



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“INFLUENCIA DE LA HUMEDAD RELATIVA EN EL PROCESO DE CAPTURA
DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂) EN EL METASILICATO DE SODIO
(Na₂SiO₃)”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

Q. RAFAEL RODRÍGUEZ MOSQUEDA

TUTOR: DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MÉXICO, D.F. ENERO 2013



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.

*A mis padres; Esperanza Mosqueda Mendoza
y René Rodríguez Navarro.*

A mis hermanos; René, Eduardo y Gerardo.

*Agradezco al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea
y mis compañeros de laboratorio por todo
el apoyo brindado para la realización de
este trabajo.*

*El presente trabajo se realizó en el laboratorio L-E-101 del Instituto de
Investigaciones en Materiales de la UNAM. Para la realización de este trabajo se
contó con apoyo del proyecto de investigación SENER-CONACYT (150358).*

*Además, agradezco el apoyo técnico recibido por parte de M. en C .Adriana
Tejeda, Dr. Omar Novelo y Q. Miguel A. Canseco. Finalmente quiero agradecer al
CONACYT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría.*

ÍNDICE

Resumen.....	1
1 Introducción y planteamiento del trabajo de tesis.	
1.1 Atmósfera y clima.....	2
1.2 El efecto invernadero y el calentamiento global.....	3
1.3 Los gases de efecto invernadero.....	5
1.4 Captura de CO ₂	6
1.5 Adsorción. Fisisorción y quimisorción.....	8
1.6 Quimisorción de CO ₂ en materiales cerámicos de metales alcalinos.....	9
1.6.1 El Na ₂ SiO ₃ como captor de CO ₂	10
1.7 Influencia del vapor de agua en la captura de CO ₂	12
1.8 Planteamiento del trabajo de tesis.....	13
1.8.1 Hipótesis.....	13
1.8.2 Objetivo general.....	13
1.8.3 Objetivos particulares.....	13
2 Metodología.	
2.1 Síntesis del Na ₂ SiO ₃	14
2.1.1 Reacción en estado sólido.....	14
2.1.2 Síntesis por combustión.....	15
2.2 Caracterización de las muestras obtenidas.....	15
2.2.1 Difracción de rayos X.....	15
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	17
2.2.3 Determinación del área superficial por el método BET.....	18
2.2.4 Espectroscopia Infrarroja.....	20
2.3 Captura de CO ₂	20
2.3.1 Análisis termogravimétrico (ATG)	20
2.4 Cálculos de parámetros termodinámicos usando el software HSC Chemistry 5.1	22

3 Resultados y discusión.

3.1 Síntesis y caracterización del Na_2SiO_3	
3.1.1 Difracción de rayos X	23
3.1.2 Área superficial	23
3.1.3 Microscopía electrónica de barrido	24
3.2 Cálculos termodinámicos para la quimisorción de CO_2 en el Na_2SiO_3 en atmósfera seca y húmeda.	24
3.3 Quimisorción de CO_2 en atmósfera húmeda	26
3.3.1 Rampas de Humedad Relativa (%HR) en atmósfera de N_2	26
3.3.2 Rampas de Humedad Relativa (%HR) en atmósfera de CO_2	28
3.4 Caracterización de los productos de la quimisorción de CO_2	30
3.5 Isotermas a diferentes HR en CO_2	32
3.6 Propuesta de mecanismo de quimisorción de CO_2 en condiciones húmedas	34
3.7 Descomposición térmica de los productos de las isotermas en CO_2	37
3.8 Efecto del área superficial en la quimisorción de CO_2	41

4 Conclusiones.

4.1 Conclusiones	47
------------------	----

Bibliografía.	49
----------------------	----

Resumen.

El calentamiento global es un problema que cada día cobra mayor importancia debido a sus graves consecuencias en el clima del planeta. Es por esto que es necesario diseñar estrategias y tomar medidas para no acrecentar este problema en el futuro. Es importante comprender que no existe una solución única para este problema, sino que es un conjunto de acciones las que deben tomarse, desde aquellas que involucren una menor dependencia de los combustibles fósiles para la generación de energía, un consumo más consciente y responsable de la energía, o el manejo de emisiones de gases causantes del calentamiento global, entre otras más. El presente trabajo se enfoca en la última acción, el manejo de emisiones de gases causantes del calentamiento global, específicamente el dióxido de carbono (CO_2).

En este proyecto se estudió la quimisorción de dióxido de carbono (CO_2) en el metasilicato de sodio (Na_2SiO_3) en presencia de vapor de agua a bajas temperaturas. El objetivo del presente trabajo es realizar un análisis detallado y específico, de la influencia que atmósferas húmedas tienen en el desempeño captor del cerámico, el cuál no es una alternativa para la captación de CO_2 a altas temperaturas (\sim arriba de 350°C) debido a la poca capacidad mostrada en trabajos previos. Después de realizar diversos experimentos termogravimétricos bajo las condiciones señaladas y caracterizaciones de los productos obtenidos se realizó un estudio cinético del proceso y a partir de éste se ha propuesto un posible mecanismo para la quimisorción de CO_2 en atmósferas húmedas en el Na_2SiO_3 . Con fines comparativos se sintetizó el Na_2SiO_3 con mayor área superficial, obteniéndose una capacidad de captura mayor a $8 \text{ mmol CO}_2/\text{g Na}_2\text{SiO}_3$, valor superior al obtenido para otros sistemas de captura de bajas temperaturas.

El informe se encuentra dividido en cuatro capítulos; en el primero se aborda brevemente el problema del calentamiento global, así como algunos conceptos utilizados posteriormente en el desarrollo del trabajo. También se incluye el objetivo e hipótesis del proyecto. En el segundo capítulo se describe la metodología seguida para la síntesis del Na_2SiO_3 , así como una descripción de las técnicas de caracterización utilizadas en el proyecto. El tercer capítulo presenta los resultados obtenidos así como la discusión de los mismos. Finalmente, en el cuarto capítulo se presentan las conclusiones del proyecto.

Capítulo 1. Introducción y planteamiento del trabajo de tesis.

1.1 Atmósfera y clima.

La atmósfera es la capa gaseosa que rodea nuestro planeta, es una mezcla de gases que se vuelve cada vez más tenue hasta alcanzar el espacio a unos 2000 Km de altitud. No sólo sirve como barrera protectora contra las radiaciones procedentes del Sol y del espacio, sino que también impide que entre la noche y el día se produzca una gran diferencia de temperatura. Los gases que fundamentalmente la conforman son, concentraciones expresadas como porcentaje vol/vol (%v/v):

- Nitrógeno (N₂), 78.084%
- Oxígeno (O₂), 20.946%
- Argón (Ar), 0.934%
- Dióxido de carbono (CO₂), 0.033%

Además de estos gases, hallamos también agua en forma de vapor, la cantidad en la que se encuentra es pequeña y depende de la temperatura del aire. El aire caliente admite mayor proporción de vapor de agua. Los componentes restantes del aire están presentes en cantidades muy reducidas, por su importancia destaca el dióxido de carbono, CO₂, que interviene en el calentamiento de la atmósfera mediante el proceso denominado efecto invernadero.

Todos los gases del aire se distribuyen de manera homogénea hasta unos 90 km sobre la superficie terrestre, formando una capa denominada homosfera. Por encima de esta zona, los gases ya no se disponen de forma homogénea, sino que forman capas con una composición determinada.

Otros gases de interés presentes en la atmósfera son el ozono, O₃, y diferentes óxidos de nitrógeno y azufre. También hay partículas de polvo en suspensión como por ejemplo partículas inorgánicas, pequeños organismos o restos de ellos, etc. Los volcanes y sobretodo la actividad humana son responsables de la emisión a la atmósfera de diferentes gases y partículas contaminantes que tienen una gran influencia en el clima.

Los seres vivos desempeñan un papel fundamental en el funcionamiento de la atmósfera. Las plantas y otros organismos fotosintéticos consumen CO₂ del aire y devuelven O₂, mientras que

la respiración de los animales y los procesos de combustión tienen el efecto contrario consumen O_2 y producen CO_2 .¹

1.2 El efecto invernadero y el calentamiento global.

El clima del planeta depende de muchos factores, la cantidad de energía procedente del Sol es el más importante de ellos, aunque también intervienen otros factores como la concentración atmosférica de gases de efecto invernadero y aerosoles, o las propiedades de la superficie terrestre. Estos factores determinan la proporción de energía que se absorbe o se refleja al espacio.²

En 1859 John Tyndall estudió la capacidad del vapor de agua, dióxido de carbono (CO_2) y metano (CH_4) para absorber la radiación infrarroja, y sugirió que las eras de hielo fueron causadas por variaciones de los niveles atmosféricos de estos gases. En 1896 Svante Arrhenius notó la gran cantidad de CO_2 que se libera durante la quema de combustibles fósiles y estimó que una duplicación del nivel de CO_2 atmosférico causaría un incremento de entre 5 - 6°C de la temperatura de la Tierra, los modelos actuales predicen un incremento de entre 1.5-4.5°C. El año de 1958 fue declarado como el Año Internacional de la Geofísica, comenzándose un programa de monitoreo de los niveles de CO_2 atmosféricos, los cuales mostraron un incremento continuo de 315ppm en 1958 a 370ppm en el 2001.³

El **efecto invernadero** es un proceso natural cuyo mecanismo radica en la recepción, por parte de la Tierra, de energía solar (energía UV-Vis), parte de ésta es dispersada por las moléculas presentes en el aire y otra fracción es reflejada por superficies (por ejemplo nubes y nieve). Sin embargo, la mayor parte llega hasta la superficie terrestre, calentándola. El único mecanismo por el cual la Tierra puede enfriarse es vía la emisión de radiación infrarroja hacia el espacio. En la atmósfera parte de esta radiación infrarroja es absorbida y reemitida nuevamente hacia la Tierra por el vapor de agua, el CO_2 y el CH_4 (gases presentes naturalmente), los gases que tienen esta propiedad se denominan gases de efecto invernadero, GEI por sus siglas. Otros gases como el N_2 y el O_2 , aunque se encuentran en proporciones mucho mayores en la atmósfera, no contribuyen al efecto invernadero debido a que no son capaces de absorber radiación infrarroja. La absorción y emisión de la radiación por los GEI provoca una temperatura promedio del planeta de 15°C, si no existiera este efecto la temperatura promedio sería de -18°C. Como resultado, el planeta se mantiene lo

suficientemente templado como para hacer posible la vida. En la Figura 1.1 se ilustra el mecanismo de efecto invernadero. ⁴

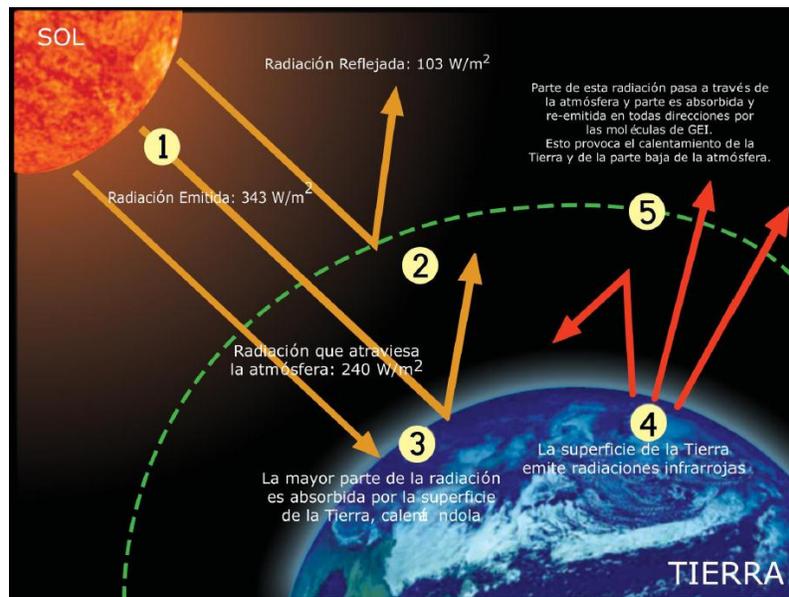


Figura 1.1. Esquema de mecanismo de efecto invernadero. ⁴

Sin embargo, una pequeña variación en este balance de absorción y emisión de energía puede causar graves modificaciones en la temperatura y por lo tanto en el clima del planeta.

La quema de combustibles fósiles, la agricultura, la ganadería, la deforestación, algunos procesos industriales y los depósitos de residuos urbanos provocan el aumento de las concentraciones de GEI en la atmósfera, además de que generan la aparición de otros nuevos como los clorofluorocarbonos (CFC), los hidrofluorocarbonos (HFC), el óxido nitroso (N_2O) y el hexafluoruro de azufre (SF_6). Este aumento en la concentración de los GEI hace que la capacidad de la atmósfera de absorber y reemitir la energía infrarroja aumente, lo cual finalmente produce el **calentamiento global**. El término calentamiento global se refiere al aumento del efecto invernadero a causa de un incremento en la concentración de los GEI como resultado de la actividad humana. El aumento en la concentración de estos gases no sólo provoca cambios en la temperatura sino también en el clima mundial como alteraciones en los regímenes de precipitaciones, incremento en la desertificación, alteraciones en los ciclos agrícolas y el derretimiento de los polos y glaciares, lo que incrementa el nivel del mar causando inundaciones en las zonas costeras. ^{3,4}

1.3 Los gases de efecto invernadero (GEI).

1.3.1 Interacción de los GEI con la radiación infrarroja.

La radiación infrarroja se ubica en la región del espectro electromagnético entre 0.74 y 300 μm , entre las regiones del visible y las microondas. La región del IR se divide a su vez en tres subregiones: IR cercano (0.75-1.4 μm), IR medio (3-8 μm) e IR lejano (15-1,000 μm).

La energía de un fotón de radiación IR es insuficiente para provocar una excitación electrónica en una molécula, sin embargo sí puede provocar excitaciones en los modos vibracionales de la misma. El momento dipolar de la molécula interactúa con el campo eléctrico del fotón IR, por lo tanto para que un modo normal de vibración absorba radiación IR debe inducir un cambio en el momento dipolar total instantáneo de la molécula. ⁶ Para el CO_2 únicamente dos vibraciones generan un cambio en el momento dipolar de la molécula, de hecho sólo estas vibraciones generan un dipolo en la molécula. En la Figura 1.2 se muestran los modos normales de vibración de la molécula de CO_2 .

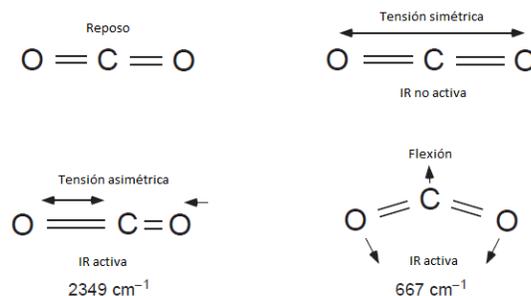


Figura 1.2 Modos vibracionales activos en IR para la molécula de CO_2 . ⁷

Así para cada GEI se tienen diferentes absorciones de radiación IR. En la Figura 1.3 se muestran las absorciones de distintos GEI.

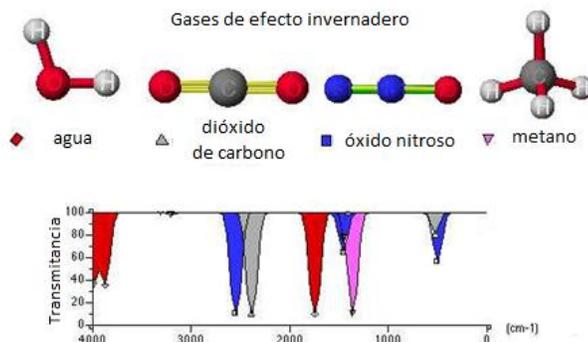


Figura 1.3 Absorciones de radiación IR de distintos GEI. ⁸

La concentración de CO_2 en la atmósfera ha aumentado desde la Revolución Industrial, de 280 a 365 partes por millón en los últimos años. Su concentración atmosférica se ha incrementado con una tasa de crecimiento de 1.5ppm/año. ⁴

1.4 Captura de CO_2 .

El CO_2 es uno de los productos mayoritarios de los procesos de combustión, que al ser liberado a la atmósfera contribuye al calentamiento global, por lo que para mitigar el cambio climático debemos dejar de emitir CO_2 a la atmosfera, separándolo y capturándolo de los efluentes gaseosos, de las plantas de generación de energía eléctrica principalmente, para su posterior uso o almacenaje. La Figura 1.4 presenta un esquema muy general de esto.

