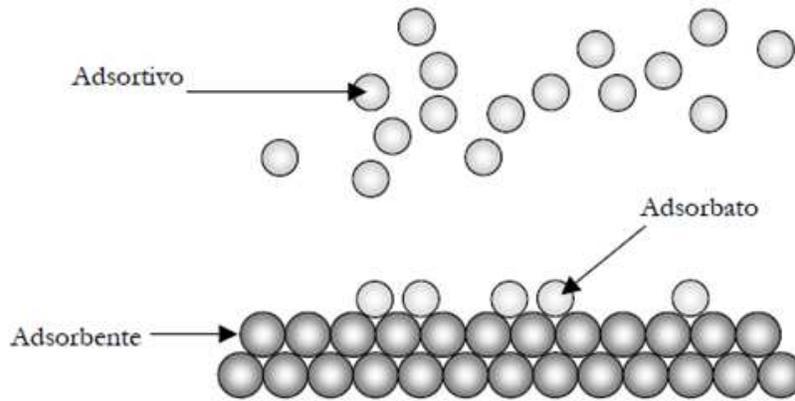


Figura 2.8. Esquema que ilustra la diferencia entre el adsorbente, el adsorbato y el adsortivo. [32]

La cantidad de gas adsorbido por la muestra es proporcional a la masa m de la muestra, y depende de la temperatura T , la presión p de vapor y de la naturaleza del sólido y del gas. Con lo que si n es la cantidad de gas adsorbido, expresado en moles por gramo de sólido tenemos que:

$$n = f(p, T, \text{gas}, \text{sólido}) \quad (2.6)$$

Para un determinado gas adsorbido sobre un determinado sólido mantenido a una temperatura constante, la ecuación 2.5 se simplifica a:

$$n = f(p)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad (2.7)$$

Si la temperatura es mantenida por debajo de la temperatura crítica del gas podemos escribir la ecuación anterior como:

$$n = f(p/p_0)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad (2.8)$$

la cual es una forma más usual. Aquí p_0 es la presión de vapor de saturación. Las ecuaciones (2.7) y (2.8) son las expresiones generales que definen la isoterma de adsorción, es decir, la relación a temperatura constante entre la cantidad de gas adsorbido y la presión (o la presión relativa p/p_0). [32]

Las isotermas de adsorción no presentan la misma forma, existen apreciables diferencias en los calores de adsorción de distintos adsorbentes para un adsorbato dado, lo que significa que la forma de la isoterma es altamente dependiente de la naturaleza del adsorbente. Esta es la razón fundamental por la que la forma de la isoterma de adsorción puede proporcionar información acerca de los procesos que tienen lugar en la interfase sólido-adsorbato. La mayoría de las isotermas, resultantes de una adsorción física, se agrupan convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC (Figura 2.9). Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuestas originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. y es conocida como la clasificación BDDT. La isoterma tipo VI es más reciente y se le conoce como isoterma escalonada, es una clase poco común, pero es interesante desde el punto de vista teórico. [32, 33]

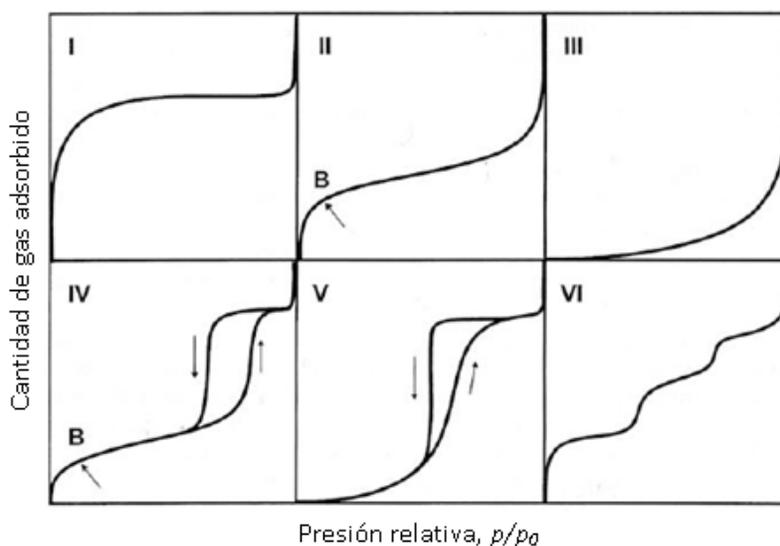


Figura 2.9. Los seis tipos de isotermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC. [32]

2.2.3.1.2 Clasificación de los poros

Con respecto a sólidos porosos, la clasificación de poros que actualmente se admite, como más general, es la sugerida por la IUPAC, que señala tres grupos [33]:

- Microporos, con diámetros inferiores a 2 nm.
- Mesoporos, con diámetros comprendidos entre 2 y 50 nm.
- Macroporos, con diámetros superiores a 50 nm.

2.2.3.1.3 Área superficial

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de la velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. Entre más pequeña sea una partícula, ésta poseerá una mayor área superficial, y por tanto, será mucho más reactiva. La mayoría de las partículas tienen superficies bastante irregulares. Estas irregularidades van desde escala atómica hasta grietas, rendijas o poros relativamente grandes.

El método básico para medir área superficial implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno (N_2 como adsorbato, a 77 K), requerido para formar una capa con un espesor monomolecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica. El área de la muestra se calcula luego utilizando el área conocida a ser ocupada por cada molécula de nitrógeno en esas condiciones.

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 la compone, y en consecuencia el número de moléculas de adsorbato. Un cálculo directo proporciona luego el área superficial de la muestra.

El método de adsorción de BET es el más utilizado para la determinación del área superficial de materiales porosos. [34]

2.2.3.2 Procedimiento experimental

Para determinar las propiedades texturales, las muestras se sometieron a un tratamiento de desgasificación por vacío en un equipo Belprep II vac, Bel Japan, Inc. (Figura 2.10, derecha). El análisis superficial se llevó a cabo mediante la técnica de adsorción de nitrógeno utilizando un equipo Belsorp II mini, Bel Japan, Inc. (Figura 2.10, izquierda), por el método BET.



Figura 2.10. Equipo Belsorp II mini, Bel Japan, Inc. (izquierda) y equipo Belprep II vac, Bel Japan, Inc. (derecha)

2.3 Análisis Termogravimétrico (ATG)

2.3.1 Fundamento teórico

La termogravimetría (TG) o análisis termogravimétrico (ATG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se le somete a un cambio de temperatura

(proceso dinámico) o a una temperatura constante por un periodo de tiempo (isoterma), en una atmósfera controlada.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. Existe la opción de añadir un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en las que este gas debe cambiarse durante el experimento [29]. En la Figura 2.11 se ilustra el esquema general de la instrumentación de un equipo de análisis termogravimétrico.

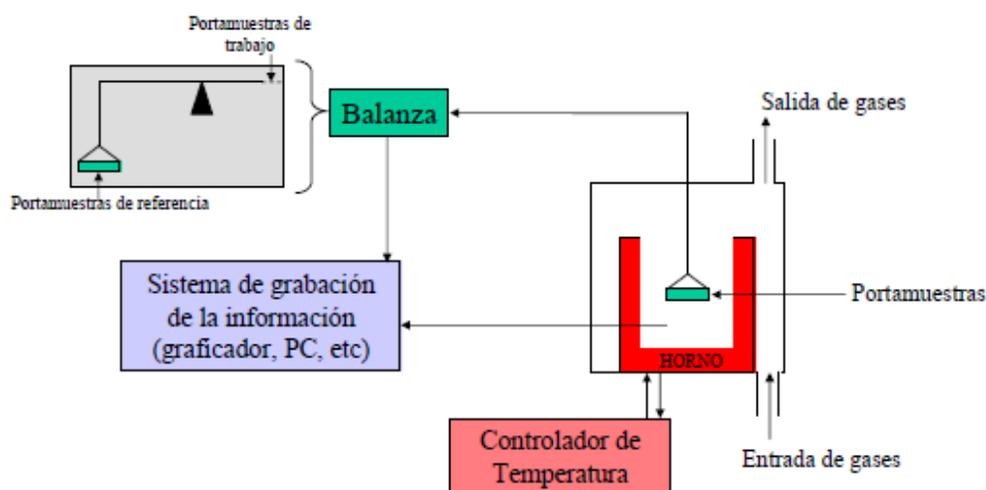


Figura 2.11. Esquema general de un equipo de análisis térmico.

Los principales tipos de curvas obtenidas en un análisis termogravimétrico, que se denominan termogramas o curvas termogravimétricas, se muestran en la Figura 2.12, y se describen a continuación [35]:

- *Tipo (i).* La muestra no sufre descomposición o algún otro tipo de proceso que se asocie a una pérdida de peso. En todo caso, se llevan a cabo procesos como transiciones de fase, fusión y/o polimerización.

- *Tipo (ii)*. Este tipo de curva corresponde a una pérdida de masa acelerada de forma inicial, y normalmente está asociada a pérdidas de agua por deshidratación o desorción de gases/vapores adsorbidos sobre la superficie de las muestras.
- *Tipo (iii)*. Representa la descomposición de la muestra en un proceso simple. La curva se utiliza para definir los límites de estabilidad, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.
- *Tipo (iv)*. Se indica una descomposición multietapa con productos intermedios relativamente estables. Se definen los límites de estabilidad del reactante y productos intermedios y la estequiometría de la reacción.
- *Tipo (v)*. También indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables, y poca información se obtiene de la estequiometría de la reacción.
- *Tipo (vi)*. Se observa una ganancia de masa como consecuencia de una reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.
- *Tipo (vii)*. Indica la formación de un producto correspondiente a la reacción de la muestra con la atmósfera y su posterior descomposición a temperaturas más elevadas.

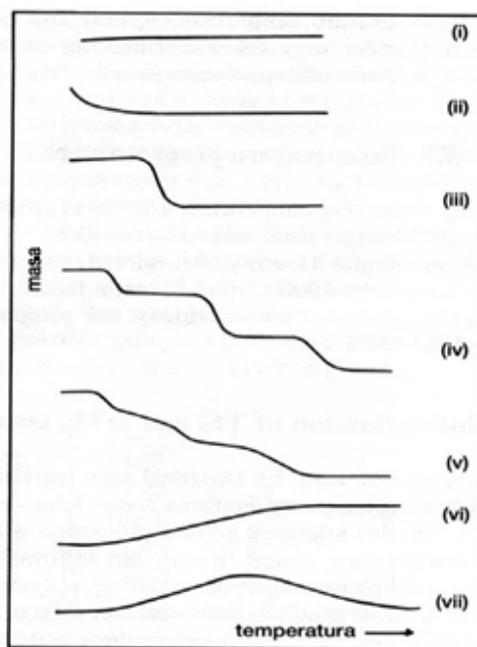


Figura 2.12. Principales tipos de curvas termogravimétricas obtenidas en un ATG. [35]

2.3.2 Procedimiento experimental

2.3.2.1 Captura de CO₂

Se efectuaron diferentes experimentos dinámicos e isotérmicos de captura de CO₂ en presencia de vapor de agua en una termobalanza TA Instruments modelo Q5000SA, equipada con una cámara de control de humedad (Figura 2.13). Las variables experimentales fueron tiempo, temperatura y humedad relativa, utilizando como gas de arrastre N₂ o CO₂, empleando siempre un flujo de 100 mL/min.

En primera instancia se obtuvieron diferentes isothermas de sorción/desorción entre 30 y 80 °C, variando la humedad relativa desde 0 a 85 a 0%. Posteriormente, se obtuvieron diferentes curvas de adsorción manteniendo la humedad relativa constante, utilizando valores entre 30 y 70%, y variando la temperatura desde 30 a 70 °C. Finalmente, se realizaron diversos experimentos isotérmicos a diferentes temperaturas y humedades relativas. El N₂ y el CO₂ utilizados fueron de la marca Praxair, con grados de pureza de 4.8 y 4.0, respectivamente.



Figura 2.13 Termobalanza TA Instruments modelo Q5000SA.

2.3.2.2 Caracterización de los productos por ATG

Con la finalidad de identificar los productos obtenidos luego de llevar a cabo los experimentos de captura, algunas muestras seleccionadas fueron analizadas por termogravimetría.

Los experimentos se realizaron bajo atmósfera de aire, utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 900 °C, en una termobalanza TA Instruments modelo Q500HR (Figura 2.14).



Figura 2.14 Termobalanza TA Instruments modelo Q500HR.

2.4 Caracterización de los productos por técnicas espectroscópicas

Para complementar el análisis termogravimétrico de los productos, algunas muestras seleccionadas fueron analizadas por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos.

2.4.1 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés)

2.4.1.1 Fundamento teórico

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} , que corresponden a longitudes de onda de 0.78 a $1000\text{ }\mu\text{m}$. Para fines prácticos se suele trabajar con el número de onda. Cuando aumenta el número de onda se tiene mayor frecuencia y por lo tanto mayor energía.

El infrarrojo se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano; en la Tabla 2.1 se muestran los límites aproximados de cada una de ellas.

Tabla 2.1. Regiones del espectro de infrarrojo. [29]

Región	Intervalo de longitud de onda (λ), μm	Intervalo de número de onda ($\tilde{\nu}$), cm^{-1}	Intervalo de frecuencias (ν), Hz
Cercano	0.78 a 2.5	12800 a 4000	3.8×10^{14} a 1.2×10^{14}
Medio	2.5 a 50	4000 a 200	1.2×10^{14} a 6.0×10^{12}
Lejano	50 a 1000	200 a 10	6.0×10^{12} a 3.0×10^{11}
La más utilizada	2.5 a 15	4000 a 670	1.2×10^{14} a 2.0×10^{13}

La región espectral del infrarrojo medio se aplica fundamentalmente a la determinación cualitativa de especies moleculares. Las mediciones experimentales se hacen en un margen comprendido entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. [29]

Cada átomo que constituye una molécula está desplazándose permanentemente, uno con respecto al otro, sobre una cierta distancia que oscila continuamente alrededor de un valor que le es propio, llamada longitud de enlace. Cada enlace, entonces, dentro de una molécula, está vibrando a una frecuencia determinada que le es característica, y puede efectuar un movimiento de estiramiento a lo largo del eje del enlace o un movimiento de deformación en donde uno de los átomos del enlace se aparta del eje del enlace. De esta manera, cada enlace químico tiene una frecuencia específica, a la cual vibra,

correspondiente a su nivel de energía, es decir, la frecuencia de las vibraciones se asocia con un tipo particular de enlace. Las moléculas que poseen más de un tipo de enlace, presentan diferentes vibraciones, llevando a absorciones en el infrarrojo a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos, generando cada una de estas vibraciones bandas específicas en un espectro de infrarrojo. [36]

Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja la atraviesa, y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto se logra escaneando la muestra con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando un equipo de transformada de Fourier (FTIR) para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se traza un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual indica a que longitudes de onda la muestra absorbe en el IR, y permite una interpretación de que enlaces están presentes. Con los equipos de FTIR se tiene mayor exactitud y precisión, se obtienen espectros en un breve espacio de tiempo y con mayor calidad. Sin embargo, el IR no suele ser suficiente para identificar sustancias. Se suele completar con RMN, análisis elemental y espectrometría de masas. [29, 36]

2.4.1.2 Procedimiento experimental

Los espectros de IR de algunos de los productos obtenidos después de los procesos de captura de CO₂ se obtuvieron mediante un espectrómetro NICOLET 6700 FT-IR, en un intervalo de barrido comprendido entre 4000 y 400 cm⁻¹.

2.4.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

2.4.2.1 Fundamento teórico

El átomo consta de un núcleo rodeado por una densidad electrónica. Estos electrones tienen dos componentes de momento angular, el orbital (movimiento alrededor del núcleo) y el intrínseco (espín). Éste último es el que se entiende como giro sobre sí mismo. El movimiento orbital de las cargas dentro del núcleo genera un campo magnético.

La técnica de RMN es útil sólo para aquellos núcleos que posean momento magnético diferente de cero. Si se aplica un campo magnético B_0 , la interacción de éste con los núcleos móviles con carga positiva hará que cada uno de éstos empiece a rotar con un movimiento precesional, que es el movimiento que describe un cono de giro (Figura 2.15). [37]

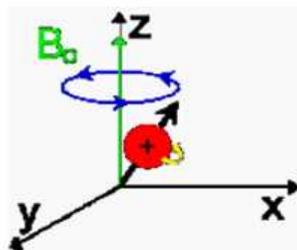


Figura 2.15. Movimiento precesional de un núcleo.

En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, tal como se muestra en la Figura 2.16, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β . Existen más núcleos en el estado de espín α que en el β , pero aunque la diferencia de población no es enorme sí es suficiente para establecer las bases de la espectroscopia de RMN.

