



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Oxosilicato de litio (Li_8SiO_6); Una nueva opción para la
captura de dióxido de carbono (CO_2) a altas
temperaturas**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

FERNANDO DURÁN MUÑOZ



MÉXICO, D.F.

AÑO 2013.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Rafael Herrera Nájera
VOCAL: Gustavo Tavizon Alvarado
SECRETARIO: Heriberto Pfeiffer Perea
1er. SUPLENTE: Eugenievna Klimova Berestneva
2° SUPLENTE: Néstor Noé López Castillo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dra. Issis Claudette Romero Ibarra

SUSTENTANTE (S):

Fernando Durán Muñoz

ÍNDICE

RESUMEN	1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	3
1.1 El dióxido de carbono (CO ₂) en el ambiente	4
1.1.1 Regulación de la concentración de CO ₂ atmosférico	4
1.2 Efecto invernadero (EI) y calentamiento global	5
1.3 Cambio climático	6
1. 4 Alternativas para reducir las emisiones de CO ₂	7
1. 5 Captura de CO ₂	9
1.5.1 Adsorción	9
1.5.2 Difusión	11
1.6 Captores de CO ₂	11
1.7 Los cerámicos de litio y la captura de CO ₂	13
1.7.1 Mezclas eutécticas	14
1.8 Oxosilicato de litio (Li ₈ SiO ₆)	16
1. 8.1 Propiedades del Li ₈ SiO ₆	17
1.9 Hipótesis	18
1.10 Objetivos	19
1.10.1 Objetivo General	19
1.10.2 Objetivos particulares	19
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA	20
2.1 Síntesis	20
2.1.1 Reactivos	20
2.1.2 Reacción	21

2.1.3 Procedimiento de síntesis	21
2.2 Caracterización	21
2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	22
2.2.1.1 Fundamento	23
2.2.1.2 Ley de Bragg	24
2.2.1.3 Difracción de polvos	25
2.2.2 Adsorción volumétrica de nitrógeno	25
2.2.2.1 Fundamento	26
2.2.2.2 Isotermas de adsorción	26
2.2.2.3 Método BET (Área superficial)	28
2.2.3 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	30
2.2.3.1 Fundamento	31
2.3 Captura de CO ₂	32
2.3.1 Análisis térmico	34
2.3.2 Análisis termogravimétrico (ATG)	34
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
3.1. Síntesis y caracterización del Li ₈ SiO ₆	36
3.1.1 Difracción de rayos X (DRX)	36
3.1.2 Adsorción de N ₂	37
3.1.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	38
3.2 Captura de CO ₂	39
3.2.1 ATG dinámico	40
3.2.2 Isotermas	41
3.3 Caracterización de productos del tratamiento térmico	45
3.3.1 Difracción de rayos X	45

3.3.2 Adsorción de N ₂	47
3.3.3 Microscopía electrónica de barrido	48
3.4 Mecanismo de reacción	49
3.4.1 Captura de CO ₂	49
3.4.2 Difracción de rayos X	50
3.5 Parámetros cinéticos	51
3.5.1 Constantes de velocidad de reacción (k)	52
3.5.2 Entalpía de activación (ΔH)	53
3.6 Oxosilicato de litio mezclado con carbonatos de potasio y/o sodio	54
3.6.1 Li ₈ SiO ₆ mezclado con K ₂ CO ₃	54
3.6.1.1 Difracción de rayos X (DRX)	55
3.6.1.2 Adsorción de N ₂	56
3.6.1.3 Captura de CO ₂	56
3.6.1.3.1 ATG dinámico	57
3.6.1.3.2 Isotermas	58
3.6.1.4 Difracción de rayos X (DRX)	61
3.6.1.5 Adsorción de N ₂	62
3.6.2 Li ₈ SiO ₆ mezclado con Na ₂ CO ₃	64
3.6.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	64
3.6.2.2 Adsorción de N ₂	65
3.6.2.3 Captura de CO ₂	66
3.6.2.3.1 ATG dinámico	66
3.6.2.3.2 Isotermas	68
3.6.2.4 Difracción de rayos X (DRX)	70
3.6.2.5 Adsorción de N ₂	71

3.6.3 Li_8SiO_6 mezclado con $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$	72
3.6.3.1 Difracción de rayos X (DRX)	73
3.6.3.2 Adsorción de N_2	74
3.6.3.3 Captura de CO_2	74
3.6.3.3.1 ATG dinámico	75
3.6. 3.3.2 Isotermas	76
3.6.3.4 Difracción de rayos X (DRX)	77
3.6.3.5 Adsorción de N_2	78
3.7 Comparación de isotermas	80
3.7.1 Isotermas a 400°C	80
3.7.2 Isotermas a 550°C	81
3.7.3 Isotermas a 650°C	83
3.7.4 Captura de CO_2 en función de la temperatura	83
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	85
4.1 Conclusiones	85
REFERENCIAS	88
ANEXO 1. Teoría del estado de transición o de la velocidad absoluta	93

Resumen

Desde hace millones de años el dióxido de carbono (CO_2) ha sido un componente importante de la atmósfera terrestre, debido a su presencia y a la radiación infrarroja emitida por la Tierra, se origina el fenómeno conocido como efecto invernadero (EI). Este fenómeno ha permitido el desarrollo de la vida en este planeta, ya que permite que el globo terráqueo adquiera una temperatura global promedio de 17°C . De no llevarse a cabo dicho fenómeno, la temperatura promedio del planeta sería de -16°C aproximadamente. Esto implicaría que el planeta estaría congelado. Debido a que el dióxido de carbono es el principal precursor del EI, el aumento de su concentración en la atmósfera promueve aumentos en la temperatura promedio de la Tierra (calentamiento global) dando origen a lo que se conoce como cambio climático. Alterar el ciclo del carbono (CC) provoca grandes cambios al equilibrio ambiental. En la actualidad se ha vuelto de vital importancia generar tecnologías que ayuden a mantener el CC en equilibrio. Una de las alternativas más prometedoras que se han planteado en los últimos años, es la captura de CO_2 mediante un proceso de sorción.

El presente trabajo de investigación, está dirigido al estudio de las propiedades del oxosilicato de litio (Li_8SiO_6) como posible captor de CO_2 . Este material fue sintetizado por medio de una reacción en estado sólido, y posteriormente fue caracterizado estructural y microestructuralmente por medio de difracción de rayos X (DRX), adsorción volumétrica de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido (MEB). Una vez que finalizó el proceso de síntesis y caracterización del material, se realizaron dos tipos de análisis termogravimétricos en una atmósfera de CO_2 . El primer tipo de análisis termogravimétrico, dinámico, se efectuó con el objetivo de comprobar que el material posee la capacidad para capturar CO_2 . Un segundo tipo de análisis, ayudó a determinar la temperatura óptima de captura de CO_2 , así como obtener información de la cinética del proceso de quimisorción de CO_2 en Li_8SiO_6 . Posteriormente, se caracterizaron algunos de los productos obtenidos del proceso de captura con el fin de dilucidar el mecanismo por medio del cual el

material reacciona con el dióxido de carbono. También se observaron los cambios estructurales y microestructurales que sufre el material después de capturar CO_2 .

En un intento por mejorar las propiedades de captura del material, se sintetizaron tres muestras de oxosilicato de litio. Las dos primeras fueron mezcladas mecánicamente con 10% en peso de carbonato de potasio (K_2CO_3) ó 10% en peso de carbonato de sodio (Na_2CO_3). La tercera muestra fue mezclada con 10% en peso de K_2CO_3 y 10% en peso de Na_2CO_3 . En todos los casos, se consiguió un incremento en la cantidad de CO_2 capturado en comparación con la muestra nativa de oxosilicato de litio, desde una temperatura de 400°C hasta 650°C . Los resultados obtenidos demuestran que el Li_8SiO_6 puede capturar CO_2 en un amplio intervalo de temperatura. Por último, las muestras mezcladas con carbonatos originales y algunos productos del análisis termogravimétrico, fueron caracterizados por medio de difracción de rayos X y adsorción volumétrica de nitrógeno. Este último análisis demostró que los productos obtenidos por el tratamiento térmico poseen un área superficial menor que el de la muestra nativa de oxosilicato de litio, esto es atribuido a que las muestras, que en su composición contienen carbonato de potasio y/o sodio, presentan la formación de mezclas eutécticas, lo que implica que el material funde parcialmente a temperaturas más bajas y en consecuencia los poros se cierran.

Capítulo 1. Introducción

Actualmente, el ser humano se enfrenta a un sinnúmero de problemas ambientales, los cuales en su mayoría son generados por las diferentes actividades que sostiene el hombre. Generar bienes, servicios y tecnologías que ayuden a satisfacer las necesidades y comodidades del ser humano produce una gran cantidad de desechos sólidos, líquidos y gaseosos. Estos al ser vertidos sin ningún control alteran y modifican las propiedades fisicoquímicas del agua, suelo y aire. En consecuencia se perjudica a la flora y la fauna que radica en ese lugar. En dependencia de las propiedades que poseen dichos contaminantes, así como del medio en donde son vertidos, estos pueden tener un efecto de carácter local, es decir, solo afectan un lugar determinado, o bien, pueden alterar el equilibrio ambiental del planeta entero [23]. Un ejemplo de este último punto, es el denominado efecto invernadero, el cual posee la capacidad de elevar la temperatura promedio del planeta, y por consiguiente propiciar un cambio climático, dañando a todo ser vivo que habite la Tierra. Este fenómeno natural que hasta hace algunas décadas era sumamente benéfico para el desarrollo de la vida en el planeta, hoy en día se ha convertido en un problema ambiental muy serio. Ésto es debido al incremento de la concentración de diversos gases conocidos como gases de efecto invernadero (GEI). De todos los GEI, el dióxido de carbono (CO_2) es el que genera mayor interés, ya que es uno de los principales gases que se producen en cualquier tipo de combustión orgánica, proceso mediante el cual se genera casi el 80% de toda la energía a nivel mundial.

De lo anterior podemos concluir que es de suma importancia generar nuevas tecnologías que ayuden a controlar o reducir la emisión de este gas a la atmósfera.

1.1 El dióxido de carbono (CO₂) en el ambiente

Desde hace millones de años el CO₂ ha sido un componente muy importante de nuestra atmósfera, este gas evita la salida de la radiación emitida desde el suelo hacia el espacio, y como consecuencia se produce un calentamiento global, que hasta hoy ha permitido el desarrollo de la vida en el planeta [24].

En la naturaleza el movimiento de carbono se lleva a cabo de diferentes maneras, desde diferentes reservas. Por un lado tenemos el dióxido de carbono atmosférico, el cual es asimilado por las plantas verdes, algas y bacterias autótrofas. Éstas producen carbohidratos y otras sustancias orgánicas complejas que posteriormente son distribuidas a través de la cadena alimenticia, y que además, constituyen los tejidos de la materia viva. Otras reservas adicionales de carbono son los combustibles fósiles, las rocas de carbonatos, así como el dióxido de carbono disuelto en los océanos, aunque los dos primeros no son accesibles de manera natural para las plantas y los animales, estas fuentes de carbono quedan disponibles cuando el CO₂ se libera durante la quema de combustibles fósiles, o por la acción del CO₂ (producto de la descomposición microbiana) que transforma los carbonatos insolubles en bicarbonatos solubles.

El retorno del CO₂ a la reserva atmosférica es efectuado de diferentes formas, como son los procesos respiratorios de los humanos y de los animales, incendios forestales, actividad volcánica. Sin embargo, en las últimas décadas la mayor cantidad de CO₂ emitido a la atmósfera proviene de las diversas actividades que desarrolla el ser humano en su vida cotidiana [19].

1.1.1 Regulación de la concentración de CO₂ atmosférico

Se considera que existen dos mecanismos por medio de los cuales se regula la concentración de CO₂, ambos operan de manera conjunta pero en escalas diferentes de tiempo. A largo plazo, el ciclo geoquímico del carbonato-silicato opera como regulador de dicha concentración. En este ciclo, el CO₂ atmosférico se disuelve en el agua de lluvia y forma ácido carbónico que reacciona con los

minerales expuestos sobre la superficie terrestre formando iones (Ca^{2+}) y bicarbonatos (HCO_3^{1-}), generando lo que se conoce como intemperismo de la roca. Los ríos acarrearán los productos disueltos al océano, y en él se forma el carbonato de calcio; éste se deposita en los sedimentos marinos que por el proceso de subducción entran a la corteza baja de la Tierra. En este proceso se reincorporan elementos a los minerales primarios de las rocas y el carbono regresa a la atmósfera como CO_2 por las emisiones volcánicas e hidrotermales. Este ciclo geoquímico ha ayudado a mantener la concentración del CO_2 atmosférico por debajo de 1% durante los últimos 100 millones de años. Sin embargo, los flujos de carbono anuales son relativamente pequeños.

Por otro lado, la aparición de la vida sobrepuso al ciclo geoquímico un ciclo biogeoquímico de corto plazo. En éste dominan dos grandes transferencias anuales de C. El flujo de CO_2 de la atmósfera a las plantas como resultado de la fotosíntesis y el regreso de CO_2 a la atmósfera originado en la descomposición de la materia orgánica.

Como se verá en el siguiente apartado, alterar el equilibrio de ambos mecanismos tienen graves repercusiones en el clima del planeta, debido a las propiedades que tiene el CO_2 como gas de efecto invernadero [24].

1.2 Efecto invernadero (EI) y calentamiento global

El efecto invernadero recibe su nombre debido a que el principio con el que funcionan los invernaderos es muy similar. En un invernadero los vidrios que lo conforman permiten la entrada de la luz solar, pero no dejan escapar el calor. En el EI un conjunto de gases conocido como gases de efecto invernadero (GEI) permiten la entrada de la luz ultravioleta y visible procedente del Sol, pero son opacos respecto a la energía irradiada por la Tierra (radiación infrarroja). A mayor concentración de GEI en la atmósfera, mayor será la opacidad de ésta a la radiación infrarroja que emite la superficie terrestre al calentarse por la radiación solar.

Como se muestra en la figura 1, a lo largo del día el suelo absorbe la energía proveniente del sol y por la noche, dicha energía es remitida hacia el espacio en forma de radiación infrarroja. Una parte de esta radiación logra pasar a través de la atmósfera terrestre y escapa hacia el espacio exterior; otra es absorbida por moléculas de CO₂, metano (CH₄), vapor de agua (H₂O (v)), entre otros gases, y remitida parcialmente hacia la Tierra.

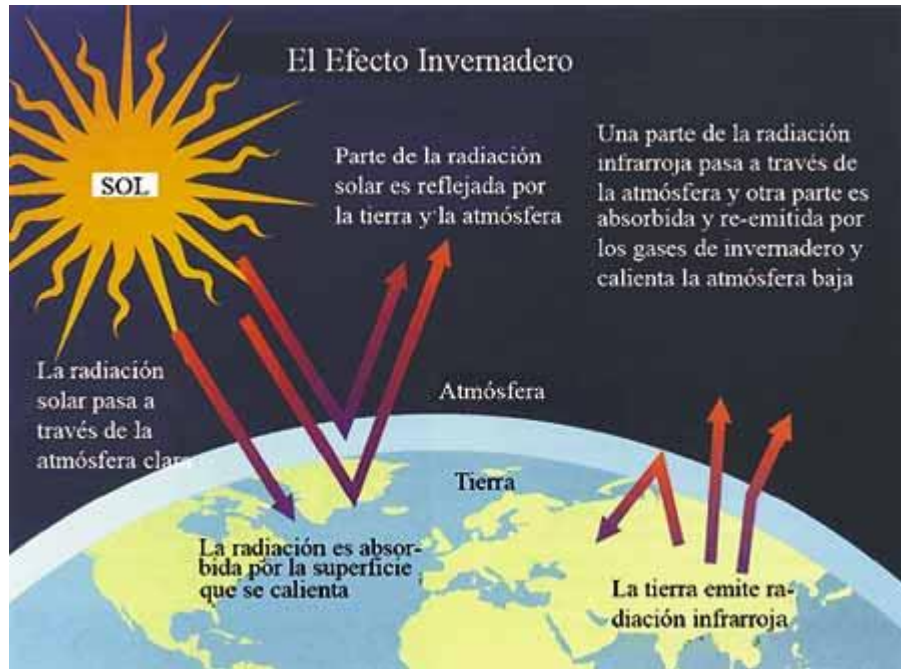


Figura 1. Esquema representativo del efecto invernadero [14].

De lo anterior podemos afirmar que el EI es un desequilibrio energético entre la radiación entrante procedente del sol y la saliente emitida por la superficie terrestre, es decir, lo que entra no es igual a lo que sale. Esta acumulación de energía se ve reflejada en un aumento de la temperatura del planeta conocido como calentamiento global [35].

1.3 Cambio climático

El cambio climático es uno de los principales temas de análisis en el contexto de los problemas ambientales de la actualidad. Su vínculo con las actividades

económicas y productivas, así como sus efectos en prácticamente todas las esferas ambientales aumenta su relevancia.

Para entender que es el cambio climático, primero debemos empezar por definir que es el clima. El clima es el promedio de la combinación de diversos factores como lo son la temperatura, humedad, presión, nubosidad, viento y lluvia que se presenta en un lugar a lo largo de muchos años. En vista de lo anterior podemos afirmar que la concentración de GEI es un factor muy importante que acelera el cambio climático, ya que como se mencionó en el apartado anterior, a mayor concentración de estos gases mayor será la acumulación de energía. En consecuencia, se producirá un incremento en la temperatura del planeta, lo que da origen a una mayor nubosidad, humedad y lluvia, dichos factores determinan el clima [35].

1. 4 Alternativas para reducir las emisiones de CO₂

Innegablemente, el CO₂ atmosférico juega un papel importante en el clima del planeta. En los últimos años se han incrementado las emisiones de CO₂ a la atmósfera, y en consecuencia, varias naciones han empezado a poner en marcha una serie de iniciativas con el fin de minimizar y controlar las emisiones de dicho gas. Por supuesto, México también se ha unido a esta causa y hasta la fecha se han propuesto un conjunto de alternativas dirigidas a diferentes sectores productivos. En la tabla 1, se presentan algunas de las propuestas que se han hecho y que podrían tener aplicación en México [26].