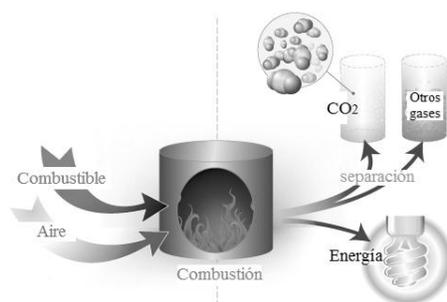


Figura 1.4 Captura post-combustión de CO_2 . ⁹

Diversos materiales han sido utilizados o propuestos para capturar el CO_2 , entre los que se encuentran: ^{10, 11}

- Soluciones líquidas a base de aminas.
- Zeolitas.
- Membranas poliméricas.
- Hidrotalcitas.
- Cerámicos de metales alcalinos.

El principal punto a resolver en la captura de CO_2 es separar éste del efluente gaseoso de combustión debido a que usualmente se presentan dos problemas:

- Los combustibles son quemados en presencia de aire, el cual provee el O_2 necesario para la reacción de combustión. Como consecuencia de esto mezclas de N_2 y CO_2 , entre

otros gases, se encuentran presentes en efluente gaseoso de salida. El N_2 y CO_2 son de tamaños similares por lo que su separación por métodos físicos no es sencilla. ¹²

- El efluente gaseoso es producido a altas temperaturas por lo que en ocasiones es necesario enfriar el gas de combustión antes de efectuar la captura ya que puede dañar o destruir el sistema de captura. ¹²

Frecuentemente la captura de CO_2 es realizada usando soluciones de aminas, sin embargo este método conlleva la generación de especies químicas altamente nocivas para los seres vivos y el medio ambiente; entre las que se encuentran aldehídos, amidas, nitrosaminas y nitraminas. Además, esta técnica implica la ocupación de grandes espacios y los procedimientos de reciclaje del sistema captor son más costosos que los de otros métodos de captura. ¹³ Otra opción es el uso de membranas poliméricas, que tienen la desventaja de no resistir altas temperaturas, además de que en algunos casos muestran selectividades CO_2/N_2 bajas o el aumento de ésta implica el uso de sistemas más complejos. Otra posibilidad es el uso de membranas cerámicas, las cuales se pueden disponer en módulos compactos, ser adaptados a la salida de reactores y ser embarcados en plataformas. Tienen la ventaja de trabajar continuamente; ser renovables, soportar altas presiones, altas temperaturas y presentan alta selectividad CO_2/N_2 . ¹⁴

Los materiales para capturar CO_2 deben satisfacer ciertos criterios para ser viables económica y operacionalmente. Estos criterios son:

- Alta capacidad de captura de CO_2 : La capacidad de captura al equilibrio se representa por la isoterma de adsorción del material. Ésta determina la cantidad de material necesario y por tanto el volumen del sistema de captura.
- Selectividad: La pureza del CO_2 capturado tiene un alto impacto en los procesos posteriores de almacenaje y de re-uso del mismo. Los efluentes gaseosos de combustión son mezclas de gases, el material debe ser selectivo y adsorber CO_2 en mucho mayor medida que otros gases.
- Cinética de captura: Es esencial que la cinética de adsorción en el material sea rápida, es decir la capacidad total del material debe alcanzarse en tiempos cortos. La cinética de adsorción depende de diversos factores como son la reacción química entre el CO_2 y el material (si es que la hay, ya que la adsorción puede ser solamente física), la

porosidad del material y la difusión de CO₂ u otras especies, involucradas en el proceso, a través del material.

- Estabilidad química: En casos en que la captura sea física, los materiales deben ser estables químicamente para evitar su degradación dejándolos inutilizables.
- Estabilidad térmica: El material debe ser térmicamente estable en las condiciones de captura.
- Reciclable: El material debe ser capaz de liberar el CO₂ capturado, para que pueda ser reutilizado en otro ciclo de captura, además de que debe mantener su capacidad de captura durante varios ciclos.¹⁵

1.5 Adsorción. Fisisorción y quimisorción.

La adsorción es la acumulación de moléculas de un líquido o gas (adsorbato) sobre la superficie de un sólido o un líquido (adsorbente), se trata de un fenómeno de superficie, como se ilustra en la Figura 1.5. Los sólidos, particularmente aquellos finamente pulverizados poseen áreas superficiales grandes por lo que actúan como buenos adsorbentes. La magnitud del efecto depende de la temperatura; la naturaleza, concentración y/o presión del adsorbato; y la naturaleza y el tamaño de partícula (si es sólido) del adsorbente. El proceso inverso a la adsorción se denomina desorción.¹⁶

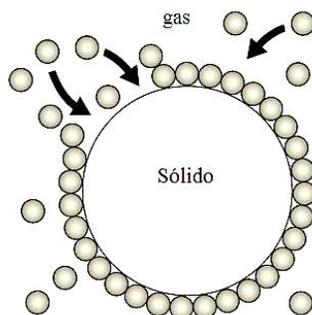


Figura 1.5 Adsorción de un gas en un sólido¹⁶

Si la interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente se debe sólo a las fuerzas de Van der Waals, se trata de adsorción física o **fisisorción**. Las moléculas adsorbidas están ligadas débilmente a la superficie y los calores de adsorción son bajos, comparables con el calor de vaporización del adsorbato (unos cuantos KJ). El aumento de temperatura disminuye considerablemente la adsorción. Como las fuerzas de Van der Waals son las mismas que producen la licuefacción, no se produce adsorción a temperaturas muy superiores a la temperatura crítica del adsorbato gaseoso. Si la presión del gas tiene valores cercanos a la

presión de vapor de equilibrio para el adsorbato líquido, se producirá una adsorción más extensa, adsorción en capas múltiples.

Si las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie, el fenómeno se denomina adsorción química o **quimisorción**. Como en este caso se rompen y forman enlaces, el calor de adsorción tiene valores similares a los de una reacción química, desde unos cuantos hasta 400KJ. La quimisorción no va más allá de la formación de una monocapa en la superficie.¹⁷

Algunas características particulares de la quimisorción son:

- Se pueden detectar cambios en la estructura electrónica de las especies (adsorbato y adsorbente), por ejemplo con espectroscopia IR.
- Debido a que las moléculas adsorbidas se enlazan químicamente con el adsorbato hay una especificidad alta por los sitios de adsorción, formándose una única capa monomolecular de adsorbato. Por el contrario en la fisorción no existe esta especificidad y pueden formarse multicapas de adsorbato.¹⁸

La **absorción** se diferencia de la adsorción en que las moléculas del adsorbato difunden a través del volumen del adsorbente. No se trata de un fenómeno de superficie.

1.6 Quimisorción de CO₂ en materiales cerámicos de metales alcalinos.

Se ha encontrado que algunos materiales cerámicos de metales alcalinos son capaces de capturar CO₂, a través de un proceso de quimisorción, mostrando varias características interesantes, tales como altas capacidades de captura, captura en amplios intervalos de temperaturas altas, selectividad y son reutilizables. Algunos cerámicos ya estudiados son el ortosilicato de litio (Li₄SiO₄), metazirconato de litio (Li₂ZrO₃) y el metazirconato de sodio (Na₂ZrO₃). La Figura 1.6 presenta un termograma de captura de CO₂ en dos materiales.

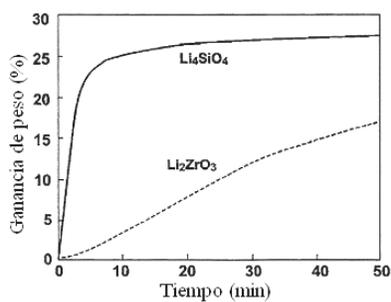


Figura 1.6 Curvas de ATG mostrando la rapidez de captura de CO₂. T=500°C¹⁹

La quimisorción de CO_2 en los materiales cerámicos se ve favorecida a altas temperaturas.

El mecanismo del proceso de quimisorción es similar para todos los cerámicos de metales alcalinos, y se explica mediante dos procesos:

- 1) Quimisorción superficial de CO_2 . Inicialmente las moléculas de CO_2 reaccionan en la superficie del material formándose una capa de carbonato y un óxido residual.
- 2) Quimisorción como resultado de procesos de difusión. Una vez formada la capa externa de carbonato y óxido residual, la captura de CO_2 depende de procesos de difusión en el cerámico, del interior a la superficie a través de la capa externa e inversos, provocando la fragmentación de la partícula.²⁰

La Figura 1.7 muestra dos micrográficas tomadas al óxido de litio (Li_2O) antes y después del proceso de quimisorción. Se aprecia la fragmentación de la partícula, consecuencia de los procesos de difusión.²¹

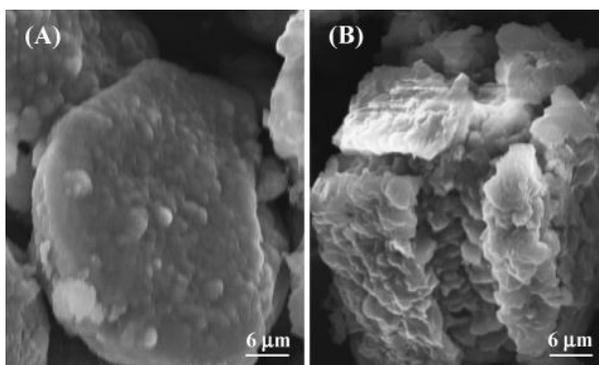


Figura 1.7 Imagen MEB de Li_2O . A) Antes y B) después de tratamiento térmico bajo atmósfera de CO_2 ²¹

1.6.1 El Na_2SiO_3 como captor de CO_2 .

Anteriormente se ha estudiado la capacidad de captura de CO_2 por el Na_2SiO_3 , encontrándose que éste no es capaz de adsorberlo a temperaturas altas, a diferencia de otros cerámicos de metales alcalinos como el Li_4SiO_4 o el Na_2ZrO_3 .¹⁰ Como se observa en la Figura 1.8 al someter el Na_2SiO_3 a un flujo de CO_2 y con una rampa de calentamiento hasta 1000°C , solo se presentan dos pequeñas ganancias de peso debajo de 130°C (esta temperatura puede variar en función de la morfología de las partículas), sin embargo estas no incrementan el peso de la muestra ni un 1%. A temperaturas mayores se observa la pérdida asociada a deshidroxilaciones

superficiales y a la descarbonatación del material. La reacción de quimisorción de CO₂ en el Na₂SiO₃, en condiciones de secas, es ²²:

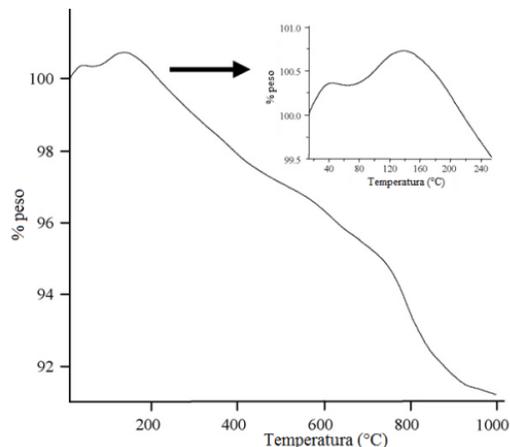


Figura 1.8 Termograma dinámico del Na₂SiO₃ en CO₂. ²²

El Li₂SiO₃ presenta esta misma incapacidad de captura, que ha sido explicada a partir del cálculo del ΔG para la reacción 1.2, a diferentes temperaturas, Figura 1.9, de acuerdo al gráfico la captura no es espontánea a temperaturas mayores de 250°C. ²³ Sin embargo, aunque la captura está termodinámicamente favorecida debajo de 250°C, su cinética es muy lenta, por lo que no se aprecia. ²⁴

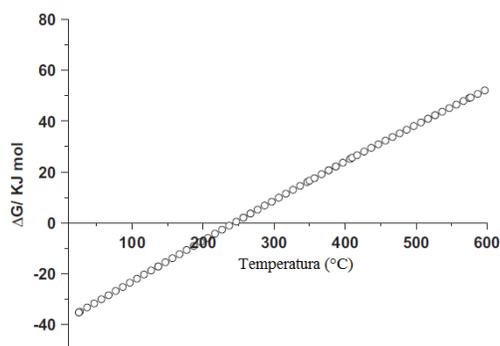


Figura 1.9 Gráfico de ΔG vs T para la reacción de quimisorción de CO₂ en el Li₂SiO₃. ²³

1.7 Influencia del vapor de agua en la captura de CO₂.

Se ha reportado que la presencia de vapor de agua en el sistema mejora la cinética de captura de CO₂ en el Li₂SiO₃. La Figura 1.10 muestra los resultados obtenidos en estas condiciones, se comparan tres muestras del cerámico con distintas áreas superficiales.²³

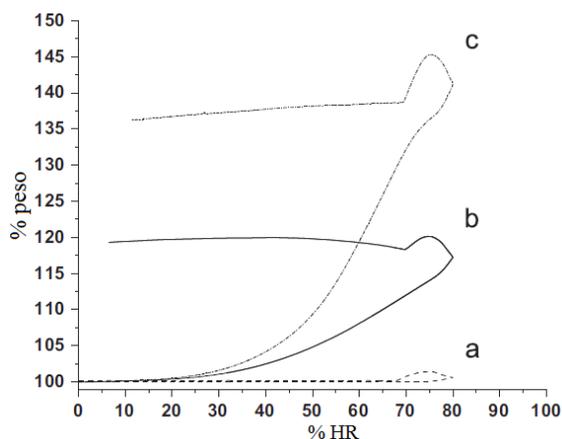


Figura 1.10 Termograma dinámico a 70°C en atmósfera de CO₂ húmeda de tres muestras de Li₂SiO₃ con distintas áreas superficiales: a) 0.47 b) 31.9 c) 66.9 m²/g.²³

Como es visible, la presencia de vapor de agua y el área superficial del cerámico tienen un impacto trascendental en la captura de CO₂. La muestra *a* tiene el área más chica, sin embargo se observa una ganancia de peso cercana al 2%. Las muestras *b* y *c*, con áreas superficiales mayores, y además mesoporosas, muestran altos incrementos de peso poniendo de manifiesto la mejora lograda al trabajar con partículas más pequeñas y porosas. Es importante notar que esta ganancia observada no se debe únicamente a CO₂, sino que parte corresponde también a agua adsorbida de distintas formas.

1.8 Planteamiento del trabajo de tesis.

Se sabe que el Na_2SiO_3 no es un buen material captor de CO_2 , sin embargo existen trabajos en un cerámico similar, el Li_2SiO_3 , que demuestran que el uso de atmósferas húmedas mejora notablemente la captura de CO_2 a bajas temperaturas, además se ha encontrado que los cerámicos de sodio son mejores captosres de CO_2 que sus homólogos de litio. En el presente trabajo se estudiará la captura de CO_2 en el Na_2SiO_3 en atmósfera húmeda, evaluándose la influencia de la humedad y el tamaño de partícula en la cinética de quimisorción.

1.8.1 Hipótesis.

La presencia de vapor de agua mejorará la capacidad de captura de CO_2 del Na_2SiO_3 a bajas temperaturas (debajo 60°C), produciendo NaHCO_3 . Al variar el tamaño de partícula del cerámico se espera una mejora en la capacidad de captura, debido a que al ser la quimisorción un proceso de superficie, éste se ve favorecido al usar partículas con mayor área superficial.

1.8.2 Objetivo general.

Estudiar el efecto de la humedad y el tamaño de partícula en el proceso de quimisorción de CO_2 en el Na_2SiO_3 .

Proponer un mecanismo para la quimisorción de CO_2 en el Na_2SiO_3 en condiciones húmedas.

1.8.3 Objetivos particulares.

- Sintetizar el Na_2SiO_3 por reacción en estado sólido y por otro método que permita la obtención de partículas con áreas superficiales más grandes.
- Aplicar técnicas de caracterización de materiales tales como difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja de sólidos, microscopía electrónica de barrido y determinación de área superficial por adsorción de N_2 al Na_2SiO_3 sintetizado y/o a los productos de la quimisorción.
- Aplicar distintas técnicas térmicas de termogravimetría para evaluar y describir la quimisorción de CO_2 en el Na_2SiO_3 .

Capítulo 2. Metodología.