La diferencia de energía entre los dos estados de espín, α y β , depende de la fuerza del campo magnético aplicado B_0 . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín. La desigualdad de núcleos entre los dos estados de espín se traduce en una magnetización neta, con un valor de M (Figura 2.17). La dirección y el sentido de este vector de magnetización son los mismos que los de B_0 y serán constantes con respecto al tiempo (siempre que B_0 permanezca también constante). [37, 38]

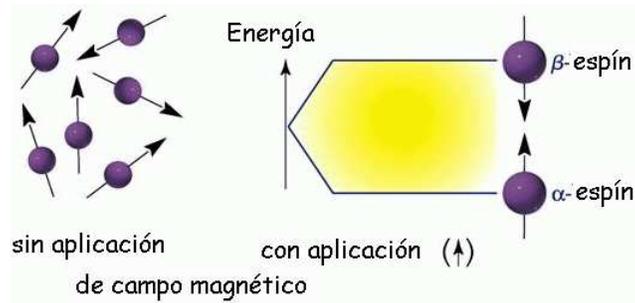


Figura 2.16. Espines nucleares en ausencia y en presencia de un campo magnético externo.

Esta configuración con M alineado paralelamente al campo magnético es la configuración de equilibrio de los núcleos. Es la configuración de mínima energía, a la que los núcleos retornarán naturalmente después de cualquier perturbación.

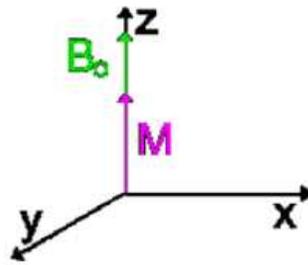


Figura 2.17. Magnetización neta resultante.

Si se aplica un pulso de radiofrecuencia (RF) con la misma frecuencia que la de precesión de los núcleos (ω_0) se provoca una diferencia energética entre los dos estados permisibles de energía del sistema. Un núcleo irradiado cambiará desde la orientación de baja energía hacia la de alta energía, y al mismo tiempo, un núcleo del nivel de alta energía, cambiará su orientación para ubicarse en la dirección de baja energía. Este proceso se denomina resonancia. Esta frecuencia se conoce como frecuencia de resonancia. Durante este proceso de resonancia, los núcleos absorben energía y pasan a un estado de excitación. Al cesar el pulso de RF, los núcleos previamente excitados tienden a regresar a su situación original, liberando la energía previamente absorbida.

La generación del espectro de resonancia se basa en recoger las ondas de RF procedentes de la estimulación de la materia sometida a la acción de un campo electromagnético. La energía liberada por los núcleos (que tiene la misma frecuencia que la del pulso de RF recibido), al volver al estado de equilibrio, es captada por un receptor y analizada por un ordenador que la transforma en el espectro de resonancia para su posterior interpretación. [37]

La RMN es una de las técnicas más utilizadas en investigaciones estructurales de compuestos químicos en fase condensada. Los sistemas de espines nucleares presentan características singulares que los predestinan para el estudio de las moléculas debido a que los núcleos atómicos empleados como sensores se encuentran perfectamente localizados y pueden proporcionar información sobre la situación de su entorno inmediato, haciendo así posible una exploración detallada de las moléculas. [39]

Específicamente en este proyecto, se utilizó la RMN de ^{27}Al , proporcionando diferentes señales dependiendo del número de coordinación del aluminio. El aluminio hexacoordinado (ambiente octaédrico) aparece entre 0-15 ppm, mientras que el aluminio tetracoordinado (ambiente tetraédrico) aparece entre 50-75 ppm. Los valores anteriores corresponden a casos en que el aluminio se encuentra coordinado a oxígeno. [40, 41]

2.4.2.2 Procedimiento experimental

Los espectros de RMN de ^{27}Al se obtuvieron en un espectrómetro Avance II Bruker operando en una frecuencia para ^{27}Al de 78.15 MHz, utilizando como referencia una disolución 1 M de AlCl_3 .

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados y el análisis de la caracterización de las muestras de hidrotalcita en estudio, nativa y activada, así como del MgO. Asimismo, se presentan y se discuten los resultados obtenidos del proceso de captura de CO₂ por dichas muestras y el posterior análisis por IR, RMN y termogravimetría.

3.1 Difracción de Rayos X

En la Figura 3.1 se presentan los patrones de difracción de rayos X de polvos de las muestras de hidrotalcita (HT) nativa y activada. El patrón de difracción de rayos X de la HT nativa coincidió con los datos de la tarjeta 38-0478 de la base de datos JCPDS (por sus siglas en inglés, Joint Compounds Powder Diffraction Standards) que corresponde a la fase tipo Mg₆Al₂(OH)₁₈·4H₂O (meixnerita, sistema trigonal); mientras que en el caso de la HT activada, el patrón de difracción de rayos X coincidió con los datos de la tarjeta 78-0430 de la base de datos JCPDS, lo cual indica que la fase presente en la muestra es tipo MgO (periclusa, sistema cúbico centrado en las caras). Estos resultados confirman la correcta síntesis y activación térmica de la muestra de hidrotalcita nativa. La muestra de HT activada presentó picos anchos, lo que indica la formación de cristales con un tamaño reducido. [24-26]

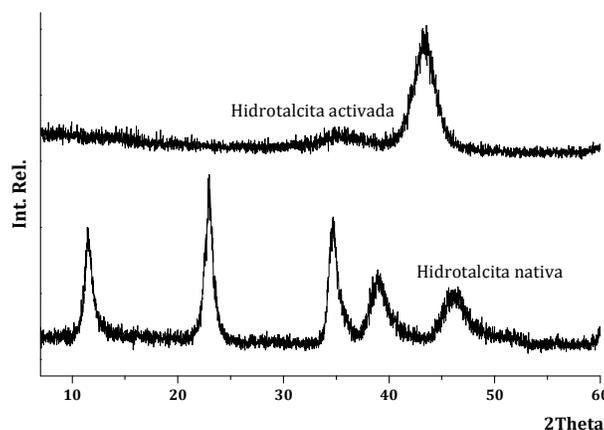


Figura 3.1 Patrones de difracción de las muestras de HT nativa y activada.

La muestra de MgO que se preparó por descomposición térmica de MgCO₃ fue caracterizada por difracción de rayos X, cuyo patrón coincidió de igual manera con los datos de la tarjeta 78-0430 de la base de datos JCPDS, que corresponde a la fase periclasa (Figura 3.2).

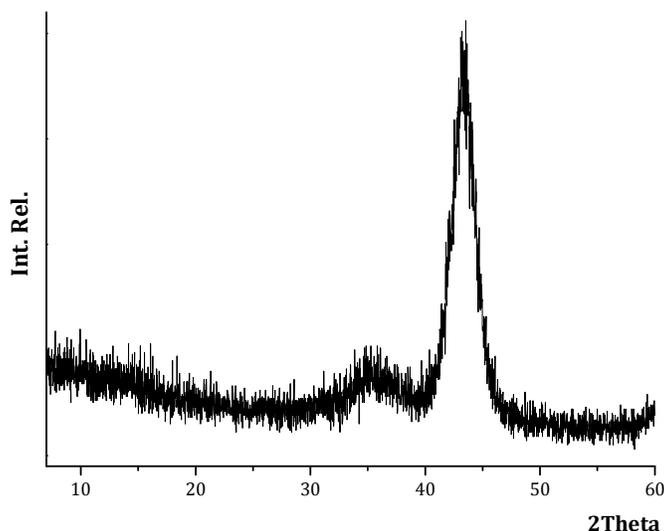


Figura 3.2. Patrón de difracción de rayos X de polvos del MgO.

3.2 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 3.3 se presentan las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) de la muestra de HT nativa y la Figura 3.4 muestra las imágenes de la HT activada. El análisis efectuado por MEB no muestra diferencias morfológicas significativas entre ambas muestras, las cuales presentan un tamaño de partícula del orden de micrómetros ($\sim 2 \mu\text{m}$), que están altamente conglomeradas y forman partículas de mayor tamaño. Sin embargo, se dificulta la obtención de buenas imágenes debido a la naturaleza de las muestras.

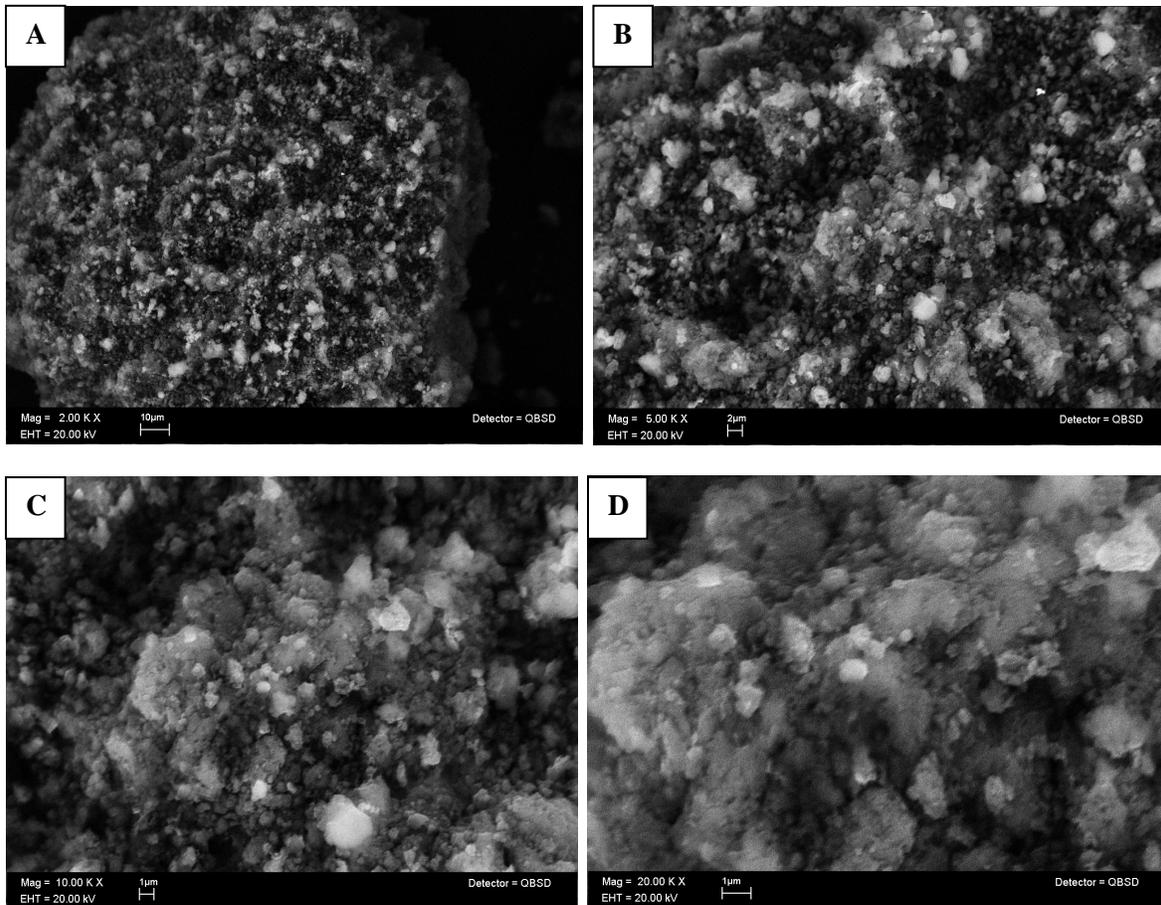
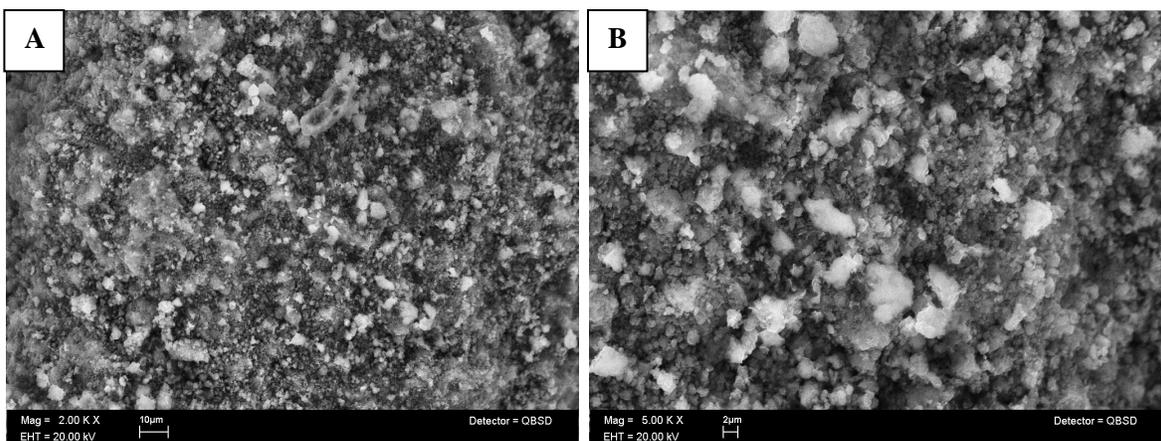


Figura 3.3. Imágenes obtenidas por MEB de la muestra de HT nativa a (A) 2,000x, (B) 5,000x, (C) 10,000x y (D) 20,000x.



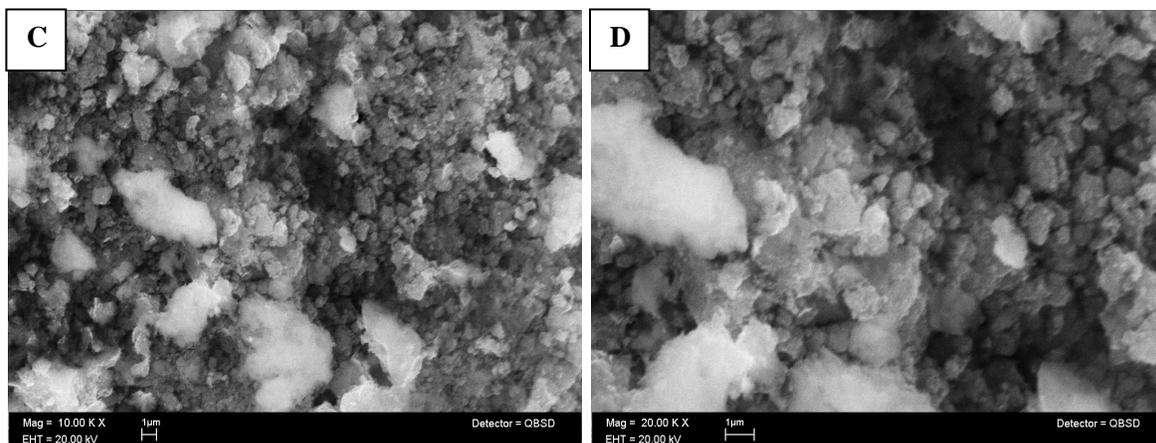


Figura 3.4. Imágenes obtenidas por MEB de la muestra de HT activada a (A) 2,000x, (B) 5,000x, (C) 10,000x y (D) 20,000x.

En ambos casos, el análisis elemental por MEB corroboró la presencia de Mg, Al y O. Los valores porcentuales de cada elemento en cada muestra se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Análisis elemental de las muestras de hidrotalcita obtenido por MEB.

<i>Elemento</i>	<i>HT nativa</i>	<i>HT activada</i>
Mg	20.95%	35.19%
Al	6.98%	11.47%
O	72.07%	53.34%

Cuantitativamente, de acuerdo con la composición deseada, los porcentajes teóricos respectivos de Mg, Al y O son 19.35, 6.45 y 74.20% para la HT nativa, y 35.30, 11.76 y 52.94% para la HT activada. Dichos valores se asemejan a los obtenidos experimentalmente mediante el análisis elemental.

3.3 Adsorción de N₂

Para este análisis se utilizaron 0.3133 g de muestra de HT nativa y 0.2394 g de muestra de HT activada; estas cantidades fueron recuperadas ya que la técnica no es destructiva. La

Figura 3.5 muestra que en ambos casos se obtuvo una isoterma de adsorción-desorción de tipo IV, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. Este comportamiento es característico de materiales mesoporosos. [32, 33]. A partir de las isotermas se determinó el área superficial utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), mientras que la distribución de tamaño de poro se calculó mediante el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). En la tabla 3.2 se presentan los valores obtenidos en cada caso. Como es posible observar, la HT activada posee un valor de área superficial mayor que la HT nativa, mientras que el tamaño promedio de los poros no cambió.