Sector	Opción	Escenario
Energético	Plantas generadores de ciclos combinados	La capacidad instalada requerida llegará a 51,464 MW, de los cuales 43% serán plantas de ciclo combinado
	Generación de electricidad por viento	Se estima que 5000 MW de grandes plantas eólicas serán instalados
Industrial	Motores eléctricos	Implica ahorros de energía acumulados de 754 GW/h en el año 2010
	Cogeneración industrial	El potencial de cogeneración para nuevas plantas alcanzará los 8664 MW
	Calderas industriales	Aislamiento térmico y sustitución de quemadores para 20% de toda las calderas industriales
	Bombeo de agua potable	Se ahorra aproximadamente 35% del consumo eléctrico nacional para el bombeo de agua
Residencial y comercial	Iluminación eficiente en el sector comercial	Instalación de 5 millones arreglos de iluminación
	Lámparas compactas fluorescentes (LCFs) en el sector residencial	9.6 millones de lámparas serán reemplazadas por LCFs
Transporte	Sustitución inter-modal en Area Metropolitana de la Ciudad de México	Sustitución de 60,000 microbuses de gasolina por 30,000 camiones de diesel y un incremento en la cobertura del metro y tren ligero eléctrico
Forestal	Manejo forestal	La captura de carbono a largo plazo varía entre 618 y 763 toneladas de CO ₂ /ha (168 a 208 ton C /ha), para bosques templados y tropicales como deforestación evitada, respectivamente.

Tabla 1. Alternativas para disminuir emisiones de CO₂ a la atmósfera [26].

La aplicación de alguna o algunas de las propuestas que se muestran en la tabla 1, dependerá de diversos factores tales como su costo, aplicabilidad, estado de desarrollo, impacto ambiental y aceptación social.

Por otro lado, una de las alternativas más prometedoras que se han planteado en los últimos años, es la “captura de CO₂ en materiales cerámicos”. Este proceso permitiría confinar el dióxido de carbono de forma segura y además, permitiría aprovechar la energía que contienen los efluentes de gases, ya que en la industria química la mayoría de estos flujos se encuentra a temperaturas elevadas. En los siguientes apartados se revisará tanto los mecanismos que intervienen en el

proceso de captura como los diferentes materiales que han sido probados como captadores de CO₂.

1. 5 Captura de CO₂

Ante la inminente necesidad de disminuir las emisiones de CO₂ a la atmósfera, la captura de este gas en materiales sólidos es hoy por hoy una de las alternativas más prometedoras. La captura, es un fenómeno superficial regido por medio de dos mecanismos diferentes, el primero consiste en una reacción ácido-base que implica la deposición del CO₂ sobre el material sólido como una nueva especie química (adsorción química o quimisorción), una vez que todas las partículas superficiales del sólido han reaccionado, la quimisorción de CO₂ dependerá de la activación del segundo proceso conocido como difusión. Este fenómeno implica la difusión del CO₂ hacia el seno del material y la difusión intercrystalina del litio desde el interior del sólido hacia la superficie del material [37].

1.5.1 Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial en el cual un gas (adsorbato) es depositado sobre un sólido (adsorbente). En función de la fuerza con la que interactúa el adsorbato y el adsorbente, ésta se puede clasificar como adsorción física (fisorción) o adsorción química (quimisorción). A continuación se da una breve revisión a cada tipo de adsorción.

Adsorción física o fisorción.

En este tipo de adsorción, las fuerzas de interacción entre adsorbato y adsorbente son del tipo fuerzas de van der Waals (débiles), con valores de ΔH menores o iguales a 20 kJ/mol, esto genera que la fisorción sea un proceso fácilmente reversible, en donde la especie adsorbida conserva su naturaleza química. El grado de adsorción física depende tanto de la temperatura como de la extensión de la superficie, siendo inversamente proporcional a la temperatura y directamente proporcional a la extensión de la superficie.

Los estudios de adsorción física son útiles para la determinación de propiedades de materiales sólidos, como lo son el área superficial, tamaño y distribución de poros [3].

Adsorción química o Quimisorción.

En la quimisorción, los enlaces entre adsorbato y adsorbente son enlaces químicos y su energía es mucho más elevada que la que se presenta en la fisorción, en el caso de la quimisorción, los valores de ΔH son mayores o iguales a 200 kJ/mol, esto genera que la quimisorción sea un proceso irreversible. Otra de las características que presenta este tipo de adsorción es la formación de una nueva especie química. En el proceso de captura de dióxido de carbono la quimisorción de CO_2 en el material sólido da paso a la formación de un carbonato [3].

A continuación se presenta la tabla 2, en la cual se resumen las diferencias entre quimisorción y fisorción.

Parámetro	Adsorción física	Adsorción química
Adsorbente	Todos son sólidos	Algunos son sólidos
Adsorbato	Todos son gases por debajo de la temperatura crítica	Algunos son gases químicamente reactivos
Intervalo de temperatura	Temperaturas bajas	Generalmente temperaturas altas
Calor de adsorción	Bajo ($\approx \Delta H$ cond)	Alto, del orden de los calores de reacción
Velocidad (E_a -energía de activación)	Muy rápida, baja E_a	No activada, baja E_a , Activada, alta E_a
Intervalo de acción	Es posible con capas múltiples	Capa monomolecular
Reversibilidad	Altamente reversible	Generalmente irreversible
Importancia	Para la determinación del área superficial y el tamaño de los poros	Para la determinación del área de centros activos y la evaluación de la cinética de las reacciones superficiales

Tabla 2. Diferencias entre adsorción física y química [47].

1.5.2 Difusión

Se denomina difusión al movimiento de iones, átomos o moléculas promovido por un gradiente de concentraciones y es afectado por una serie de factores entre los que podemos mencionar: el tamaño de partícula, diámetro medio del poro, presión, concentración y temperatura. El proceso de captura de CO₂ presenta dos tipos de difusión, por un lado la difusión intercrystalina del litio desde el interior del sólido hacia la superficie del material y por otra, la migración del CO₂ a través de los poros del material desde el seno de la fase gaseosa hacia el interior del sólido [37].

1.6 Captores de CO₂

Debido a los efectos que tiene el CO₂ sobre la temperatura promedio del planeta, en los últimos años ha surgido un gran interés en la captura de CO₂ mediante adsorbentes sólidos que puedan operar a altas y bajas temperaturas. Dicho adsorbente debería satisfacer una serie de requerimientos, los cuales se enumeran a continuación:

1. Cinética rápida de sorción/desorción.
2. Alta capacidad de sorción de CO₂.
3. Amplio intervalo de operación respecto a las temperaturas de sorción y desorción.
4. Regenerabilidad, estabilidad multicíclica y selectividad.
5. Bajo costo de producción de los materiales y alta resistencia mecánica.

Desafortunadamente, todos y cada uno de los materiales que hasta ahora han sido estudiados, solo cumplen con algunos de los requisitos antes mencionados. Una de las estrategias ha sido combinar dos o más de estos materiales según las condiciones a las que se encuentre el efluente gaseoso. A continuación se presentarán algunas de las limitaciones que poseen algunos materiales que ya han sido probados como captadores de CO₂ [50].

Solventes basados en aminas

Las alcanolaminas tales como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y metildietanolamina (MDEA), son clasificados como quimisorbentes y tienen una eficiencia elevada en la captura de CO₂. Sin embargo, para que se obtenga un alto desempeño tiene que aplicarse altas presiones parciales y bajas temperaturas. Lamentablemente, estos solventes poseen una serie de desventajas entre las que podemos mencionar el elevado consumo energético durante la regeneración del proceso, corrosión en los equipos y generación de residuos que perjudican el medio ambiente [13].

Zeolitas

Las zeolitas poseen buenas propiedades de regeneración, recuperando su capacidad de adsorción sin una degradación significativa después de numerosos ciclos de adsorción y desorción. Típicamente, la regeneración de las zeolitas puede ser realizada ya sea modificando la presión de adsorción, o bien, cambiando la temperatura [9]. Las zeolitas son comúnmente usadas a presiones elevadas (por encima de 2 bar), y se ha demostrado que su capacidad de adsorción se reduce en gran medida por la presencia de humedad en el gas, por esta razón se requieren temperaturas de regeneración muy altas (superiores a 300 °C). La principal desventaja que presenta este tipo de materiales es que los costos de regeneración son muy altos [13]. Dado que el fenómeno responsable de la captura de dióxido de carbono es la fisisorción, los productos de la regeneración de las zeolitas son la misma zeolita y CO₂.

Adsorbentes carbonosos

En un estudio reciente [41], se demostró que el carbón activado y el carbón vegetal exhiben selectividad moderada de adsorción de CO₂ por encima de N₂ a presiones por debajo de 1 atm, y que el aumento de la presión reduce la selectividad. En general, la selectividad y la capacidad de los adsorbentes carbonosos es demasiado bajo para las aplicaciones de postcombustión (≈ 6.9% en peso). Sin

embargo, el carbón activado es atractivo para capturar CO₂ en procesos de precombustión [13].

Óxidos metálicos (óxido de calcio, CaO)

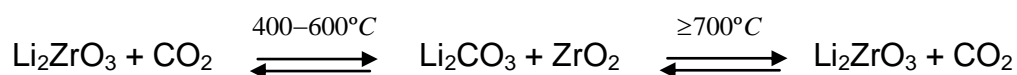
Estos materiales son prometedores debido a que poseen una alta capacidad de absorción a temperaturas superiores a 300°C. Este tipo de materiales operan a través de un proceso cíclico de carbonatación-calcinación, el cual es llevado a cabo a través de dos reacciones opuestas entre sí. La primera reacción corresponde a la carbonatación del CaO, durante este proceso el CO₂ reacciona con el CaO sólido en el intervalo de temperaturas de 600 a 650°C precipitando carbonato de calcio (CaCO₃). Mientras que la reacción inversa (descomposición del CaCO₃) regenera el CaO a 800-850°C. Sin embargo, presentan la desventaja de que después de someter el material a diferentes ciclos, comienza a degradarse [13].

Hidrotalcitas

Se ha demostrado que las arcillas aniónicas y básicas, conocidas como hidrotalcitas, pueden adsorber o absorber CO₂ en procesos de precombustión a temperaturas tan altas como 400°C. Sin embargo, presentan la desventaja de poseer baja capacidad de captura de CO₂ [13].

1.7 Los cerámicos de litio y la captura de CO₂

En 1998 Nakagawa y Ohashi publicaron un artículo [34], en el cual se presentó un nuevo método de captura de CO₂ mediante el empleo de metazirconato de litio (Li₂ZrO₃). En este trabajo se demostró que el Li₂ZrO₃ es un material absorbente de CO₂. También se encontró que este material puede reaccionar reversiblemente con el CO₂, tal y como se muestra en la siguiente reacción:



A partir de esta publicación, diferentes autores han efectuado diversos estudios sobre la captura de CO₂ con otros cerámicos de litio entre los que se puede mencionar los zirconatos de litio [Li₂ZrO₃ [33], Li₆Zr₂O₇ [40] y Li₈ZrO₆ [44], el aluminato de litio (Li₅AlO₄) [4], el cuprato de litio (Li₂CuO₂) [27] y los silicatos de litio [Li₄SiO₄ [11] y Li₂SiO₃ [11]], entre otros. En estos estudios se ha encontrado que la quimisorción de CO₂ es un proceso de dos pasos. Inicialmente, la superficie de las partículas del cerámico de litio reacciona con el CO₂. Esta reacción superficial involucra la formación de una capa externa, compuesta por carbonato de litio y fases secundarias de litio u óxidos metálicos, las cuales dependerán de la composición inicial del cerámico de litio. Una vez que esta primera etapa finaliza y se ha capturado el CO₂ correspondiente, los gradientes de concentración tanto de litio como de dióxido de carbono entre el seno del material y la superficie, así como la fractura parcial del material activan los procesos de difusión generando un incremento de peso en el material [37].

Por otro lado, se ha demostrado que cuando los cerámicos de litio son mezclados con potasio (K) o sodio (Na) el proceso de quimisorción es mejorado significativamente. Este suceso es explicado por la formación de mezclas eutécticas entre los carbonatos de litio-potasio o litio-sodio, con lo cual se produce un líquido a temperaturas más bajas que con la muestra nativa. La aparición de esta fase líquida genera una mayor movilidad de los átomos dentro de la red cristalina y en consecuencia una mayor eficiencia de los procesos de difusión [28].

1.7.1 Mezclas eutécticas

Un eutéctico o mezcla eutéctica es aquella mezcla de dos sólidos que posee un punto de fusión más bajo que el que poseen los compuestos individualmente. Esto ocurre en mezclas que poseen alta estabilidad en estado líquido, pero sus componentes son insolubles en estado sólido [8].

En mezclas que presentan solubilidad total en estado sólido, la temperatura de solidificación de la mezcla estará comprendida entre las correspondientes a cada uno de los componentes en estado puro. De manera que al aumentar la

concentración del componente con temperatura de solidificación más baja, disminuirá la temperatura de solidificación de la mezcla. Para un disolvente y soluto insolubles en estado sólido, existe para ellos una composición llamada mezcla eutéctica en la que, a presión constante, la adición de soluto ya no logra disminuir más el punto de fusión. Esto hace que la mezcla alcance el punto de congelación más bajo posible y ambos se solidifiquen a esa temperatura (temperatura eutéctica) [7].

En la figura 2 se presenta un diagrama de un eutéctico simple, en el cual el punto de intersección entre las dos curvas se denomina temperatura eutéctica (T_e) y la composición (x_e) correspondiente a esta temperatura es llamada composición eutéctica. La línea GE es la curva de la temperatura de congelación en función de la composición de B y los puntos ubicados en la posición "a" debajo de esta curva, representan estados en los cuales el sólido B puro está en equilibrio con la solución de composición "b". Como se puede apreciar en el diagrama, a temperaturas por arriba de la curva se tendrá un sistema en el cual los dos componentes estarán mezclados en fase líquida. Los puntos bajo a línea DEF, representan los estados del sistema en los cuales están presentes los dos sólidos, dos fases, A y B puros [7].

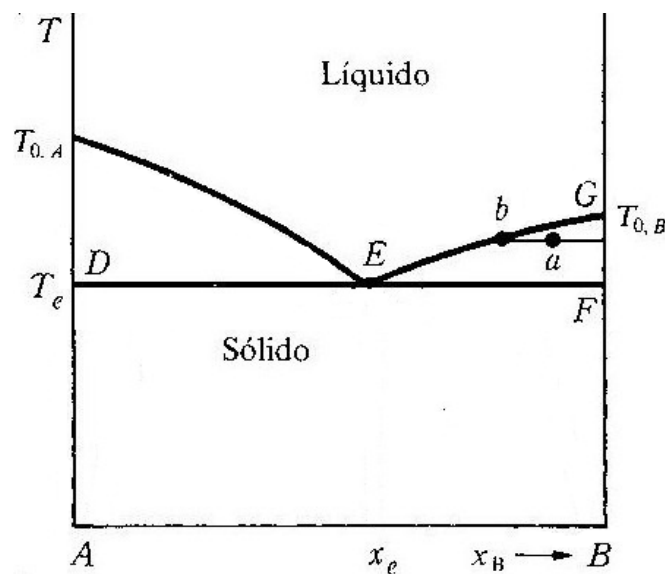


Figura 2. Diagrama representativo de un eutéctico simple [7].

En el presente trabajo de investigación uno de los productos resultantes durante el proceso de captura de CO₂ con cerámicos de litio, es el carbonato de litio, mismo que en presencia de carbonatos de sodio y potasio forma mezclas eutécticas. De esta forma se consigue alcanzar el punto de fusión a temperaturas más bajas promoviendo los procesos difusivos. La razón de que esto suceda, es que al tener un medio líquido, los átomos de litio adquieren una mayor movilidad dentro de la red intercrystalina.

1.8 Oxosilicato de litio (Li₈SiO₆)

Los cerámicos de litio son aplicados en áreas muy diferentes de la ciencia. Uno de los principales campos de investigación de estos materiales está íntimamente relacionado con la producción de tritio para la generación de energía nuclear. Algunos cerámicos de litio, tales como, el óxido de litio (Li₂O), el aluminato de litio (LiAlO₂), los silicatos de litio (Li₂SiO₃, Li₄SiO₄, Li₈SiO₆ y Li₂Si₂O₅), y los zirconatos de litio (Li₂ZrO₃ y Li₈ZrO₆), han sido propuestos como posibles materiales generadores de tritio para el funcionamiento de los reactores de fusión nuclear. Uno de los silicatos de litio más prometedores para llevar a cabo tal función es el oxosilicato de litio (Li₈SiO₆), ya que por su alta cantidad de litio, podría generar grandes cantidades de tritio [39].

Por otro lado, el Li₈SiO₆ podría ser uno de los mejores candidatos para captura de CO₂. En el año 2010, Wakuta y Ariyama [20] evaluaron las energías libres de Gibbs para diversos silicatos de litio (Li₂SiO₃, Li₄SiO₄ y Li₂Si₂O₅) y los resultados sugieren que los silicatos pueden capturar CO₂. Siguiendo esta tendencia el Li₈SiO₆ también podría capturar CO₂. Un estudio reciente realizado por Y. Duan y colaboradores [16], expone una breve revisión teórica de diferentes compuestos que podrían ser captadores de CO₂. En dicho estudio, se propone al Li₈SiO₆ como uno de los mejores prospectos para captura de CO₂ y se evalúan las cantidades máximas de CO₂ que podría quimisorber el Li₈SiO₆ para diferentes reacciones durante el proceso de quimisorción de CO₂ [16]. A continuación, en la tabla 3, se

presentan las reacciones y el incremento máximo en peso que se podría obtener en cada una de las reacciones.

Reacción	% en peso ganado	mmol de CO ₂ / g de Li ₈ SiO ₆
$\text{Li}_8\text{SiO}_6 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{O} + \text{Li}_4\text{SiO}_4$	24.50	5.6
$\text{Li}_8\text{SiO}_6 + 2 \text{CO}_2 \leftrightarrow 2 \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_4\text{SiO}_4$	49.01	11.1
$\text{Li}_8\text{SiO}_6 + 3 \text{CO}_2 \leftrightarrow 3 \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{SiO}_3$	73.51	16.7
$\text{Li}_8\text{SiO}_6 + 4 \text{CO}_2 \leftrightarrow 4 \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$	98.01	22.3

Tabla 3. Reacciones, incremento máximo de peso y mmol de CO₂ por gramo de cerámico para distintos escenarios del proceso de quimisorción de CO₂ en Li₈SiO₆ [16].

Como se puede ver en la tabla 3, el alto contenido de Li que posee el Li₈SiO₆ (relación Li:Si = 8:1), podría propiciar que el Li₈SiO₆ capture altas cantidades de CO₂.

De acuerdo con lo anterior, el Li₈SiO₆ podría tener aplicaciones muy importantes en el área de la química ambiental. Debido a que ayudaría a reducir considerablemente las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera.