2.1 Síntesis del Na₂SiO₃.

2.1.1 Reacción en estado sólido.

La reacción en estado sólido es la reacción directa de una mezcla de reactivos sólidos a altas temperaturas. El paso limitante en una reacción en estado sólido es la difusión de los átomos o iones a través del sólido, razón por la cual estas reacciones son lentas. Al incrementar la temperatura se favorecen los procesos difusivos ya que se incrementa la energía cinética de los átomos o iones, y la red cristalina de los sólidos se ve debilitada facilitando la movilidad de los mismos.²⁵

Para favorecer la reacción en estado sólido es necesario moler bien la mezcla de reactivos con el objetivo de disminuir el tamaño de las partículas exponiendo la mayor cantidad de material en la superficie y homogeneizando la mezcla. La Figura 2.1 representa de una forma muy general el mecanismo de síntesis por reacción en estado sólido.

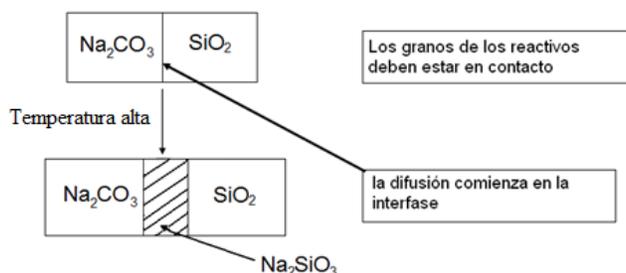


Figura 2.1 Esquema representativo del proceso de reacción en estado sólido.

Se sintetizó el Na₂SiO₃ vía reacción en estado sólido usando carbonato de sodio (Na₂CO₃, Aldrich) y óxido de silicio (SiO₂, Merck). Se usó la cantidad estequiométrica de SiO₂ y un exceso del 10% de Na₂CO₃. La mezcla fue molida mecánicamente en un mortero, para posteriormente calcinarla a 900°C durante 4 horas. La reacción de síntesis es:



Los reactivos se calcinaron en una mufla marca Thermolyne modelo 48000 Furnace con controlador digital programable de temperatura.

2.1.2 Síntesis por combustión.

Existen diversas vías para la obtención de materiales nanocristalinos, entre las que se encuentran la deposición química de vapor, el sputtering y la síntesis por combustión.

La síntesis por combustión se caracteriza por altas velocidades de calentamiento, altas temperaturas alcanzadas y tiempos de reacción cortos. El proceso involucra la reacción auto-sostenida entre un oxidante (por ejemplo nitratos de los metales requeridos) con un combustible; por ejemplo glicina, urea o ácido cítrico, ambas partes disueltas en medio acuoso. El combustible puede servir en ocasiones también como ligante en los metales, incrementando así su solubilidad. Al calentar la solución, el agua comienza a evaporarse provocándose la formación de un líquido viscoso o un gel, ocurriendo posteriormente la ignición del mismo. Debido a la alta “exotermicidad” del sistema la temperatura se incrementa rápidamente y aunada a la liberación de gases se promueve la formación y crecimiento de nanopartículas, convirtiendo la mezcla precursora en cristales finos no aglomerados de la fase deseada. Los polvos preparados por esta ruta generalmente presentan grandes áreas superficiales debido al pequeño tamaño de las partículas y su porosidad.

El desprendimiento de gases durante la combustión ayuda a disipar el calor generado en el sistema, evitando así que se presenten fenómenos de sinterización entre las partículas formadas que conlleva una disminución en su área superficial.²⁶

Se sintetizó el Na_2SiO_3 por combustión, partiendo de NaOH (Delta Lab, 99.24%) y SiO_2 (Merck) usando urea (Shelton Scientific) como combustible. La mezcla se calentó 70°C hasta la formación de un líquido espeso, posteriormente se llevó a una mufla precalentada a 500°C . El producto obtenido se calcinó posteriormente a 700°C durante 4h para asegurar la formación del Na_2SiO_3 .

2.2 Caracterización de las muestras obtenidas.

2.2.1 Difracción de rayos X.

Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentra en el trayecto. En la Figura 2.2 se representa un material cristalino en el que se muestran dos planos paralelos de átomos A-A' y B-B' que tienen los mismo índices de Miller h, k, l ,

separados por una distancia interplanar d_{hkl} . Un haz paralelo, monocromático y coherente de rayos X de longitud de onda λ incide en estos dos planos formando un ángulo θ . Dos rayos de este haz, señalados como 1 y 2, son dispersados por los átomos P y Q. Para un ángulo θ dado ocurrirá una interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2', siempre que las diferencias de recorrido 1-P-1' y 2-Q-2' equivalgan a un número entero, n de λ .²⁷

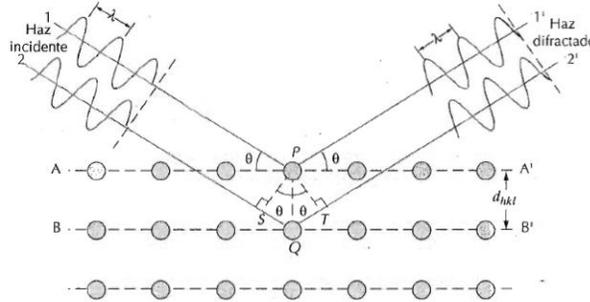


Figura 2.2 Difracción de rayos X generado por planos atómicos cristalinos.²⁷

Por lo que la condición para la difracción es:

$$n\lambda = d_{hkl} \text{sen}\theta + d_{hkl} \text{sen}\theta = 2d_{hkl} \text{sen}\theta$$

Esta ecuación es conocida como la ley de Bragg: donde n es el orden de difracción, que puede ser cualquier número entero. La longitud de onda λ usada es dependiente del elemento usado en el ánodo fuente de rayos X.²⁸

La técnica de difracción de polvos utiliza una muestra pulverizada o policristalina, consistente en muchas partículas diminutas y orientadas al azar, que se exponen a una radiación de rayos X monocromática. Cada partícula puede ser desde un cristal hasta millones de ellos. Estando todos ellos libremente orientados habrá algunas partículas que lo estén adecuadamente para que sus planos cristalográficos cumplan la condición de difracción. El difractómetro Bragg-Bretano es utilizado para determinar los ángulos en que ocurre difracción en muestras pulverizadas. En la Figura 2.3 se muestra un esquema de este sistema.²⁷

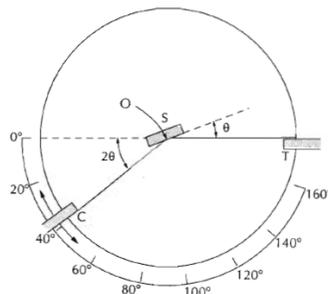


Figura 2.3 Esquema de un difractómetro de rayos X.²⁷

Una muestra S en polvo se coloca de modo que gire alrededor de un eje O , perpendicular al plano de la hoja. En el punto T se genera un haz monocromático de rayos X y las intensidades de los haces difractados se detectan con el contador C . El contador C también gira en torno al eje O y su posición angular se determina mediante una escala graduada. La muestra y el contador se acoplan mecánicamente de modo que una rotación θ de la muestra corresponde a un giro 2θ del contador.²⁷

La caracterización por difracción de rayos X de las muestras estudiadas en este proyecto se realizó con un Difractómetro Bruker AXS D8 Advance con un tubo de rayos X de ánodo de cobre.

2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La microscopía electrónica es una técnica muy versátil capaz de proveer información microestructural en amplios rangos de magnificación, complementando la microscopía óptica en el estudio de la textura, topografía y caracterización superficial de muestras sólidas. Los microscopios electrónicos pueden ser de reflexión (MEB) o de transmisión (microscopía electrónica de transmisión, MET).

La preparación de las muestras para su análisis mediante MEB no implica mayor tratamiento que el recubrimiento de las mismas con una delgada capa de algún metal (oro por ejemplo), especialmente si la muestra no presenta conductividad eléctrica, con el objeto de evitar la “acumulación” de carga en la superficie de la muestra durante el experimento. Los microscopios MEB trabajan en el intervalo de magnificación de $10\mu\text{m}$ hasta $10^{-2}\mu\text{m}$.

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un haz de electrones acelerados sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Cuando un haz de electrones incide sobre una muestra, los electrones incidentes pueden sufrir dos tipos de dispersión: elástica e inelástica. En la primera, sólo la trayectoria del electrón cambia, permaneciendo constantes su energía cinética y velocidad. En el caso de la dispersión inelástica algunos de los electrones incidentes colisionarán con los electrones de la muestra, desplazándolos de sus orbitales. En la Figura 2.4 se muestran los posibles efectos producidos al “bombardear” una muestra con electrones.

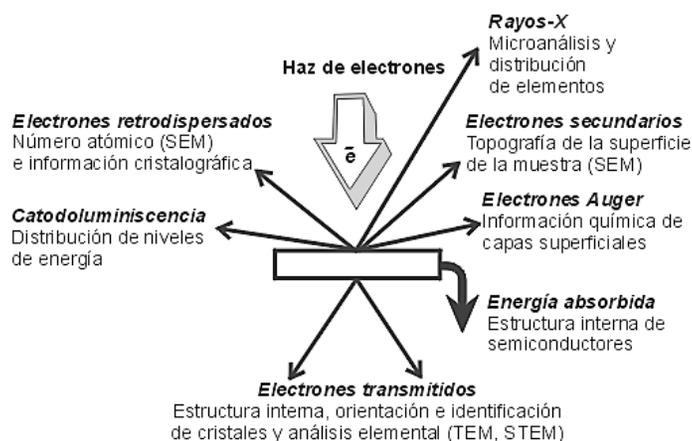


Figura 2.4 Efectos producidos por un "bombardeo" de electrones a un material. ²⁹

En la microscopía electrónica de barrido convencional los electrones secundarios y los retrodispersados son los que permiten la formación de la imagen de la muestra.

Electrones secundarios.

La producción de electrones secundarios depende de varios factores, y es generalmente más alta para átomos con números atómicos altos y a mayores ángulos de incidencia. Los electrones secundarios son producidos cuando un electrón del haz incidente excita a un electrón de la muestra, perdiendo la mayor parte de su energía durante el proceso. El electrón excitado se mueve hacia la superficie de la muestra provocando colisiones elásticas e inelásticas hasta que alcanza la superficie, escapando de ésta si aún tiene suficiente energía para hacerlo. La intensidad de esta emisión varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

Electrones retrodispersados.

Los electrones retrodispersados son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. De igual forma la intensidad de esta emisión es dependiente de la topografía de la muestra. ³⁰

Las muestras se observaron en un Microscopio Electrónico JEOL JMS-7600F, previamente recubiertas con oro.

2.2.3 Determinación del área superficial por el método BET.

La teoría BET fue elaborada originalmente por Brunauer, Emmet y Teller, la determinación de áreas superficiales con esta teoría se basa en el fenómeno de la adsorción física o fisisorción

de gases en la superficie de un material. Un material rodeado, y en equilibrio, con un cierto gas a una temperatura T y a una presión de vapor relativa p/p_0 (siendo p_0 la p de vapor en la saturación) adsorberá físicamente cierta cantidad del gas. Esta cantidad de gas es dependiente de p/p_0 y es proporcional al área superficial total del sólido. La gráfica que relaciona p/p_0 y la cantidad de gas adsorbido a cierta T recibe el nombre de isoterma de adsorción.

Brunauer clasificó estas isotermas en 5 tipos, presentados en la Figura 2.5. La isoterma tipo I corresponde a la isoterma de Langmuir, caso de adsorción en monocapa y que ajusta a materiales microporosos. Las isotermas de tipo II y III corresponden a sólidos no porosos, pero en la práctica son a veces aplicables a sólidos porosos. Isotermas del tipo IV y V son válidas sólo para materiales porosos, son modificaciones de las isotermas II y III respectivamente. Las modificaciones a altos valores de p/p_0 son dependientes de las restricciones impuestas sobre la adsorción por la anchura de los poros.

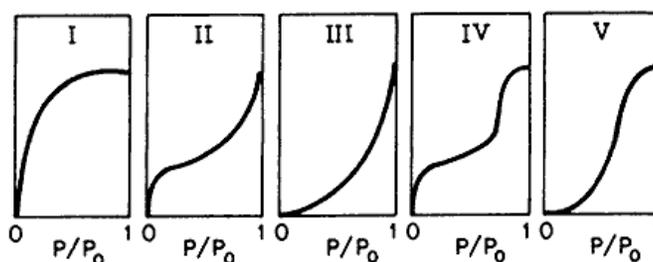


Figura 2.5 Clasificación de isotermas de adsorción según Brunauer. ³¹

La forma de la isoterma de cada material se verá fuertemente afectada por el adsorbato elegido. La influencia del adsorbato será de tal grado que el área calculada específica a partir de la isoterma estará en función del adsorbato. En el método BET al hacer una gráfica del inverso de la masa de gas adsorbido a cierta presión (p) vs p/p_0 se puede hacer el cálculo del área superficial en intervalo lineal de la curva, ubicado entre 0.05 – 0.30 p/p_0 . ³¹ Al elegir N_2 como adsorbato, las mediciones se llevan a cabo utilizando una muestra desgasificada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido a la cual se admite la entrada de cantidades conocidas de N_2 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 de adsorbato. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas involucradas. ³¹

El área superficial de las muestras sintetizadas se determinó con un equipo de la marca Bel-Japan modelo Minisorp II a temperatura de 77K. La muestra fue previamente desgasificada en vacío durante 24 horas a temperatura ambiente.

2.2.4 Espectroscopia Infrarroja.

Los átomos en sólidos vibran con frecuencias cercanas a $10^{12} - 10^{13}$ Hz. Los modos vibracionales pueden ser excitados a niveles de energía más altos a través de la absorción de energía de frecuencia adecuada. Los espectros IR son curvas de intensidad de absorción o transmitancia en función del número de onda o frecuencia de la radiación incidida. La frecuencia de la radiación incidida varía y la cantidad de radiación absorbida o transmitida por la muestra es medida. Para que un modo vibracional en una molécula sea activo en IR el momento dipolo asociado debe variar durante el ciclo de vibración, consecuentemente modos vibracionales centro-simétricos son inactivos, por ejemplo en el caso de las moléculas de N_2 y O_2 . Las absorciones asociadas a modos vibracionales en grupos enlazados covalentemente como los oxianiones usualmente ocurren a frecuencias relativamente altas, arriba de 300cm^{-1} . A frecuencias mas bajas, en la región del IR lejano vibraciones reticulares son las causantes de la aparición de absorciones en el espectro de IR. ²⁵

La caracterización por espectroscopia IR de diversas muestras obtenidas se realizó usando un equipo FTIR Nicolet 6700, haciendo un barrido en el intervalo de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$.

2.3 Captura de CO_2 .

2.3.1 Análisis termogravimétrico (ATG).

El análisis termogravimétrico se basa en la medición del cambio de peso en una muestra al variar la temperatura, se puede controlar la naturaleza química de la atmósfera del sistema durante el experimento. El control de la temperatura se regula mediante programadores especiales que permiten un amplio intervalo de velocidades de calentamiento, a lo que se conoce como experimentos dinámicos. También se pueden realizar experimentos en los que se mantenga una temperatura constante durante un determinado lapso de tiempo, es decir experimentos isotérmicos.

Muestras de igual composición pueden exhibir diferentes comportamientos térmicos dependiendo de la preparación de las mismas. Existe diferencia al calentar un sólido presentado como un polvo fino y disperso contra aglomerados de mucho mayor tamaño. No es conveniente trabajar con grandes cantidades de masa, ya que se generan gradientes de temperatura en la muestra resultando un calentamiento no homogéneo. La muestra, si es posible, se prepara de forma dispersa y uniforme en el contenedor, lo que facilita una homogeneidad térmica y el desprendimiento de gases.³² En la Figura 2.6 se muestran distintas curvas obtenidas en un análisis termogravimétrico (ATG):

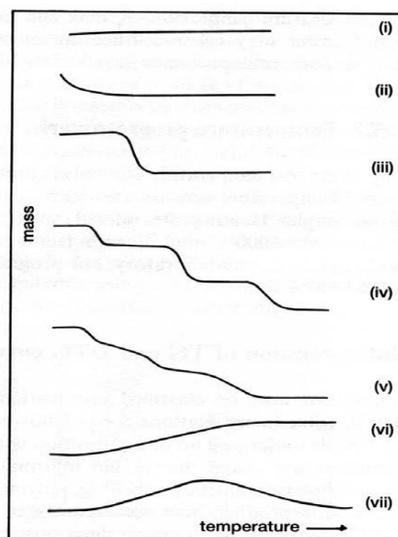


Figura 2.6 Principales tipos de curvas termogravimétricas obtenidas en un ATG.³²

Tipo (i). La muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el intervalo de temperatura mostrado.

Tipo (ii). Una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado.

Tipo (iii). Representa la descomposición de la muestra en un proceso simple. La curva se puede utilizar 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 pueden definir los límites de estabilidad del reactante y productos intermedios, así como 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 la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.