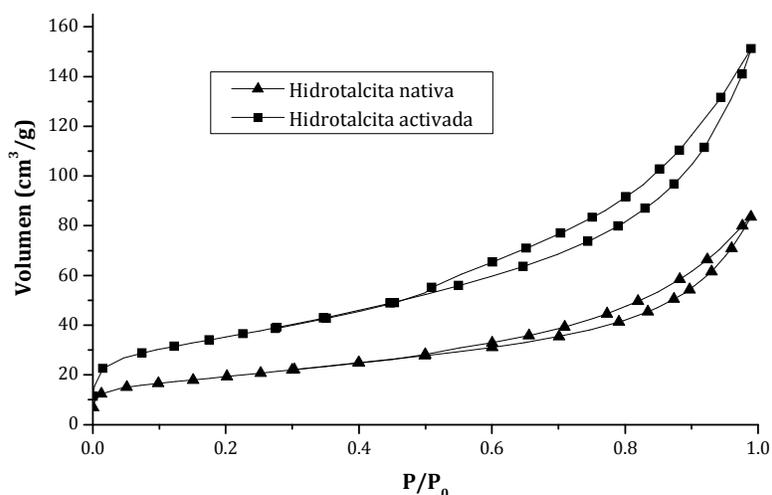


Figura 3.5 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras de hidrotalcita.

Tabla 3.2. Valores obtenidos de área superficial y tamaño de poro de ambas muestras de hidrotalcita, nativa y activada.

	<i>HT nativa</i>	<i>HT activada</i>
a_s, BET	$67.26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$123.41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
r_p, BJH	1.66 nm	1.66 nm

3.4 Experimentos de captura de CO₂ sobre las muestras de HT

Una vez efectuada la caracterización de las muestras, se realizaron diferentes experimentos isotérmicos en una termobalanza equipada con una cámara de control humedad, utilizando CO₂ como gas de arrastre con un flujo de 100 mL/min, en presencia de vapor de agua. Se obtuvieron diferentes isothermas de sorción/desorción entre 30 y 80 °C, variando la humedad relativa desde 0 a 85 a 0%. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.6.

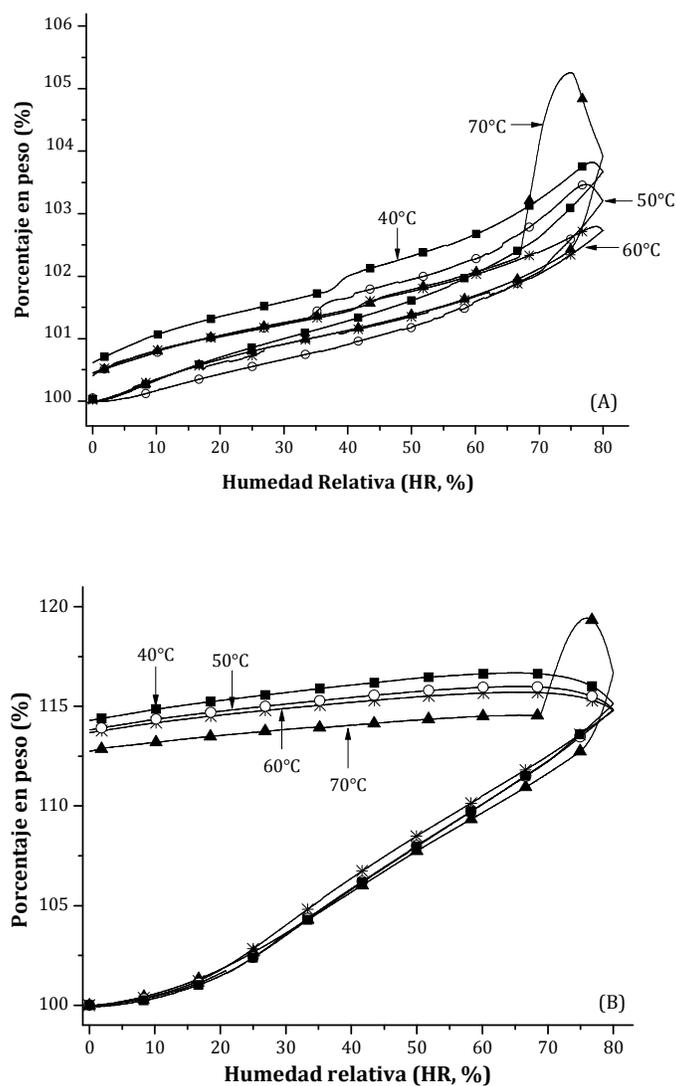


Figura 3.6. Isothermas de adsorción-desorción del las muestras de hidrotalcita (A) nativa y (B) activada, a diferentes temperaturas.

Todas las curvas de sorción-desorción simultánea de CO₂-H₂O de las muestras de HT activada presentan isothermas de tipo III, según la clasificación de la IUPAC [42, 43]. En el caso de las muestras activadas térmicamente se observan evidentes ciclos de histéresis (Figura 3.6-B). Estos ciclos no son cerrados, es decir, todas las muestras experimentaron una ganancia de peso después del proceso de desorción en todo el intervalo de temperatura (~ 12,5 a 14% en peso). Este incremento de peso puede atribuirse a modificaciones estructurales irreversibles debido al agua y/o moléculas de CO₂, lo cual se corroboró posteriormente mediante análisis termogravimétrico y técnicas espectroscópicas.

Por otra parte, aunque las muestras de HT nativa presentan el mismo tipo de isothermas (tipo III), la ganancia de peso observada es considerablemente pequeña (~ 0.5% en peso) en comparación con las muestras de HT activada, por lo que en estos casos el ciclo de histéresis es casi cerrado. Este comportamiento sugiere que el proceso de sorción-desorción simultánea de CO₂-H₂O es prácticamente reversible en la muestra de HT nativa en todo el intervalo de temperatura (Figura 3.6-A).

También se observa que las muestras de HT nativa y activada presentan un comportamiento atípico en 70 °C. Para corroborar que no se trataba de un mal funcionamiento del equipo, se efectuaron nuevamente los experimentos con ambas muestras a dicha temperatura, obteniéndose los mismos resultados (Figura 3.7).

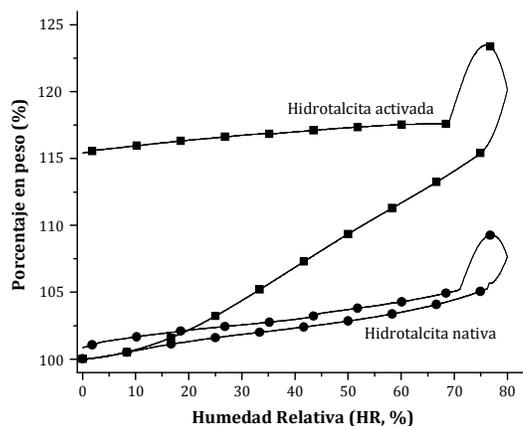


Figura 3.7. Isothermas de adsorción-desorción de las muestras de HT nativa y activada a 70°C.

La Figura 3.8 muestra que el comportamiento atípico se presenta entre 70 y 75 °C. En este intervalo de temperatura, se observa un aumento de peso muy importante cuando se alcanzan valores de humedad relativa entre el 60 y el 80%. Este comportamiento se atribuye a adsorción de agua por condensación capilar, debido a la presencia de mesoporos en las muestras de hidrotalcita. Sin embargo, a una temperatura igual o superior a 80 °C se activa el proceso de evaporación del agua, inhibiendo de esta manera el proceso de condensación capilar.

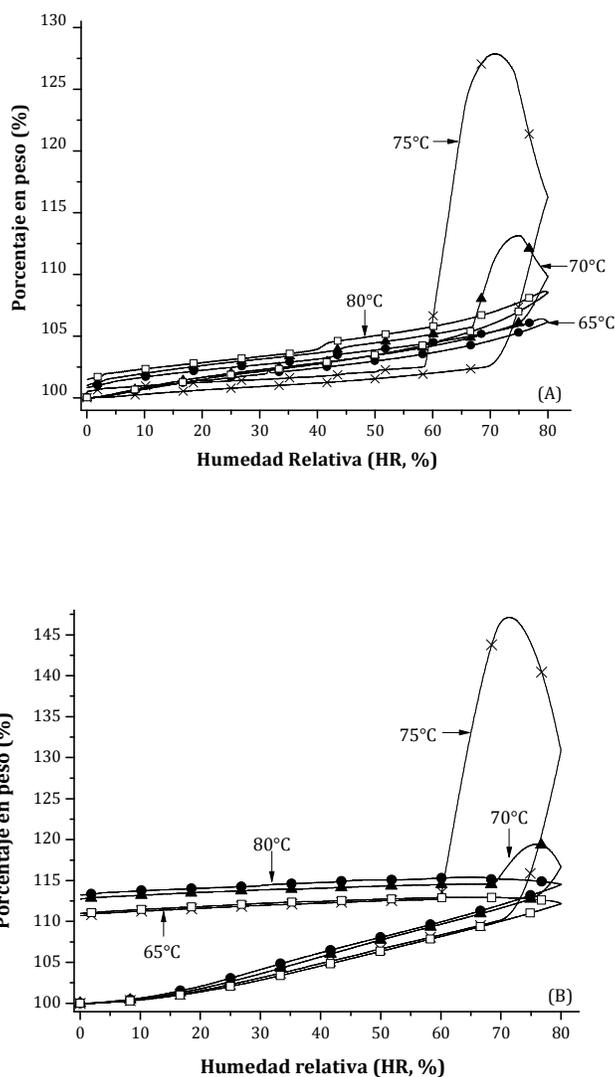


Figura 3.8. Isothermas de adsorción-desorción de las muestras de hidrotalcita (A) nativa y (B) activada, a 65, 70, 75 y 80 °C.

Para corroborar la reproducibilidad del comportamiento atípico, muestras diferentes de HT nativa y activada, de la misma naturaleza que las muestras originales, fueron empleadas para llevar a cabo los experimentos a 70 °C. Se obtuvieron isothermas similares a las de las muestras originales (Figura 3.9), por lo que se puede concluir que es un comportamiento propio de estos materiales.

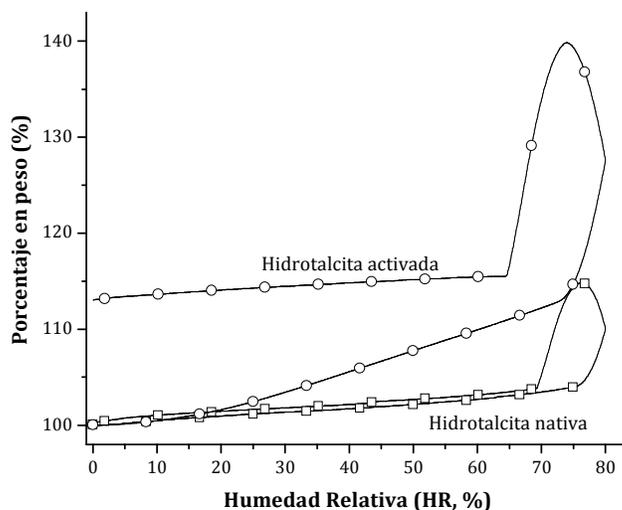
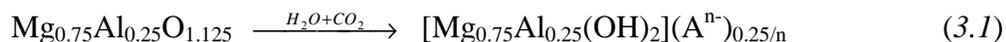


Figura 3.9. Isothermas de adsorción-desorción de otras muestras de HT nativa y activada de la misma naturaleza a 70°C.

Las isothermas correspondientes a la HT nativa indican que el proceso de sorción-desorción de CO₂-H₂O en esta muestra es prácticamente reversible, por lo que a partir de este punto se decidió continuar los experimentos únicamente con la HT activada.

En un trabajo previo, reportado por Pfeiffer y colaboradores [21], se estableció que cuando una muestra similar de HT activada (fase tipo periclase) es rehidratada a distintas temperaturas y condiciones de humedad relativa, utilizando N₂ como gas de arrastre en lugar de CO₂, se logra regenerar totalmente la estructura laminar. Bajo esas condiciones, las muestras presentan una ganancia de peso de aproximadamente 47% luego de concluidos los experimentos. La muestra de HT activada para este trabajo también fue analizada bajo las mismas condiciones, siendo reproducibles los resultados reportados (Figura 3.10). Por

supuesto, estos valores no se asemejan a los resultados obtenidos en este estudio, al usar CO₂ en lugar de N₂, ya que en este caso sólo se obtuvo una ganancia de peso de entre 12.5 y 14%. Si se lograra regenerar la estructura laminar de la HT, rehidratando la HT activada en presencia de H₂O y CO₂, la reacción que debe ocurrir es la siguiente (reacción 3.1):



donde, Aⁿ⁻ podrían ser aniones hidróxido (OH⁻), aniones carbonato (CO₃²⁻) o ambos. Sin embargo, no es posible que se esté llevando a cabo el proceso de regeneración, ya que se requiere que al menos el incremento de peso sea entre 45 y 48.8%. Por lo tanto, la presencia de CO₂ como gas de arrastre debe producir cambios en la cinética de regeneración de la HT activada y modificaciones en su reactividad, reduciendo la tasa de regeneración y produciendo diferentes productos.

Por lo tanto, con el fin de analizar e identificar los productos de hidratación obtenidos durante los experimentos de absorción de CO₂-H₂O, diferentes muestras rehidratadas se analizaron mediante ATG, FTIR y RMN de sólidos.

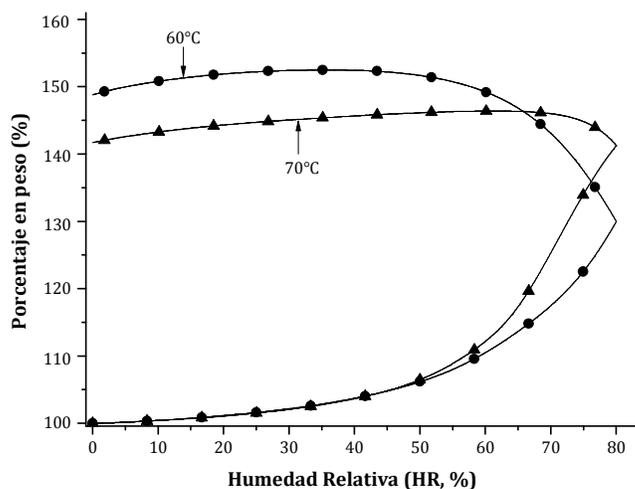


Figura 3.10. Isotermas de adsorción-desorción de H₂O en la HT activada a 60 y 70 °C utilizando N₂ como gas de arrastre.

3.5 Análisis por TG, FTIR y RMN

La Figura 3.11 presenta el análisis termogravimétrico de las muestras de HT nativa y activada, de una muestra de HT activada rehidratada a 65 °C, así como del $\text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (estos dos últimos con el fin de efectuar una comparación). La muestra de HT nativa presentó dos pérdidas de peso bien definidas: 1) En primer lugar, se perdió un 14.8% en peso atribuido a un proceso de deshidratación (entre temperatura ambiente y 170 °C); de tal porcentaje, el 2.88% debe corresponder a agua adsorbida, mientras que el 11.92% (pérdida de peso teórica) debe corresponder a agua interlaminar. 2) Posteriormente, la muestra perdió 27.2% en peso, correspondiente a procesos de deshidroxilación y descarbonatación (entre 220 y 500° C); teóricamente, durante ambos procesos, la pérdida de peso debió ser del 30.12% en peso, dicho valor es muy cercano al obtenido experimentalmente. La muestra de HT activada perdió en total un 7.5% en peso, que corresponde a dos procesos diferentes, uno de deshidratación (75.1 °C) y otro de deshidroxilación (252.3 °C). En este caso, la muestra debió atrapar agua espontáneamente del medio ambiente, lo que produjo estos dos procesos. Por otro lado, la muestra rehidratada a 65 °C, perdió tres veces más peso (21.3% en peso) que la muestra de HT activada, como se podría esperar, debido al proceso de sorción experimentado durante el análisis isotérmico. Sin embargo, esta muestra perdió peso de forma continua, siendo muy difícil identificar los posibles productos. Debido a lo anterior, para este caso se obtuvo la curva DTG (Figura 3.11-B). De esta manera, dos procesos diferentes se evidenciaron. El primero en 88.5 °C, que debe corresponder al agua adsorbida en la superficie, ya que la temperatura es demasiado baja para que este fenómeno pueda atribuirse a la pérdida de agua interlaminar. Este resultado sugiere que la estructura en capas no se regenera. El segundo proceso observado en la muestra rehidratada se produjo a 275.8 °C, el cual no se puede asociar a un proceso específico. Por lo tanto, los termogramas del $\text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se presentan en la misma figura, a efectos comparativos. Mientras que la descomposición del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ocurre en 320 °C, obteniendo una pérdida experimental del 29.6% en peso (el valor teórico es del 30.87% en peso), la del $\text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ocurre en dos procesos diferentes, deshidratación (214 °C) y descarbonatación (365 °C); en este segundo proceso se obtuvo una pérdida experimental del 41.4% (el valor teórico es del 43.67% en

peso). Estos termogramas tampoco permiten identificar correctamente los productos de descomposición de la muestra de HT activada rehidratada a 65 °C.