1. 8.1 Propiedades del Li₈SiO₆

El Li₈SiO₆ posee un sistema cristalino hexagonal cuyos parámetros de red son a= 5.4243 Å y c= 10.626 Å. La síntesis de este material se realiza mediante una reacción en estado sólido entre los respectivos óxidos de litio y silicio [32]. En la figura 3 se muestra el diagrama de fases del sistema Li₂O-SiO₂ que en este trabajo se utiliza para conocer el intervalo de temperaturas en el cual se puede sintetizar el Li₈SiO₆.

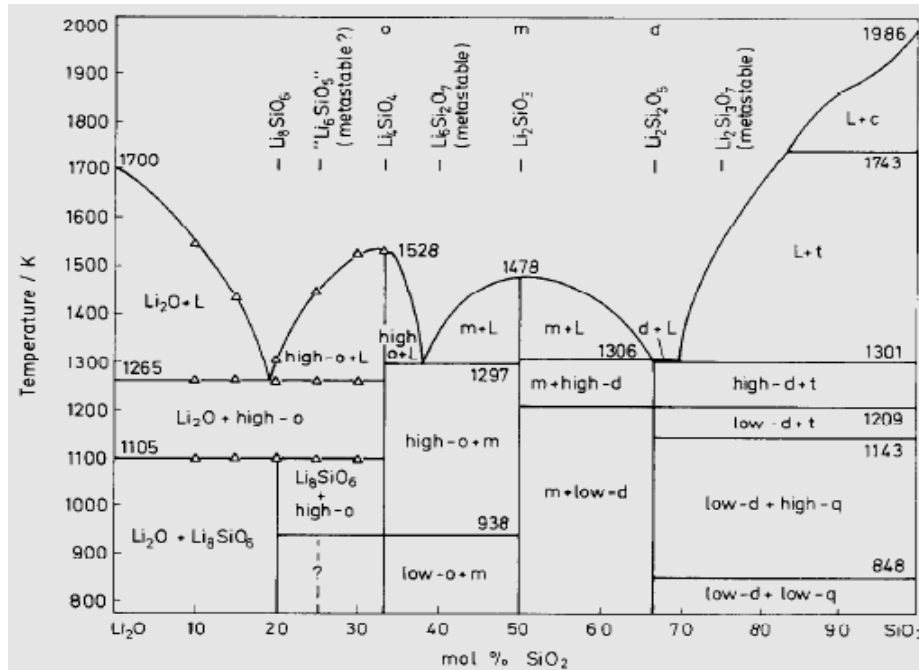


Figura 3. Diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [30].

1.9 Hipótesis

A partir de los resultados experimentales se comprobaron las siguientes hipótesis:

1. Se ha encontrado que los silicatos de litio (Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4) poseen la propiedad para capturar CO_2 . La capacidad de absorción depende de la cantidad de litio en el material, entre otros factores. Ante tal evidencia, se propone que el Li_8SiO_6 podría llegar a capturar hasta 16.6 mmol de CO_2 por gramo de Li_8SiO_6 .
2. Una vez que se demuestre que el material es capaz de capturar CO_2 , el oxosilicato de litio será mezclado con carbonatos de potasio, sodio y una mezcla de ambos carbonatos. Con la adición de estos carbonatos se espera mejorar los procesos de difusión (a través de la fusión parcial del material), y en consecuencia la capacidad de captura del material.

1.10 Objetivos

1.10.1 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar el Li_8SiO_6 y mezclado con carbonatos de potasio y/o sodio, para evaluar sus capacidades de captura de dióxido de carbono.

1.10.2 Objetivos particulares

1. Realizar la síntesis y caracterización estructural y microestructural del Li_8SiO_6 .
2. Evaluar las propiedades de captura que posee el oxosilicato de litio.
3. Determinar el mecanismo de reacción de captura de CO_2 .
4. Estimar los parámetros cinéticos del proceso de captura de CO_2 en Li_8SiO_6 (constantes de velocidad de reacción y entalpia de activación).
5. Evaluar la capacidad de captura de CO_2 por gramo de oxosilicato mezclado con K_2CO_3 .
6. Evaluar la capacidad de captura de CO_2 por gramo de oxosilicato mezclado con Na_2CO_3 .
7. Evaluar la capacidad de captura de CO_2 por gramo de oxosilicato mezclado con una mezcla de K_2CO_3 y Na_2CO_3 .

Capítulo 2. Metodología

En este capítulo se presenta la metodología de la síntesis del Li_8SiO_6 y del Li_8SiO_6 mezclado con carbonato de potasio (K_2CO_3), carbonato de sodio (Na_2CO_3) y una mezcla de ambos carbonatos ($\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$), así como las diferentes técnicas utilizadas para la caracterización del material. También se describen los materiales, equipos y la caracterización empleada para cada producto. En particular se expone una breve revisión de los fundamentos del análisis termogravimétrico, el cual es utilizado para determinar la capacidad de captura de CO_2 tanto de la muestra de oxosilicato de litio como de las muestras de Li_8SiO_6 que fueron mezcladas con carbonatos.

2.1 Síntesis

La síntesis del Li_8SiO_6 se llevo a cabo mediante una reacción en estado sólido entre los respectivos óxidos de litio y silicio. En esta reacción, el paso limitante es la difusión de los iones a través del sólido, razón por la cual la síntesis se debió efectuar a altas temperaturas con el objetivo de acelerar los procesos difusivos.

2.1.1 Reactivos

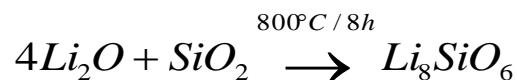
Para la síntesis del Li_8SiO_6 se utilizaron los siguientes reactivos:

- | | | | |
|----|-------------------------------------|----|--|
| a) | Oxido de silicio (SiO_2) | b) | Oxido de litio (Li_2O) |
| | Sigma-Aldrich | | Sigma-Aldrich |
| | Tamaño de partícula: 0.007 μ | | 97%, powder, -60 mesh |

Cabe mencionar que el SiO_2 que se utilizó es sílice pirogénica (es una sustancia amorfa que se produce sintéticamente mediante un proceso de hidrólisis en fase de vapor), esto se hizo con el fin de ayudar a mejorar los procesos difusivos durante el proceso de síntesis, ya que como se mencionó anteriormente el paso limitante es la difusión de los iones a través del sólido.

2.1.2 Reacción

La reacción de síntesis del oxosilicato de litio es la siguiente:



2.1.3 Procedimiento de síntesis

El oxosilicato de litio se sintetizó por una reacción en estado sólido utilizando los respectivos óxidos de litio y silicio. Estos reactivos fueron mezclados en cantidades estequiométricas más un 15% en peso de Li_2O para prevenir la pérdida del litio por sublimación [43]. La mezcla resultante fue molida mecánicamente y sometida a un proceso de calcinación, el cual consistió en calentar la mezcla reaccionante desde temperatura ambiente hasta $800^\circ C$ a una velocidad de calentamiento de $5^\circ C/min$. Una vez alcanzados los $800^\circ C$ el material permaneció a esa temperatura por un periodo de 8 horas. En el caso de las muestras a las cuales se les agregó carbonato de potasio y/o sodio, el oxosilicato de litio fue sintetizado con el mismo procedimiento y posteriormente, cada muestra fue mezclada mecánicamente con un 10% en peso de K_2CO_3 y/o Na_2CO_3 en polvo.

2.2 Caracterización

La caracterización del oxosilicato de litio fue llevada a cabo por una serie de análisis, los cuales se enlistan a continuación:

1. Difracción de rayos X (DRX), se utilizó para verificar que se había obtenido la fase deseada y para caracterizar algunos productos del proceso de captura de CO_2 .
2. Microscopia electrónica de barrido (MEB), se usó para determinar las características morfológicas del material y de algunos productos del proceso de captura de CO_2 .
3. Adsorción volumétrica de nitrógeno, esta técnica fue empleada para medir el área superficial y las propiedades texturales.

4. Análisis termogravimétrico, fue ocupado para evaluar las propiedades de captura que posee el oxosilicato de litio y el Li_8SiO_6 mezclado con K_2CO_3 y/o Na_2CO_3 .

2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de DRX fue utilizada para identificar las fases obtenidas durante la síntesis y después del proceso de captura de CO_2 de la muestra de oxosilicato de litio y de las muestras mezcladas con carbonatos. Los difractogramas obtenidos fueron comparados con la base de datos JCPDS (por sus siglas en inglés, Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

El equipo utilizado para la caracterización de los productos (síntesis y captura) fue un difractómetro BRUKER AXS, modelo D8 Advance, el cual está acoplado a un tubo de rayos-X con ánodo de cobre y es operado a 30 kV y 30 mA (figura 4). Las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente y presión atmosférica en un intervalo de 15 a 80° en 2θ , con un tamaño de paso de 0.016°. El tiempo total de medición para cada muestra fue de 20 minutos y 48 segundos. Previo a realizar el análisis de difracción de rayos X el material fue molido mecánicamente en un mortero y soportado sobre un portamuestras de vidrio.



Figura 4. Difractómetro BRUKER AXS modelo D8 Advance, utilizado para identificar las fases que componen los productos de la etapa de síntesis y los obtenidos del proceso de captura.

2.2.1.1 Fundamento

Los rayos X son radiación electromagnética de energía elevada (entre 0.1 y 100 keV) y longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de energía elevada o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos.

Esta técnica se basa en la observación de la intensidad dispersada de un haz de rayos X que incide sobre una muestra como una función del ángulo de incidencia. Si se hace pasar un haz de rayos X a través de un material cristalino, el haz difracta en varias direcciones debido al ordenamiento de los átomos, esta interacción genera interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las diferencias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación [46].

2.2.1.2 Ley de Bragg

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos, donde nuevamente una fracción es difundida y la restante pasa a la tercera capa (y así sucesivamente). El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz. Para que se produzca la difracción de rayos X son necesarios dos requisitos:

1. El espacio entre las capas de átomos debe ser del mismo orden que la longitud de onda de la radiación.
2. Los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular (figura 5).

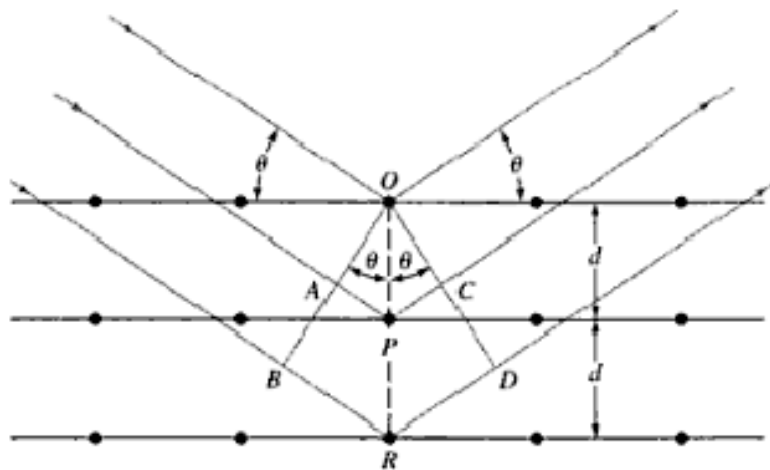


Figura 5. Difracción de rayos X por medio de un cristal [46].

En la figura 5 se presenta un haz estrecho de radiación que choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Si la distancia $AP + PC = n\lambda$, en donde n es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD, y el cristal pareciera reflejar la radiación X. Pero $AP = PC = d \sin \theta$, donde d es la distancia interplanar del cristal. por

consiguiente, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo θ son:

$$\text{Ley de Bragg: } n\lambda = 2d \sin \theta$$

Hay que señalar que los rayos X parecen ser reflejados por el cristal solo si el ángulo de incidencia cumple con la condición:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

De lo contrario en todos los demás ángulos se producen interferencias destructivas [46].

2.2.1.3 Difracción de polvos

Dentro de la DRX, la técnica más utilizada es el método de polvos. En esta técnica se utiliza una muestra pulverizada o policristalina que consiste en muchas partículas diminutas y orientadas al azar, que se exponen a una radiación de rayos X monocromática. La desorientación relativa existente entre los numerosos cristallitos que componen la muestra asegura que algunas partículas estén orientadas adecuadamente para que sus planos cristalográficos cumplan con las condiciones de difracción [6].

2.2.2 Adsorción volumétrica de nitrógeno

La determinación del área superficial fue realizada empleando el método BET (por sus siglas Brunauer, Emmett y Teller), y se empleó un equipo Bel-Japan modelo Minisorp II (figura 6a), dichas mediciones fueron obtenidas a una temperatura de 77 K usando N_2 como gas adsorbato. Previo a la medición del área superficial, la muestra fue desgasificada a temperatura ambiente en un Belprep-vacll (figura 6b) de la misma marca, durante 24 horas.

6a)



6b)

Figura 6. a) Bel-Japan modelo Minisorp II, b) Belprep-vacII, usados para realizar las mediciones de área superficial y efectuar la desgasificación del material respectivamente.

2.2.2.1 Fundamento

La adsorción volumétrica (fisorción) de gases y vapores (adsorbato) en sólidos (adsorbentes), es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de los sólidos. Esta técnica permite obtener diferentes parámetros como son, área superficial (superficie específica), volumen y distribución del tamaño de poros. Estos parámetros se obtienen mediante la adsorción de un gas a temperatura constante, obteniéndose así una isoterma de adsorción, dicha isoterma puede determinarse gravimétricamente, o bien, se puede utilizar el método volumétrico, en donde la cantidad adsorbida se calcula mediante la aplicación de las leyes de los gases a la presión y volumen de adsorbato antes y después de la adsorción. Cuando el gas utilizado para la adsorción es N_2 , se obtiene información de poros desde 35 \AA hasta 4000 \AA [48].

2.2.2.2 Isothermas de adsorción

Cuando una cantidad de gas llega a la superficie de un sólido previamente limpio (activado o desgasificado), parte del gas se adsorbe en la superficie y parte queda

sin adsorber. La relación, a temperatura constante, entre la cantidad de gas adsorbido y la presión a la que está en equilibrio se denomina isoterma de adsorción. La isoterma de adsorción es el reflejo de la interacción de la superficie del sólido con las moléculas de gas y suministra información muy importante sobre el área superficial del sólido, así como de la porosidad del mismo. Para facilitar la comparación de resultados, la IUPAC (de sus siglas en inglés, International Union of Pure and Applied Chemistry) definió el tamaño de los poros como: a) microporos si las dimensiones son inferiores a 2 nm; b) mesoporos si las dimensiones están entre 2 y 50 nm; y c) macroporos si las dimensiones son superiores a 50 nm^[42].

La figura 7 muestra los tipos más usuales de isotermas de adsorción. La isoterma tipo I es característica de la adsorción física en sólidos microporosos como carbones activados, zeolitas, etc. La adsorción tiene lugar a presiones relativas muy bajas, como consecuencia del incremento del potencial de adsorción causado por la proximidad de las paredes del poro. El tipo II corresponde a la adsorción en sólidos no porosos y se muestra la formación de la monocapa adsorbida (cerca del punto B) y la formación posterior de la multicapa, cuyo espesor aumenta con la presión. El tipo III corresponde al caso de una interacción muy débil entre el sólido y el gas y es poco frecuente (encontrado en el caso de adsorción de agua en carbón activado). El tipo IV está muy relacionado con el tipo II y la presencia del ciclo de histéresis (la desorción no coincide con la adsorción) muestra la presencia de mesoporos, cuyo llenado se produce por condensación capilar. La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. El tipo VI, aunque raro, se encuentra en sólidos en los que la adsorción tiene lugar capa a capa porque la superficie es energéticamente muy homogénea

[42]

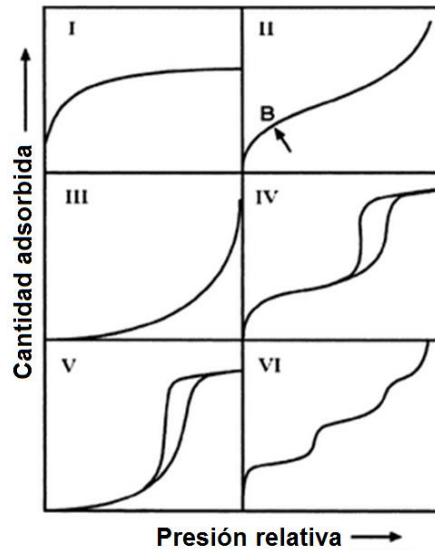


Figura 7. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción [42].

2.2.2.3 Método BET (Área superficial)

El método BET (Brunauer, Emmett y Teller), se basa en un modelo cinético del proceso de adsorción propuesto en 1916 por Langmuir [47] en el que la superficie del sólido se considera una distribución de sitios de adsorción equivalentes. Sin embargo, la isoterma de Langmuir ignora la posibilidad de formación de capas de fisorción sobre la inicial (adsorción en multicapas), motivo por el que se llega a una saturación de la superficie a presiones altas. Adoptando el mecanismo de Langmuir pero introduciendo una serie de premisas que lo simplifican, Brunauer, Emmett y Teller (1938) fueron capaces de llegar a su ecuación BET, que admitiendo la posibilidad de formación de multicapas, permite el crecimiento indefinido hasta producirse la condensación del gas [47].

La principal condición del modelo BET es que las fuerzas participantes en la condensación de gases son también responsables de la energía de enlace en la adsorción multimolecular. Esta condición se traduce en tres premisas:

1. Cuando $P = P_0$ el gas adsorbato se condensa en un líquido sobre la superficie del sólido, es decir, el número de capas se hace infinito (P_0 : presión de saturación del vapor).
2. Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes. La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
3. Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera. En todas las capas excepto en la primera las condiciones de evaporación y condensación son idénticas.

Para desarrollar el modelo BET se postuló una situación de equilibrio en la cual la velocidad a la que las moléculas que llegan de la fase gaseosa y se condensan en los sitios disponibles es igual a la velocidad a la que las moléculas se evaporan de los sitios ocupados. En el momento en que se obtiene un equilibrio entre la velocidad de condensación de moléculas de gas en una capa ya adsorbida y la velocidad de evaporación de esta capa, y considerando un número infinito de capas, se obtiene la siguiente expresión, conocida como la ecuación BET:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{CV_m P_0}$$

En donde:

V es el volumen de nitrógeno adsorbido a la presión P

V_m (cm^3/g) es el volumen correspondiente a la monocapa

P_0 es la presión de vapor o de saturación del adsorbato

P/P_0 es la presión relativa de equilibrio

C es una constante relacionada con la entalpía de adsorción.

Al representar gráficamente $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ vs. $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ se obtendrá una línea a partir de

la cual se deducirán los valores de V_m y C , los cuales corresponden a la pendiente

y ordenada respectivamente [24]. A partir del valor de V_m obtenido se evalúa el área superficial S_{BET} (m^2/g) mediante la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A a_m}{22414} \times 10^{-20}$$

En donde N_A es el número de Avogadro y a_m (\AA^2) es el área ocupada por una molécula de nitrógeno (16.2\AA^2) [17].