Tipo (vii). El producto de una reacción con la atmósfera y su posterior descomposición a temperaturas más elevadas.

Se puede trabajar en atmósferas de gases inertes, oxidantes o reductoras, húmedas o secas.³²

Los análisis termogravimétricos del Na_2SiO_3 en presencia de vapor de agua, en atmósfera de N_2 y en atmósfera de CO_2 (Praxair, 4.8 de pureza) se realizaron en una termobalanza Q5000SA con cámara de humedades relativas. Se realizaron los siguientes experimentos:

- Rampas de Humedad Relativa (%HR) en atmósfera de N_2 a distintas temperaturas; 30, 40, 50 y 60°C.
- Rampas de HR en atmósfera de CO_2 a distintas temperaturas; 30, 40, 50 y 60°C.
- Isotermas a las mismas temperaturas, cada temperatura realizándose con 4 condiciones distintas de humedad, siendo; 20, 40, 60 y 80% HR, en atmósfera de CO_2 .

Las descomposiciones térmicas de los productos obtenidos fueron realizadas en un equipo modelo Q500HR de la marca TA Instruments. Los experimentos fueron:

- Rampas de temperatura de 5°C/min de 30 -900°C en atmósfera de N_2 .

2.4 Cálculos de parámetros termodinámicos usando el software HSC Chemistry

5.1.

El software HSC Chemistry 5.1 está diseñado para realizar distintos cálculos de parámetros termodinámicos basándose en aproximaciones de minimización de la energía. El nombre del programa viene de la base de datos que posee para realizar los cálculos, esta base de datos contiene datos de entalpía (H), entropía (S) y capacidades caloríficas (C) de más de 17 000 sustancias químicas. El software no toma en cuenta parámetros cinéticos de los sistemas analizados ni desviaciones del comportamiento ideal de gases o soluciones, por lo que sólo brinda aproximaciones a los sistemas analizados.

En este proyecto se usó el software HSC Chemistry 5.1 para calcular valores de ΔG y K (cte de equilibrio) del proceso de quimisorción de CO_2 en el Na_2SiO_3 , así como la influencia de la humedad en la termodinámica del proceso.

CAPÍTULO 3. Resultados y discusión.

3.1 Síntesis y caracterización del Na_2SiO_3 .

3.1.1 Difracción de rayos X.

Se obtuvo el Na_2SiO_3 por reacción en estado sólido, el difractograma se muestra en la Figura 3.1. El patrón de difracción se ajustó a la tarjeta PDF 016-0818 de la JCPDS, indicando que se obtuvo la fase pura.

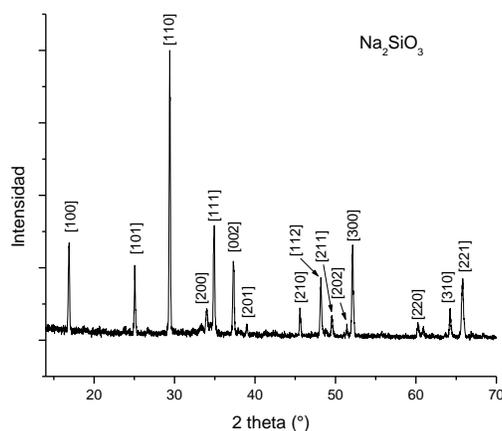


Figura 3.1 Difractograma de polvos de la muestra de Na_2SiO_3 sintetizada vía reacción en estado sólido.

3.1.2 Área superficial.

Una vez verificada la obtención del Na_2SiO_3 por difracción de rayos X se procedió a realizar un análisis microestructural de la muestra por adsorción de N_2 . La Figura 3.2 muestra la isoterma de adsorción/desorción obtenida. La isoterma es tipo II, de acuerdo a la clasificación Brunauer ³¹, este comportamiento corresponde a materiales no porosos. El área superficial se determinó usando el método BET, obteniéndose un valor de $0.48 \text{ m}^2/\text{g}$, valor relativamente pequeño, lo cual se espera por el método de síntesis empleado, reacción en estado sólido.

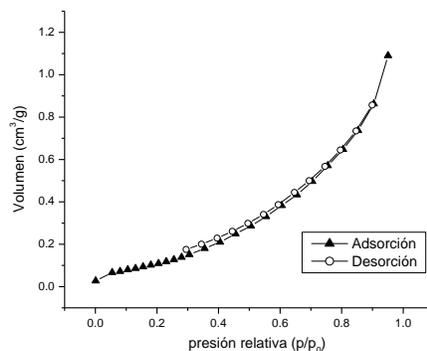


Figura 3.2 Isotherma de adsorción-desorción de N_2 de la muestra de Na_2SiO_3 sintetizada.

3.1.3 Microscopía electrónica de barrido.

Para complementar el análisis microestructural del Na_2SiO_3 se observó el material en microscopía electrónica de barrido. La Figura 3.3 muestra las micrográficas del Na_2SiO_3 sintetizado, en la figura de la izquierda se observan agregados de diversos tamaños, de 15 hasta $30\mu\text{m}$. En la figura de la derecha se aprecia que estos agregados están formados de partículas con un tamaño promedio de $0.7\mu\text{m}$. Se trata de un material denso como se estableció en la isoterma de adsorción de N_2 .

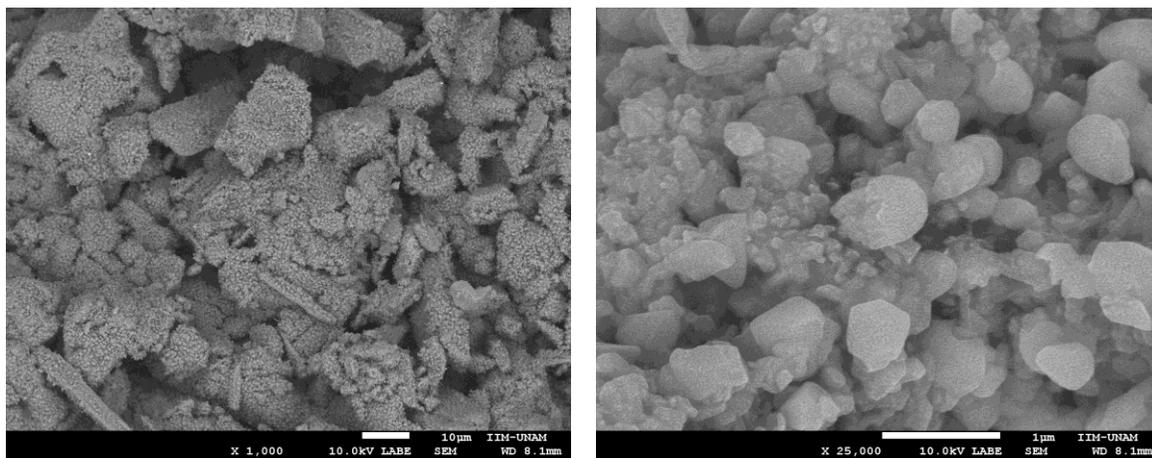
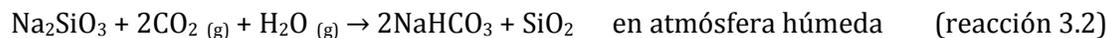
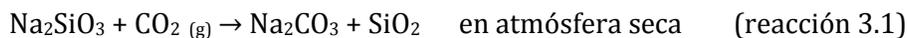


Figura 3.3 Micrográficas del Na_2SiO_3 sintetizado.

3.2 Cálculos termodinámicos para la quimisorción de CO_2 en el Na_2SiO_3 en atmósfera seca y húmeda.

Se utilizó el software HSC 5.1 para calcular algunos parámetros termodinámicos del proceso de quimisorción de CO_2 en atmósfera seca y los correspondientes en presencia de humedad, con el objetivo de verificar el efecto del agua en la termodinámica del proceso. Las reacciones correspondientes a estos sistemas son:



Como se mencionó en la sección 1.6.1, para el Li_2SiO_3 el ΔG de la quimisorción en atmósfera seca presenta valores negativos (es decir es espontáneo) debajo de 250°C . Aunque el proceso esta termodinámicamente favorecido su cinética es lenta. Los cerámicos de sodio han

demostrado ser mejores captosres de CO₂ que sus homólogos de litio, por ejemplo el Na₂ZrO₃ adsorbe más del doble que el Li₂ZrO₃ y además su cinética es más rápida.²²

Primeramente se calculó el ΔG para la reacción 3.1 en el intervalo de temperaturas de 30 a 600°C. En la Figura 3.4 se grafican los valores calculados de ΔG para el Na₂SiO₃ y se comparan con los previamente reportados para el Li₂SiO₃.²³

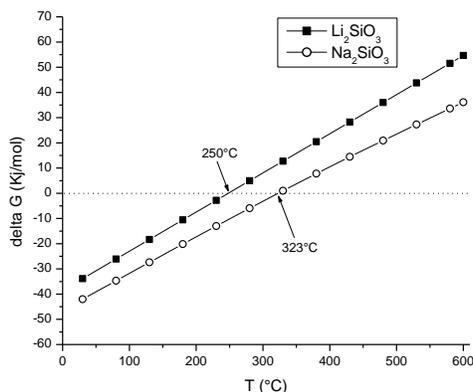


Figura 3.4 ΔG de la reacción de quimisorción de CO₂ en Li₂SiO₃ y en el Na₂SiO₃, en condiciones secas.

El ΔG para la reacción en el Na₂SiO₃ (reacción 3.1) es más negativo que en el caso del Li₂SiO₃, además este se mantiene negativo en un intervalo de temperaturas mayor, hasta 323°C. Sin embargo, al disminuir el carácter negativo del ΔG , la cuantitatividad de la reacción disminuye al disminuir la constante de equilibrio, K, lo anterior viene dado por la relación $\Delta G^0 = -RT \ln K$. Es importante notar que estos valores no brindan información sobre la cinética de la reacción de quimisorción, ya que aunque el proceso este termodinámicamente favorecido (ΔG negativo), estudios previos han demostrado que la cinética de la reacción es muy lenta en ambos cerámicos, no haciéndolos opciones viables para la captura de CO₂ en condiciones secas ni a altas temperaturas.^{22, 24}

Posteriormente se calculó el ΔG para la reacción de quimisorción en presencia de humedad, reacción 3.2, en la Figura 3.5A se comparan los valores de ΔG de las reacciones 3.1 y 3.2. El recuadro delimitado por la línea punteada indica el intervalo de temperatura en el que se trabajará en el presente proyecto. En la Figura 3.5B se comparan los valores de log K en el mismo intervalo de 30 - 600°C.

De ambos gráficos se observa que la presencia de humedad favorece la quimisorción de CO₂ a bajas temperaturas (debajo de 130°C) puesto que el valor de ΔG es más negativo y el valor de la constante de equilibrio K llega a ser hasta seis órdenes de magnitud mayor comparado al de

condiciones secas, corroborando la mejora, desde un enfoque termodinámico, de la captura de CO₂. Hay que recordar, sin embargo, que estos datos no dan indicios sobre la cinética del proceso.

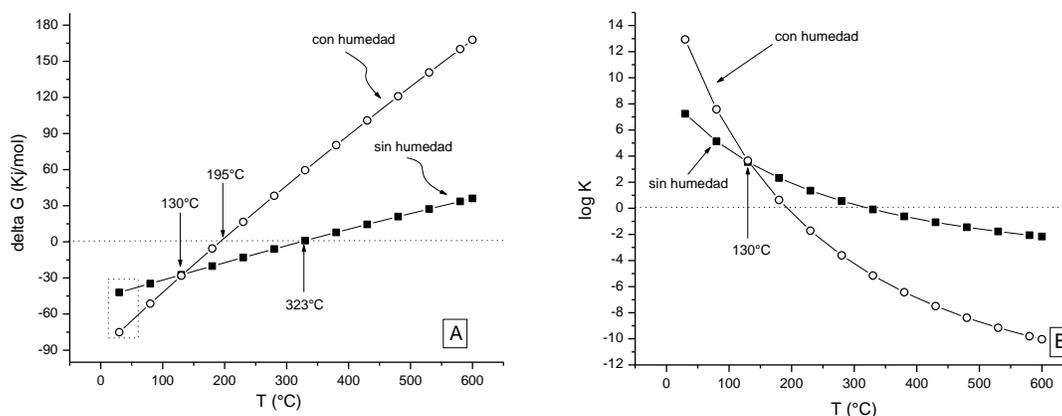


Fig 3.5 A) ΔG de las reacciones 3.1 (sin humedad) y 3.2 (con humedad). B) $\log K$ para las reacciones de 3.5A.

3.3 Quimisorción de CO₂ en atmósfera húmeda.

Una vez caracterizado el Na₂SiO₃ sintetizado se practicaron diversos experimentos termogravimétricos para evaluar la quimisorción de CO₂. Primeramente, el Na₂SiO₃ se sometió a distintos experimentos isotérmicos, variando la Humedad Relativa (HR) en atmósfera de N₂, con el objetivo de evaluar su capacidad captora de agua. Si esta es buena entonces puede esperarse que la captura de CO₂ mejore en comparación con la obtenida en atmósfera seca. Posteriormente, se efectuaron rampas de humedad similares, pero ahora en atmósfera de CO₂. Los productos obtenidos de estas últimas se caracterizaron por difracción de rayos X y espectroscopia IR.

3.3.1 Rampas de humedad relativa (%HR) en atmósfera de N₂.

Las rampas de humedad programadas fueron de 0.5 %HR/min, de 0-80-0 %HR. Las temperaturas seleccionadas fueron 30, 40, 50 y 60°C (en adelante etiquetadas como C30, C40, C50 y C60, respectivamente). El flujo de N₂ fue de 60mL/min. La Figura 3.6 muestra las 4 isotermas obtenidas.

Se observa que las 4 isotermas se comportan de manera muy similar, estable, hasta un valor cercano a 24.7% HR, en adelante cada isoterma incrementa su peso con diferente rapidez ya que se distinguen distintas pendientes en cada caso, siendo la isoterma de 30°C la más lenta y

la de 60°C la más rápida. Estas ganancias de peso corresponden a retención de agua en distintas formas, como son:

- Fisisorción de agua. Cierta cantidad de agua puede adsorberse en la superficie del cerámico vía fuerzas de Van der Waals.
- Hidroxilación superficial del silicato. El agua presente reacciona en la superficie del silicato formando NaOH y distintos tipos de silanoles $\text{SiO}_{4-n}(\text{OH})_n$, similar al esquema mostrado en la Figura 3.7.

La ganancia máxima de peso (el valor máximo alcanzado para cada isoterma) aumentó conforme la temperatura, siendo la de 60°C la más alta con 27.6%, mientras que la de 30°C mostró un incremento máximo de 17.7%. Sin embargo, estos valores no se mantuvieron al final de la segunda etapa del experimento, rampa de 80 a 0 %HR. Contrariamente, la isoterma de 30°C fue la que mantuvo la mayor ganancia final, 9.1%, mientras que las demás se mantuvieron en el intervalo 6 - 6.5% peso.

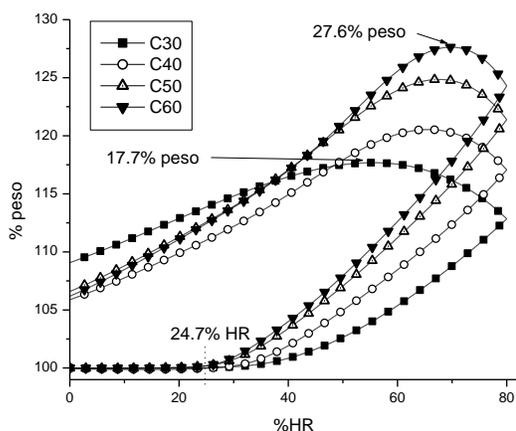


Figura 3.6 Rampas de porcentaje de HR en N_2 .

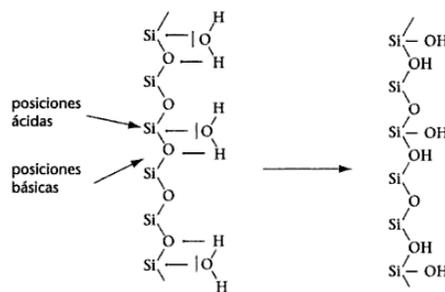


Figura 3.7 Hidroxilación de un silicato. ³⁴

Estas pérdidas de peso indican que un proceso reversible, cuya interacción adsorbente-adsorbato es débil, debe estar ocurriendo. De los antes mencionados la fisisorción de agua es la interacción más débil, siendo esta la razón por la cual el valor máximo no se mantiene en ninguna isoterma, sin embargo esto no indica que al final del experimento toda el agua “fisisorbida” se haya liberado. ²³ Por lo que la ganancia final observada es debida a la formación de grupos silanoles y NaOH, así como a cierta cantidad de agua que permaneció “fisisorbida”. En la Figura 3.8 se muestra la gráfica de la derivada de los termogramas (DTG)

de la Figura 3.6 en función del tiempo ($d\% \text{ peso}/dt$). La línea punteada horizontal representa el eje de las x.