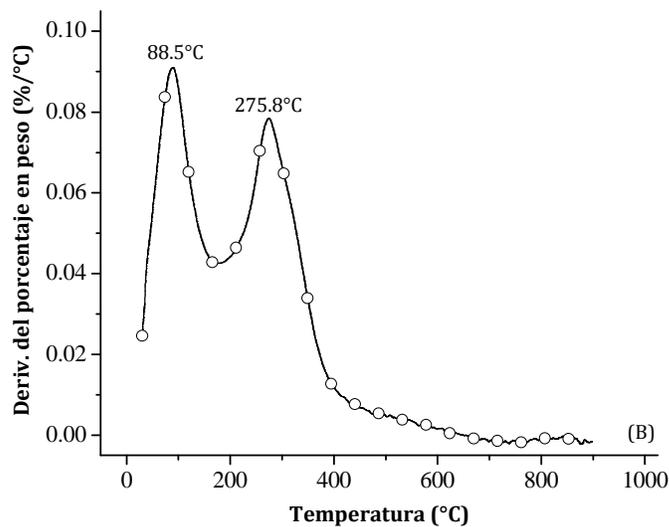
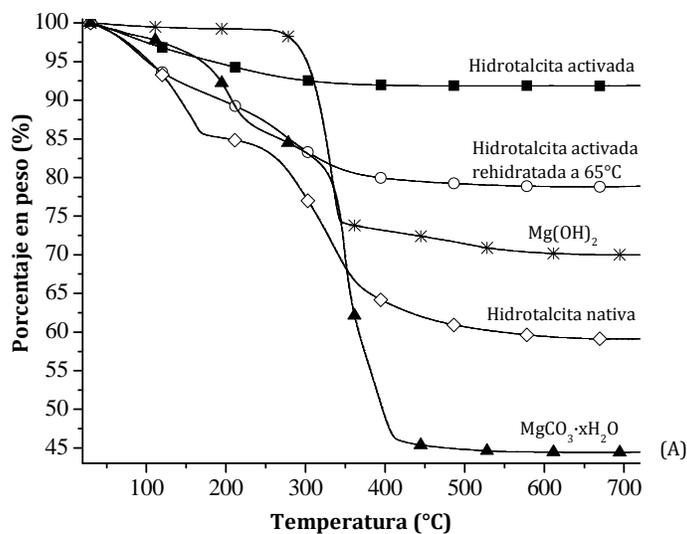


Figura 3.11. (A) Curvas TG de diferentes muestras de HT, de $Mg(OH)_2$ y de $MgCO_3$ y (B) curva DTG de la HT activada rehidratada a 65 °C.

En la Figura 3.12 se presentan los espectros de FTIR de las muestras de HT nativa y activada, así como de algunos productos de rehidratación de la HT activada. La HT nativa

presentó cuatro bandas anchas de absorción centradas en 653, 1370, 1630 y 3500 cm^{-1} , que corresponden a vibraciones del enlace M-O (M= Mg^{2+} , Al^{3+}), de elongación del enlace C=O (del ion carbonato), de deformación de las moléculas de agua interlaminar y de estiramiento del enlace O-H (del agua y del grupo hidroxilo), respectivamente. Estas bandas se presentan en cualquier muestra de HT nativa que contiene carbonatos como aniones interlaminares [55-57]. En realidad, la banda ancha centrada en 653 cm^{-1} contiene la banda producida por la vibración fuera del plano del CO_3^{2-} , la cual se espera que aparezca cerca de 840 cm^{-1} [55]. Con la activación térmica, el espectro de FTIR se modificó. La intensidad de la banda en alrededor de 650 cm^{-1} se redujo significativamente, distinguiéndose ahora dos bandas centradas en 667 y 857 cm^{-1} que se deben a vibraciones M-O y a la vibración fuera del plano del CO_3^{2-} , respectivamente. Las bandas de carbonato e hidroxilo tienden a desaparecer. Todos estos cambios coinciden con la destrucción de la estructura laminar y la correspondiente formación de la fase tipo periclase [44, 45, 55]. En la misma figura se observan los espectros de FTIR de dos productos de rehidratación de la HT activada, tratada a 40 y 70 °C. Estos dos espectros presentaron las mismas bandas de vibración M-O que la muestra de HT activada. Por otro lado, las bandas de absorción asociadas con las vibraciones de carbonato (1370 cm^{-1}) y de hidroxilo (3500 cm^{-1}) aumentaron en comparación con las de la muestra de HT activada, siendo la banda de carbonato la que aumentó en mayor medida. Estos resultados indican que los incrementos de peso observados en la HT activada se podrían atribuir principalmente a algún tipo de carbonatación, y en cantidad menor a un proceso de hidroxilación. Sin embargo, se tiene que puntualizar que estos productos deben de ser diferentes a los generados durante el proceso de regeneración de la hidrotalcita, ya que de haberse regenerado la estructura laminar utilizando CO_2 como gas de arrastre, las isotermas de adsorción-desorción de la HT activada hubieran sido similares a las observadas en la Figura 3.10, en concordancia con el trabajo de Pfeiffer y colaboradores [21].

La posición de la banda de vibración de elongación C=O, que corresponde a los carbonatos, se desplazó hacia números de onda más pequeños en las muestras rehidratadas de HT activada. Estos resultados sugieren que el CO_2 está químicamente atrapado y estabilizado en la superficie de las partículas de HT activada, posiblemente unido directamente a

especies O^{2-} o OH^- . La ausencia de bandas de absorción entre 2000 y 2200 cm^{-1} apoya la idea de que el CO_2 no está interactuando débilmente a través de puentes de hidrógeno, sino que se forma carbonato.

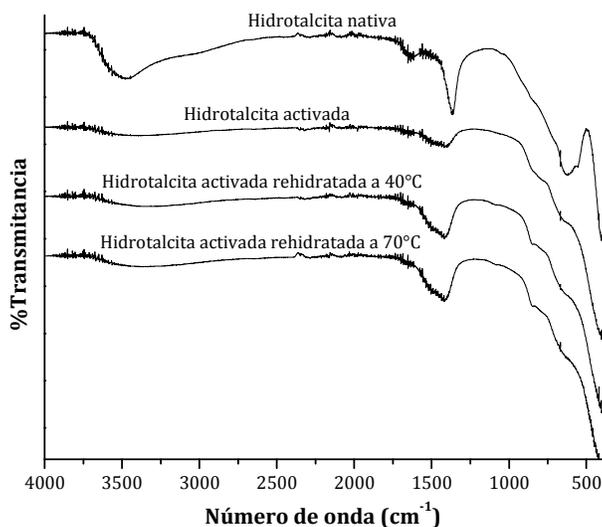


Figura 3.12. Espectro de infrarrojo de la HT nativa y de diferentes muestras de HT activada antes y después de la rehidratación.

Pfeiffer y colaboradores [21] lograron regenerar la estructura laminar de una muestra de HT activada cuando fue rehidratada a distintas temperaturas y condiciones de humedad relativa, utilizando N_2 como gas de arrastre en lugar de CO_2 . En la Figura 3.13 se presentan los espectros de RMN de ^{27}Al que obtuvieron, en los cuales se observa la evolución de la muestra de HT activada hasta lograr la regeneración de la estructura laminar.

Los espectros de RMN de ^{27}Al de las muestras de HT activada no se ven afectados después de los experimentos de rehidratación cuando se utilizó CO_2 como gas de arrastre (Figura 3.14). Todos estos espectros (HT activada y muestras rehidratadas) presentan dos señales. La primera señal se presenta alrededor de 8 ppm que se debe a aluminio hexacoordinado (en un ambiente octaédrico), mientras que la segunda señal, a 71 ppm, es asignada a aluminio tetraordinado (ambiente tetraédrico), lo cual se cumple cuando el Al se coordina con oxígeno [40, 41]. Estos resultados confirman que no se produce la

regeneración de la estructura laminar de la hidrotalcita, ya que de haberse regenerado, la señal de Al tetraédrico desaparecería y solo se observaría la señal de Al octaédrico [21]. Estos resultados apoyan los análisis de TGA y FTIR, y por lo tanto se sugiere que la fase tipo periclase de la HT activada está siendo químicamente carbonatada en la superficie, en lugar de regenerarse la estructura laminar.

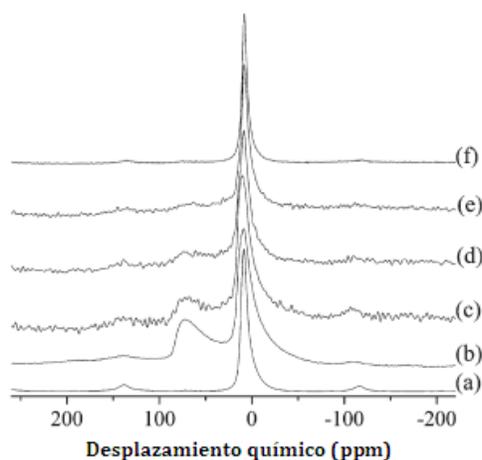


Figura 3.13. Espectros de RMN de ^{27}Al de (a) la HT nativa, (b) la HT activada y posteriormente rehidratada a $60\text{ }^\circ\text{C}$ a humedades relativas de (c) 20, (d) 40, (e) 50 y (f) 70%.

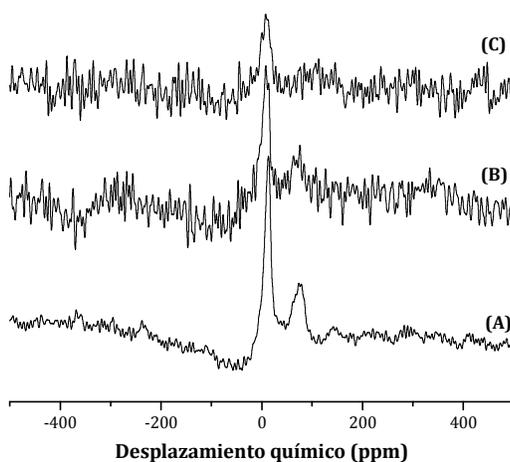


Figura 3.14. Espectros de RMN de ^{27}Al de (A) la HT activada y (B), (C) dos diferentes muestras rehidratadas.

3.6 Experimentos dinámicos e isotérmicos sobre MgO

El óxido de magnesio (MgO) es otro adsorbente de CO₂ empleado desde temperatura ambiente hasta 200 °C. Debido a su moderada capacidad de adsorción de CO₂ y la baja estabilidad térmica durante la regeneración, la aplicación práctica de MgO como adsorbente de CO₂ parece estar limitada. Gregg y colaboradores estudiaron la captura de CO₂ en MgO a 200 °C, obteniendo una capacidad de únicamente 0.43 mmol g⁻¹ [22].

Con propósitos comparativos, se llevaron a cabo diferentes experimentos dinámicos e isotérmicos, similares a los realizados sobre las muestras de HT, sobre una muestra de MgO que se obtuvo por descomposición térmica de MgCO₃.

En la Figura 3.15 se muestran diferentes isothermas que se obtuvieron usando N₂ como gas de arrastre para conocer exclusivamente el efecto del agua sobre las partículas de MgO, empleando valores de temperatura de 40 a 70 °C. Las curvas obtenidas presentan isothermas tipo III, según la clasificación de la IUPAC [42, 43]. Estas isothermas presentan ciclos de histéresis, y la mayoría de estos no son cerrados. La muestra tratada a 40 °C es la que presenta un mayor incremento de peso, 5.9% en peso. La ganancia final de peso disminuye en función de la temperatura. Las muestras tratadas a 50 y 60 °C incrementan su peso sólo en 2.8 y 2.2% en peso, respectivamente, mientras que la muestra tratada a 70 °C prácticamente no retiene agua al finalizar el experimento. Estos resultados sugieren que el agua es adsorbida en la superficie de las partículas de MgO, por lo que la ganancia de peso se atribuye a un proceso de hidratación superficial de MgO. La adsorción de agua decrece como función de la temperatura debido a la evaporación de agua promovida por el aumento de la temperatura.

Después del análisis llevado a cabo utilizando N₂, se efectuaron experimentos similares usando CO₂ como gas de arrastre. Las curvas presentan isothermas de tipo III, según la clasificación de la IUPAC (Figura 3.16). Las variaciones de peso observadas en este caso fueron mayores que las observadas usando N₂, y la ganancia de peso disminuye en función de la temperatura. A partir de estos resultados se puede asumir que la reactividad de la superficie del MgO se modifica por la adición de CO₂, produciendo posiblemente una mezcla de MgCO₃ y agua adsorbida (lo cual se corrobora más adelante).

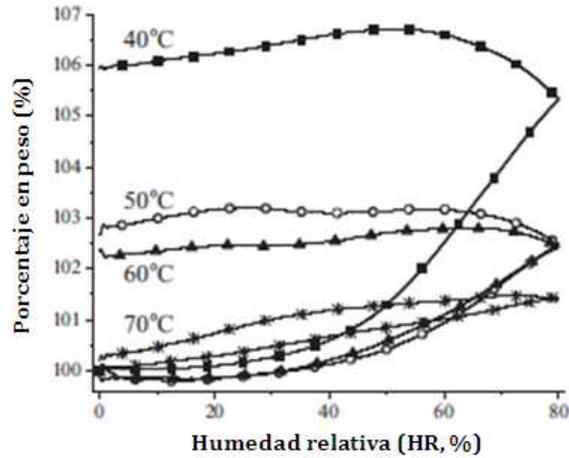


Figura 3.15. Isotermas de hidratación de la muestra de MgO, generadas a diferentes temperaturas, utilizando N_2 como gas de arrastre.

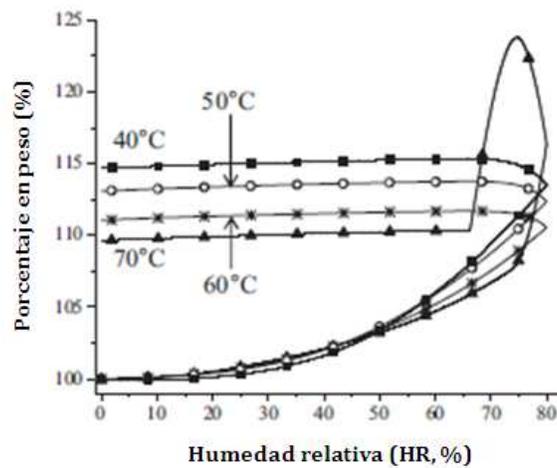
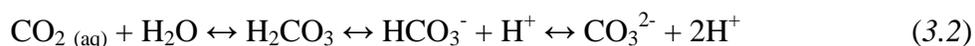


Figura 3.16. Isotermas de hidratación de la muestra de MgO, generadas a diferentes temperaturas, utilizando CO_2 como gas de arrastre.

Aunque el MgO es termodinámicamente capaz de capturar CO_2 a temperatura ambiente [46], experimentalmente el MgO captura CO_2 a $T \geq 300$ °C debido a factores cinéticos [47]. Sin embargo, la presencia de vapor de agua parece favorecer el proceso de captura de CO_2 a bajas temperaturas, debido a la solubilidad del CO_2 en el agua. El dióxido de carbono

reacciona con el agua formando varias especies (iónicas y no iónicas), de acuerdo con la ecuación 3.2, conocidas colectivamente como carbono inorgánico disuelto. Estas especies son dióxido de carbono libre disuelto ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$), ácido carbónico (H_2CO_3), bicarbonato (HCO_3^-) y carbonato (CO_3^{2-}).



De igual manera que en el caso de las muestras de HT, la isoterma a 70 °C presenta un comportamiento atípico, observándose un incremento de peso importante cuando la humedad relativa alcanza valores entre 60 y 80%, el cual puede ser explicado por adsorción de agua en el MgCO_3 previamente formado, mediante condensación capilar, lo cual se sustentará posteriormente.

Para corroborar la reacción de carbonatación durante los experimentos anteriores, se efectuó un análisis termogravimétrico. La Figura 3.17 presenta las curvas TG y DTG obtenidas para la muestra de MgO original y para la muestra de MgO hidratada a 60 °C con N_2 o CO_2 como gas de arrastre. Es evidente que aunque las tres muestras presentaron comportamientos similares, la correspondiente pérdida de peso es diferente en cada caso. La muestra de MgO original prácticamente no perdió peso entre temperatura ambiente y 100 °C, mientras que las muestras de MgO hidratadas experimentaron pérdidas de 2 y 4% en ese mismo intervalo de temperatura, que corresponde únicamente a agua adsorbida. Cuando la temperatura se incrementa a 200 °C, las muestras experimentan dos diferentes pérdidas consecutivas como se puede ver en las curvas DTG.