Cabe mencionar que este método no es aplicable por debajo de presiones relativas de 0.05 por la existencia de heterogeneidades superficiales, ni por encima de 0.35 debido a la existencia de fenómenos de condensación capilar, aspectos que no se contemplan en las bases de la teoría [24].

2.2.3 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

La microscopia electrónica de barrido fue utilizada para determinar la morfología y tamaño de partícula tanto de la muestra sintetizada como del producto obtenido después del proceso de captura de CO_2 en Li_8SiO_6 . El equipo utilizado fue un JEOL JMS-7600F, el cual se muestra en la figura 8. Las muestras analizadas fueron soportadas sobre cinta de carbón.



Figura 8. Equipo JEOL JMS-7600F, ocupado para determinar las características superficiales del Li_8SiO_6 antes y después del tratamiento térmico.

2.2.3.1 Fundamento

La microscopia electrónica de barrido proporciona información sobre la morfología y topología del sólido. Para ello, la muestra es barrida por un haz de electrones enfocado con precisión. La interacción entre los electrones y el sólido genera distintos tipos de señales, cada una de las cuales se puede registrar y usar para modular el brillo en una pantalla de rayos catódicos, cuyo barrido se sincroniza con el de la muestra. De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y de la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados, son electrones del haz incidente que han

interaccionado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra. La señal emitida por los electrones y la radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra. Cabe mencionar que para analizar una muestra en el microscopio electrónico de barrido se requieren generalmente condiciones estrictas de vacío en el interior del microscopio, ya que de lo contrario los electrones pueden ser dispersados por las moléculas de aire [29].

2.3 Captura de CO₂

La capacidad de captura de CO₂ del oxosilicato de litio y de las muestras de Li₈SiO₆ que fueron mezcladas con carbonato de potasio, sodio y una mezcla de ambos carbonatos, fue determinada por una serie de diversos análisis termogravimétricos, los cuales consistieron en un análisis dinámico y un conjunto de isotermas para determinar la temperatura óptima de captura de cada muestra. Los análisis dinámicos fueron efectuados a una velocidad de calentamiento de 5°C por minuto, desde una temperatura de 30°C hasta 800°C. En el caso de las isotermas, inicialmente se introdujo al horno del equipo un flujo de 40 mL/min de N₂ durante un tiempo de 15 min, esto con el propósito de alcanzar la temperatura de interés para cada isoterma y que durante este proceso de calentamiento el material no capturara CO₂. Paso seguido, el flujo de N₂ fue cambiado por un flujo de 60 mL/min de CO₂, a partir de este momento se inicio la recopilación de resultados por un tiempo de 3 horas. En la tabla 4 se presentan las temperaturas a las cuales fueron recolectadas las distintas isotermas.

Muestra	Isotermas
Li_8SiO_6	Temperatura (°C): 500, 550, 600, 650, 675 y 700
$\text{Li}_8\text{SiO}_6 - \text{K}_2\text{CO}_3$	Temperatura (°C): 350, 400, 450, 500 y 550
$\text{Li}_8\text{SiO}_6 - \text{Na}_2\text{CO}_3$	Temperatura (°C): 400, 450, 500, 550, 600, 625 y 650
$\text{Li}_8\text{SiO}_6 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$	Temperatura (°C): 400, 450, 500, 550, 600 y 650

Tabla 4. Temperaturas a las cuales se efectuaron las diversas isotermas que se presentan en este trabajo.

Todos los análisis termogravimétricos se efectuaron en un equipo TGA Q500HR de TA Instruments (figura 9) en una atmósfera saturada de CO_2 .



Figura 9. Termobalanza Q500HR, utilizada para determinar las propiedades de captura de CO_2 del Li_8SiO_6 .

2.3.1 Análisis térmico

El análisis térmico es un conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Cuando un material se calienta o se enfría, su estructura y su composición química puede sufrir cambios tales como fusión, sublimación, solidificación, cristalización, descomposición, oxidación térmica o sinterización. En general, estos cambios se pueden estudiar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura, el tiempo y una atmósfera determinada. Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de productos industriales, tales como polímeros, productos farmacéuticos, arcillas, minerales y aleaciones [55].

Dentro de la serie de técnicas que pertenecen a la clasificación de análisis térmicos, los métodos más utilizados son la termogravimetría (TG), el análisis térmico diferencial (ATD) y la calorimetría diferencial de barrido (CDB). Mientras que en TG se miden los cambios de peso que sufre el material al aplicar calor, en ATD y CDB se determinan los cambios de temperatura o energía. Así por ejemplo, en la termogravimetría podemos apreciar ganancias o pérdidas de peso en presencia de una determinada atmósfera y en ATD o CDB obtenemos información acerca de procesos endotérmicos o exotérmicos, ejemplo de ello son la fusión de un material, una reacción química, una descomposición; y a menudo es capaz de medir la variación de calor [1].

En esta sección se describirá detalladamente el principio básico del análisis termogravimétrico, ya que esta técnica de caracterización fue ampliamente usada para el proceso de captura de CO₂.

2.3.2 Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico es una técnica en la cual se detecta la pérdida o ganancia de masa de una muestra en función de la temperatura o del tiempo en una atmósfera determinada. La representación gráfica de la masa o del porcentaje

de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Esta técnica puede caracterizar materiales que experimentan pérdida o ganancia de peso debido a su descomposición, oxidación o deshidratación. La técnica de análisis termogravimétrico se divide en tres clases, las cuales se enlistan a continuación:

1. Análisis termogravimétrico isotérmico, es aquel en el que se mantiene la temperatura constante mientras se registran los cambios de masa en función del tiempo.
2. Análisis termogravimétrico cuasi isotérmico, la muestra a analizar se calienta mientras la masa es constante y se estabiliza la temperatura mientras se van produciendo los cambios de masa.
3. Por último tenemos el análisis termogravimétrico dinámico, esto significa que la muestra se calienta en una atmósfera controlada con una rampa de temperatura previamente establecida [45].

Esta técnica es de suma importancia ya que por medio de este análisis es posible:

- Determinar el contenido en humedad, materia volátil, cenizas o carbono.
- Determinar la pureza de un material
- Hacer estudios de descomposición y estabilidad térmica
- Hacer estudios cinéticos
- Determinar el efecto de atmósferas reactivas y/o corrosivas en distintos materiales [45].

Capítulo 3. Resultados y discusión

Este capítulo comprende los resultados experimentales y el respectivo análisis de cada una de las pruebas de caracterización y captura de CO_2 , a las que fueron sometidos el Li_8SiO_6 y el Li_8SiO_6 mezclado con carbonatos de potasio y/o sodio. También, se esquematiza el mecanismo de reacción por medio del cual se lleva a cabo el proceso de captura de CO_2 en Li_8SiO_6 , así como la evaluación de diversos parámetros cinéticos del proceso.

3.1. Síntesis y caracterización del Li_8SiO_6

Se sintetizaron 4 g de Li_8SiO_6 para realizar las pruebas descritas en el capítulo 2, debido a que la cantidad requerida para cada análisis es del orden de 5 miligramos.

3.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

La figura 10 muestra el difractograma de polvos correspondiente al producto obtenido de la reacción en estado sólido, entre los respectivos óxidos de litio y silicio. El patrón de difracción fue comparado con la base de datos JCDPS.

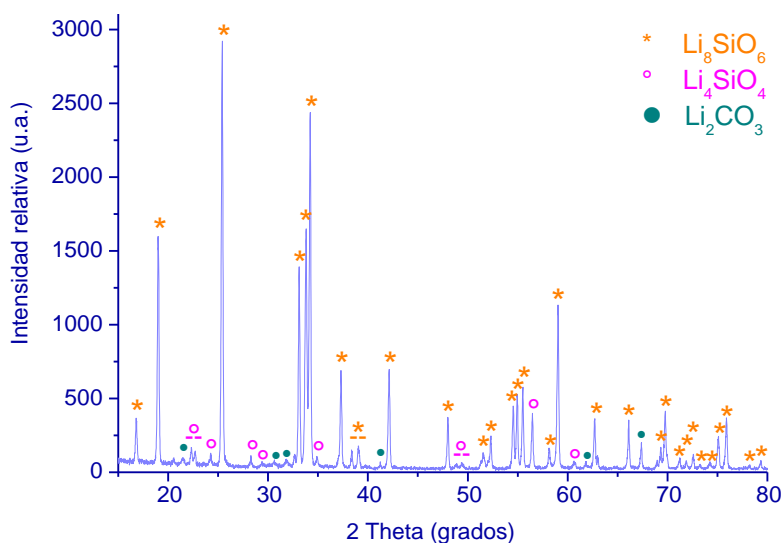
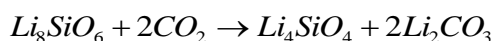


Figura 10. Difractograma del producto de síntesis.

Como se puede observar en la figura 10, el sólido está constituido por tres compuestos diferentes. La primera fase corresponde al Li_8SiO_6 (JCPDS - 42-0403), la segunda al ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) (JCPDS - 37-1472) y la tercera corresponde al carbonato de litio (Li_2CO_3) (JCPDS - 22-1141), estos últimos se encuentra en concentraciones $\leq 5\%$, dichas concentraciones fueron evaluadas en función de las reflexiones de cada compuesto. Cabe mencionar que el equipo utilizado para realizar el análisis de DRX solo puede detectar a un compuesto si este tiene una concentración mayor al 5%. La presencia de dichas fases indica que el Li_8SiO_6 posee la propiedad de capturar CO_2 aun a temperatura ambiente, esto se debe a que el material reacciona con el CO_2 del ambiente. Los resultados del análisis de difracción de rayos X sugieren que la reacción por medio de la cual se lleva a cabo el proceso de captura de CO_2 en Li_8SiO_6 es la siguiente:



Esta reacción ya ha sido estudiada por Y. Duan y colaboradores mediante un estudio teórico a través de un programa computacional, y se ha propuesto que el aumento de peso máximo teórico es del 49.01% para esta reacción [16].

3.1.2 Adsorción de N_2

A partir del análisis de adsorción de N_2 , se obtuvo una isoterma de adsorción-desorción tipo II (figura 11) de acuerdo con la calificación de la IUPAC [42]. Esto es indicativo de que el oxosilicato de litio es un material no poroso.

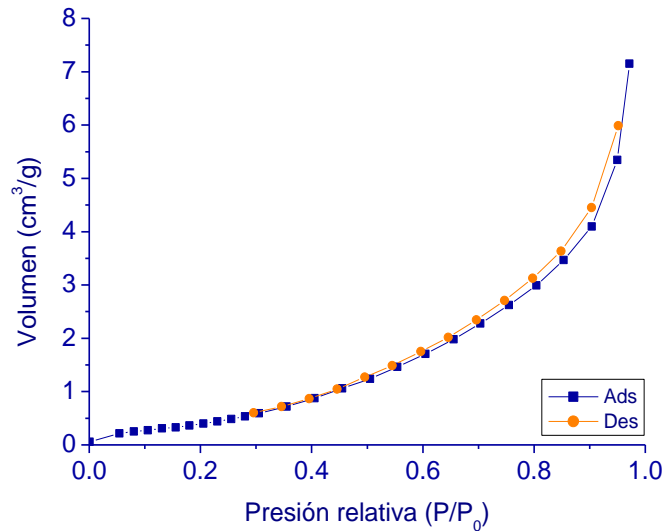


Figura 11. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ de la muestra obtenida de la etapa de síntesis.

A partir de la isoterma obtenida, se empleó el método BET para determinar el área superficial del Li₈SiO₆. El valor obtenido fue de 1.5 m²/g, este valor es relativamente pequeño, el cual se esperaba debido al método de síntesis utilizado (reacción en estado sólido).

3.1.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La microscopia electrónica de barrido se utilizó para determinar algunas características microestructurales del Li₈SiO₆. Las micrografías obtenidas se presentan en la figura 12.

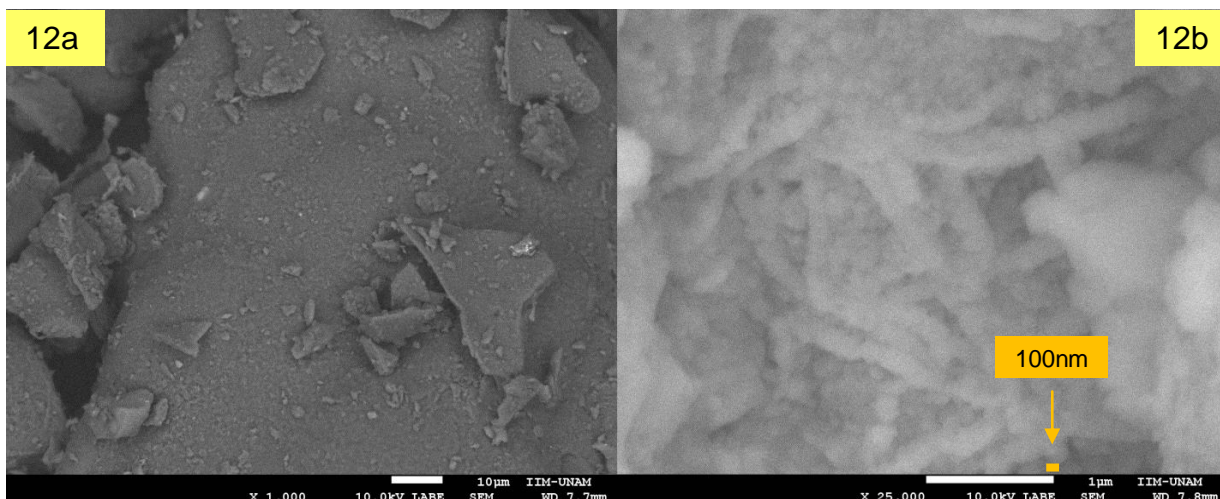


Figura 12. Micrográficas de la muestra de Li_8SiO_6 sintetizada, a) amplificado 1000 veces, b) amplificado 25000 veces.

Como se puede observar, este material tiene una conformación microestructural basada en agregados altamente sinterizados con tamaños de partícula promedio de $50\ \mu\text{m}$ (figura 12a). Un análisis más detallado, mostró la presencia de una superficie corrugada formada por el proceso de sinterización de diminutas partículas de aproximadamente $100\ \text{nm}$ (figura 12b).

3.2 Captura de CO_2

Una vez que el Li_8SiO_6 fue caracterizado, el material se sometió a diversos análisis termogravimétricos (ATG): dinámicos e isotérmicos. El análisis dinámico, fue realizado con el fin de comprobar que el oxosilicato de litio posee la capacidad de capturar CO_2 , así como de observar cualitativamente el proceso de captura de CO_2 . El segundo tipo de análisis está constituido por una serie de isothermas realizadas con el objetivo de determinar la temperatura óptima de captura, esclarecer el mecanismo de reacción y evaluar los parámetros cinéticos del proceso.

3.2.1 ATG dinámico

El análisis dinámico fue efectuado desde una temperatura de 30°C hasta 800°C, mediante una rampa de calentamiento de 5°C/min en un flujo de 60 mL/min de CO₂. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 13.

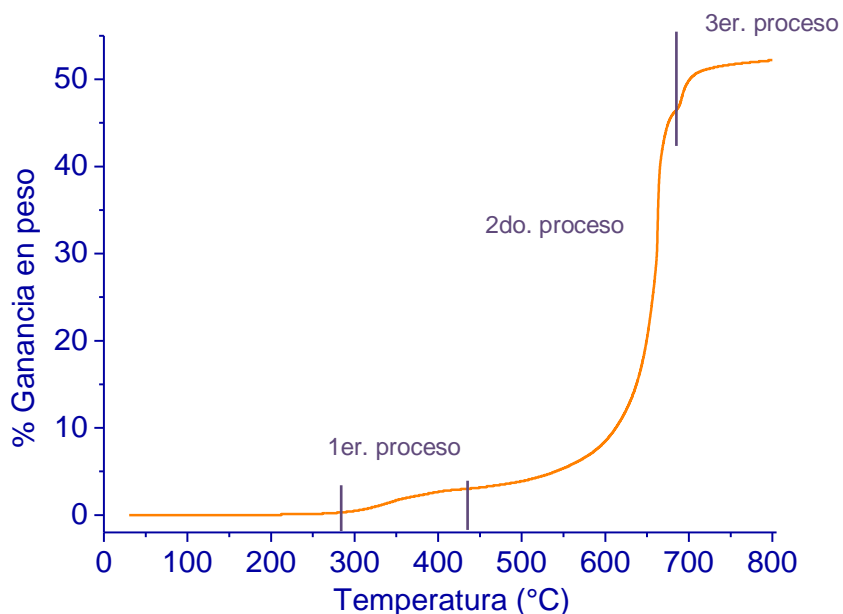
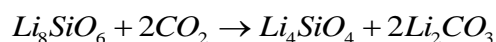


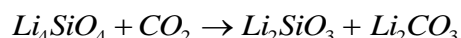
Figura 13. Termograma dinámico, oxosilicato de litio expuesto al flujo de CO₂.

El termograma dinámico (figura 13) muestra claramente que el oxosilicato de litio posee la propiedad de capturar CO₂, y que el proceso de captura consta de tres etapas diferentes. La primer etapa tiene lugar entre 286 y 440°C, intervalo en el cual se presenta un incremento del 3.1 % en peso y es atribuido a la reacción superficial entre el oxosilicato de litio y el dióxido de carbono, aquí tiene lugar la formación de carbonato de litio (Li₂CO₃) sobre la superficie de las partículas del cerámico. Posteriormente, entre 440 y 680°C se registró una ganancia del 43.1 % en peso. Este aumento es promovido por la activación de procesos difusivos de carácter intercrystalino y de difusión del CO₂ a través del bulto del material. A medida que aumenta la temperatura, la actividad de los procesos de difusión se intensifica. Finalmente, a partir de 680°C se obtuvo un incremento del 6% en peso, dando un total de 52.2% en peso ganado. Este valor es muy cercano al

incremento de peso máximo teórico (49.01% en peso [16]), que se muestra en la tabla 3 para la siguiente reacción:



La diferencia de peso, podría estar relacionada con una posible reacción secundaria entre el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) formado y el CO_2 , de acuerdo a la siguiente reacción [51].