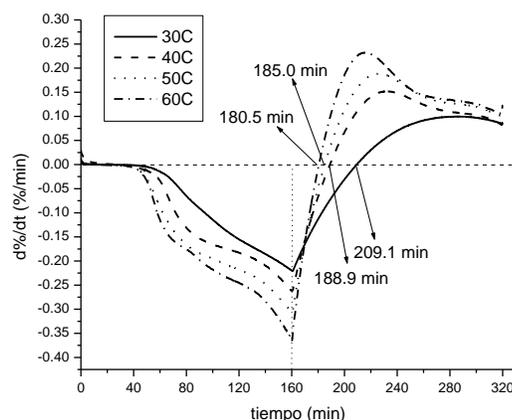


Figura 3.8 Gráfico de $d\% \text{ peso}/dt$ de los termogramas. NOTA: El signo de cada curva se presenta invertido.

Al trabajar a temperaturas mayores se acelera la evaporación del agua.³⁵ Como se observa en el gráfico, la desorción (cambio en el signo de la derivada) comienza primero para la isoterma de 60°C (180.5 min) mientras que la de 30°C es la última en presentarla (209.1min). Además de que la rapidez de desorción es también mayor para la isoterma de 60°C (valor máximo de la derivada). Por lo que si la adsorción de agua mejora la quimisorción de CO_2 , entonces esta debe verse disminuida a altas temperaturas.

3.3.2 Rampas de humedad relativa (%HR) en atmósfera de CO_2 .

Para corroborar la mejora en la quimisorción de CO_2 por efecto de la presencia de vapor de agua en el sistema, se realizaron isotermas con la misma rampa de humedad relativa, usando ahora CO_2 como gas de arrastre (flujo de 60mL/min), los resultados se muestran en la Figura 3.9.

En esta figura se aprecia un comportamiento distinto al obtenido en las isotermas realizadas en atmósfera de N_2 , en la primera etapa del experimento (rampa de 0 - 80 %HR) no se observa un orden ascendente con la temperatura entre las isotermas sino hasta arriba de 60 %HR, siendo $C_{30} < C_{40} < C_{50} < C_{60}$. En la segunda etapa del experimento (rampa de 80 - 0 %HR) se distingue que la máxima ganancia de peso aumenta con la temperatura, siendo 14.1°C y 15.2% para las isotermas de 30 y 40°C, respectivamente, para la de 50°C es 16.9% y 16.6% para la de 60°C. Ocurre una inversión en el orden a altas temperaturas, siendo $C_{30} < C_{40} < C_{60} < C_{50}$. Como se observó en las isotermas en atmósfera de N_2 al trabajar a temperaturas más altas la evaporación del agua se acelera, provocando una disminución de la

quimisorción de CO₂, lo que explica la inversión en el valor de la máxima ganancia de peso para C60. Es decir a 60°C la evaporación de agua adsorbida se ve más favorecida.

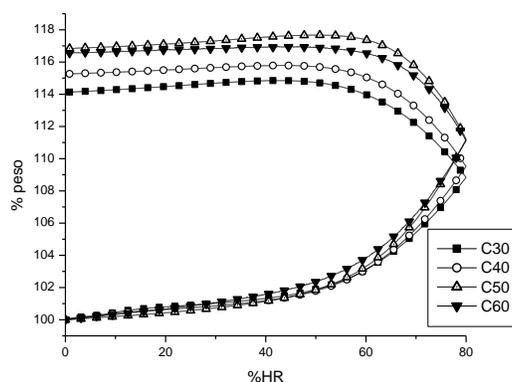


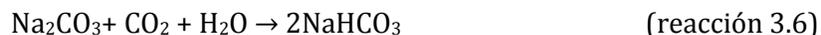
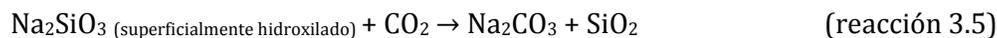
Figura 3.9 Rampas de %HR en CO₂.

Aunque en este caso las máximas ganancias no fueron tan grandes como en atmósfera de N₂, ninguna isoterma perdió una considerable cantidad de peso en la segunda etapa del experimento, lo que indica que la interacción adsorbato-adsorbente es más fuerte que en el primer caso, atribuido a la quimisorción de CO₂.

Se ha reportado previamente que el Na₂SiO₃ no adsorbe más de un 1% de su peso de CO₂ en condiciones secas (reacción 3.1).²² Por lo tanto la presencia de agua favorece la quimisorción de CO₂, probablemente vía la formación de grupos silanoles e hidroxilos que dejan grupos OH expuestos en la superficie, mediante el siguiente orden de eventos:



De hecho la reacción 3.4 puede dividirse en dos reacciones, primero la formación del Na₂CO₃ y luego la formación del NaHCO₃ a partir de éste, según:



3.4 Caracterización de los productos de la quimisorción de CO₂.

Para corroborar la formación de NaHCO₃ se obtuvieron los espectros IR y patrones de difracción de rayos X de algunos de los productos obtenidos de las isoterma. La Figura 3.10 muestra los espectros de IR del Na₂SiO₃ sintetizado y de los productos de las isoterma C40, C50 y C60.

En la Figura 3.10A se observa una señal ancha en los espectros de C40, C50 y C60 en la región de 3500 – 3000 cm⁻¹ que decrece de intensidad al aumentar la temperatura (temperatura de la isoterma de adsorción de CO₂) y que corresponde a la tensión del O-H, presente en el agua “fisisorbida”. Este decremento en la intensidad del pico se debe a que las isoterma de mayor temperatura mantuvieron menor cantidad de agua debido a la evaporación de la misma, como se explicó en las rampas en atmosfera de N₂ (Figura 3.6). Además, en el caso del Na₂SiO₃ esta señal no se observa, indicando la ausencia del H₂O en la muestra inicial.

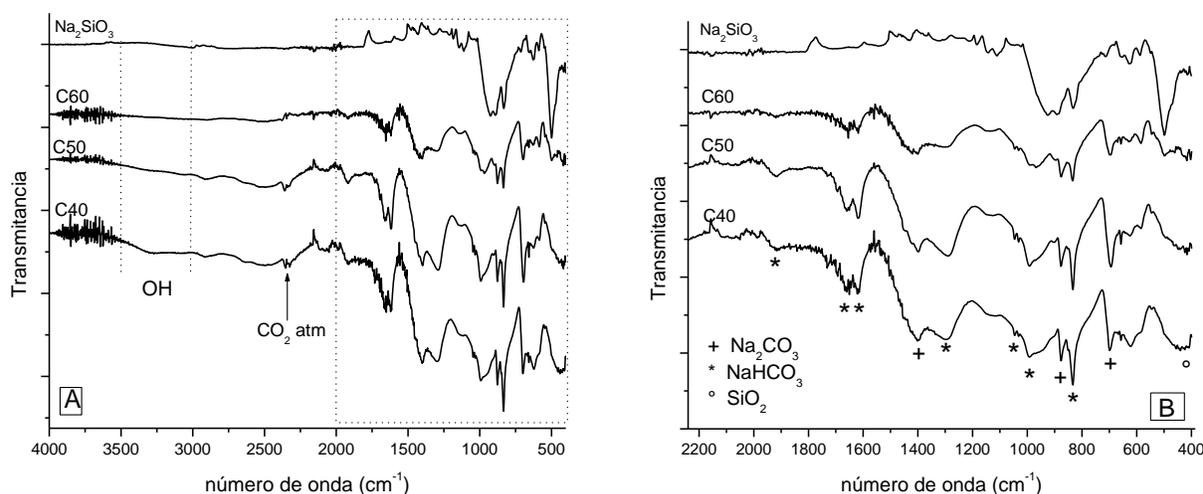


Figura 3.10 A) Espectros IR del Na₂SiO₃ sintetizado y de los productos de C40, C50 y C60 en CO₂. B) Acercamiento a la zona comprendida entre 2200 y 400 cm⁻¹.

En la Figura 3.10B se ha hecho un acercamiento a la zona del espectro ubicada entre 2200 y 400cm⁻¹, en los 3 productos de las isoterma (C40, C50 y C60) se observan tres picos en 702, 878 y 1410cm⁻¹ correspondientes al Na₂CO₃.³⁶ Los picos ubicados en 835, 1000, 1035, 1295, 1620, 1660 y 1906 cm⁻¹ corresponden a la fase NaHCO₃³⁶, es notoria la tendencia de estas señales a disminuir al aumentar la temperatura, debido a la inhibición de la quimisorción de CO₂. Sin embargo, la quimisorción sigue ocurriendo ya que en los termogramas de la Figura 3.7 el peso continúa incrementándose a 50 y 60°C.

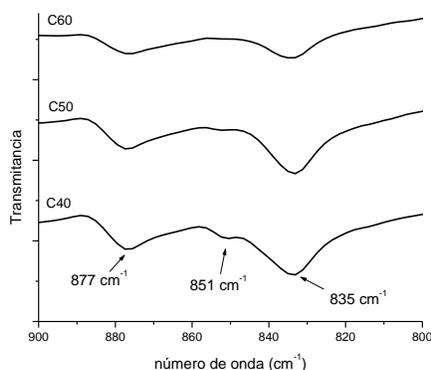


Figura 3.11 Región del espectro de la Figura 3.9 comprendido entre 960 y 760 cm^{-1} .

En la Figura 3.11 se ilustra este fenómeno para dos picos característicos de las fases Na_2CO_3 y NaHCO_3 , ubicados entre 880 y 800 cm^{-1} . Los 3 espectros muestran un pico en 877 cm^{-1} , típico de Na_2CO_3 , atribuido a un modo interno del CO_3^{2-} . Además se observa un pico en 835 cm^{-1} , típico del NaHCO_3 y que corresponde a la flexión fuera del plano del HCO_3^- . Se observa que la relación entre las intensidades de estos dos picos cambia en función de la temperatura, decreciendo el de NaHCO_3 al aumentar ésta, indicando que la formación de esta fase se inhibe. El pequeño pico en 851 cm^{-1} corresponde a un modo interno de CO_3^{2-} en el carbonato doble $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.³⁷

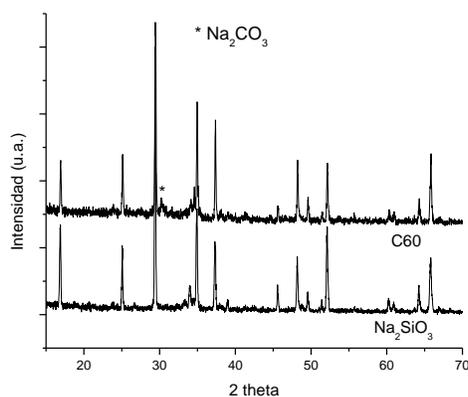


Figura 3.12 Comparación del difractograma del Na_2SiO_3 sintetizado vs C60.

La Figura 3.12 presenta el patrón de difracción de la isoterma C60 comparado con el del Na_2SiO_3 sintetizado, se aprecia la aparición de una nueva reflexión en 30.24° , correspondiente a la fase Na_2CO_3

3.5 Isotermas a diferentes HR en CO₂.

Con el propósito de proponer un mecanismo de la quimisorción de CO₂ en el Na₂SiO₃ en presencia de vapor de agua, se efectuaron diversas isotermas, fijando la humedad relativa.

En la Figura 3.13 se presentan las isotermas para cada temperatura a HR de 20, 40, 60 y 80%HR (etiquetadas como H20, H40,...). Como es de esperarse el incremento de peso es proporcional a la HR, siendo las isotermas de 80 %HR las que alcanzan las máximas ganancias. En la Figura 3.14A se han graficado las isotermas de 80 %HR para las 4 distintas temperaturas. La isoterma de 60°C es la que incrementa menos su peso, una vez más debida a la inhibición de la quimisorción de CO₂, consecuencia de la mayor evaporación de agua a esta temperatura. De hecho este efecto se observa desde la isoterma C50, ya que la diferencia en el valor máximo con respecto a C40 no es tan grande como el que hay entre C40 y C30, indicando que la quimisorción disminuye.

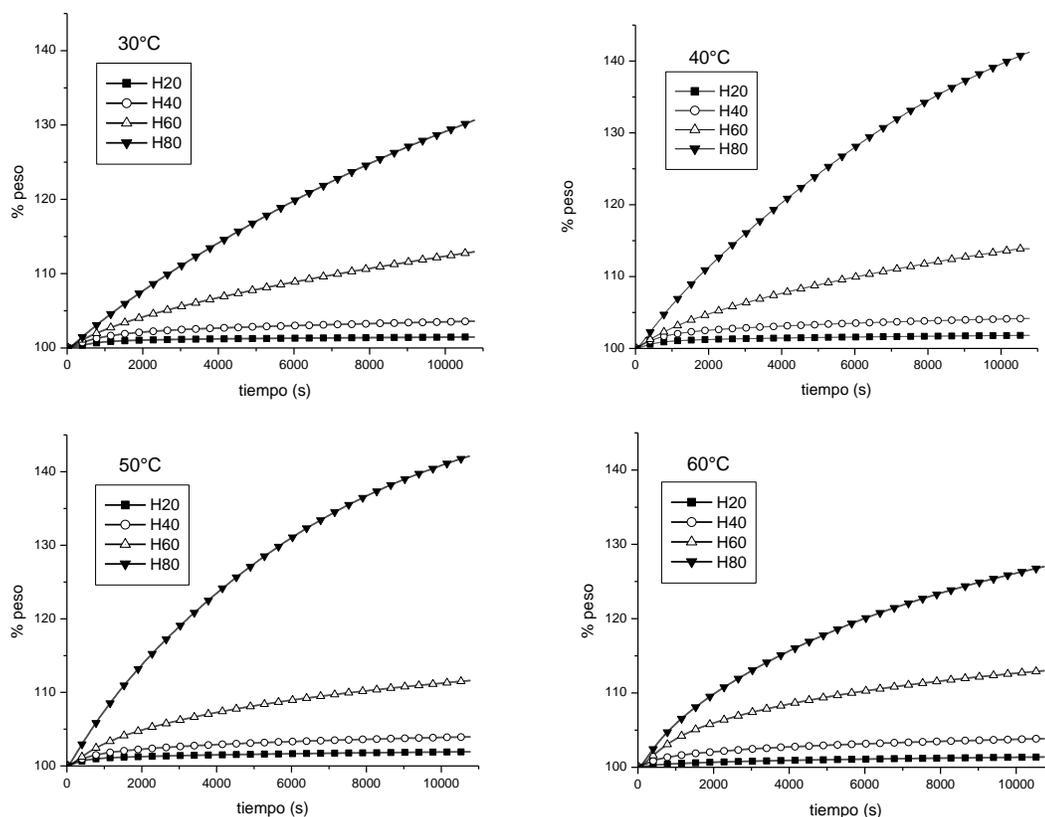


Figura 3.13 Isotermas a distintas Humedades Relativas para cada temperatura en CO₂.

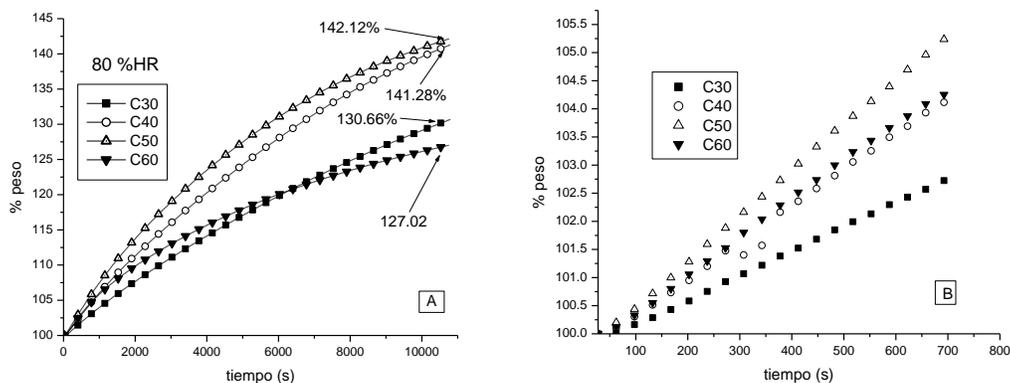


Figura 3.14 A) Isotermas de 80%HR, B) Isotermas de 80%HR a tiempos cortos.