Referente a la captura de CO_2 en MgO a bajas temperaturas, Xiong y Lord [48] informaron la hidroxilación de MgO a temperatura ambiente. En este trabajo, el MgO fue modificado con diferentes elementos y los experimentos fueron realizados en un periodo de tiempo más largo (hasta 1245 días), utilizando sistemas acuosos, estando controlado el proceso de hidroxilación por factores cinéticos y por la presencia de elementos dopantes. Por lo tanto, la pequeña pérdida de peso producida alrededor de 224 °C se atribuye a un proceso de deshidroxilación, debido a hidroxilos presentes en la muestra antes de los experimentos.

El proceso principal producido entre 280 y 324 °C, dependiendo de la muestra, corresponde a la descarbonatación. Parte de los carbonatos estaban presentes antes de los experimentos,

como se puede ver en la muestra original, y el resto fueron integrados durante el proceso de hidratación en las muestras tratadas con CO_2 , o después de dicho proceso en las muestras tratadas con N_2 . Las curvas DTG (Figura 3.17-B) muestran que la temperatura promedio de descarbonatación se desplaza ligeramente a mayor temperatura cuando se utiliza CO_2 como gas de arrastre, lo cual puede ser atribuido a factores cinéticos como consecuencia de mayor carbonatación en la muestra, debido a que disminuye la velocidad de descarbonatación, requiriendo así mayor energía.

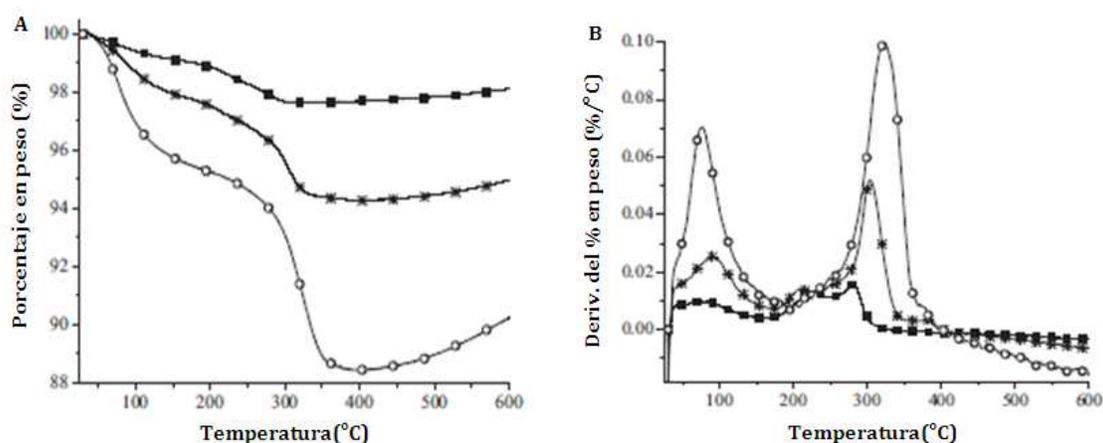


Figura 3.17. Curvas (A) TG y (B) DTG de la muestra original de MgO (■), y de la muestra de MgO hidratada a 60 °C con N_2 (*) o CO_2 (○) como gas de arrastre.

En la Figura 3.18 se presenta el espectro de FTIR de la muestra de MgO original y la muestra tratada a 60 °C con CO_2 . La muestra de MgO presentó dos importantes bandas de vibración, la primera centrada en 1448 cm^{-1} y la segunda a valores menores que 500 cm^{-1} . La banda localizada entre 500 y 400 cm^{-1} corresponde a la vibración Mg-O [49], mientras que la banda centrada en 1448 cm^{-1} corresponde a vibraciones producidas por el ion carbonato [49, 50]. Así, la muestra original de MgO contenía MgCO_3 , producido por carbonatación espontánea a temperatura ambiente.

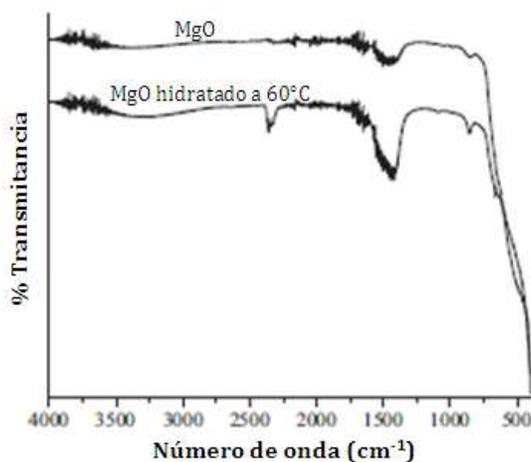


Figura 3.18. Espectro de FTIR de la muestra de MgO original y la muestra tratada a 60° C con CO₂.

La muestra hidratada a 60 °C presentó un espectro similar. Sin embargo, en este caso la banda de vibración centrada en 1448 cm⁻¹ (correspondiente al carbonato) se hizo más intensa, lo cual corrobora el proceso de carbonatación durante los experimentos realizados con CO₂. La banda de vibración en 860 cm⁻¹ es producida también por el ion carbonato [50]. Adicionalmente, esta muestra presenta una banda de vibración ancha entre 3500 y 3000 cm⁻¹, correspondiente a la vibración O-H de las moléculas de agua adsorbida. Estos resultados de FTIR confirman que el MgO es capaz de capturar CO₂ en presencia de vapor de agua, como se había visto en el análisis termogravimétrico, debido a la solubilidad del CO₂ en el agua (ecuación 3.2), formando MgCO₃.

La Figura 3.19 muestra diferentes isothermas correspondientes a experimentos llevados a cabo a diferentes temperaturas y humedades relativas, utilizando CO₂ como gas de arrastre. Todos estos experimentos presentan un comportamiento exponencial similar. Sin embargo, el incremento de peso varía como función de la temperatura y la humedad relativa. Cuando la temperatura se fija en 40 °C, la ganancia de peso es de 3.7% cuando se tiene una humedad relativa del 40%. Al aumentar ésta a la misma temperatura, la ganancia se incrementa a 6.6, 10.5 y 15.8% a 50, 60 y 70% de humedad relativa respectivamente. Un comportamiento similar es observado cuando se fija la temperatura en 50, 60 y 70 °C. Sin

embargo, el incremento total de peso disminuye al aumentar la temperatura, debido a evaporación de agua, tal y como se había discutido anteriormente.

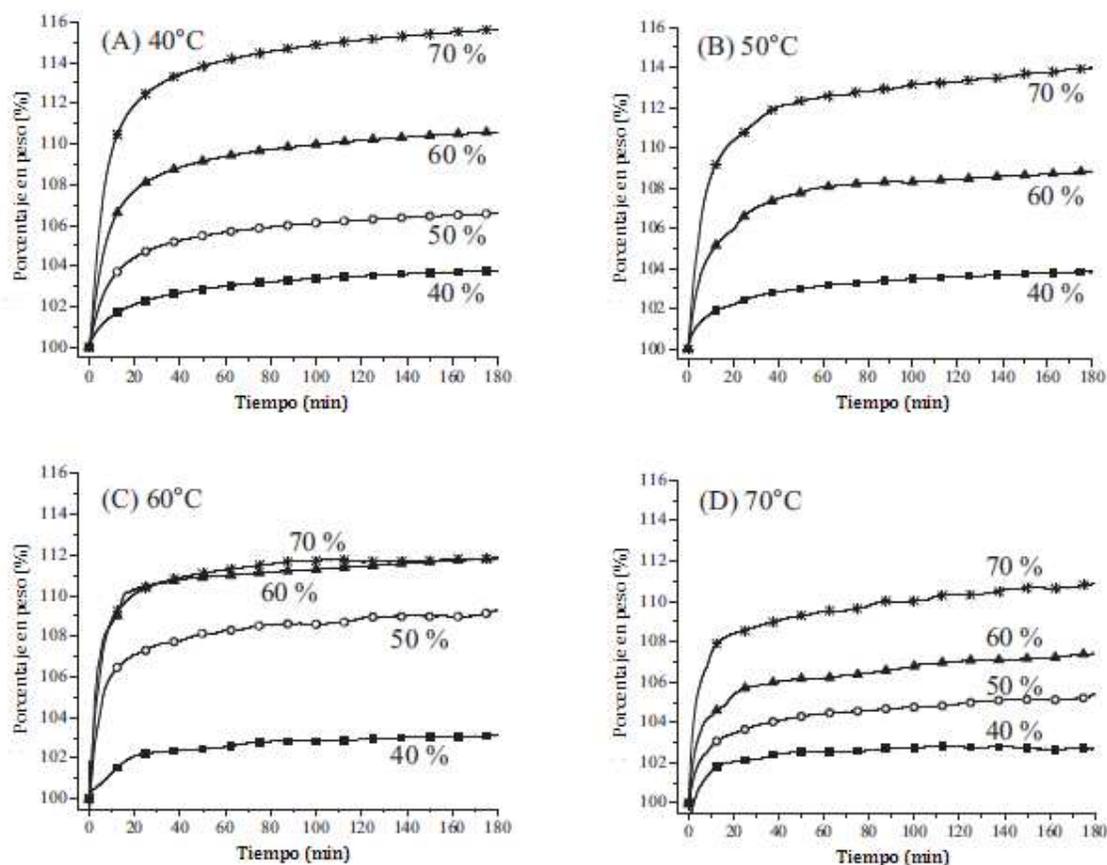


Figura 3.19. Isotermas de adsorción de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ en MgO a diferentes temperaturas (de 40 a 70 °C) y a diferentes humedades relativas (de 40 a 70%).

Un comportamiento diferente es observado cuando las isotermas son comparadas como función de la humedad relativa (Figura 3.20-A). Nuevamente, la ganancia final de peso disminuye en función de la temperatura. Sin embargo, el comportamiento es diferente durante los primeros instantes del experimento (3 minutos). Aquí, el incremento de peso aumenta con la temperatura (Figura 3.20-B). Por lo tanto, para explicar este comportamiento se establece que el proceso de carbonatación se produce durante los primeros instantes y esta reacción es térmicamente favorecida. Por lo tanto, la adsorción de agua debe ocurrir sobre el MgCO_3 formado en la superficie.

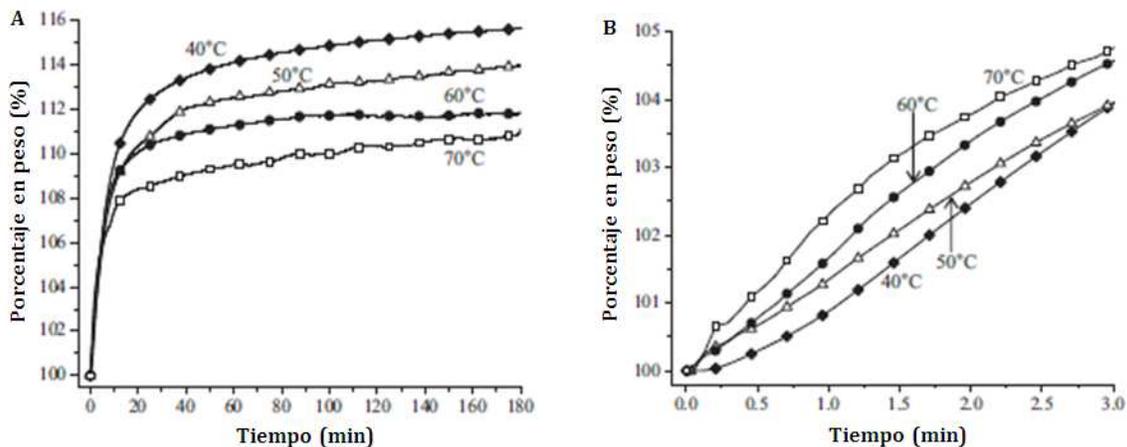


Figura 3.20. (A) Isothermas de adsorción de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ en la muestra de MgO a diferentes temperaturas (de 40 a 70 °C) y a 70% de humedad relativa. (B) Tres primeros minutos de dichas isothermas.

Se ha reportado en la literatura, que la presencia de vapor de agua modifica, positivamente, el proceso de captura de CO_2 en diferentes cerámicos alcalinos y alcalinotérreos [51-54]. El MgO no parece capturar CO_2 en condiciones de sequedad en este intervalo de temperatura. Posiblemente, en este estudio, la presencia de mesoporos en la muestra de MgO produce condensación capilar de agua disolviendo CO_2 . Esta disolución de CO_2 mejora la reactividad entre el MgO y el CO_2 , formando así MgCO_3 , el cual induce la adsorción de agua, tal como se vio en el experimento efectuado a 70 °C (Figura 3.15). Así, el vapor de agua inicialmente promueve la formación de MgCO_3 y posteriormente es adsorbido en la capa de MgCO_3 formada.

3.7 Estudio comparativo entre la HT activada y el MgO

Con el fin de comparar y comprender mejor el proceso de captura de CO_2 en la muestra de HT activada, se llevaron a cabo diferentes experimentos dinámicos sobre las muestras de HT y MgO , manteniendo constante la humedad relativa a 30, 50 y 70%, mientras que la temperatura se varió entre 30 y 70 °C, utilizando CO_2 o N_2 como gas de arrastre (Figura 3.21).

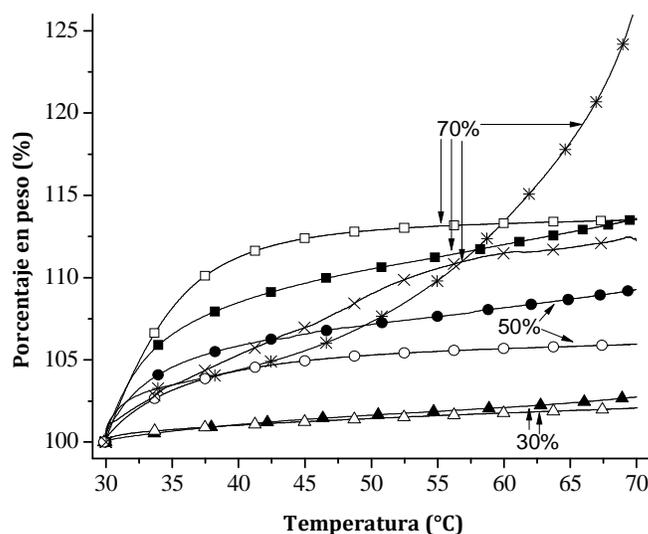


Figura 3.21. Temperaturas de activación de la sorción de CO_2 y H_2O en la HT activada y en el MgO con distintos valores de humedad relativa y diferentes gases de arrastre. Curvas con símbolos sombreados corresponden la HT activada, mientras que las curvas con símbolos sin sombrear corresponden al MgO, utilizando CO_2 como gas de arrastre. Por el contrario, si se utilizó N_2 , las curvas correspondientes a la HT activada y al MgO se representan mediante * y x, respectivamente.

Cuando se utiliza N_2 como gas de arrastre, a un valor de 70% de humedad relativa, la muestra de HT activada experimenta una ganancia de peso en dos etapas diferentes. Entre 30 y 40 °C, la muestra presenta adsorción de agua en la superficie, posteriormente, a temperaturas más altas se comienza a regenerar la estructura laminar, tal como se había visto en la Figura 3.10. En este punto, el agua reacciona con la muestra de HT activada y se forman aniones hidróxido que promueven el proceso de regeneración de la HT. Este resultado coincide totalmente con un trabajo anterior [21]. En la muestra de MgO, la tendencia de incremento de peso es diferente. En este caso, la adsorción de agua superficial fue similar a la observada en la muestra de HT. Sin embargo, a temperaturas más altas los procesos de adsorción se reducen de manera importante.

Por el contrario, si se utiliza CO_2 como gas de arrastre, ambas muestras presentan curvas dinámicas experimentales similares entre ellas, pero diferentes a las observadas en la

muestra de HT usando N_2 como gas de arrastre. A 30 y 50% de humedad relativa, ambas muestras experimentan una ganancia de peso en forma exponencial, siendo la muestra de HT activada la que presenta una ganancia de peso mayor que el MgO. A 70% de humedad relativa, la ganancia de peso es más rápida en el MgO que en la HT activada, y ambas experimentan una ganancia de peso total de $\sim 12.5\%$. Por lo tanto, la muestra de HT activada se comporta como MgO en presencia de CO_2 y H_2O , lo que favorece la producción de $MgCO_3$ hidratado, en lugar de la regeneración de la estructura laminar.

En general, comparando los resultados obtenidos en los experimentos efectuados sobre la HT activada y sobre el MgO, se puede observar que ambos materiales tienen propiedades de sorción de CO_2 - H_2O semejantes entre sí. En la literatura se mencionan que los óxidos alcalinos y alcalinotérreos, tales como óxido de magnesio (MgO) y óxido de calcio (CaO), presentan tres principales problemas: 1) no siempre son reciclables, 2) son muy reactivos y por lo tanto son altamente inestables, y 3) la mayoría sufren enormes expansiones de volumen durante la captura de CO_2 [12]. Es por ello que la HT activada térmicamente es mejor opción que el MgO para ser utilizada como captor de CO_2 en presencia de vapor de agua a temperaturas moderadas (30-80 °C).