Los resultados obtenidos, muestran que el proceso de captura de CO_2 en Li_8SiO_6 es similar a aquellos que han sido observados para otros cerámicos de litio, tales como el Li_2O [31], el Li_4SiO_4 [33], el Li_5AlO_4 [4] y el Li_2CuO_2 [38]. En estos materiales, a temperaturas bajas el proceso de quimisorción se efectúa por medio de la reacción superficial, y al mismo tiempo se forma una capa de carbonato de litio sobre las partículas del cerámico. Una vez que la temperatura aumenta lo suficiente, los procesos de difusión se activan, y la reacción continúa a través del bulto del material completando el proceso de captura de CO_2 .

3.2.2 Isotermas

Una vez que se comprobó que el oxosilicato de litio es capaz de capturar CO_2 , se realizó un conjunto de isotermas (entre 500 y 700°C). Las isotermas fueron realizadas en una atmósfera saturada de CO_2 y los resultados fueron registrados por un tiempo de 3 horas. En la figura 14 se presentan los distintos termogramas obtenidos.

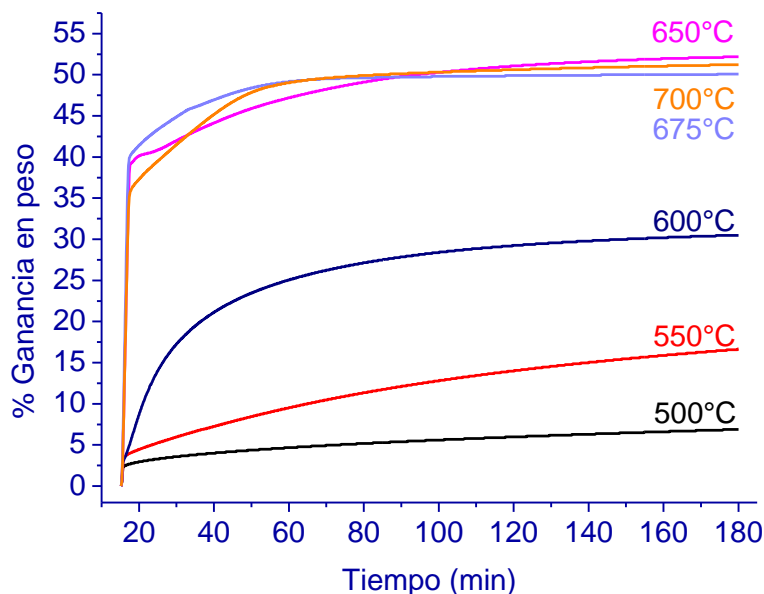
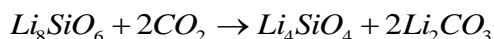


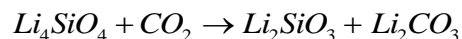
Figura 14. Isotermas de quimisorción de CO₂ en Li₈SiO₆.

Como se puede observar en la figura 14, el proceso de captura de CO₂ presenta diferentes comportamientos exponenciales, en donde la cantidad máxima de CO₂ quimisorbida es función de la temperatura. Mientras que a 500°C se obtuvo un aumento en peso del 6.89%, a 700°C se registro un incremento del 51.23%. Sin embargo, a temperaturas mayores o iguales a 650°C, el proceso de captura de CO₂ ocurre principalmente en los primeros minutos de cada isoterma. Ejemplo de ello es la isoterma efectuada a 650°C, la cual en los primeros minutos (≈2 min) incremento su peso en un 39.03 %. Posteriormente se presentó un segundo proceso de absorción, en el cual se obtuvo un incremento del 13.17%, produciendo una ganancia de peso final del 52.2%. Estos resultados sugieren que el proceso de captura de CO₂ en oxosilicato de litio podría estar constituido por dos reacciones diferentes. La primera reacción correspondería a la carbonatación del Li₈SiO₆ y formación del Li₄SiO₄:



Para esta reacción, el aumento de peso máximo teórico es del 49.01% [16], el cual es cercano al 52.2% obtenido experimentalmente (ver figura 13). La diferencia en

peso (52.2% - 49.01 = 3.19%), puede entonces ser adjudicada a una posible reacción entre el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) formado y el CO_2 , de tal forma que la reacción corresponde a:



Cabe mencionar que el Li_4SiO_4 solo puede reaccionar con el CO_2 en un intervalo de temperaturas aproximada de 400-580°C [22], razón por la cual, este comportamiento es atribuido a que la presencia de una atmósfera saturada de CO_2 desplaza el equilibrio de la reacción hacia la formación de productos (Li_2CO_3), según el Principio de Le Chatelier [46].

En el caso de las isoterms realizadas a 675 y 700°C, el doble proceso de captura no fue observado y los incrementos de peso finales fueron menores que a 650°C. Asimismo, el proceso de captura de CO_2 fue diferente para cada una de ellas, esto se muestra en la figura 15.

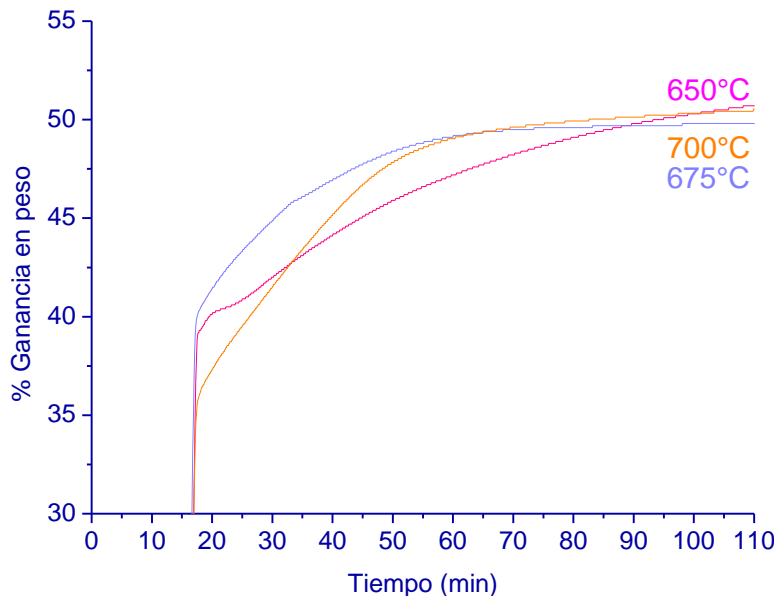


Figura 15. Comportamiento cinético del proceso de captura de CO_2 en Li_8SiO_6

Como se puede apreciar en la figura 15, la velocidad de reacción del proceso de captura de CO_2 es diferente para cada isoterma. A tiempos cortos, las isoterms

realizadas a 650 y 675°C exhiben una velocidad de reacción mayor que a 700°C, esto se debe a que la capa superficial de Li_2CO_3 y Li_4SiO_4 sinteriza a temperaturas mayores a 675°C, impidiendo la libre difusión del CO_2 hacia el bulto del material [25]. A tiempos largos, los procesos de difusión y el equilibrio dinámico de absorción-desorción de la reacción entre el Li_4SiO_4 y el CO_2 rigen el proceso de captura de CO_2 [37].

En la figura 16, se muestran las ganancias finales de CO_2 para cada isoterma realizada.

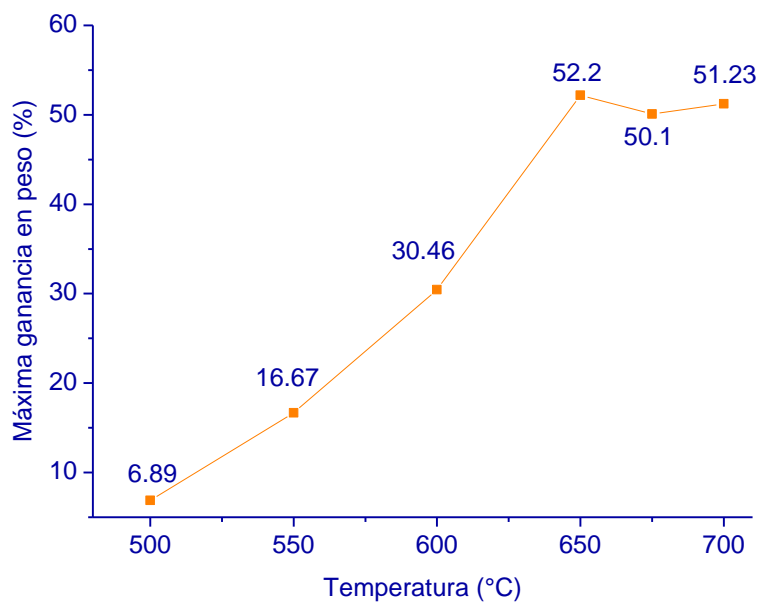


Figura 16. Capturas finales de CO_2 en función de la temperatura.

En la figura 16, se muestran los incrementos máximos de peso obtenidos a las diferentes temperaturas de operación del sistema. A temperaturas menores o iguales a 650°C, la cantidad de CO_2 capturado aumenta en función de la temperatura, debido a que los procesos difusivos intensifican su actividad, generando mayores ganancias de peso. Sin embargo, a temperaturas mayores a 650°C, los poros tienden a sinterizar y el proceso de desorción para la reacción del Li_4SiO_4 inhiben la captura de CO_2 , provocando que a 675 y 700°C se absorba menos CO_2 que a 650°C [37]. En el caso de la isoterma realizada a 700°C, el

incremento en los procesos difusivos intercrystalinos y la fusión parcial del material inducen una mayor ganancia de peso que a 675°C.

3.3 Caracterización de productos del tratamiento térmico

Algunos de los productos obtenidos del tratamiento térmico fueron caracterizados por medio de difracción de rayos X, adsorción de volumetría de nitrógeno y microscopia electrónica de barrido. Esto con el fin de determinar las fases que componen los sólidos producidos durante la captura de CO₂, y establecer las modificaciones estructurales y microestructurales que se producen después de la quimisorción de CO₂.

3.3.1 Difracción de rayos X

El producto de la isoterma realizada a 650°C, fue caracterizado por medio de difracción de rayos X. El difractograma obtenido se muestra en la figura 17.

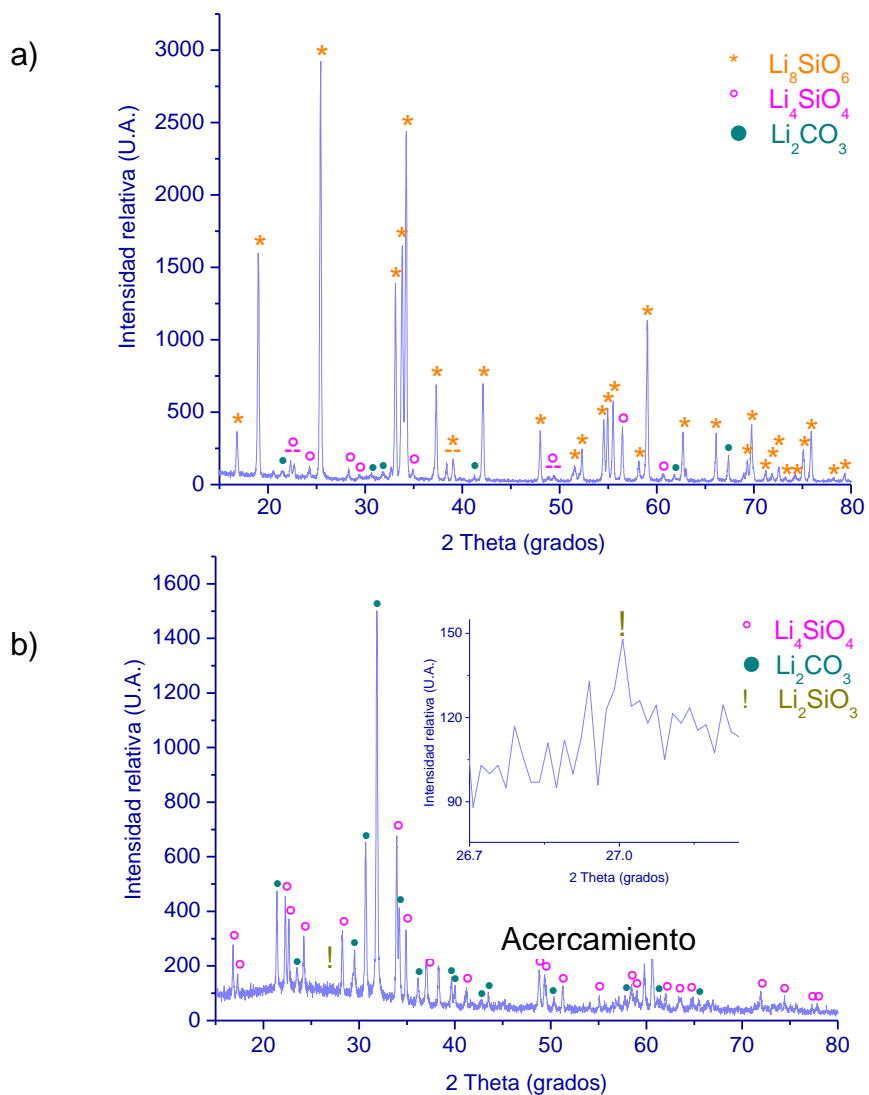


Figura 17. Comparación de los patrones de difracción a) el Li_8SiO_6 y b) Li_8SiO_6 del producto de la isoterma realizada a 650°C .

La figura 17 muestra los difractogramas del oxosilicato de litio y de la muestra de Li_8SiO_6 después del tratamiento térmico. Como se puede ver en la figura 17b, el oxosilicato de litio desapareció completamente y las únicas fases que se detectaron corresponden al Li_4SiO_4 (JCPDS - 37-1472) y Li_2CO_3 (JCPDS - 22-1141). El Li_2SiO_3 no fue observado en el difractograma, esto puede deberse a efectos de concentración. Sin embargo, un análisis minucioso muestra la posible existencia de éste en el sólido analizado a un ángulo de 27° (ver acercamiento).

3.3.2 Adsorción de N₂

El sólido obtenido fue analizado por medio de adsorción volumétrica de N₂. En la figura 18, se observa la isoterma de adsorción-desorción.

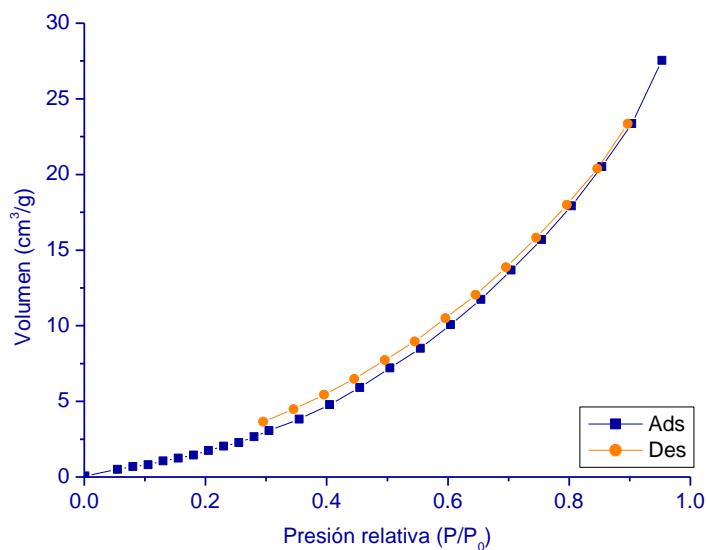


Figura 18. Isotherma de adsorción-desorción del producto obtenido después del tratamiento térmico a 650°C.

La isoterma muestra un comportamiento tipo II según la clasificación de la IUPAC, el cual es propio de materiales no porosos. El área superficial fue evaluada por medio del método BET, y se encontró que este material tiene un área superficial de 11.5 m²/g. En la tabla 5, se comparan las áreas superficiales de la muestras de Li₈SiO₆ antes y después del tratamiento térmico a 650°C.

Material	Área superficial (m ² /g)
Li ₈ SiO ₆	1.5
Li ₈ SiO ₆ (Iso650)	11.5

Tabla 5. Comparación de áreas superficiales de la muestra de Li₈SiO₆ antes y después de la quimisorción de CO₂.

Como se puede ver en la tabla 5, el área del material aumentó más de siete veces después del proceso de captura. Esto se debe a que la reacción entre el oxosilicato de litio y el dióxido de carbono, fragmenta el Li_8SiO_6 en partículas de menor tamaño y se generan diferentes composiciones como son: Li_4SiO_4 , el Li_2CO_3 y el Li_2SiO_3 . La capa externa formada de Li_2CO_3 , Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3 producida sobre las partículas del Li_8SiO_6 , puede contener poros. Los que generan el aumento de área superficial. Este fenómeno ya ha sido observado en otros cerámicos, tal es el caso del Na_2ZrO_3 [25].

3.3.3 Microscopia electrónica de barrido

Adicionalmente, se realizó un análisis morfológico del Li_8SiO_6 después del tratamiento térmico realizado a 650°C por medio de microscopia electrónica de barrido. En la figura 19, se muestran las imágenes del Li_8SiO_6 antes (19a) y después del proceso de captura de CO_2 (19b).

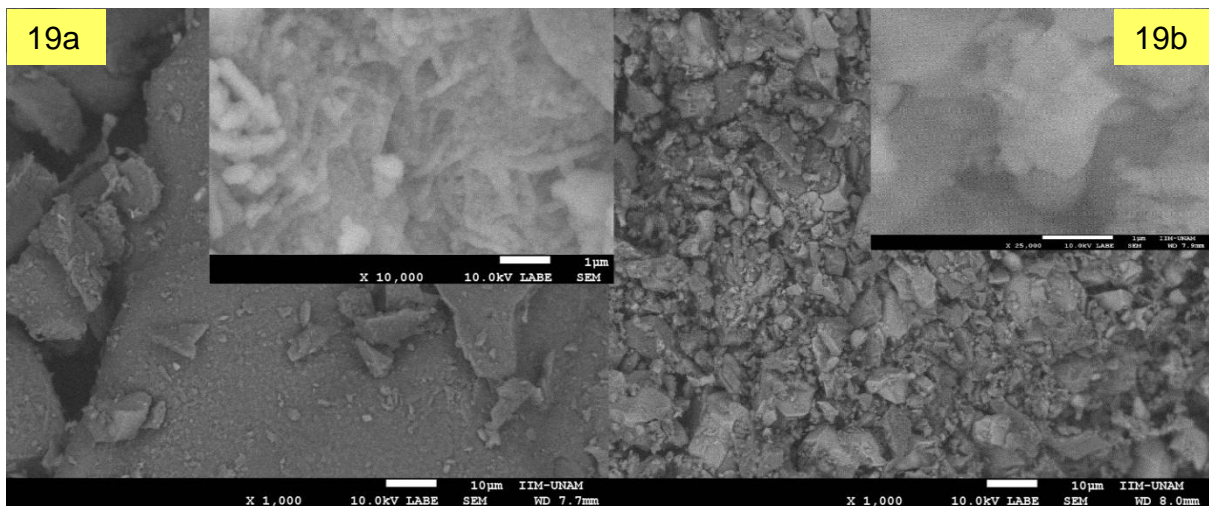


Figura 19. Micrografías del Li_8SiO_6 antes a) y después del proceso de captura de CO_2 efectuado a 650°C b).