A tiempos cortos, Figura 3.14B, este efecto no es tan marcado, ya que la inversión en el valor de C60 no es tan marcada como en la Figura 3.14A, sin embargo ya se presenta, indicando que la adsorción de agua se inhibe desde un inicio.

Se tomaron micrografías de los productos de las isotermas en atmósfera de CO_2 . La Figura 3.15 muestra los productos de la isoterma de C40 a 80%HR. Se observa que a diferencia de las micrografías del Na_2SiO_3 iniciales (Figura 3.3) se han formado partículas con forma de vástago largos, que corresponden al NaHCO_3 producido, cuya presencia fue corroborada en los espectros de IR. Las dimensiones promedio de éstas son $0.37\mu\text{m}$ de grosor y $7.5\mu\text{m}$ de largo.

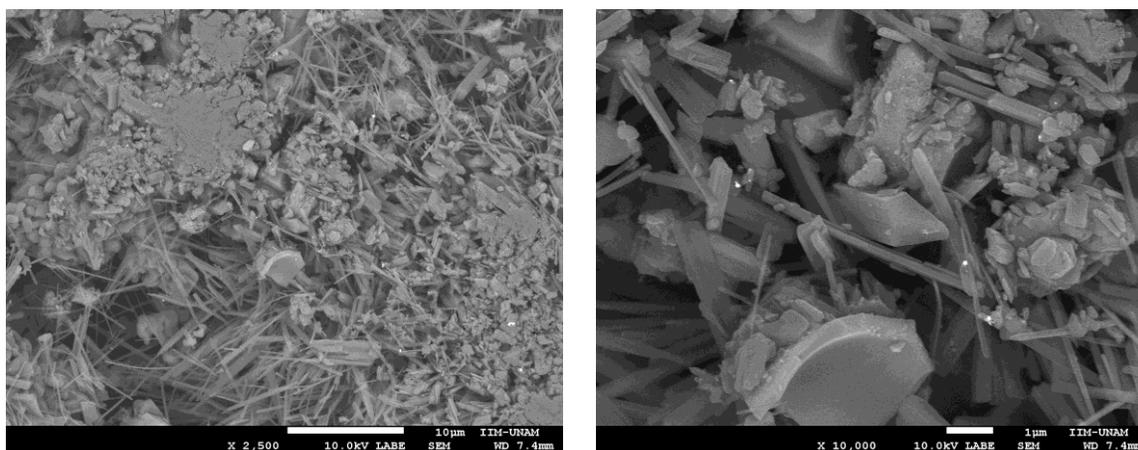


Figura 3.15 Micrografías de los productos de C40 80 %HR en CO_2 .

3.6 Propuesta de mecanismo de quimisorción de CO₂ en condiciones húmedas.

Las isotermas obtenidas presentan un carácter exponencial, de hecho se ajustan muy bien a un modelo de doble exponencial. El modelo de doble exponencial es el siguiente:

$$y = A \exp(-k_1t) + B \exp(-k_2t) + C$$

Donde:

y : ganancia porcentual de peso; t : tiempo (s); k_1 : constante cinética para el proceso 1; k_2 : constante cinética para el proceso 2; A , B : factores pre-exponenciales que indican los intervalos de tiempo en los que cada proceso controla la captura de CO₂; C : constante que indica la intercepción con el eje de las ordenadas.

De hecho este modelo ha sido usado ampliamente para describir la quimisorción de CO₂ en materiales cerámicos de metales alcalinos a altas temperaturas. Siendo cada proceso ⁴⁰:

- *Proceso 1*: Quimisorción de CO₂ directamente en la superficie de las partículas del cerámico, generando la formación de una capa de carbonato y un óxido residual, capa que ya no continúa con la quimisorción de CO₂.
- *Proceso 2*: Quimisorción de CO₂ debida a procesos difusivos en el cerámico. El metal alcalino difunde a través de la capa producida en el proceso 1, llegando a la superficie y continuando con la quimisorción de CO₂. Este proceso sólo contribuye de manera considerable a altas temperaturas (arriba de 400°C) donde los procesos difusivos están cinéticamente favorecidos.

Esta descripción del modelo de doble exponencial no es adecuada para explicar el caso estudiado en el presente proyecto debido a que las temperaturas de trabajo, debajo de 60°C, están muy lejanas a promover considerablemente los procesos difusivos en la red cristalina, además esta descripción no toma en cuenta la presencia de agua durante la captura. Sin embargo, el modelo de doble exponencial ajusta adecuadamente ($R^2 \geq 0.99$) con las isotermas obtenidas para el Na₂SiO₃ en presencia de agua, por lo que éste se puede aplicar, siempre y cuando se identifiquen y describan correctamente los procesos 1 y 2. La Tabla 3.1 presenta los ajustes al modelo de doble exponencial para las isotermas a 30 y 60°C.

HR	30°C					60°C				
	k ₁	k ₂	A	B	R ²	k ₁	k ₂	A	B	R ²
20%	0.0015	0.00013	-1.050	-0.680	0.99891	0.00177	0.00012	-0.423	-1.317	0.99985
40%	0.00135	0.00012	-1.820	-2.543	0.99957	0.00177	0.00014	-1.820	-2.543	0.99957
60%	0.00094	0.00006	-1.909	-23.380	0.99999	0.0011	0.00012	-4.024	-12.898	0.99992
80%	0.00007		-57.239		0.99995	0.00016		-31.604		0.99873

Tabla 3.1 Parámetros del ajuste al modelo de doble exponencial de las isothermas de 30 y 60°C.

Como se observa, las isothermas a 80 %HR no ajustaron a un modelo de doble exponencial (para ninguna temperatura), sino a uno de exponencial simple, la razón de esto se detalla más adelante.

El mecanismo propuesto para la quimisorción de CO₂ en el Na₂SiO₃ en presencia de agua es el siguiente:

Consideraciones: La adsorción de agua se manifiesta de forma casi inmediata, generando NaOH y grupos silanoles, que dejan grupos OH expuestos en la superficie de las partículas (sitios activos). Es decir, al haber CO₂ y H₂O en la atmósfera del sistema, la reacción que ocurrirá en primera instancia será la hidroxilación superficial. Esta consideración puede justificarse al comparar las derivadas de las isothermas de adsorción en N₂ y CO₂ a una misma temperatura, Figura 3.16.

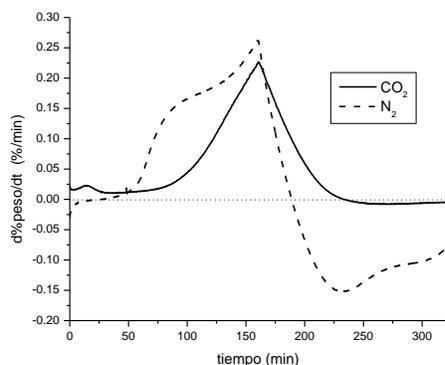


Figura 3.16 Gráfico de d%peso/dt de los termogramas de las rampas de HR en atmósfera de N₂ y CO₂ a 40°C.

Como se observa el valor de la derivada de la isoterma en N₂ (que contempla únicamente reacciones de hidroxilación superficial) crece más rápidamente que la de CO₂, justificando la consideración planteada. A partir de ésta los procesos 1 y 2 propuestos son:

Proceso 1: Reacción de quimisorción de CO_2 en la superficie hidroxilada del Na_2SiO_3 .

Proceso 2: Difusión del CO_2 a través de la interfase partícula - agua para llegar a la superficie hidroxilada del cerámico y que ocurra la quimisorción.

Es importante recalcar que los procesos no son sucesivos, es decir no ocurre 1 y luego 2, sino que la proporción con la que cada uno se manifieste depende de la humedad relativa. La Figura 3.17 muestra un esquema del mecanismo propuesto.

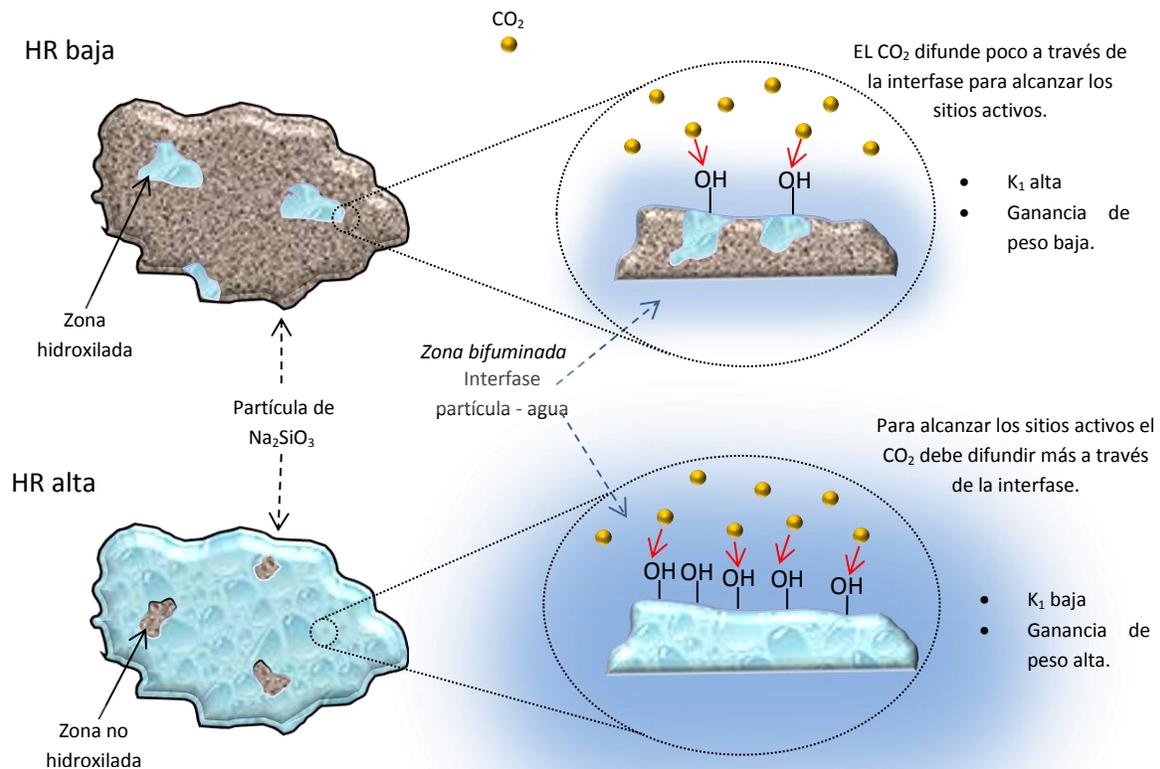


Figura 3.17 Esquema representativo propuesto del mecanismo de quimisorción de CO_2 en el sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SiO}_3$.

- La formación de grupos NaOH y $\text{SiO}_{4-n}(\text{OH})_n$ superficiales (sitios activos) es proporcional a la humedad relativa. A valores altos de HR los sitios activos abarcan cada vez más la superficie de las partículas, es por esto que la quimisorción de CO_2 es mayor a 80%HR.
- La interfase partícula – agua se incrementa con la HR.

- Las moléculas de CO₂ deben difundir a través de la interfase para llegar a los sitios activos.
- A altas HR, aunque la cantidad de sitios activos es grande, la interfase también lo es, disminuyendo la constante de velocidad de la quimisorción (proceso 1) debido a una mayor dependencia de los procesos difusivos (proceso 2). Es por esto que las isoterma de 80 %HR ajustan a un modelo de exponencial simple, cuyo valor de constante de velocidad es del orden de magnitud de los procesos difusivos.

La Figura 3.18 presenta un gráfico comparativo de las constantes k_1 y k_2 calculadas en los ajustes exponenciales. Como se observa a HR bajas los valores de k_1 son un orden de magnitud mayor que los de k_2 , sin embargo los valores de k_1 disminuyen al aumentar la HR, mientras que la variación en k_2 no es apreciable. El valor de la constante k de las isoterma de 80 %HR (ajuste a una exponencial simple) es del orden de magnitud de los valores de k_2 , debido a que a altas HR el proceso prácticamente sólo depende de los procesos de difusión a través de la interfase. A bajas HR el valor de k_1 incrementa con la temperatura debido a una disminución en la interfase, sin embargo a altas HR esta disminución se manifiesta cada vez menos debido a la saturación de la atmósfera con la humedad.

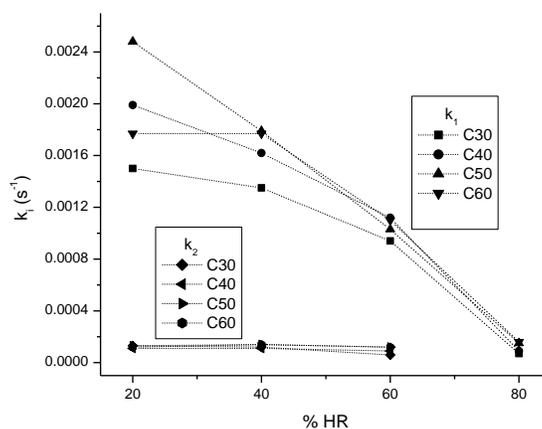


Figura 3.18 Comparación de los valores de k_1 y k_2 a distintas temperaturas y HR.

3.7 Descomposición térmica de los productos de las isoterma en CO₂.

Para cuantificar la cantidad de CO₂ capturado en cada isoterma se realizaron las descomposiciones térmicas de los productos de las mismas. Éstas se realizaron en atmósfera de N₂ con una rampa de calentamiento de 5°C/min, a partir de 30°C y hasta 900°C. Debido a que la quimisorción conlleva la formación de NaHCO₃ y Na₂CO₃, su descomposición libera CO₂

y agua, además la exposición del silicato de sodio a la humedad genera la formación de silanoles, cuyas descomposiciones también liberan agua. En la Figura 3.19 se presentan los termogramas de descomposición de los productos de las isotermas de C50 a distintas humedades relativas, además se incluyen los gráficos de las derivadas de los mismos.

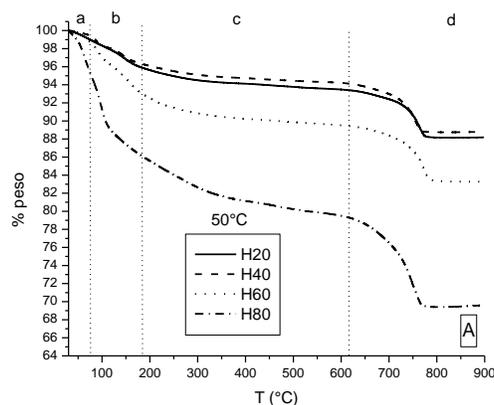


Figura 3.19A Termogramas de descomposición de productos de C50 a distintas humedades.

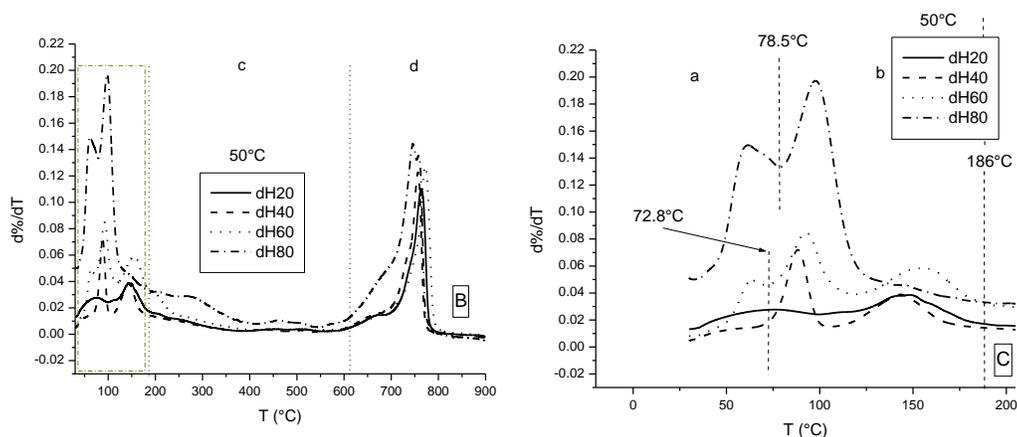


Fig. 3.19B Curvas DTG de 3.18A. Fig 3.19C Acercamiento de 3.19B entre 30 y 200°C para diferenciar la zona a y b.