3.8 Análisis isotérmico de las muestras de HT activada

En la Figura 3.22 se presentan las diferentes isotermas realizadas en la muestra HT activada, utilizando como variables la humedad relativa y la temperatura. Las isotermas obtenidas a una humedad relativa del 40% presentaron un comportamiento exponencial y la ganancia de peso aumentó en función de la temperatura, de 6.6 a 9.4% en peso. Ahora bien, cuando la humedad relativa se incrementó a 50%, las isotermas presentaron una tendencia diferente. A 40 y 50 °C, las muestras experimentaron una ganancia de peso que aumentó en función de la temperatura, de 8.8 a 11.2% en peso, respectivamente. Sin embargo, cuando la temperatura se incrementó a 60 y 70 °C, la ganancia de peso se redujo a 10.5% en ambos casos. Estos resultados pueden explicarse debido a que se activa el proceso de evaporación del agua al incrementar la temperatura. Comportamientos similares se observaron en las

isotermas llevadas a cabo con humedades relativas del 60 y 70%. La ganancia final de peso aumentó en función de la humedad relativa. De hecho, la mayor ganancia de peso se observó con una humedad relativa del 70% a una temperatura de 50 °C, siendo esta ganancia de 16.4% en peso.

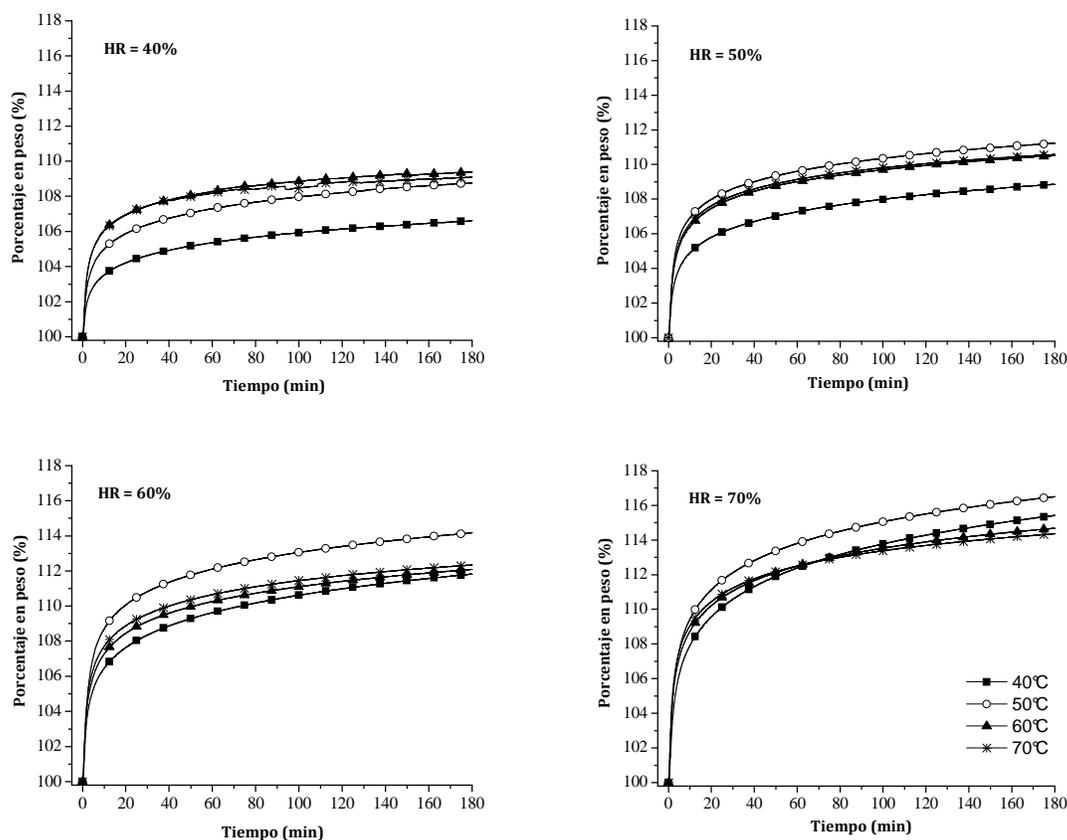


Figura 3.22. Isotermas de adsorción de CO_2-H_2O en la HT activada a diferentes temperaturas (de 40 a 70 °C) y a diferentes humedades relativas (de 40 a 70%).

Por último, como los incrementos de peso observados en todos estos experimentos corresponden a procesos de hidratación y carbonatación, con el propósito de determinar las cantidades de CO_2 atrapado, se efectuó un nuevo y diferente análisis termogravimétrico sobre la muestra de HT activada tratada a 50 °C y 70% de humedad relativa (Figura 3.23). Este termograma se obtuvo utilizando un rampa de calentamiento de 1 °C/min, con el fin de permitir que los diferentes procesos se completaran en un menor intervalo de temperatura y

se pudieran diferenciar. El termograma obtenido muestra una pérdida de peso total de 17.1% atribuido a dos procesos diferentes, deshidratación y descarbonatación. La disminución de peso generado por evaporación de agua se estimó en 7.6% en peso, de modo que el CO₂ desorbido corresponde a un 9.5% en peso.

Comparando estos resultados obtenidos con otros publicados anteriormente, parece que la captura de CO₂ llevada a cabo bajo estas condiciones es mejor. Por ejemplo, da-Costa y colaboradores efectuaron experimentos de captura de CO₂ en presencia de vapor de agua a 200 °C. En ese caso, la ganancia de peso experimentada debido a adsorción de CO₂ varió entre 2.7 y 3.14% en peso, que corresponden respectivamente a 0.61 y 0.71 mmol g⁻¹. Otros trabajos informan resultados similares con capacidades de captura de CO₂ típicamente < 1.0 mmol g⁻¹ a temperaturas ≥ 200 °C [22, 23]. En el presente trabajo, la capacidad máxima de captura de CO₂, obtenida a 50 °C con una humedad relativa del 70%, fue de 9.5% en peso, que corresponde a 2.16 mmol g⁻¹.

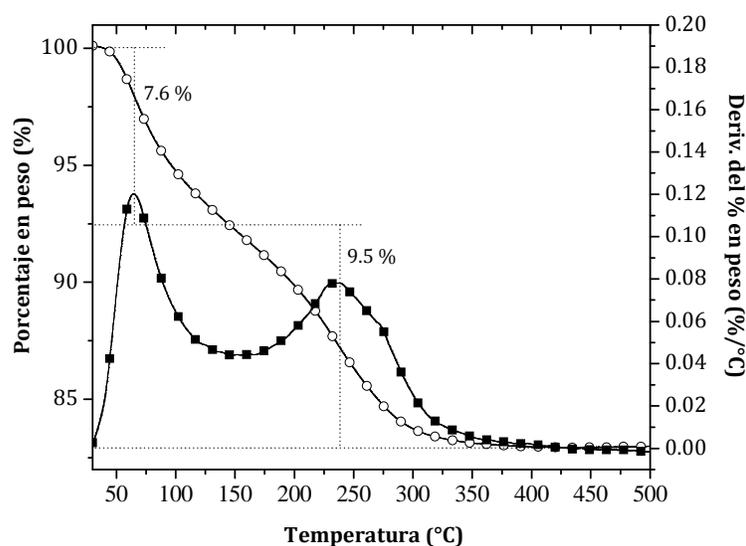


Figura 3.23. Curvas TG y DTG de la muestra de HT activada rehidratada a 50 °C y con 70% de humedad relativa. El termograma se obtuvo utilizando una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

Finalmente, vale la pena mencionar que como resultado del trabajo presentado en este informe se ha logrado la publicación de un artículo referente a los experimentos realizados sobre el MgO (incluido en el Anexo I) y se está en la preparación de un segundo trabajo referente a la carbonatación de las HT activadas en presencia de vapor de agua.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este capítulo se exponen las conclusiones a las cuales se llegaron a lo largo del presente trabajo de investigación donde el principal objetivo era estudiar las propiedades de captura de CO₂ a temperaturas moderadas, en presencia de vapor de agua, de una hidrotalcita de Mg-Al como precursor de una solución sólida de óxido metálico, obtenida por descomposición térmica de dicha hidrotalcita. Asimismo, se describen los posibles aspectos que pueden ser abordados posteriormente en futuras investigaciones de captura de CO₂ en compuestos tipo hidrotalcita, con base en los resultados obtenidos hasta el momento.

4.1 Conclusiones

El análisis de DRX corroboró la presencia de la fase esperada en cada una de las muestras de hidrotalcita, es decir, la fase tipo meixnerita en la muestra de HT nativa (proporcionada por el Dr. Jaime Sánchez Valente, Investigador del Instituto Mexicano del Petróleo) y la fase tipo periclasa en la muestra de HT activada térmicamente. Del mismo modo, mediante DRX se corroboró la presencia de la fase periclasa en la muestra de MgO que se obtuvo por descomposición térmica de MgCO₃,

El análisis superficial efectuado por adsorción de N₂ sugiere que ambas muestras de hidrotalcita son mesoporosas. El tamaño de los poros se determinó mediante el método BJH, en ambos casos $r_p=1.66$ nm. La HT activada tiene mayor área superficial que la HT nativa, con valores de 123.41 m²g⁻¹ y 67.26 m²g⁻¹, respectivamente, las cuales se calcularon utilizando el método BET, lo cual influye favorablemente en el proceso de captura de CO₂ de la HT activada.

Las imágenes obtenidas por MEB no muestran diferencias morfológicas significativas entre las muestras de HT nativa y activada, las cuales presentan un tamaño de partícula del orden de micrómetros (~ 2 μm), estando altamente conglomeradas formado partículas de mayor tamaño. Sin embargo, se dificulta la obtención de buenas imágenes debido a la naturaleza

de las muestras. Asimismo, en ambos casos, el análisis elemental corroboró la presencia de Mg, Al y O.

Las isotermas de sorción-desorción de CO₂-H₂O indican que la muestra de HT nativa no experimenta procesos de sorción de manera considerable, ya que la ganancia de peso en dicha muestra es despreciable, a diferencia de la muestra de HT activada térmicamente, observando en este caso incrementos significativos de peso en función de la temperatura y de la humedad relativa, lo cual se debe principalmente a las propiedades texturales de las muestras.

En ambas muestras de hidrotalcita se presenta un comportamiento atípico entre 70 y 75 °C. En este intervalo de temperatura, se observa un aumento de peso muy importante cuando se alcanzan valores de humedad relativa entre el 60 y el 80%. Este comportamiento puede ser atribuido a adsorción de vapor de agua, llevándose a cabo la condensación capilar, debido a la presencia de mesoporos en las muestras. Sin embargo, a temperaturas ≥ 80 °C ya no se observa dicho comportamiento, debido a que se activa el proceso de evaporación de agua, inhibiendo así el proceso de condensación capilar.

Aunque la HT activada no se regenera en la estructura laminar en presencia de vapor de agua cuando se utiliza CO₂ como gas de arrastre, a diferencia de utilizar N₂ [21], los resultados de TG, FTIR y RMN mostraron que los incrementos de peso corresponden a dos procesos diferentes, hidratación y carbonatación. Al parecer, se favorece el proceso de carbonatación superficial de la HT activada sobre la regeneración de la estructura laminar, promoviendo así la formación de MgCO₃. Posteriormente, se produce la adsorción de agua en el MgCO₃ previamente formado en la superficie, tal como en el caso de la muestra de MgO.

En el presente estudio se informa una ganancia significativa de peso durante el proceso de captura de CO₂ en compuestos tipo hidrotalcita de 2.16 mmolg⁻¹, obtenida a 50 °C con una humedad relativa del 70%, con la HT activada térmicamente. Dicho valor es la capacidad

máxima de adsorción de CO₂ que se ha logrado en este tipo de materiales comparada con otros trabajos publicados hasta ahora.

4.2 Recomendaciones

De acuerdo con los resultados obtenidos hasta el momento sería interesante efectuar experimentos sobre la HT activada térmicamente en presencia de vapor de agua, trabajando en el mismo intervalo de temperaturas del presente estudio, pero cambiando el gas de arrastre en algún punto estratégico del proceso, utilizando primero un flujo de N₂ para lograr la regeneración de la estructura laminar y posteriormente cambiarlo por un flujo de CO₂, con la finalidad de estudiar si de esta manera se produce la captura de CO₂ en forma de carbonato (CO₃²⁻), como anión de compensación de carga en la estructura laminar, y de ser así, comparar la capacidad de captura de CO₂ con los experimentos ya realizados.

Otra propuesta sería estudiar el efecto de cambiar la naturaleza de los cationes divalentes y/o trivalentes, así como preparar compuestos con diferentes proporciones de cada uno de los cationes, para establecer la composición a la cual se obtienen mejores resultados en cuanto a la capacidad de captura de CO₂ en compuestos tipo hidrotalcita, empleando las mismas condiciones de temperatura y humedad relativa del presente estudio, y conocer si con alguna modificación en particular se favorece la regeneración de la estructura laminar en lugar de la carbonatación de la HT activada.

Por lo tanto, se tiene una importante variedad de investigaciones que podrían ser llevadas a cabo a futuro con este tipo de materiales como posibles captores de CO₂.

REFERENCIAS

- [1] http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/estadisticas_2000/informe_2000/index.shtml (Fecha de consulta: 17/01/2011)
- [2] Cambio climático. Proyecto de ciudadanía ambiental global 2005. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. 2005
- [3]http://www.gobiernodecanarias.org/agenciasostenible/img/contenidos/principales_emisores2.jpg (Fecha de consulta: 20/01/2011)
- [4] Schrag, D. P. “Confronting the Climate-Energy Challenge”. *Elements* 2007, 3, 171-178.
- [5] http://gcep.stanford.edu/pdfs/assessments/carbon_capture_assessment.pdf (Fecha de consulta: 14/01/2011)
- [6] Friedmann, S. J. “Geological Carbon Dioxide Sequestration”. *Elements* 2007, 3, 179-184.
- [7] Busch, A.; Alles, S.; Gensterblum, Y.; Prinz D.; Dewhurst, D. N.; Raven, M. D.; Stanjek, H.; Krooss, B. M. “Carbon Dioxide Storage Potential of Shales”. *Inter. J. Greenhouse Gas Control* 2008, 2, 297-308.
- [8] Leuning, R.; Etheridge, D.; Luhar, A.; Dunse, B. “Atmospheric monitoring and verification technologies for CO₂ geosequestration”. *Inter. J. Greenhouse Gas Control* 2008, 2, 401-414.
- [9] Xiong, R.; Ida, J.; Lin, Y.S. “Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium doped lithium zirconate”. *Chem. Eng. Sci.* 2003, 58, 4377-4385.
- [10] Ida, J.; Lin, Y. S. “Mechanism of high temperature CO₂ sorption on lithium zirconate”. *Environ. Sci. Tech.* 2003, 37, 1999-2004.
- [11] D'Alessandro, D.M.; Smit, B.; Long, J.R. “Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials”. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 6058-6082.