Las micrografías muestran un cambio total en la superficie del material, en ellas se puede apreciar que después del proceso de quimisorción; las partículas presentaron una reducción considerable en su tamaño, el cual disminuyó de $50\ \mu\text{m}$ a menos de $10\ \mu\text{m}$ después de la quimisorción de CO_2 . También debe

señalarse que la superficie corrugada tiende a desaparecer. Estos resultados están en total acuerdo con el incremento de área superficial detectado previamente.

3.4 Mecanismo de reacción

Con el propósito de dilucidar el mecanismo de reacción, el Li_8SiO_6 fue sometido a un doble tratamiento isotérmico consecutivo. Inicialmente, la muestra fue calentada hasta 650°C por un periodo de 2 horas y pasó seguido fue enfriada hasta 550°C , temperatura que se mantuvo por un tiempo de 4 horas. El producto obtenido fue caracterizado por medio de difracción de rayos X para comprobar que la reflexión obtenida en el ángulo de 27° (figura 16) corresponde al Li_2SiO_3 .

3.4.1 Captura de CO_2

En esta sección se presentan los resultados y el análisis del termograma obtenido del doble tratamiento isotérmico, mismo que se muestra en la figura 20.

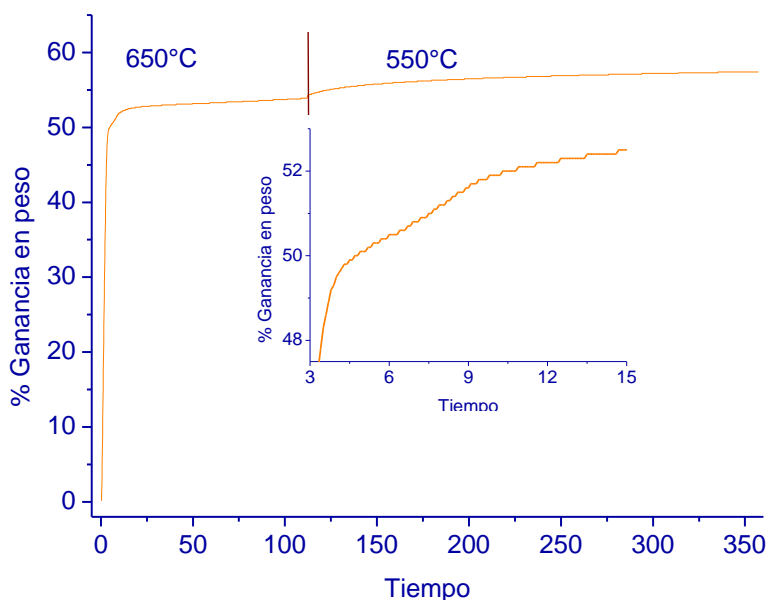
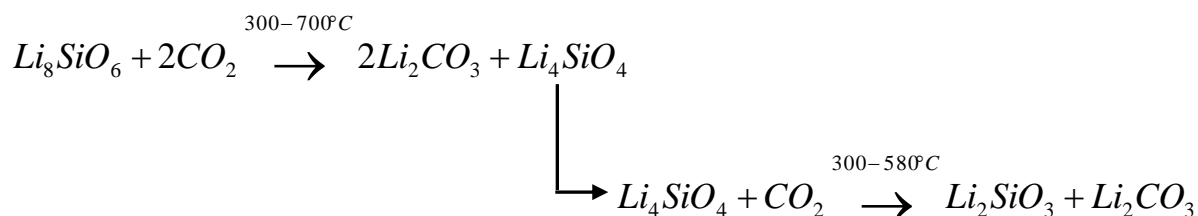


Figura 20. Termograma obtenido del doble tratamiento isotérmico al que fue sometido el Li_8SiO_6 .

Durante el tratamiento isotérmico realizado a 650°C, el doble proceso que aparece en la isoterma a 650°C de las figuras 14 y 15 no pudo ser observado a simple vista. Sin embargo, un acercamiento muestra la existencia del doble proceso, tal cual se observó en las primeras curvas isotérmicas (ver figuras 14 y 15). Como se expuso en la sección 3.2.2, este doble proceso puede estar relacionado con dos reacciones diferentes que involucran la carbonatación del Li_8SiO_6 y la carbonatación parcial del Li_4SiO_4 . Posteriormente, el tratamiento isotérmico efectuado a 550°C presenta un segundo incremento de peso. Este incremento es adjudicado a la carbonatación del Li_4SiO_4 , dando lugar a la formación de Li_2CO_3 y Li_2SiO_3 . Un análisis de difracción de rayos X permitió conocer las reflexiones características del Li_2SiO_3 . Al hacer coincidir la reflexión (27°) encontrada en la figura 17 (b) con el que se obtuvo del difractograma correspondiente al producto del doble tratamiento isotérmico, se demostró que el esquema de reacción del proceso de captura de CO_2 en Li_8SiO_6 es el siguiente:



3.4.2 Difracción de rayos X

Con el fin de comprobar el mecanismo de reacción propuesto, el producto del doble tratamiento térmico fue sometido a difracción de rayos X. En la figura 21, se presenta el difractograma obtenido.

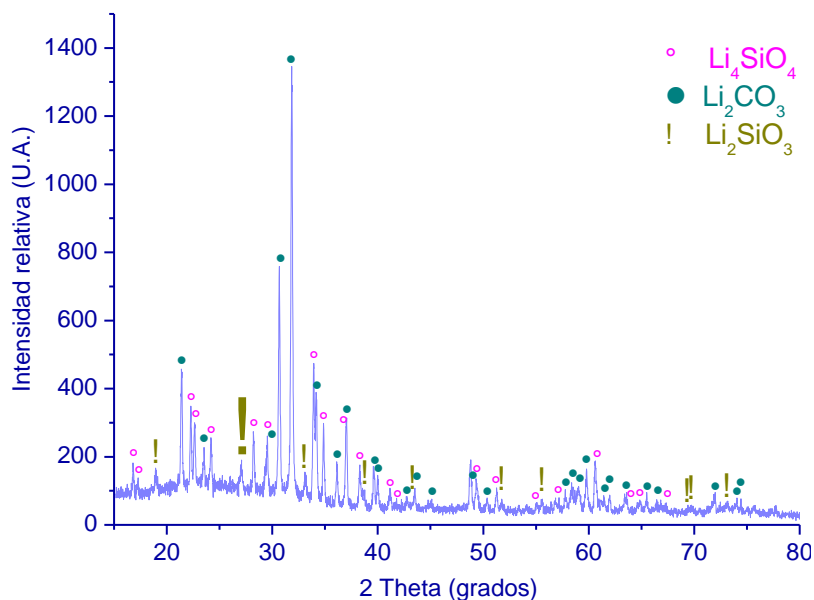


Figura 21. Difractograma del sólido obtenido del doble tratamiento térmico.

La figura 21 muestra los patrones de difracción encontrados en el sólido analizado. En él se pueden apreciar todas las fases que componen el material y se evidencia la presencia del Li_2SiO_3 (JCPDS - 83-1517), cuya reflexión de mayor intensidad corresponde a un ángulo de 27° , de tal forma que se verifica el mecanismo propuesto.

3.5 Parámetros cinéticos

Con el fin de analizar a fondo las curvas isotérmicas presentadas en la figura 14, los datos obtenidos fueron ajustados al modelo cinético que describe una reacción de primer orden, esto con la finalidad de evaluar diversos parámetros como son las constantes de velocidad de reacción asociadas a cada isoterma y la entalpía de activación del proceso de captura de CO_2 en Li_8SiO_6 . Cabe mencionar que la evaluación de las constantes de velocidad y de la energía de activación, solo toma en cuenta aquellos datos que ajustan al modelo cinético antes mencionado. Los cuales corresponden a los primeros minutos (~ 2 min) del proceso de captura de CO_2 , intervalo en el cual se lleva a cabo el proceso de reacción superficial.

3.5.1 Constantes de velocidad de reacción (k)

Tomando en cuenta que todos los experimentos fueron efectuados en una atmósfera saturada de dióxido de carbono, se puede asumir que la reacción entre el Li_8SiO_6 y el CO_2 corresponde a una reacción de primer orden con respecto al Li_8SiO_6 . De tal modo que se puede suponer la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{[\text{Li}_8\text{SiO}_6]}{[\text{Li}_8\text{SiO}_6]_0} = -kt$$

En donde k es la constante de velocidad de reacción (pendiente de la curva), t es el tiempo y $[\text{Li}_8\text{SiO}_6]$ es la concentración del material. En la figura 22 se muestran los gráficos de $\ln [\text{Li}_8\text{SiO}_6]$ contra el tiempo a diferentes temperaturas. Cabe mencionar que los datos siguieron una tendencia lineal a tiempos cortos, es decir, antes de que la superficie del Li_8SiO_6 estuviera completamente cubierta por la capa de carbonato de litio producida en la reacción entre el Li_8SiO_6 y el CO_2 , y que, por lo tanto los procesos difusivos fueran establecidos.

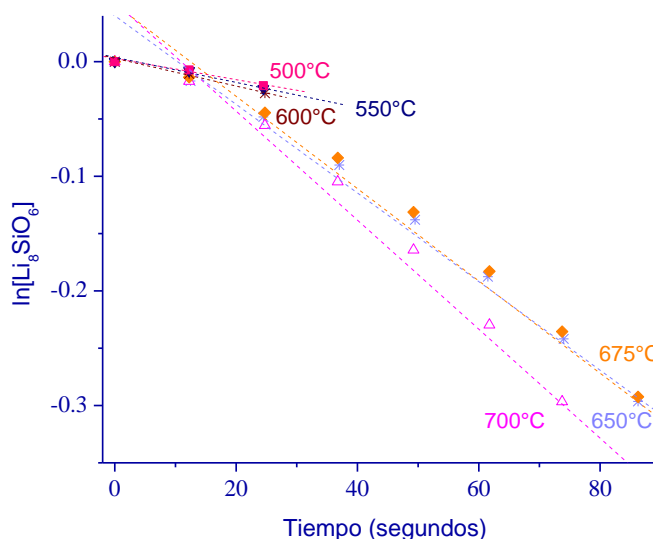


Figura 22. Gráfico de $\ln [\text{Li}_8\text{SiO}_6]$ contra el tiempo utilizado para determinar las constantes de velocidad de reacción del Li_8SiO_6 .

A partir de la figura 22, se determinaron los valores de las constantes de velocidad de reacción superficial correspondientes a cada isoterma realizada. En la tabla 6 se presentan los valores obtenidos.

T (°C)	500	550	600	650	675	700
k (seg ⁻¹)	9.27E-04	0.0012	0.002	0.00387	0.00403	0.00476
R ²	0.9908	0.9928	0.9929	0.9957	0.9951	0.9936

Tabla 6. Valores de las constantes de velocidad de reacción del Li₈SiO₆ a diferentes temperaturas en el proceso de captura de CO₂

Como era de esperarse, los valores de k obtenidos muestran una tendencia a incrementar en función de la temperatura. Mientras que a 500°C se obtuvo un valor de k de 9.27x10⁻⁴, a 700°C el valor de k fue de 4.76x10⁻³.

3.5.2 Entalpía de activación (ΔH)

En este trabajo la ecuación de Eyring fue empleada para evaluar la entalpía de activación del proceso de captura de CO₂ en Li₈SiO₆. Debido a que en la ecuación:

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln \frac{\beta}{h}$$

El término $-\frac{\Delta H^\ddagger}{R}$ corresponde a la pendiente de una recta, al graficar el ln (k/T) contra (1/T) se puede determinar la entalpía de activación. En la figura 23 se muestra el gráfico ln (k/T) versus (1/T). En este caso las constantes k obtenidas ajustaron a una tendencia lineal. El valor de entalpía de activación obtenida fue 48.1kJ/mol.

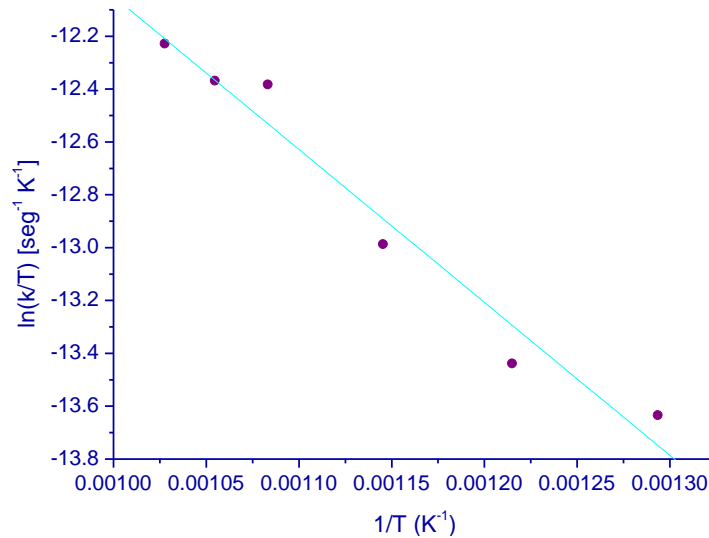


Figura 23. Gráfico $\ln \frac{k}{T}$ vs. $\frac{1}{T}$ (modelo de Eyring), utilizado para obtener el valor de la entalpía de activación.

3.6 Oxosilicato de litio mezclado con carbonatos de potasio y/o sodio

Se ha demostrado que el proceso de captura de CO₂ en cerámicos de litio, tales como los silicatos de litio, se ve beneficiado cuando el material es mezclado con carbonatos de potasio (K₂CO₃) o sodio (Na₂CO₃) [28], tal es el caso del Li₄SiO₄ [28] y del Li₂ZrO₃ [50]. Esto se debe a que durante el proceso de quimisorción se forman mezclas eutécticas entre el Li₂CO₃ formado de la carbonatación del material y los carbonatos de potasio o sodio. Este tipo de mezcla ayuda a mejorar los procesos difusivos, debido a las fusiones parciales de la superficie de las partículas, y en consecuencia la captura de CO₂. Ante tal evidencia, en este trabajo el Li₈SiO₆ fue mezclado con carbonatos de potasio (K₂CO₃) y/o sodio (Na₂CO₃), con el objetivo de mejorar la capacidad de captura de CO₂ del Li₈SiO₆.

3.6.1 Li₈SiO₆ mezclado con K₂CO₃

El Li₈SiO₆ sintetizado fue mezclado mecánicamente con 10% en peso de K₂CO₃, a esta muestra se le denominó K-Li₈SiO₆. Posteriormente, este material fue sometido a una serie de análisis para su caracterización. Con el fin de determinar la capacidad de captura de CO₂ del material, se realizaron diversos análisis

termogravimétricos en una atmósfera saturada de CO_2 . Finalmente, algunos de los productos fueron caracterizados por medio de DRX y adsorción volumétrica de nitrógeno para determinar los cambios de composición y estructurales que sufre el material después del proceso de captura de CO_2 .

3.6.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 24, se presenta el difractograma obtenido de la muestra $\text{K-Li}_8\text{SiO}_6$.

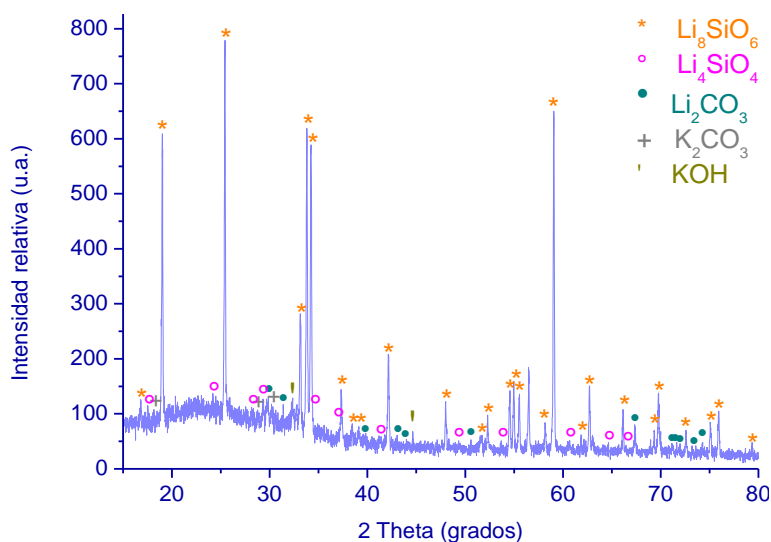


Figura 24. Difractograma de la muestra $\text{K-Li}_8\text{SiO}_6$.

El análisis de difracción de rayos X muestra que el sólido analizado está compuesto por cinco fases. La primera corresponde al Li_8SiO_6 (JCPDS - 42-0403) cuya reflexión de mayor intensidad corresponde a un ángulo de 25.48° en 2θ , aproximadamente, la segunda fase que se detectó fue el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) (JCPDS - 37-1472), y la tercera corresponde al carbonato de litio (Li_2CO_3) (JCPDS - 22-1141). Estas dos fases aparecen debido a que el Li_8SiO_6 se carbonata parcialmente con el ambiente, esto es un buen indicio de que el material quimisorbe CO_2 aun a temperatura ambiente. La cuarta fase detectada es el K_2CO_3 y la quinta fase corresponde al KOH , este último se presenta debido a que el potasio es higroscópico, por lo que en presencia del agua y humedad del ambiente se hidrata.

3.6.1.2 Adsorción de N₂

El análisis de adsorción volumétrica de N₂ fue empleado para determinar las características microestructurales de la muestra K-Li₈SiO₆. La isoterma de adsorción-desorción de N₂ obtenida se presenta en la figura 25.

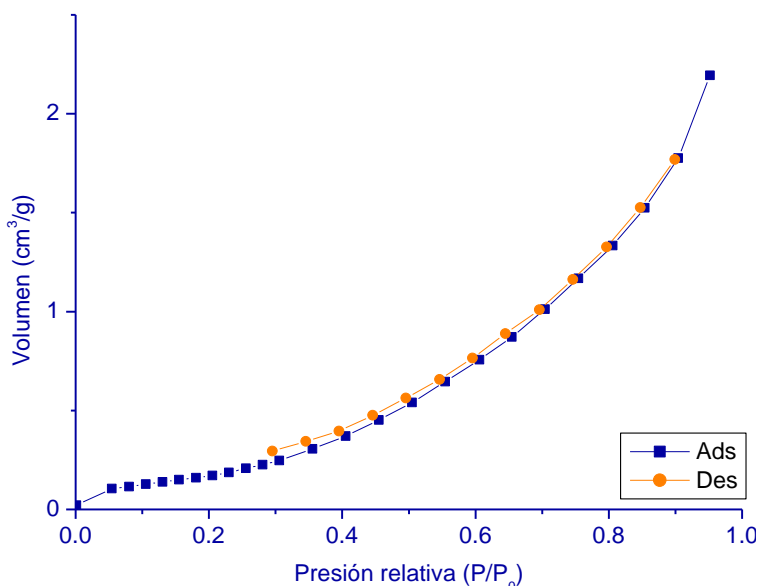


Figura 25. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ de la muestra de K-Li₈SiO₆.