En la Figura 3.19A se observa que la pérdida de peso final se incrementa con la humedad relativa. Se distinguen varias pérdidas debajo de 400°C, y otra bien definida arriba de 600°C. En las Figuras 3.19B y C se presentan las curvas DTG de los termogramas de la Figura 3.19A. Los termogramas se dividieron en 4 zonas en función de las pérdidas asociadas a partir de las curvas DTG de las Figuras 3.19B y C. Esta división se hizo tomando en cuenta los siguientes factores:

Zona a: *Secado de la muestra.* Debido a que cada isoterma se realizó en atmósfera húmeda cada una adsorbió agua en su superficie (fisisorción), la cuál se pierde al inicio de la rampa de descomposición, observándose un pico en la curva DTG entre 30 y 78°C. Como se observa en la Figura 3.19C, la intensidad del pico aumenta con la humedad, siendo máximo para 80%HR y casi nulo para 20% HR; al haber más agua en el ambiente del sistema, ésta se adsorbe más, por lo que la razón %peso/°C aumenta. En la Figura 3.20 se han graficado las curvas DTG para todas las isotermas a 80 %HR en la zona “a”. Se puede corroborar una vez más que el aumento de la temperatura provoca una menor fisisorción de agua ya que la intensidad de la señal disminuye conforme la temperatura aumenta.

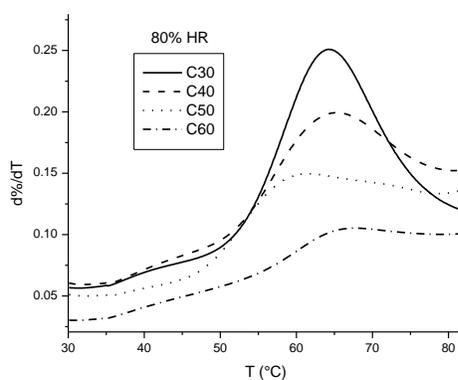
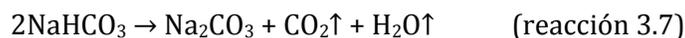


Figura 3.20 Derivada de los termogramas de descomposición a 80%HR de las 4 temperaturas en la zona a.

Zona b: *Descomposición térmica del NaHCO₃.* El NaHCO₃ producido se descompone en el intervalo de temperatura de 80-180°C según reportes previos.³⁷ Su descomposición se ha descrito mediante una primera pérdida de CO₂ y H₂O, producto de la descomposición de las capas superficiales de NaHCO₃, a temperaturas cercanas a 80°C, posteriormente el resto de NaHCO₃ se descompone. La reacción de descomposición del bicarbonato de sodio es:³⁸



Existen otras especies que pueden formarse a partir del Na₂CO₃ en presencia de CO₂ y H₂O como Na₂CO₃·3NaHCO₃, Na₂CO₃·NaHCO₃·2H₂O y Na₂CO₃·H₂O, cuyas descomposiciones se encuentran en este intervalo de temperaturas, razón por la cual se observan otros picos en las curvas DTG de la Figura 3.19C. Debido a que la cuantificación de cada fase no es sencilla se consideró que la descomposición asociada a esta zona es la del NaHCO₃.

Por lo tanto, la pérdida cuantificada en esta zona está asociada a la liberación de CO₂ y H₂O, cuya contribución porcentual en masa es 70.9 y 29.1% respectivamente (reacción 3.7). En la Figura 3.21 se han graficado los porcentajes correspondientes al CO₂ liberado, producto de la descomposición del NaHCO₃, en función de la HR para las distintas isotermas (etiquetadas como C30c, C40c,...). Como es visible la cantidad de CO₂ emitido aumenta con la humedad relativa para cada grupo de isotermas de misma temperatura, debido a la formación de más NaHCO₃. Se observa que la isoterma de 60°C y 80% HR capturó menor cantidad de CO₂ que las de 40 y 50°C, esto debido a la mayor evaporación de H₂O a esta temperatura.

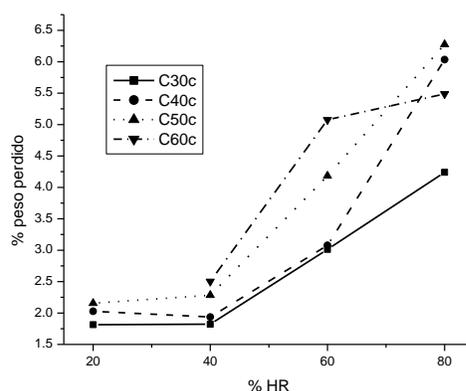
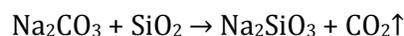


Figura 3.21 Porcentaje en peso correspondiente al CO₂ liberado, por descomposición del NaHCO₃, para cada grupo de isotermas en función de la humedad relativa.

Zona c: Deshidroxilación superficial. Como se mencionó en la sección 3.3.1, el Na₂SiO₃ es capaz de reaccionar con la humedad formando distintos silanoles e hidroxilos, los cuáles promueven la captura de CO₂ al generar sitios más básicos. La deshidroxilación superficial en cerámicos de sodio ya ha sido estudiada anteriormente encontrándose que ésta sucede entre 210 y 400°C³⁵, intervalo que se encuentra en la zona c de la Figura 3.19 A.

Zona d: Descarbonatación superficial. Finalmente arriba de 600°C la descomposición del Na₂CO₃ ocurre, al haber SiO₂ presente (subproducto de la quimisorción, ver reacción 3.4), éste puede reaccionar con él, regenerando el Na₂SiO₃. La reacción que ocurre en esta zona es:



La gráfica de la Figura 3.22 cuantifica la cantidad total de CO₂ (zona b y zona d) liberado para cada grupo de isotermas a distintas humedades relativas.

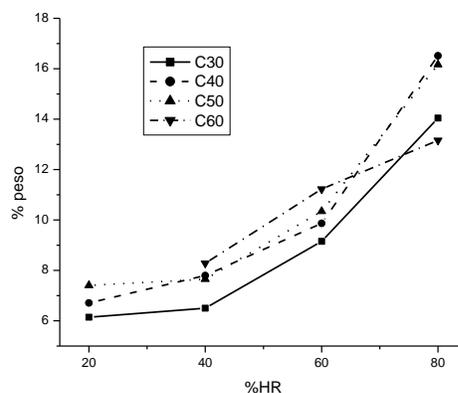


Figura 3.22 Porcentaje en peso de CO₂ capturado para cada grupo de isotermas en función de la humedad relativa.

Como lo muestra la Figura 3.22, la captura de CO₂ aumenta con la humedad relativa, sin embargo un incremento en la temperatura conlleva una menor adsorción de agua, inhibiendo la captura de CO₂.

De acuerdo a la Figura 3.22, las condiciones en las que el Na₂SiO₃ sintetizado presenta la más alta captura son a temperaturas entre 40 – 50°C y 80 %HR. Usando el valor obtenido para 40°C (16.51% de CO₂), se obtiene una eficiencia del 28.4% con respecto a la teórica planteada por la reacción 3.4. La capacidad (mmol/g de adsorbente) obtenida fue de 4.66 mmol/g (la teórica es de 16.39 mmol/g).

3.8 Efecto del área superficial en la quimisorción de CO₂.

Debido a que la quimisorción de CO₂ es un fenómeno de superficie, el Na₂SiO₃ se sintetizó por el método de combustión para obtener partículas de mayor área superficial y comparar su captura con la de la muestra original, de menor área. En la Figura 3.23 se presentan el patrón de difracción de rayos X y la isoterma de adsorción de N₂ de la muestra sintetizada por combustión. El patrón de difracción mostró que se obtuvo la fase Na₂SiO₃, se aprecian también dos reflexiones correspondientes al Na₂CO₃. Una vez más la isoterma de adsorción de N₂ obtenida es de tipo II, que corresponde a materiales no porosos ³¹, se presenta también la de la muestra original con fines comparativos, la isoterma de la muestra sintetizada por combustión adsorbe un mayor volumen de N₂ desde un inicio debido a la mayor disponibilidad de área superficial. El área superficial calculada por el método BET fue 1.62 m²/g, que es arriba del triple del valor de la muestra inicial, 0.48 m²/g.

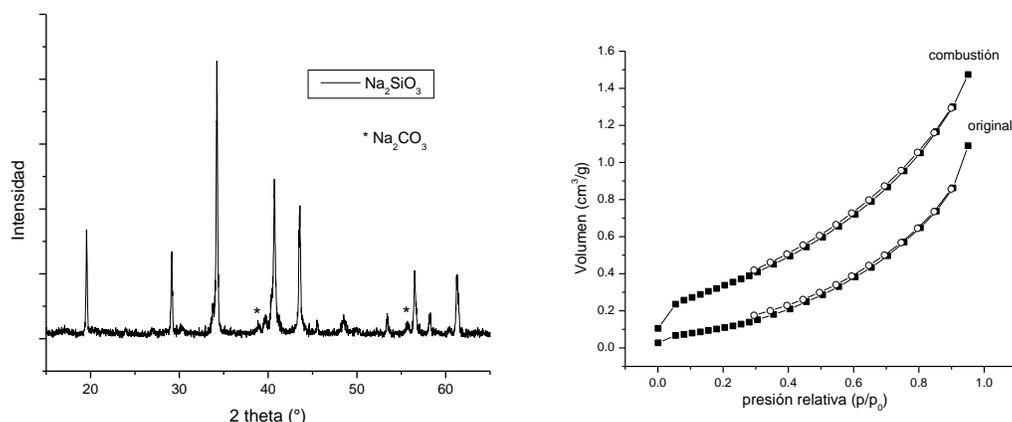


Figura 3.23 Difractograma de la muestra sintetizada por combustión y comparación de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de ambas muestras. (NOTA: el difractograma se obtuvo con lámpara de Co)

En la Figura 3.24 se muestran dos micrográficas de la muestra sintetizada por combustión. Aunque las partículas no presentan tamaños nanométricos (los tamaños van desde 10 hasta $30\mu m$), su superficie es más rugosa y no se aprecian agregados densos como en la muestra original (Figura 3.3).

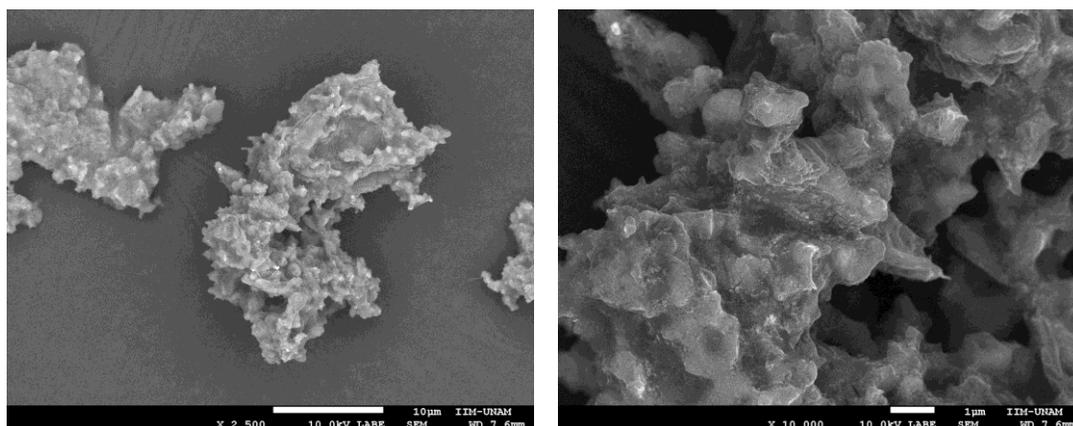


Figura 3.24 Micrográficas del Na_2SiO_3 sintetizado por combustión.

Una vez caracterizado el Na_2SiO_3 se realizaron 4 rampas de Humedad Relativa similares a las efectuadas para la muestra original (30, 40, 50 y $60^\circ C$), usando CO_2 como gas de arrastre. Los resultados se muestran en la Figura 3.25A, para diferenciar estos resultados de los obtenidos para la muestra original se etiquetarán como Cc30, Cc40, Cc50 y Cc60. En la Figura 3.25B se comparan las isothermas de 40 y $50^\circ C$ de ambas muestras.

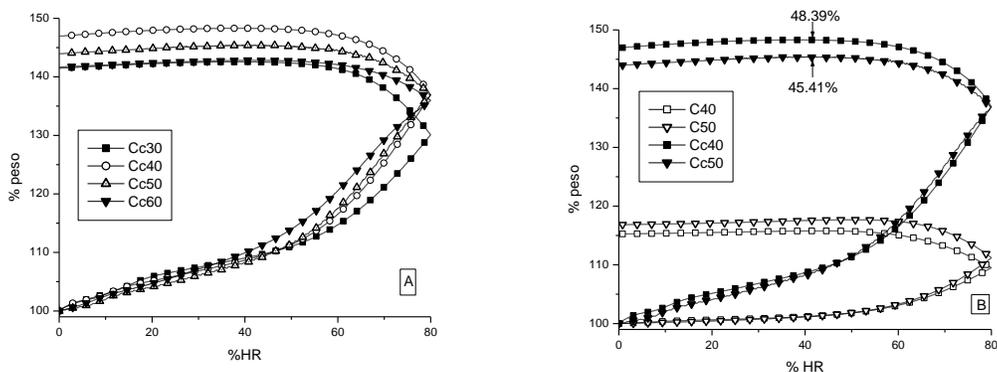


Figura 3.25 A) Rampas de HR en atmósfera de CO₂ para la muestra sintetizada por combustión. B) Comparación de las isotermas de ambas muestras a 40 y 50°C.

En la Figura 3.25A se observa que la inversión en el orden de las isotermas se presenta a partir de C50, para el caso de la muestra original la inversión se dio sólo para C60. Sin embargo, el valor máximo de ésta no estuvo muy lejano al de C50 (Figura 3.9). Para la segunda muestra el orden observado es C30<C60<C50<C40 (para la original fue C30<C40<C60<C50), es decir al trabajar con partículas con mayor área la evaporación de agua se presenta a menores temperaturas. Aunque la evaporación se presenta a menores temperaturas, la quimisorción de CO₂ es mucho mayor que en la muestra original, tal como se muestra en la Figura 3.25B, las isotermas de 40 y 50°C incrementaron su peso en más del doble del valor observado para la muestra original.

Lo anterior se explica debido a que al trabajar con partículas de mayor área, cualquier proceso superficial se verá favorecido, en este caso:

- Las partículas al poseer mayor área superficial adsorben más agua.
- Una mayor adsorción de agua conlleva un incremento en la quimisorción de CO₂.
- La evaporación del agua adsorbida es también un fenómeno de superficie, favoreciéndose en partículas de mayor área.

Posteriormente se realizaron isotermas a 50°C variando la HR para determinar la influencia del área superficial en la cinética de captura. En la Figura 3.26A se muestran las isotermas obtenidas. El comportamiento observado es similar al obtenido para la muestra original, al aumentar la HR el peso aumenta, indicando una mayor captura de CO₂ y H₂O. En los 4 casos siempre hubo una mayor ganancia de peso comparado contra las isotermas a 50°C de la muestra original.

De nuevo se prosiguió a hacer el ajuste al modelo de doble exponencial (y exponencial simple para la isoterma de H80), obteniéndose las constantes cinéticas k_1 y k_2 , las cuáles se grafican en la Figura 3.26B. En esta figura se observa una tendencia similar en el comportamiento de las constantes k_i con la HR; k_1 disminuye con la HR (efecto de la saturación de la interfase partícula-agua) mientras que k_2 se mantiene prácticamente invariante con la HR. Al comparar las k_1 de ambas muestras se encuentra que a bajas HR la k_1 de la muestra sintetizada por combustión es menor que la de la muestra original, esto debido a que a esta temperatura (50°C) esta muestra presenta una mayor desorción de H₂O que la original (recordar la inversión en el orden de las rampas de humedad de la Figura 3.25A). Sin embargo al tener mayor área superficial la concentración de sitios activos es mucho mayor que en la muestra original, por lo que aunque la conversión del CO₂ es más lenta, ésta se da en mayor proporción, observándose una mayor ganancia de peso en la muestra de mayor área superficial.