-
- [12] Pfeiffer, H. "Advances on Alkaline Ceramics as Possible CO₂ Captors". *Advances in CO₂ Conversion and Utilization. ACS Symposium Series*, Vol. 1056. Chapter 15, 233-253, 2010.
- [13] Mosqueda, H. A.; Vazquez, C.; Bosch, P.; Pfeiffer, H. "Chemical sorption of carbon dioxide (CO₂) on lithium oxide (Li₂O)". *Chem. Mater.* 2006, 18, 2307-2310.
- [14] Romeo, L. M.; Bolea, I.; Escosa, J. M. "Integration of power plant and amine scrubbing to reduce CO₂ capture costs". *Appl. Therm. Eng.* 2008, 28, 1039-1046.
- [15] Ávalos-Rendón, T.; Casa-Madrid, J.; Pfeiffer, H. "Thermochemical Capture of Carbon Dioxide on Lithium Aluminates (LiAlO₂ and Li₅AlO₄): A New Option for the CO₂ Absorption". *J. Phys. Chem. A* 2009, 113, 6919-6923.
- [16] Rodríguez-Mosqueda, R; Pfeiffer, H. "Thermokinetic Analysis of the CO₂ Chemisorption on Li₄SiO₄ by Using Different Gas Flow Rates and Particle Sizes". *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 4535-4541.
- [17] Zhao, Z.; Cui, X.; Ma, J.; Li, R. "Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents". *J. Greenhouse Gas Control* 2007, 1, 355-359.
- [18] Hutson, N. D.; Speakman, S. A.; Payzant, E. A. "Structural effect on the high temperature adsorption of CO₂ on a synthetic hydrotalcite". *Chem. Mater.* 2004, 16, 4135-4143.
- [19] Yong, Z.; Mata, V.; Rodriguez, A. E. "Adsorption of Carbon Dioxide at High Temperature - A Review". *Sep. Purif. Technol.* 2002, 26, 195-205.
- [20] Pfeiffer, H.; Bosch, P. "Thermal stability and hightemperature carbon dioxide sorption on hexa-lithium zirconate (Li₆Zr₂O₇)". *Chem. Mater.* 2005, 17, 1704-1710.
- [21] Pfeiffer, H.; Lima, E.; Lara, V.; Valente, J.S. "Thermokinetic Study of the Rehydration Process of a Calcined MgAl-Layered Double Hydroxide". *Langmuir* 2010, 26, 4074-4079.
-

- [22] Wang, Q.; Luo, J.; Zhong, Z.; Borgna, A. "CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends". *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 42-55.
- [23] Choi, S.; Drese, J.H.; Jones, C.W. "Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources". *ChemSusChem*, 2009, 2, 796-854.
- [24] Cullity, B.D. "Elements of X-Ray Diffraction". Segunda edición, Adisson-Wesly, USA, 1978.
- [25] Albella, J.M. et.al. "Introducción a la Ciencia de Materiales: Técnicas de preparación y caracterización". Textos Universitarios Vol. 20, C.S.I.C., Madrid 1993.
- [26] West, A.R. "Solid state chemistry and its applications". John Wiley & Sons, Chichester, 1984.
- [27] Callister, W. D. "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales". Ed. Revérte, España, 1996.
- [28] Golstein, G.I. et al. "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis". PlenumPress, Nueva York, 1992.
- [29] Skoog, D.A. et al. "Principios de Análisis Instrumental". Mc Graw Hill, Madrid, 2002.
- [30] Reimer, L. "Scanning Electron Microscopy". Springer-Verlag, Berlín, 1985.
- [31] Huanosta-Tera, A. "El abc de la formación de imágenes en un microscopio electrónico". *Revista Mexicana De Física* 2000, 46, 91-102.
- [32] <http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf> (Fecha de consulta: 04/02/2011)
- [33] Martín, J.M. "Adsorción física de gases y vapores por carbones". Universidad de Alicante, Secretariado de Publicaciones, España, 1990.

-
- [34] Fagerlund, G. "Determination of specific surface by the BET method". *Materials and Structures* 1973, 6 (33), 239-245.
- [35] <http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspATG.pdf> (Fecha de consulta: 05/02/2011)
- [36] Steinfeld, J. "Molecules and radiation: An introduction to modern molecular spectroscopy". Segunda edición. MIT Press, Londres, 1989.
- [37] <http://www.nib.fmed.edu.uy/Pebet.pdf> (Fecha de consulta: 07/02/2011)
- [38] <http://www.sinorg.uji.es/Docencia/FUNDQO/TEMA10FQO.pdf> (Fecha de consulta: 08/02/2011)
- [39] http://www.uam.es/otros/germn/images/01Historia_RMN.pdf (Fecha de consulta: 08/02/2011)
- [40] Fyfe, C.A.; Bretherton, J.L.; Lam, L.Y. "Solid-State NMR Detection, Characterization, and Quantification of the Multiple Aluminum Environments in US-Y Catalysts by ^{27}Al MAS and MQMAS Experiments at Very High Field". *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 5285-5291.
- [41] Lima, E.; Valente, J.S.; Bosch, P.; Lara, V. "Structural Evolution of Phosphated Alumina during Sol-Gel Synthesis". *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 17435-17439.
- [42] McCash, E.M. "Surface Chemistry". Oxford University Press, New York, 2001.
- [43] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. "Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles Methodology and Applications". Academic Press, San Diego, 1999.

-
- [44] Hibino, T.; Tsunashima, A. "Characterization of Repeatedly Reconstructed Mg-Al Hydrotalcite-like Compounds: Gradual Segregation of Aluminum from the Structure". *Chem. Mater.* 1998, 10, 4055-4061.
- [45] Martínez-Ortiz, M. J.; Lima, E.; Lara, V.; Méndez-Vivar, J. "Structural and Textural Evolution during Folding of Layers of Layered Double Hydroxides". *Langmuir* 2008, 24, 8904-8911.
- [46] Duan, Y.; Sorescu, D.C. "CO₂ capture properties of alkaline earth metal oxides and hydroxides: A combined density functional theory and lattice phonon dynamics study". *J. Chem. Phys.* 2010, 133, 074508.
- [47] Lee, S.C.; Choi, B.Y.; Lee, T.J.; Ryu, C.K.; Ahn, Y.S.; Kim, J.C. "CO₂ absorption and regeneration of alkali metal-based solid sorbents". *Catal. Today* 2006, 111, 385-390.
- [48] Xiong, Y.; Lord, A.S. "Experimental investigations of the reaction path in the MgO-CO₂-H₂O system in solutions with various ionic strengths, and their applications to nuclear waste isolation". *Appl. Geochem.* 2008, 23, 1634-1659.
- [49] Nakamoto, K. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". Sexta edición, Ed. Wiley, 2009.
- [50] Miller, F.A.; Wilkins, C.H. "Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions". *Anal. Chem.* 1952, 24, 1253-1294.
- [51] Ochoa-Fernandez, E.; Zhao, T.; Ronning, M.; Chen, D. "Effects of Steam Addition on the Properties of High Temperature Ceramic CO₂ Acceptors". *J. Environ. Eng.* 2009, 135, 397-406.
- [52] Nair, B.N.; Burwood, R.P.; Goh, V.J.; Nakagawa, K.; Yamaguchi, T. "Lithium Based Ceramic Materials and Membranes for High Temperature CO₂ Separation". *Prog. Mater. Sci.* 2009, 54, 511-541.
-

- [53] Martinez-Cruz, L.; Pfeiffer, H. "Toward Understanding the Effect of Water Sorption on Lithium Zirconate (Li_2ZrO_3) during Its Carbonation Process at Low Temperatures". *J. Phys. Chem. C*. 2010, 114, 9453-9458.
- [54] Essaki, K.; Nakagawa, K.; Kato, M. "CO₂ Absorption by Lithium Silicate at Room Temperature". *J. Chem. Eng. Japan* 2004, 37, 772-777.
- [55] Tao, Q.; Zhanga, Y.; Zhanga, X.; Yuanb, P.; He, H. "Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio". *Journal of Solid State Chemistry* 2006, 179, 708-715.
- [56] Bahranowski, K. et.al. "Oxidative dehydrogenation of propane over calcined vanadate-exchanged Mg,Al-layered double hydroxides". *Applied Catalysis A: General* 1999, 185, 65-73.
- [57] Islama, M.; Patel, R. "Nitrate sorption by thermally activated Mg/Al chloride hydrotalcite-like compound". *Journal of Hazardous Materials* 2009, 169, 524-531.

ANEXO 1



Thermokinetic analysis of the MgO surface carbonation process in the presence of water vapor

Daniela A. Torres-Rodríguez, Heriberto Pfeiffer*

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior s/n, Cd. Universitaria, Del. Coyoacán, CP 04510 México DF, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 September 2010

Received in revised form

30 December 2010

Accepted 12 January 2011

Available online 26 January 2011

Keywords:

Absorption

Adsorption

CO₂ capture

Magnesium oxide

Water vapor

ABSTRACT

Experiments were performed on magnesium oxide, using water vapor with N₂ or CO₂ as carrier gases, between room temperature and 70 °C, in order to elucidate its thermal stability. Initial experiments were performed with water vapor in the presence of N₂ to elucidate the different physicochemical processes produced by water vapor exclusively, as N₂ is an inert gas. These results showed that water is only adsorbed on the MgO surface. On the other hand, when CO₂ was used as carrier gas the MgO reactivity changed, producing hydrated magnesium carbonate, due to the CO₂ absorption. On the basis of these results and the fact that under dry conditions CO₂ is not absorbed on MgO at $T < 70$ °C, a possible MgO–H₂O–CO₂ reaction mechanism is proposed, where MgO microstructural parameters play a significant role during the CO₂ absorption.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Since the beginning of the industrial revolution, the use of fuels has become an essential part of the human life. Therefore, carbon dioxide (CO₂) concentrations have been increased dramatically, producing climate changes through the green house effect [1–3]. In that intelligence, several propositions have been published in the last years for the CO₂ absorption or adsorption, concentration and its possible elimination [1,4–6]. Among these propositions, magnesium oxide (MgO), as well as other alkaline earth metal oxides, has been used in different manners [7–9]. For instance, MgO has been studied as a possible CO₂ absorbent mainly because of its low energy requirement for regeneration (compared to other oxides), although it possesses a low absorption capacity due to kinetic factors [6,9]. Furthermore, in the last years MgO has been proposed as a catalytic support of different processes. For example, the synthesis of combined steam and carbon dioxide reforming of methane (CSCRM) [10–17].

Additionally, mineral carbonation between CO₂ and different natural magnesium and calcium silicates (olivine, serpentine and wollastonite among others) is a reaction process with geological implications [1,18,19]. Therefore, the reaction path for the MgO–CO₂–H₂O system at low temperatures (from room temperature to 70 °C) is of great interest in different fields. In this sense,

most of the studies performed up to now have been developed in aqueous systems where magnesium oxide, or magnesium ceramics, is dispersed [18,20]. For example, Xiong and Lord [19] reported the CO₂ capture on a MgO aqueous suspension, where Mg(OH)₂ is initially produced and then Mg(OH)₂ reacts with CO₂ producing different hydrated magnesium carbonates. However, the MgO hydration and carbonation processes, where H₂O is present as vapor, and not in solution, has not been studied. This kind of systems would be of high interest, for example, on different catalytic systems or during the CO₂ absorption processes, where the water and CO₂ quantities may be controlled in order to improve the corresponding processes.

Therefore, the aim of this work was to study systematically the different physicochemical phenomena and mechanisms present during the steam hydration process of MgO in the presence and absence of CO₂.

2. Experimental

Magnesium oxide was obtained by the magnesium carbonate (MgCO₃, Aldrich) thermal decomposition at 800 °C for 8 h. The composition, structure and microstructural properties of MgO were confirmed by X-ray diffraction (XRD) and N₂ adsorption (data not shown). For XRD a diffractometer Bruker AXS D8 Advance was used coupled to a copper anode X-ray tube. MgO was identified conventionally by its corresponding Joint Committee Powder Diffraction Standard (JCPDS) file. Textural properties of MgO were determined by N₂ adsorption. The equipment used in this case was

* Corresponding author. Tel.: +52 55 5622 4627; fax: +52 55 5616 1371.
E-mail address: pfeiffer@iim.unam.mx (H. Pfeiffer).

a Minisorp II from Bel-Japan at 77 K using a multipoint technique. Sample was previously activated at 200 °C for 24 h in vacuum. N₂ adsorption–desorption isotherm indicates the presence of certain mesoporosity and the BET surface area was 29.5 m²/g.

For water vapor analyses, different dynamic experiments were carried out on a temperature-controlled thermobalance Q5000SA from TA Instruments, equipped with a humidity controlled chamber. The experimental variables were temperature and relative humidity (RH). Experiments were carried out using N₂ or CO₂, both Praxair (grades 4.8 and 4.0, respectively), as carrier gases and distilled water as the vapor precursor, using in all the cases a total gas flow of 100 mL/min. First, different water vapor isotherms were generated varying temperature, between 40 and 70 °C, from 0 to 80% and then from 80 to 0% of RH. After those experiments, and in order to identify the hydration products, hydrated powders were characterized by standard thermogravimetric (TG) and infrared (FTIR) analyses. For the TG analysis, experiments were performed under air atmosphere with a heating rate of 5 °C/min by a thermobalance TA Instruments model Q500HR. For the FTIR spectroscopy samples were analyzed by a Spectrometer NICOLET 6700FT-IR.

3. Results and discussion

Water vapor isotherms were performed using N₂ as carrier gas. N₂ was used, as an inert gas, to elucidate exclusively the effect of water on the MgO particles between room temperature and 70 °C. Fig. 1 shows the MgO–H₂O isotherms at different temperatures. Water isotherms presented curves type III, during the adsorption process, according to the IUPAC classification [21]. Furthermore, these isotherms presented hysteresis loops, and most of them did not close. A detailed analysis shows that MgO gained different water quantities as a function of temperature. Sample treated at 40 °C presented the highest increment of weight, 5.9 wt.%. Then, final weights decreased as a function of temperature. While samples thermally treated at 50 and 60 °C increased their weight in only 2.8 and 2.2 wt.%, sample treated at 70 °C practically did not retain water at the end of the experiment. These results strongly suggest that water was only adsorbed on the MgO surface particles, and weights gained would be attributed to superficial hydration processes of the MgO particles. Additionally, water adsorption decreased as a function of temperature due to a higher evaporation rate promoted by the temperature increments. In a previous work, Xiong and Lord [19] reported the MgO hydroxylation at room temperature. However, in that case, MgO was doped with different elements and those experiments were performed for much longer

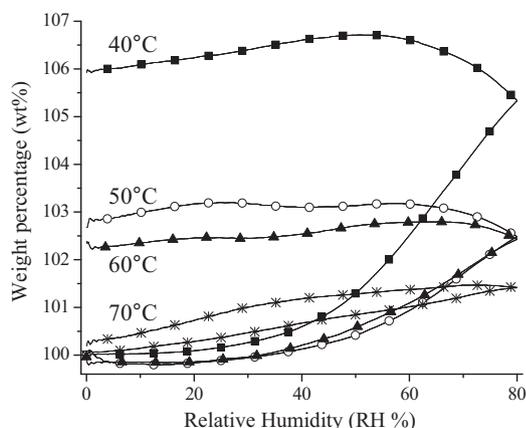


Fig. 1. Water vapor isotherms of the MgO sample, generated at different temperatures (40, 50, 60 and 70 °C), using N₂ as carrier gas.

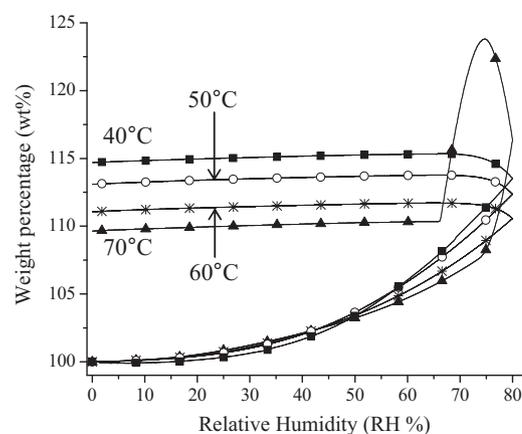


Fig. 2. Water vapor isotherms of the MgO sample, generated at different temperatures (40, 50, 60 and 70 °C), using CO₂ as carrier gas.

times (up to 1245 days), in aqueous solutions. Therefore, in that case the hydroxylation process must be controlled by kinetic factors and the presence of doping elements.

After the analysis performed on MgO using N₂, similar experiments were performed, but now using CO₂ as carrier gas. Again, as in the N₂ case, curves presented type III isotherms, according to the IUPAC [21] (Fig. 2). However, weight variations, using CO₂, were larger than those observed previously using N₂, and the weights gained decreased as a function of temperature. From these results, it may be assumed that MgO surface reactivity was increased with the CO₂ addition, perhaps producing a mixture of MgCO₃ and adsorbed water (it was corroborated below). Something else has

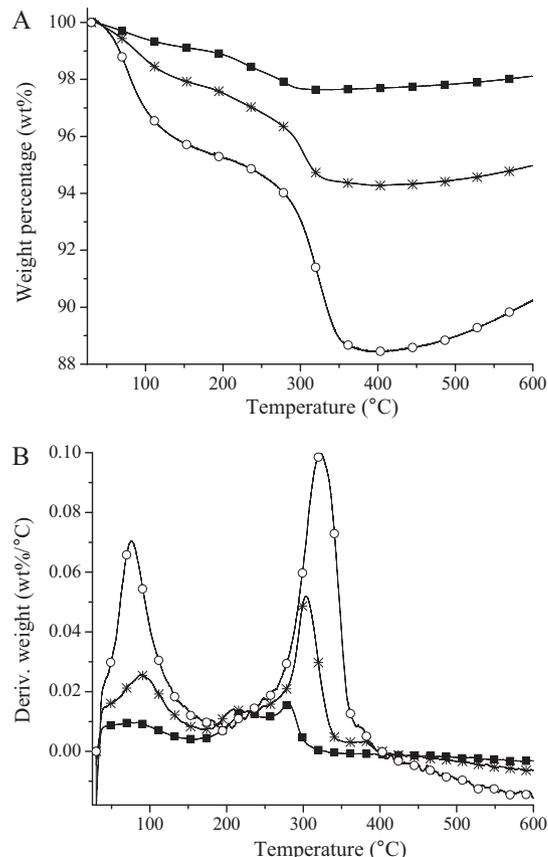


Fig. 3. TG (A) and DTG (B) curves of the initial MgO sample (■); and MgO humidity-treated at 60 °C with N₂ (*) or CO₂ (○), as carrier gases.

to be pointed out; although MgO is thermodynamically able to absorb CO₂ at room temperature [9], experimentally MgO absorbs CO₂ at $T \geq 300^\circ\text{C}$ due to kinetic factors [22]. Therefore, water vapor seems to improve the CO₂ absorption at lower temperatures. Additionally, at 70 °C the isotherm presented an atypical behavior. In this temperature isotherm increased its weight very importantly when RH reached values between 60 and 80%. It can be explained as a higher water adsorption produced on the MgCO₃, previously formed.