La isoterma de adsorción-desorción de N₂ presenta un comportamiento tipo II según la clasificación de la IUPAC. Esto indica que el sólido analizado es un material no poroso. Por medio de método BET se determinó el valor del área superficial del la muestra K-Li₈SiO₆. El valor obtenido es de 0.7 m²/g.

3.6.1.3 Captura de CO₂

La capacidad de captura de CO₂ del K-Li₈SiO₆ fue evaluada por medio de una serie de análisis termogravimétricos. Inicialmente, el sólido fue sometido a un análisis termogravimétrico, dinámico, para observar las características cualitativas del proceso de captura de CO₂. Posteriormente, el termograma obtenido fue comparado con la figura 13 correspondiente al termograma dinámico del proceso de quimisorción de CO₂ en Li₈SiO₆. A partir de esta comparación, se definió el intervalo de temperatura en el cual la adición de potasio ayuda a la quimisorción

de CO_2 , razón por la cual se eligieron diversas temperaturas para realizar los diversos análisis termogravimétricos isotérmicos que se presentan.

3.6.1.3.1 ATG dinámico

En la figura 26 se presenta la comparación de los termogramas obtenidos de los análisis dinámicos para el proceso de quimisorción de CO_2 en Li_8SiO_6 y en $\text{K-Li}_8\text{SiO}_6$.

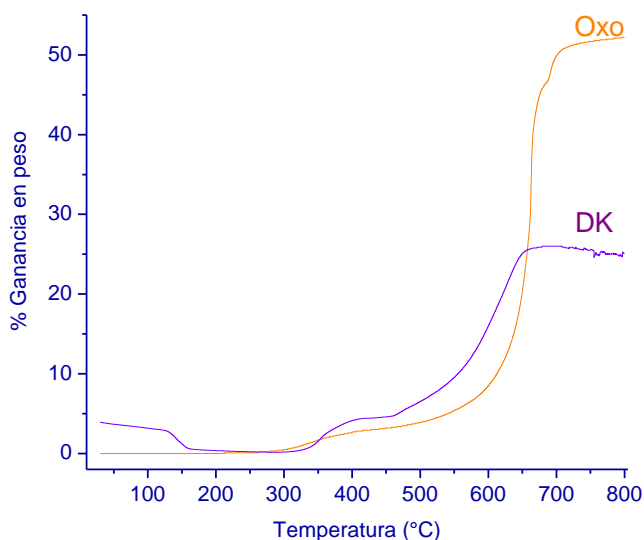
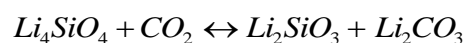


Figura 26. Comparación de los termogramas del proceso de quimisorción de CO_2 en Li_8SiO_6 (Oxo) y en $\text{K-Li}_8\text{SiO}_6$ (DK).

En la figura 26 se aprecia claramente que la muestra de $\text{K-Li}_8\text{SiO}_6$ es capaz de capturar CO_2 , y que el carbonato de potasio genera un ligero incremento en la cantidad de CO_2 quimisorbido en el intervalo de 350 a 650°C, en comparación con el termograma de la muestra original de Li_8SiO_6 (figura 13).

El termograma correspondiente a la muestra de $\text{K-Li}_8\text{SiO}_6$, presenta cuatro comportamientos distintos. Inicialmente, en el intervalo de 30 a 300°C se observa un proceso de deshidratación-deshidroxilación, el cual produce una disminución de peso del 3.89%. Esta ligera pérdida, no es observada en el termograma de la muestra de Li_8SiO_6 , por lo que esta disminución de peso se atribuye al carácter higroscópico del potasio, es decir, la pérdida de peso se adjudica a la evaporación

de moléculas superficiales de agua adsorbidas y a la descomposición de hidróxidos de potasio (KOH). El segundo proceso, presenta un incremento del 4.43 % en peso en el intervalo de 300 a 460°C, incremento que es promovido por la reacción superficial entre el oxosilicato de litio y el dióxido de carbono, dando paso a la formación de carbonato de litio (Li_2CO_3) sobre la superficie de las partículas del cerámico. Cabe mencionar que a partir de 350.9°C aproximadamente, la muestra de $\text{K-Li}_8\text{SiO}_6$ presenta una mayor ganancia de peso que la obtenida en el Li_8SiO_6 , hecho que refuerza la idea de que el carbonato de potasio ayuda a la quimisorción de CO_2 . Posteriormente, entre 460 y 700°C se registra la mayor ganancia de peso, la cual corresponde a un incremento del 21.56 %, este aumento es promovido por la activación de los procesos difusivos, mismos que son impulsados por la formación de mezclas eutécticas entre el carbonato de litio y el carbonato de potasio. Hasta este momento la ganancia de peso final es del 26.0%. Finalmente, a partir de 630°C el material presenta una leve pérdida de peso. Este hecho es adjudicado a que a estas condiciones el equilibrio de absorción-desorción de la reacción entre el Li_4SiO_4 y el CO_2 puede ser activado.



3.6. 1.3.2 Isotermas

Con base en la figura 26, se estableció el intervalo de temperatura en el cual el K_2CO_3 ayuda a la quimisorción de CO_2 . En la figura 27, se presentan las isotermas efectuadas a las diferentes temperaturas seleccionadas.

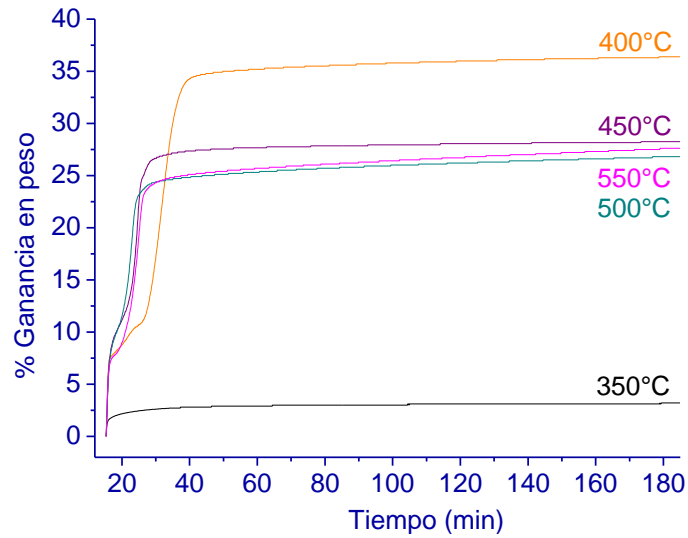


Figura 27. Isotermas de sorción de CO_2 en $\text{K-Li}_8\text{SiO}_6$.

Como se puede observar en la figura 27, el proceso de quimisorción de CO_2 en $\text{K-Li}_8\text{SiO}_6$ presenta dos comportamientos distintos. A temperaturas mayores o iguales a 400°C , el sólido analizado exhibe durante los primeros minutos del proceso, la reacción química entre las moléculas superficiales del Li_8SiO_6 y el CO_2 . Posteriormente, la activación de los procesos difusivos son los encargados de promover el proceso de quimisorción. Sin embargo, la isoterma realizada a 350°C solo presenta el primer fenómeno, es decir, a esta temperatura los procesos difusivos son nulos. Un análisis más detallado, muestra que a medida que la temperatura aumenta, los procesos de difusión son activados a menores tiempos (figura 28).

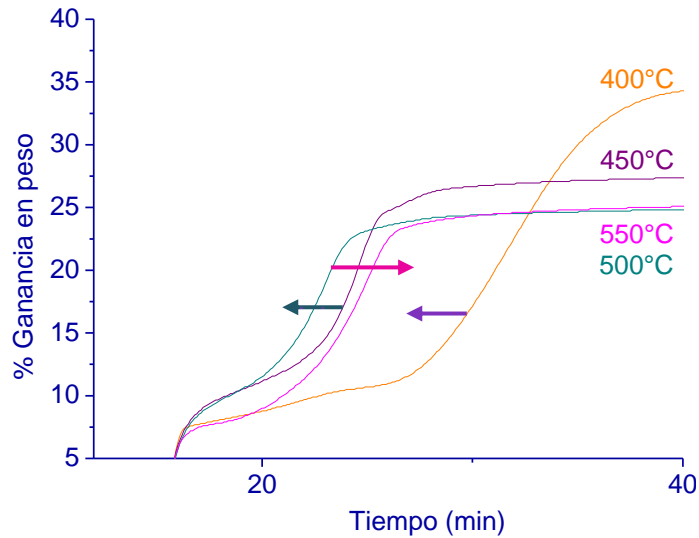


Figura 28. Isotermas de sorción de CO₂ en K-Li₈SiO₆ (acercamiento).
Activación de los procesos difusivos.

En la figura 28, se muestran los diferentes comportamientos que presenta el proceso de quimisorción a medida que aumenta la temperatura. Para temperaturas entre 400 y 500°C, la activación de los procesos difusivos es más rápida a medida que aumenta la temperatura. Sin embargo, en el caso de la isoterma realizada a 550°C los procesos de difusión se vuelven más lentos, este hecho puede ser adjudicado al efecto del cerrado de poros o sinterizado del material, el cual dificulta la difusión del CO₂ hacia el interior del sólido.

Por otro lado, la máxima cantidad de CO₂ quimisorbido varía en función de la temperatura. En la figura 29 se presentan los incrementos máximos de peso para cada temperatura de operación.

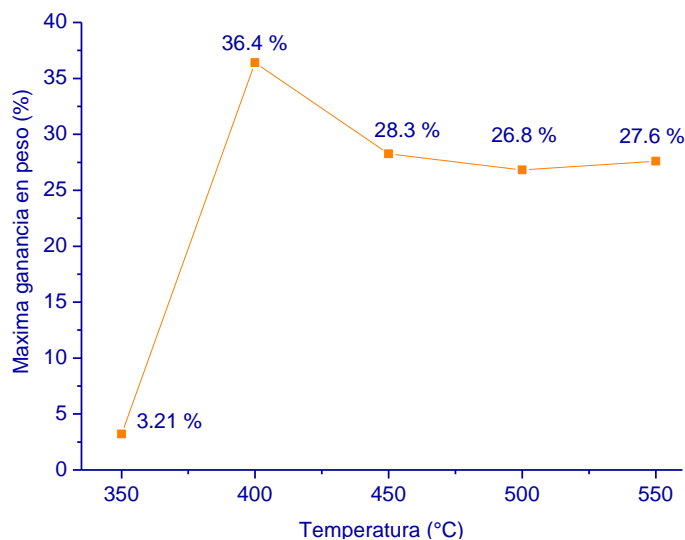


Figura 29. Cantidades máximas de CO₂ quimisorbido en función de la temperatura en el K-Li₈SiO₆.

Como se puede observar en la figura 29, a partir de 400°C se observa una clara disminución en la cantidad final de CO₂ quimisorbido. Este hecho es explicado por el efecto del cerrado de poros o sinterización. Posteriormente, a 550°C la cantidad de CO₂ capturada aumenta ligeramente debido a que los procesos difusivos intensifican su actividad, de tal forma que es mayor la influencia de los procesos difusivos que el del cerrado de poros o sinterización.

3.6.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

Con el fin de identificar las fases formadas durante el proceso de quimisorción de CO₂ en la muestra K-Li₈SiO₆, el producto obtenido de la isoterma realizada a 400°C fue sometido a un análisis de difracción de rayos X. El difractograma obtenido se presenta en la figura 30.

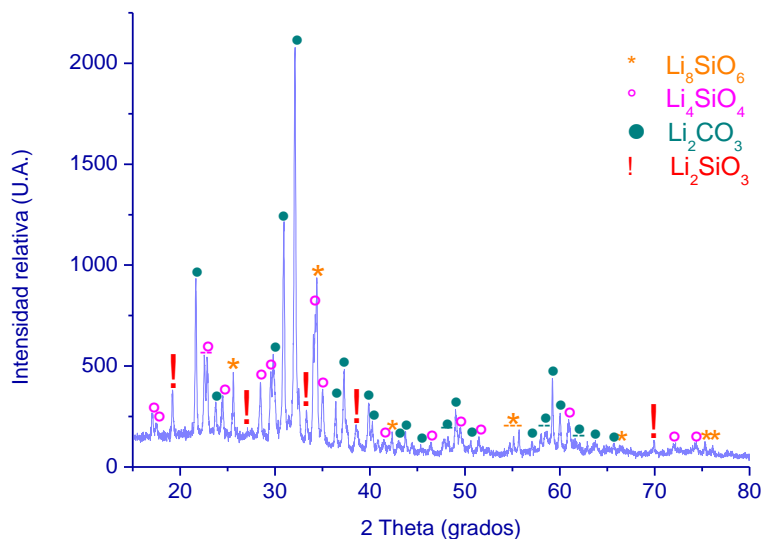


Figura 30. Difractograma del sólido obtenido del proceso de quimisorción de CO_2 en $\text{K-Li}_8\text{SiO}_6$ a 400°C .

A diferencia de los difractogramas de las muestras de Li_8SiO_6 que fueron tratadas térmicamente (ver figuras 17 y 21), en el difractograma de la muestra de $\text{K-Li}_8\text{SiO}_6$ tratada térmicamente a 400°C el Li_8SiO_6 (JCPDS - 42-0403) no reacciona por completo. En la figura 30, se ve claramente que la fase que se encuentra en mayor concentración corresponde al Li_2CO_3 (JCPDS - 22-1141). Las otras dos fases corresponden al Li_4SiO_4 (JCPDS - 37-1472) y al Li_2SiO_3 (JCPDS - 83-1517), este último no se aprecia en el difractograma de la muestra de Li_8SiO_6 tratada térmicamente a 650°C (figura 17).

Estos resultados concuerdan con el termograma del análisis dinámico al que fue sometido el $\text{K-Li}_8\text{SiO}_6$. Dejando a la vista, que el K_2CO_3 mejora el proceso de captura de CO_2 en el intervalo de temperaturas en el cual el Li_4SiO_4 puede carbonatarse para formar Li_2SiO_3 y Li_2CO_3 .

3.6.1.5 Adsorción de N_2

El producto de la isoterma realizada a 400°C fue sometido a un análisis de adsorción volumétrica de N_2 . Esto con el fin de determinar los cambios microestructurales que sufre el material, y evaluar el área superficial que posee el

material después de quimisorber CO_2 . En la figura 31 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N_2 obtenida.

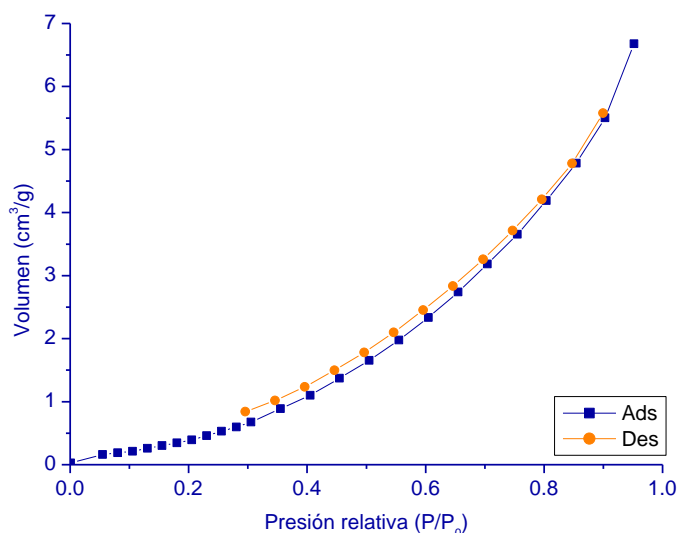


Figura 31. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 del $\text{K-Li}_8\text{SiO}_6$ después del proceso de quimisorción a 400°C .

La isoterma (figura 31) muestra un comportamiento tipo II según la clasificación de la IUPAC, esto indica que el material después del proceso de quimisorción de CO_2 sigue siendo un material no poroso. El área superficial obtenida por medio del método BET es de $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$.

En la tabla 7, se comparan las áreas superficiales para las muestras de Li_8SiO_6 y Li_8SiO_6 mezclado con K_2CO_3 ($\text{K-Li}_8\text{SiO}_6$) antes y después del proceso de quimisorción de CO_2 .

Material	Área superficial (m^2/g)
Li_8SiO_6	1.5
$\text{K-Li}_8\text{SiO}_6$	0.7
Li_8SiO_6 (Iso650)	11.5
$\text{K-Li}_8\text{SiO}_6$ (Iso400)	2.0

Tabla 7. Comparación de áreas superficiales de la muestra de Li_8SiO_6 con y sin carbonato de potasio antes y después de quimisorber CO_2 .

Como se puede ver en la tabla 7, el carbonato de potasio genera una disminución en el área superficial del material. En el caso de las muestra antes del tratamiento térmico, la disminución del área puede atribuirse a la presencia del K_2CO_3 . En la muestra analizada después del proceso de quimisorción, la caída de área es explicada por la fusión del material, esto podría generar que el carbonato de potasio quede atrapado en el interior de los poros del material, bloqueando los mismos.

3.6.2 Li_8SiO_6 mezclado con Na_2CO_3

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización y evaluación de la capacidad de sorción del Li_8SiO_6 mezclado con 10% en peso de Na_2CO_3 , esta muestra fue denominada como Na- Li_8SiO_6 . Asimismo, se presentan los resultados de la caracterización de algunos productos del tratamiento térmico.

3.6.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

A continuación, en la figura 32 se presenta el difractograma de la muestra de Na- Li_8SiO_6 .