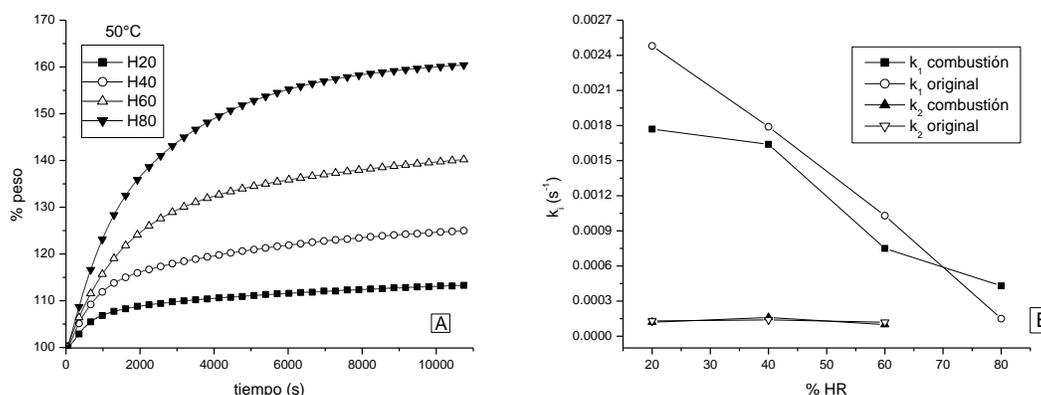


Figura 3.26A) Isotermas a 50°C y diferentes HR para la muestra sintetizada por combustión. B) Comportamiento de las k_i de ambas muestras en función de la HR.

En la Figura 3.27A se comparan las isotermas de 50°C y 80%HR de ambas muestras. En la Figura 3.27B se presenta la descomposición térmica de los productos de estas dos isotermas.

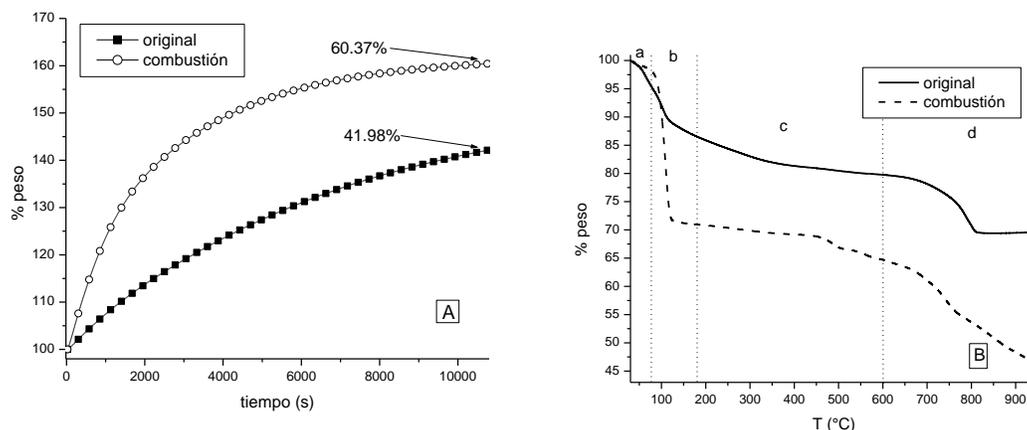


Figura 3.27A) Isotermas a 50°C y 80 %HR de ambas muestras. B) Descomposición de los termogramas de A.

Como se observa en la Figura 3.27A la muestra sintetizada por combustión incrementa su peso un 60.37%, mientras que la original lo hizo un 41.98%. En la Figura 3.27B el termograma de descomposición se ha dividido en las zonas *a*, *b*, *c* y *d* planteadas en la sección 3.7. Es notoria la gran diferencia en la zona *b* (correspondiente a la descomposición del NaHCO_3), en esta zona la cantidad de CO_2 liberada es 19.0% y la de agua 7.8%. En la zona *d* ocurre la liberación de CO_2 , siendo esta del 18.51%. De hecho aún no termina la descomposición de todo el Na_2CO_3 , debido a que la curva aún no se estabiliza. El porcentaje en peso de CO_2 que se capturó fue 37.51%, en la Tabla 3.2 se comparan las capacidades de captura de ambas muestras. Se observa que la muestra sintetizada por combustión, y que tiene más del triple de área superficial que la muestra original, casi duplica su capacidad captora, demostrando la dependencia del proceso con la magnitud de la superficie del cerámico.

	original	combustión
mmol CO_2 / g Na_2SiO_3	4.6	8.5
eficiencia	28.43%	52.01%

Tabla 3.2 Capacidades y eficiencias de captura de CO_2 de ambas muestras de Na_2SiO_3 .

En la Figura 3.28 se presentan los valores mmol/g adsorbente para otros sistemas captore de CO_2 en un amplio intervalo de temperaturas. El Na_2SiO_3 original presenta una capacidad cercana a la obtenida para carbones activados y zeolitas. La muestra sintetizada por

combustión incrementó la capacidad de captura de 4.6 a 8.5 mmol/g, este último valor ya es superior al mostrado por sistemas a base de carbones activados y zeolitas, además en estos la captura del CO₂ se da por métodos físicos (fisisorción), por lo que no presentan buenas selectividades.³⁹

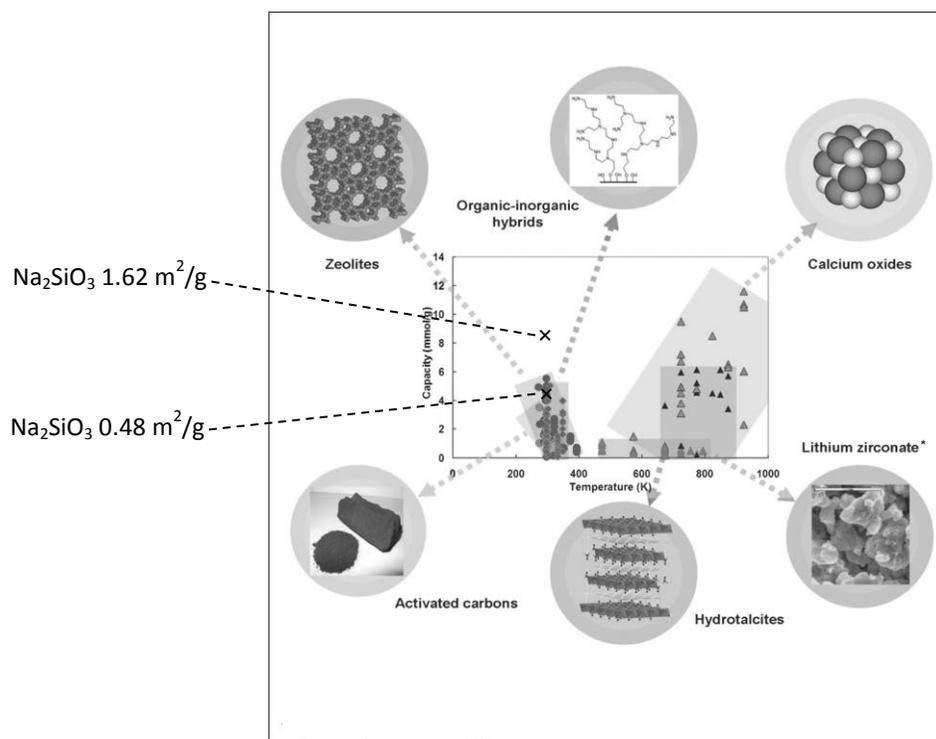


Figura 3.28 Capacidades mmol CO₂/g adsorbente para distintos sistemas de captura de CO₂ en un amplio intervalo de temperaturas.³⁹

Capítulo 4. Conclusiones.

4.1 Conclusiones.

En el presente proyecto se estudió la quimisorción de CO₂ en el metasilicato de sodio (Na₂SiO₃) en condiciones húmedas, estudios previos en un cerámico similar, el Li₂SiO₃, demostraban la mejora en la captura de CO₂ a bajas temperaturas al trabajar en atmósferas húmedas.

Se sintetizó el Na₂SiO₃ vía reacción en estado sólido, con un área superficial de 0.48 m²/g, valor pequeño y esperado según el método de síntesis empleado. Las micrografías de MEB mostraron agregados densos.

Se realizaron diversos análisis termogravimétricos en atmósfera de N₂ y de CO₂, en condiciones de humedad, al Na₂SiO₃, los resultados fueron los siguientes:

- El Na₂SiO₃ es un material higroscópico que al reaccionar con la humedad de la atmósfera del sistema forma silanoles e hidroxilos, siendo estas especies más básicas y reactivas frente al CO₂.
- La reacción de quimisorción de CO₂ en el Na₂SiO₃ en condiciones húmedas conlleva la formación de NaHCO₃ y Na₂CO₃, según los espectros IR obtenidos de los productos.
- Debido a que la mejora en la quimisorción es debida a interacciones del agua en la superficie del cerámico, un decremento en estas interacciones, a causa de un aumento en la temperatura, disminuye la capacidad captora de CO₂ del Na₂SiO₃.
- La descomposición de los productos obtenidos implica la liberación de distintas entidades químicas, diferenciada cada una por el intervalo de temperatura en el que ocurren, siendo estas:
 - Secado de la muestra, debajo de 80°C.
 - Descomposición superficial del NaHCO₃ formado, liberando CO₂ y agua y generando Na₂CO₃. Esta sucede entre 80 y 180°C.
 - Deshidroxilación superficial del silicato, entre 210 y 400°C.
 - Descarbonatación y regeneración del Na₂SiO₃, arriba de 600°C.

Se propuso un mecanismo para la quimisorción de CO₂ en condiciones húmedas, determinado por la humedad relativa y la temperatura. A bajas humedades relativas la quimisorción es rápida (constante cinética k₁) debido a que la interfase partícula-agua es pequeña. Sin

embargo, la concentración de sitios activos es pequeña, obteniéndose bajos incrementos de peso. A altas humedades relativas esta concentración aumenta, aumentando el incremento de peso, sin embargo la interfase también es mayor, por lo que la quimisorción se vuelve más dependiente de la difusión del CO₂ a través de ésta (constante cinética 2).

Se sintetizó el Na₂SiO₃ por el método de combustión, obteniéndose con un área de 1.62 m²/g, más de tres veces mayor que la original. Al estudiar la quimisorción de CO₂ en esta muestra se corroboró que al trabajar con partículas con mayor área la captura se incrementa, debido a que se trata de un fenómeno de superficie. La eficiencia se mejoró de 28.43 a 52.01%. La capacidad de captura, en mmol CO₂/g de adsorbente, se incrementó de 4.6 a 8.5 mmol/g. Este último valor es superior a las capacidades de captura de CO₂ obtenidas con otros sistemas de adsorción como por ejemplo 6 mmol/g en zeolitas, 4 mmol/g en carbones activados. Además el Na₂SiO₃ presenta mejores selectividades y métodos de recuperación post-captura más ambientalmente amigables y energéticamente baratos que los de otros sistemas como los basados en soluciones de aminas. Lo anterior hace al Na₂SiO₃ una alternativa viable para la captura de CO₂ a bajas temperaturas.

Bibliografía.

- [1] http://www.flyclick.com.ar/PDF/Manual_Basico_de_Meteorologia.pdf
Fecha de consulta: 13/09/2012
- [2] <http://thales.cica.es/rd/Recursos/rd99/ed99-0151-01/capitulos/cap2.htm>
Fecha de consulta: 18/09/2012
- [3] Timothy J. Wallington, Jayaraman Srinivasan, Ole John Nielsen, Ellie J. Highwood Greenhouse Gases and Global Warming. Encyclopedia of Life Support Systems, 2004.
- [4] Cambio climático. Proyecto de ciudadanía ambiental global 2005. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. 2005
- [5] <http://enroquedeciencia.blogspot.mx/2012/09> Fecha de consulta: 20/09/2012
- [6] Clayden, Organic Chemistry, OUP Oxford, 2001.
- [7] <http://forecast.uchicago.edu/chapter4.pdf> Fecha de consulta: 20/09/2012
- [8] <http://www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/globalwarmA5.html>
Fecha de consulta: 20/09/2012
- [9] <http://www.co2crc.com.au/aboutccs/capture> Fecha de consulta: 16/09/2012
- [10] Alcérreca-Corte, Fregoso-Israel & Pfeiffer. CO₂ Absorption on Na₂ZrO₃: A Kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 6520-6525.
- [11] Yuhua Duan, David Luebke, Henry Pennline. *Efficient Theoretical Screening of Solid Sorbents for CO₂ Capture Applications*. International Journal of Clean Coal and Energy, 2012, 1, 1-11.
- [12] Xiong, R.; Ida & Lin. Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate. *Chem. Eng. Sci.* 2003, 58, 4377-4385.
- [13] Renjie Shao and Aage Stangeland. *Amines Used in CO₂ Capture - Health and Environmental Impacts*. The Bellona Foundation, Bellona Report. Oslo, 2009.
- [14] Petrobras Magazine <http://www.hotsitespetrobras.com.br/petrobrasmagazine>
- [15] Samanta, Zhao, Shimizu, Sarkar and Gupta. *Post-Combustion CO₂ Capture Using Solid Sorbents: A Review*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51 (4), pp 1438-1463.
- [16] <http://www.adichemistry.com/physical/surface/adsorption/adsorption.html>
Fecha de consulta: 5/09/2012
- [17] Castellan, Fisicoquímica. Addison Wesley Longman, 2^a Edición. México 1998.
- [18] http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t
Fecha de consulta: 22/09/2012

- [19] Kato, Yoshikawa, Nakagawa. *Carbon Dioxide Absorption by Lithium Orthosilicate in a Wide Range of Temperature and Carbon Dioxide Concentrations*. J Mater Sci Lett 2002; 21:485–487.
- [20] Venegas, Fregoso-Israel, Escamilla and Pfeiffer. *Kinetic and Reaction Mechanism of CO₂ Sorption on Li₄SiO₄: Study of the Particle Size Effect*. Ind. Eng. Chem Res. 2007, 46, 2407-2412.
- [21] Mosqueda, Vazquez, Bosch & Pfeiffer. *Chemical Sorption of Carbon Dioxide (CO₂) on Lithium Oxide (Li₂O)*. Chem. Mater. 2006, 18, 2307-2310.
- [22] Marco T. Rodríguez, Heriberto Pfeiffer. Sodium metasilicate (Na₂SiO₃): A thermo-kinetic analysis of its CO₂ chemical sorption. *Thermochimica Acta* 473 (2008) 92–95.
- [23] José Ortiz-Landeros, Carlos Gómez-Yáñez, Heriberto Pfeiffer. *Surfactant-assisted hydrothermal crystallization of nanostructured lithium metasilicate (Li₂SiO₃) hollow spheres: II—Textural analysis and CO₂-H₂O sorption evaluation*. Journal of Solid State Chemistry 184 (2011) 2257–2262.
- [24] M. Kato and K. Nakagawa: J. Cer. Soc. Jpn. 109 (2001) 911–914.
- [25] West A. Basic Solid State Chemistry. Wiley 2^a Edición, Inglaterra 1999.
- [26] Aruna, Mukasyan. *Combustion synthesis and nanomaterials*. Current Opinion in Solid State and Materials Science 12 (2008) 44–50
- [27] Callister W. D. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Ed. Revérte, España, 1996.
- [28] Askeland Donald R. La Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1987.
- [29] <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/sem.htm> Fecha de consulta 17/10/2012
- [30] Voutou, Stefanaki, Giannakopoulos, *Electron Microscopy: The Basics. Based on the lecture of Dr. Konstantinos Giannakopoulos* National Center for Scientific Research Demokritos, Greece.
- [31] Fagerlund, *Determination of specific surface by the BET method*. Materials and Structures, Vol. 6, No 3, 239-245
- [32] [26] <http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspATG.pdf> Fecha de consulta: 05/10/2012
- [33] Suriñach, Baro, Bordas, Clavaguera. *La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales*. Física de Materiales, Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 31 (1992) 1, 11-17
- [34] Doménech, Química ambiental de sistemas terrestres. Ed Reverté España 2006.
- [35] Santillán-Reyes, Pfeiffer. *Analysis of the CO₂ capture in sodium zirconate (Na₂ZrO₃). Effect of the water vapor addition*. International Journal of Greenhouse Gas Control 5 (2011) 1624–1629
- [36] http://www.minsocam.org/ammin/AM45/AM45_311.pdf Fecha de consulta 12/10/2012
- [37] Dei, Guarini. *The thermal decomposition of NaHCO₃. Renewed studies by DSC, SEM and FT-IR*. Journal of Thermal Analysis, Vol. 50 (1997) 773 - 783
Eng. Sci. 2006, 61, 3415–3418.

[38] Heda, Dollimore, Alexander, Chen, Law, Bicknell. *A method of assessing solid state reactivity illustrated by thermal decomposition experiments on sodium bicarbonate*. Thermochimica Acta 255 (1995) 255-272.

[39] Choi, Drese, Jones. *Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources*. ChemSusChem 2009, 2, 796 – 854.

[40] R. Rodríguez Mosqueda, H. Pfeifer. *Thermokinetic analysis of the chemisorption of CO₂ on Li₄SiO₄ by using different gas flows rates and particle sizes*. J Phys Chem A, 2010. 114 (13): 4535-41.