To corroborate the carbonation reaction during the thermal-hydration process, different TG and DTG analyses were performed. Fig. 3 shows the TG and DTG results obtained for the MgO initial sample as well as the MgO samples humidity treated at 60 °C with N₂ and CO₂ as carrier gases. It is evident that although the three samples presented similar trends, the thermal-humidity conditions in which each sample was tested during the H₂O isothermal experiments modified the corresponding weight loss. Initially, MgO sample practically did not lose weight between room temperature and 100 °C, while MgO humidity-treated samples lost between 2 and 4 wt.%, as it would be expected, and which is merely water adsorbed. Then, when temperature was increased to 200 °C, samples presented two different losses of weight consecutively, as it can be seen in the DTG curves. The weight loss produced at around 224 °C was attributed to a small dehydroxylation process. However, the main process was produced between 280 and 324 °C, depending on the sample, which corresponds to a decarbonation process. Part of the carbonates were present since the beginning of the experiments, as it can be seen in the original sample, and the rest of them should be absorbed during or after the hydration process, in the samples treated with CO₂ and N₂, respectively. From the derivate curves (Fig. 3B), it can be seen that decarbonation aver-

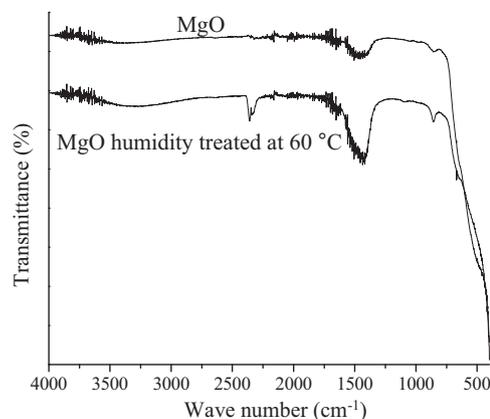


Fig. 4. Infrared spectra of initial MgO sample and humidity-treated sample treated at 60 °C with CO₂.

age temperatures are slightly shifted to higher temperatures when CO₂ was used as carrier gas, which may be attributed to kinetic factors as a consequence of the higher carbonation presented by this sample. Something else has to be pointed out from these thermograms; water desorption increased as follows: MgO < MgO humidity treated with N₂ < MgO humidity treated with CO₂. Therefore, it seems that water adsorption is improved, probably due to the MgO surface carbonation (see description of the reaction mechanism below).

Fig. 4 shows the FTIR spectra of the following samples; MgO and MgO humidity-treated at 60 °C with CO₂. MgO sample presented two important band vibrations; the first one centered at 1448 cm⁻¹

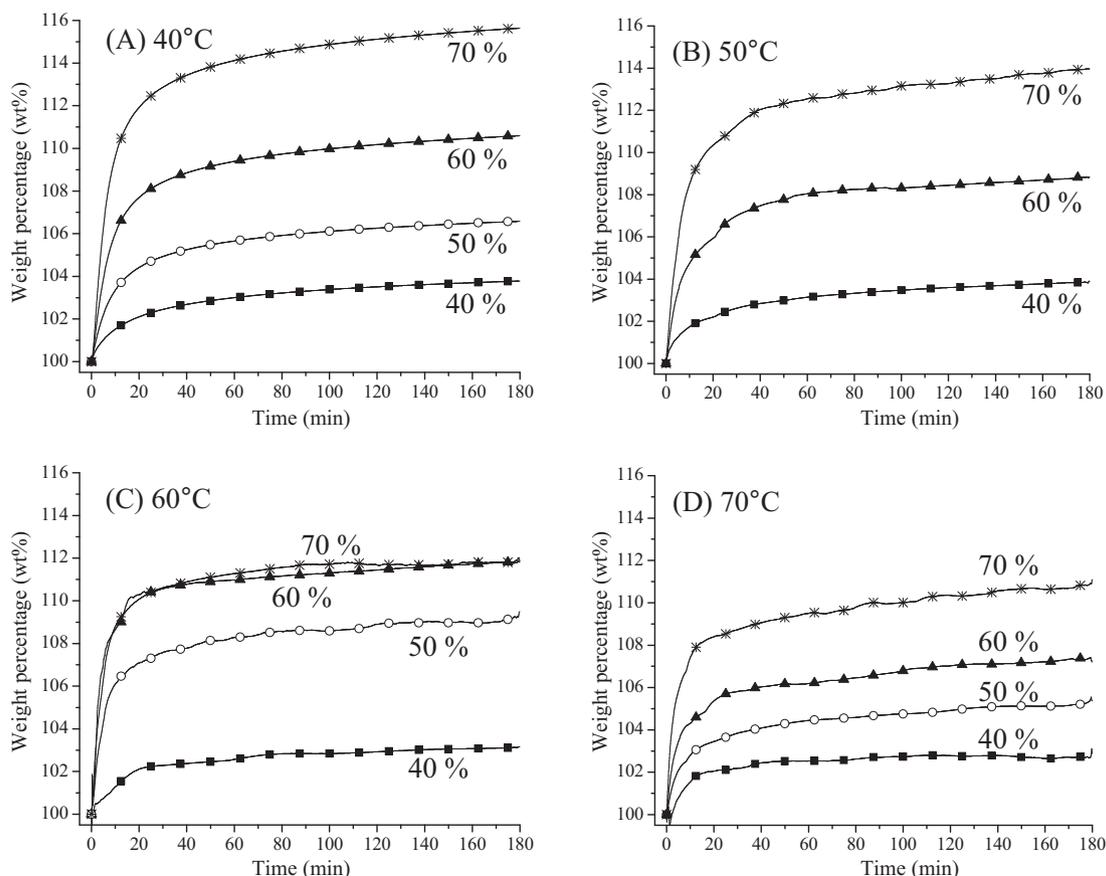


Fig. 5. Isotherms of H₂O–CO₂ on the MgO sample varying relative humidity (from 40 to 70%) at different temperatures (40, 50, 60 and 70 °C).

and the second one at lower values than 500 cm^{-1} . The vibration band located between 500 and 400 cm^{-1} corresponds to the Mg–O vibrations [23]. On the contrary, the vibration band centered at 1448 cm^{-1} corresponds to $-\text{CO}_3$ vibrations [23,24]. Therefore, MgO sample contains a certain degree of MgCO_3 , which may be produced from an environmental spontaneous carbonation. Then, MgO sample humidity treated at 60°C presented a similar FTIR spectrum. However, in this case the vibration band centered at 1448 cm^{-1} ($-\text{CO}_3$ vibrations) was importantly increased, which indicates a higher carbonation. A second vibration band was elucidated in this sample at 860 cm^{-1} , which can be associated to carbonates [24]. Additionally, this sample presented a very narrow vibration band between 3500 and 3000 cm^{-1} , which should correspond to O–H vibrations of some water molecules adsorbed [23,24]. These FTIR results confirm that MgO is able to adsorb CO_2 in the presence of water vapor, as it was previously seen by TG analysis.

In order to further understand the CO_2 – H_2O reactivity on MgO, different isotherms are presented on Fig. 5, which correspond to the experiments performed at different temperatures and RHs. All these experiments presented similar exponential behaviors, attributed to the MgO carbonation and hydration. However, weight increments varied as a function of temperature and RH. For example, when temperature was fixed at 40°C , isotherms presented the following behavior. The weight increment was equal to $3.7\text{ wt.}\%$ with a RH of 40% . Then, weight gained was importantly increased up to 6.6 , 10.5 and $15.8\text{ wt.}\%$ at 50 , 60 and 70% of RH, respectively (Fig. 5A). In this case, if the RH was increased, the total weight gained increased as well. A similar behavior was observed when MgO was treated at 50 , 60 and 70°C . However, total weight increments decreased when temperature was increased. As it was discussed above, it must correspond to a higher evaporation rate induced by temperature increments.

A different, but interesting behavior is observed, when isotherms are compared as a function of the RH (Fig. 6). Again, the final weight gained decreased as a function of temperature. This result corroborates the fact that water evaporation rate is increased due to temperature. Nevertheless, the isothermal behavior was different during the first moments (3 min). Here, temperature improved weight increments. Therefore, to explain this behavior it would be established that carbonation process is produced during the first moments and this reaction is thermally favored. Then water adsorption must be produced over the MgCO_3 surface material.

Based on all these results it would be possible to propose a reaction mechanism. In the literature, it has been proved that water vapor modifies, positively, the CO_2 absorption on different alkaline and alkaline earth ceramics [4,25–28]. For example, Essaki et al. found that humidity increases CO_2 absorption on lithium orthosilicate Li_4SiO_4 at room temperature [26]. Authors proposed that carbonate layer formed on the ceramic surface during absorption might be dissolved in water thus, in this way, absorption is promoted. On the other hand, Siauciunas and coworkers [27] studied the Tobermorite ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) carbonation. As in the previous case, authors suggested an intermediate hydrolysis reaction but additionally they consider the formation of more reactive species into the Tobermorite structure as a result of its microstructural properties (surface area and porosity). Then, as MgO does not seem to absorb CO_2 in dry conditions in this temperature range, the formation of intermediate species must be promoted by the MgO microstructure, perhaps by the mesoporosity presented in the sample, in which water vapor condensed, dissolving CO_2 . This CO_2 dissolution must enhance the MgO– CO_2 reactivity. MgCO_3 is produced as a consequence of this enhanced reactivity, which induces a higher water adsorption, as it was seen on the experiments performed at 70°C (see Fig. 2). Therefore, water vapor has a double effect on the MgO– CO_2 reaction system: initially, water

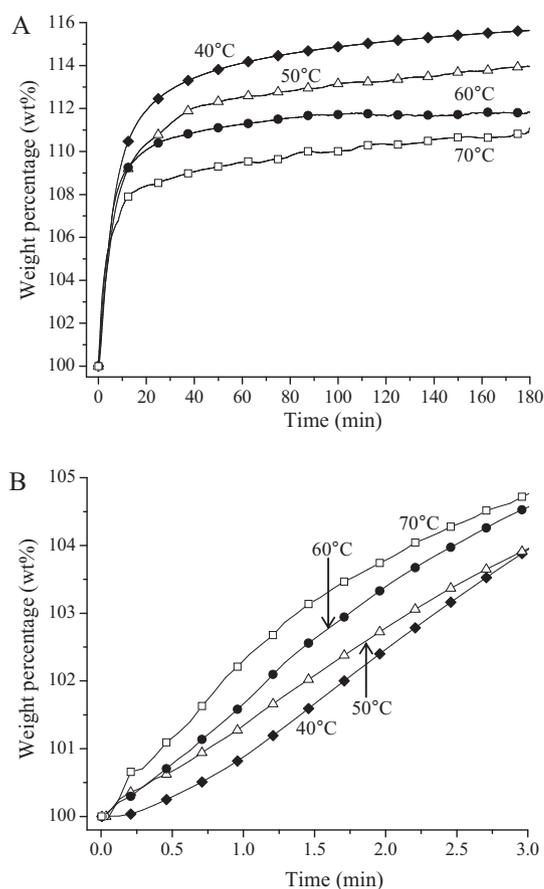


Fig. 6. Isotherms of H_2O – CO_2 on the MgO sample varying temperatures (from 40 to 70°C) at a RH of 70% (A). The second panel (B) shows the first 3 min of the same isotherms.

vapor promotes the formation of MgCO_3 , and secondly water vapor is adsorbed on the MgCO_3 product.

4. Conclusions

Experiments performed using N_2 as carrier gas clearly showed that MgO is able to adsorb water, where the final quantity of water adsorbed depends on temperature, as it could be expected. These results indicate that MgO stability is not chemically altered by the presence of water, in this temperature range. Later, when CO_2 was used as carrier gas, MgO sample continued adsorbing water, but in this case by a different mechanism. Here, CO_2 was absorbed producing magnesium carbonate at the MgO surface particles; water was then subsequently adsorbed in higher quantities, as magnesium carbonate is a much higher hygroscopic material. The total weight gained under these conditions was twice higher than that observed using N_2 . This weight increment was produced by the MgCO_3 appearance and consequently the higher hydration. Finally, according to the literature, MgO is able to absorb CO_2 at around 300 – 400°C in dry conditions. Therefore, water vapor presence improved the CO_2 absorption, at least on this temperature range (40 – 70°C). To explain this behavior, different microstructural factors were taken into account.

Acknowledgements

This work was financially supported by CONACYT (60980), PAPIIT-UNAM (IN100609), and ICYT-DF (179/2009). Furthermore, authors thank A. Tejada and M. A. Canseco-Martínez for technical help.

References

- [1] V. Prigiobbe, M. Hänchen, M. Werner, R. Baciocchi, M. Mazzotti, *Energy Procedia* 1 (2009) 4889.
- [2] D.P. Schrag, *Elements* 3 (2007) 171.
- [3] IPCC, *Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [4] B.N. Nair, R.P. Burwood, V.J. Goh, K. Nakagawa, T. Yamaguchi, *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 511.
- [5] H. Pfeiffer, *Advances in CO₂ Conversion and Utilization Chapter 15; Advances on Alkaline Ceramics as Possible CO₂ Captors*, 2010.
- [6] S. Choi, J.H. Drese, C.W. Jones, *Chemsuschem* 2 (2009) 796.
- [7] B. Feng, H. An, E. Tan, *Energy Fuels* 21 (2007) 426.
- [8] S.C. Lee, H.J. Chae, S.J. Lee, B.Y. Choi, C.K. Yi, J.B. Lee, C.K. Ryu, J.C. Kim, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 2736.
- [9] Y. Duan, D.C. Sorescu, *J. Chem. Phys.* 133 (2010) 074508.
- [10] K.Y. Koo, H.S. Roh, U.H. Jung, D.J. Seo, Y.S. Seo, W.L. Yoon, *Catal. Today* 146 (2009) 166.
- [11] K.Y. Koo, H.S. Roh, Y.T. Seo, D.J. Seo, W.L. Yoon, S.B. Park, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 2036.
- [12] K.Y. Koo, H.S. Roh, Y.T. Seo, D.J. Seo, W.L. Yoon, S.B. Park, *Appl. Catal. A* 340 (2008) 183.
- [13] F. Yagi, R. Kanai, S. Wakamatsu, R. Kajiyama, Y. Suehiro, M. Shimura, *Catal. Today* 104 (2005) 2.
- [14] H.S. Roh, K.Y. Koo, U.D. Joshi, W.L. Yoon, *Catal. Lett.* 125 (2008) 283.
- [15] M. Yang, H. Papp, *Catal. Today* 115 (2006) 199.
- [16] M. Bradford, M. Vannice, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 1.
- [17] F. Meshkani, M. Rezaei, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 10295.
- [18] K. Jarvis, R.W. Carpenter, T. Windman, Y. Kim, R. Nunez, F. Alawneh, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 6314–6319.
- [19] Y. Xiong, A.S. Lord, *Appl. Geochem.* 23 (2008) 1634.
- [20] K. Lackner, C. Wendt, D. Butt, E. Joyce Jr., D. Sharp, *Energy* 20 (1995) 1153.
- [21] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles Methodology and Applications*, Academic Press, 1999.
- [22] S.C. Lee, B.Y. Choi, T.J. Lee, C.K. Ryu, Y.S. Ahn, J.C. Kim, *Catal. Today* 111 (2006) 385.
- [23] K. Nakamoto, *Infrared Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Ed. Wiley, 2009.
- [24] F.A. Miller, C.H. Wilkins, *Anal. Chem.* 24 (1952) 1253.
- [25] E. Ochoa-Fernandez, T. Zhao, M. Ronning, D. Chen, *J. Environ. Eng.* 135 (2009) 397.
- [26] K. Essaki, K. Nakagawa, M. Kato, *J. Chem. Eng. Japan* 37 (2004) 772.
- [27] R. Siauciunas, E. Rupsyte, S. Kitrys, V. Galeckas, *Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Aspects* 224 (2004) 197.
- [28] L. Martinez dCruz, H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 9453.