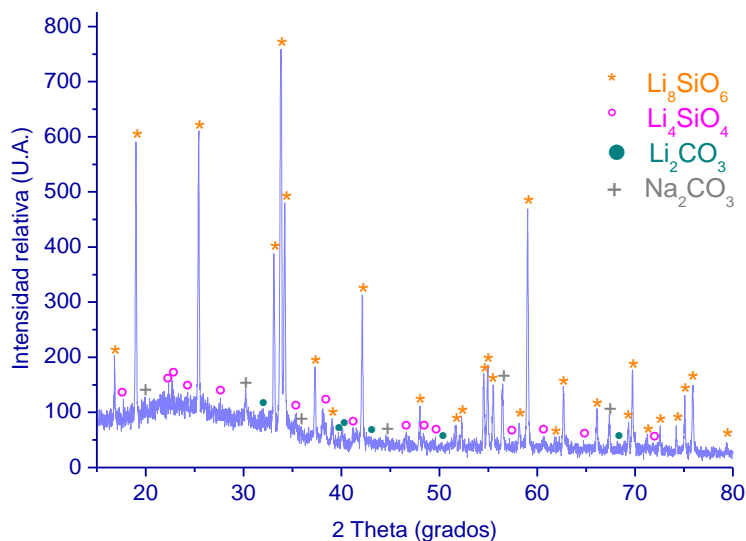


Figura 31. Difractograma de la muestra Na- Li_8SiO_6 .

El difractograma correspondiente a la muestra $\text{Na-Li}_8\text{SiO}_6$ muestra que el sólido analizado está compuesto por cuatro fases distintas. La fase que se encuentra en mayores proporciones es el Li_8SiO_6 (JCPDS - 42-0403), y la reflexión de mayor intensidad, se registró a un ángulo de 33.79° en 2θ aproximadamente. En menores concentraciones se tiene la presencia de ortosilicato de litio (Li_4SiO_4 , JCPDS - 37-1472), carbonato de litio (Li_2CO_3 , JCPDS - 22-1141) y carbonato de sodio (Li_2CO_3 , JCPDS - 22-1141). Ambos compuestos son productos de la carbonatación parcial del Li_8SiO_6 , esto sugiere que el material puede capturar CO_2 a temperatura ambiente.

3.6.2.2 Adsorción de N_2

En la figura 32 se muestra la isoterma de adsorción-desorción del $\text{Na-Li}_8\text{SiO}_6$.

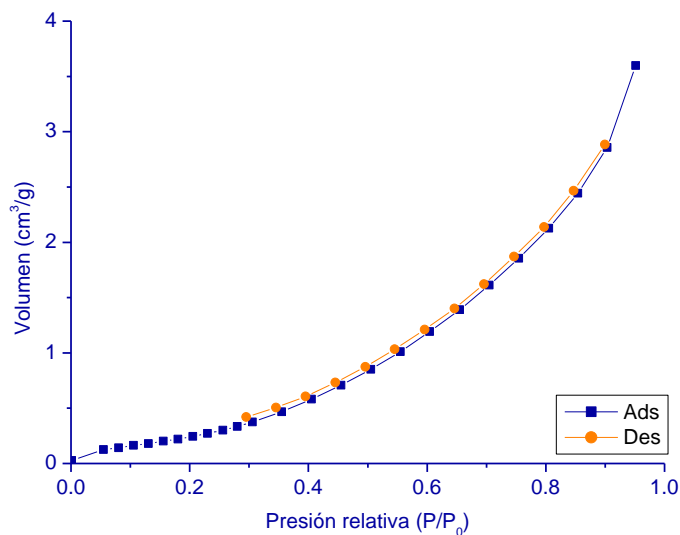


Figura 32. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 de la muestra de $\text{Na-Li}_8\text{SiO}_6$.

La isoterma obtenida del análisis de adsorción volumétrica de N_2 (figura 32), presenta un comportamiento tipo II según la clasificación de la IUPAC. Esto indica que el sólido analizado es un material no poroso. El área superficial fue evaluada mediante el método BET, el cual arrojó un valor de $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$.

3.6.2.3 Captura de CO₂

La evaluación de las propiedades de captura de CO₂ del Na-Li₈SiO₆, fue determinada por medio de una serie de análisis termogravimétricos. Los cuales, pertenecen a la clasificación de análisis termogravimétrico dinámico e isotérmico. El primer análisis nos permite obtener las características cualitativas del proceso de captura de CO₂, y el segundo, nos ayuda a determinar la temperatura óptima de quimisorción de CO₂ en Li₈SiO₆ mezclado con Na₂CO₃. Las temperaturas a las cuales se efectuaron las diversas isothermas que se presentan fueron elegidas en función de la comparación de los termogramas obtenidos de los análisis dinámicos a los que fue sometido el Li₈SiO₆ y el Na-Li₈SiO₆.

3.6.2.3.1 ATG dinámico

En la figura 33, se presentan los termogramas obtenidos de los análisis dinámicos a los que fueron sometidos el Li₈SiO₆ y el Li₈SiO₆ mezclado con Na₂CO₃.

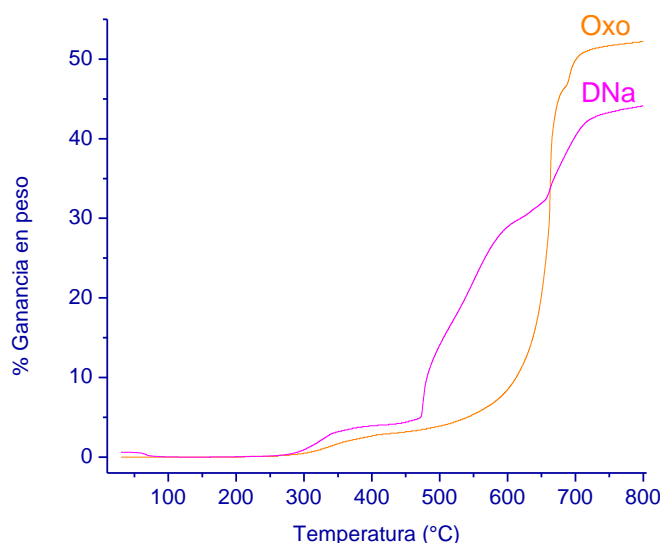
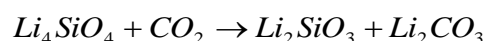


Figura 33. Comparación de análisis dinámicos de los procesos de quimisorción de CO₂ en Li₈SiO₆ (Oxo) y en Na-Li₈SiO₆ (DNa).

El termograma DNa, evidencia al Li₈SiO₆ mezclado Na₂CO₃ como un material con la capacidad de capturar CO₂, y nos permite apreciar que el Na₂CO₃ promueve una mayor quimisorción de CO₂ en el intervalo de 250 a 660°C, en comparación

con el termograma de la muestra de Li_8SiO_6 (Oxo). En el termograma se puede apreciar que el proceso de quimisorción de CO_2 , es llevado a cabo en cuatro etapas. Inicialmente, el material presenta una leve disminución de peso equivalente al 0.6%, en el intervalo de 30 a 250°C, pérdida que está relacionada con la evaporación de moléculas de agua adsorbidas superficialmente y con la deshidroxilación del material. Este primer proceso no es observado en el termograma del Li_8SiO_6 , debido a que no hay presencia de Na. El Na es un elemento higroscópico, por lo que al tener contacto con la humedad del medio ambiente el material adsorbe moléculas de H_2O . El segundo proceso, presenta un incremento del 5.3% en peso en el intervalo de 250 a 470°C, esta etapa del proceso corresponde a la reacción química de las moléculas superficiales del oxosilicato de litio con el dióxido de carbono. El resultado de esta reacción es la formación de una capa de carbonato de litio (Li_2CO_3) y ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) sobre la superficie de las partículas del cerámico. Posteriormente, en el intervalo de 470 a 660°C, la fusión parcial del material inducida por la presencia de mezclas eutécticas, aumenta la actividad de los procesos de difusión intercrystalinos y del CO_2 hacia el interior del material, promoviendo así una ganancia del 27.6% en peso. Finalmente, de 660 a 800°C se presentó un incremento del 11.2% en peso para obtener una ganancia final del 44.1%. Este último incremento podría estar relacionado con la activación de la reacción entre el Li_4SiO_4 y el CO_2 .



Vale la pena recordar que esta reacción solo puede llevarse a cabo a una temperatura aproximada de 550°C [22], por lo que este comportamiento puede explicarse en función de la formación de mezclas eutécticas y del Principio de Le Chatelier [46], es decir, la fase eutéctica generada ayuda a mejorar los procesos de difusión produciendo una mejor interacción entre el material y el CO_2 . Aunado a esto, la presencia de una atmósfera saturada de CO_2 , desplaza el equilibrio de la reacción hacia la formación de productos (Li_2CO_3 y Li_2SiO_3).

3.6. 2.3.2 Isothermas

La figura 33 definió el intervalo en el cual el NaCO_3 ayuda al proceso de quimisorción de CO_2 en Li_8SiO_6 mezclado con Na_2CO_3 . Las isothermas efectuadas a las temperaturas seleccionadas se presentan en la figura 34.

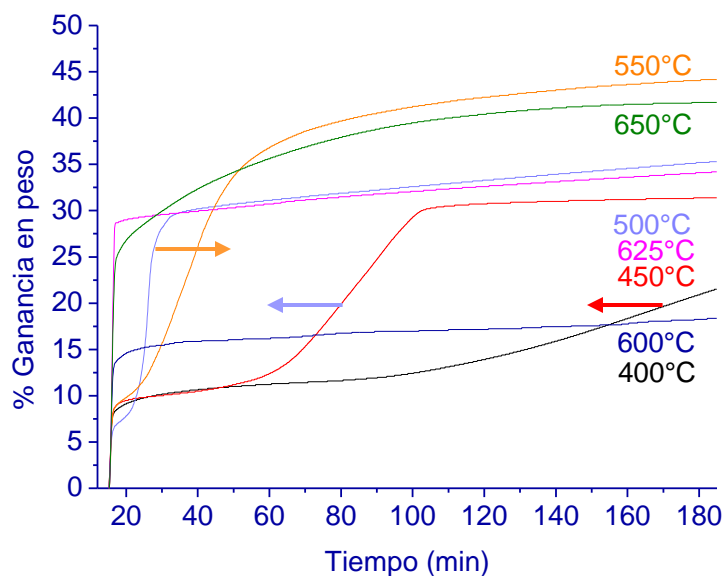


Figura 34. Isothermas de adsorción de CO_2 en $\text{Na-Li}_8\text{SiO}_6$.

Como se puede observar en la figura 34, las isothermas realizadas siguieron dos comportamientos distintos. Las isothermas efectuadas en el intervalo de 400 a 550°C, muestran que el proceso de quimisorción se lleva a cabo mediante dos etapas. En los primeros minutos, la quimisorción se efectúa a través de la reacción entre las partículas superficiales de Li_8SiO_6 y el CO_2 . Una vez que la superficie está cubierta por la capa de Li_2CO_3 y Li_4SiO_4 , la activación de los procesos difusivos es necesaria para poder quimisorber más CO_2 . Como se puede apreciar, en este intervalo de temperaturas la activación de los procesos difusivos es sumamente dependiente de la temperatura, ya que a medida que se incrementa la temperatura, los procesos de difusión se activan más rápido. Sin embargo, la isoterma realizada a 550°C no presentó esta tendencia y el proceso de difusión fue más lento, esto puede ser atribuido al hecho de que a estas condiciones de operación el cerrado de poros o sinterizado dificulta la movilidad del CO_2 hacia el

interior del material. Por otro lado, a temperaturas mayores a 550°C no se distingue el final del proceso de la reacción superficial y la activación de los procesos difusivos. A estas condiciones, la mayor cantidad de CO₂ quimisorbido se alcanza en los primeros minutos del proceso. Aunado a esto, el cerrado de poros se convierte en un factor de suma importancia, tal es el caso de la isoterma realizada a 600°C, en la cual hay una notoria disminución de la cantidad de CO₂ quimisorbida.

En la figura 35 se muestran los incrementos máximos de peso después de 3 horas de experimentación a cada temperatura.

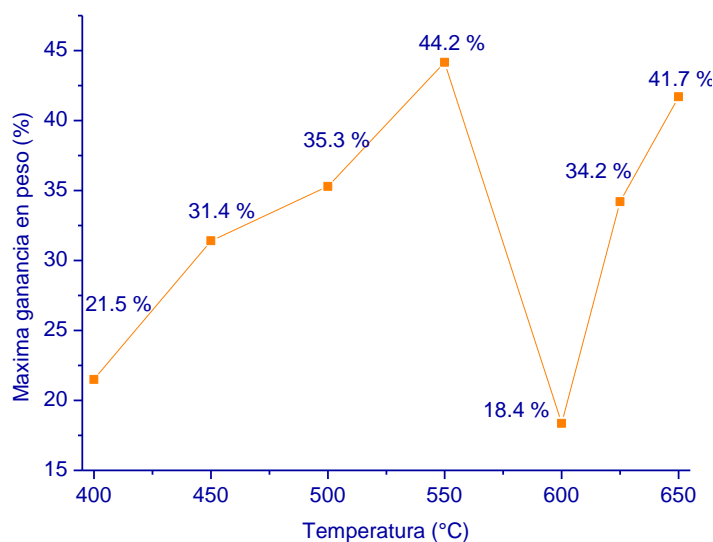


Figura 35. Cantidades máximas de CO₂ quimisorbido en función de la temperatura.

Como se puede observar en la figura 35, la cantidad máxima de CO₂ quimisorbido se presentó a 550°C. Asimismo, se observa que a temperaturas menores o iguales a 550°C la cantidad de CO₂ quimisorbido aumenta en función de la temperatura, esto se debe a que los procesos de difusión incrementan su actividad a medida que la temperatura aumenta. A temperaturas mayores a 550°C, el proceso de quimisorción se ve afectado por el cerrado de los poros. En el caso de la isoterma efectuada a 600°C, el efecto que produce el cerrado de los poros es mayor al de difusión, generando la caída de peso que se observa.

Posteriormente, a temperaturas mayores los procesos de difusión se ven reforzados nuevamente, generando mayores ganancias de peso.

3.6.2.4 Difracción de rayos X (DRX)

A continuación se presenta el difractograma (figura 36) del producto obtenido del tratamiento térmico al que fue sometido el $\text{Na-Li}_8\text{SiO}_6$ a una temperatura de 550°C .

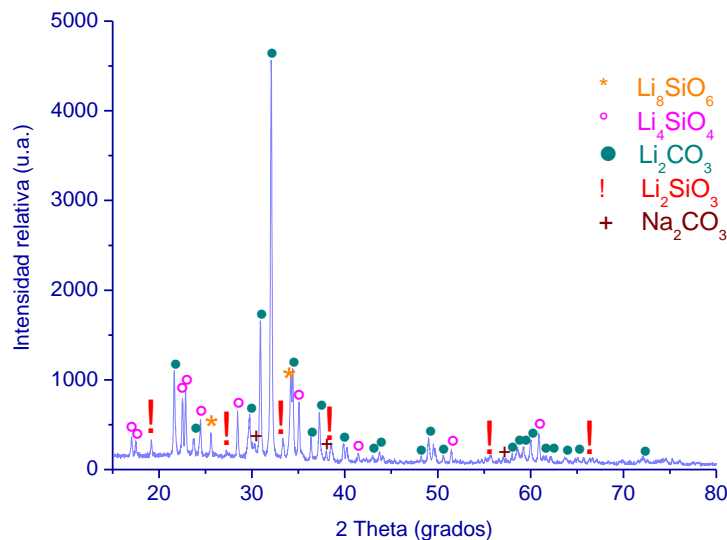


Figura 36. Difractograma del producto obtenido del tratamiento térmico a 550°C

La figura 36, muestra que el producto obtenido del tratamiento térmico está compuesto por cinco fases. En el difractograma se nota claramente que la fase predominante es el Li_2CO_3 (JCPDS - 22-1141), y que el Li_8SiO_6 (JCPDS - 42-0403) se encuentra en concentraciones bajas. La tercera fase corresponde al Na_2CO_3 . Las otras dos fases que se detectaron corresponden al Li_4SiO_4 (JCPDS - 37-1472) y al Li_2SiO_3 (JCPDS - 83-1517). La presencia de este último, está en concordancia con el termograma obtenido del análisis dinámico del Li_8SiO_6 mezclado con Na_2CO_3 . Esto indica que el carbonato de sodio ayuda a mejorar el proceso de captura de CO_2 en el intervalo de temperaturas en el cual se puede originar una carbonatación parcial del Li_4SiO_4 , razón por la cual una de las fases que se encuentran en el difractograma (figura 36) es el Li_2SiO_3 .

3.6.2.5 Adsorción de N₂

El producto del proceso de quimisorción de CO₂ a 550°C fue sometido a un análisis de adsorción volumétrica de N₂. Esto con el fin de determinar los cambios microestructurales que sufre el material, y evaluar el área superficial que posee el material después de la quimisorción de CO₂. En la figura 37 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N₂ obtenida.

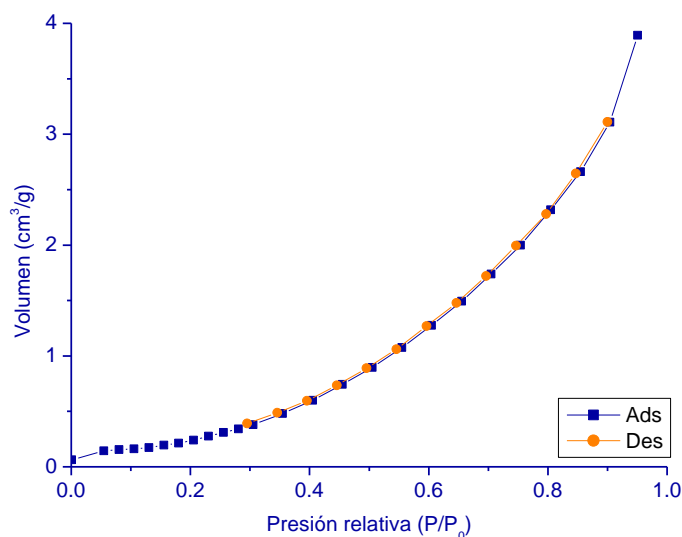


Figura 37. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ del Na-Li₈SiO₆ después del proceso de quimisorción a 550°C.

La isoterma de la figura 37, muestra que el sólido analizado es un material no poroso, esto debido a que la isoterma presenta un comportamiento tipo II según la clasificación de la IUPAC. El área superficial fue determinada por medio del método BET, y se encontró que el sólido tiene un área superficial de 0.8 m²/g.

En la tabla 8, se compara el área superficial de las muestras de Li₈SiO₆ antes y después del proceso de quimisorción de CO₂ con las obtenidas para la muestra Na-Li₈SiO₆.

Material	Área superficial (m ² /g)
Li ₈ SiO ₆	1.5
Na- Li ₈ SiO ₆	1.0
Li ₈ SiO ₆ (Iso650)	11.5
Na-Li ₈ SiO ₆ (Iso550)	0.8

Tabla 8. Comparación de áreas superficiales de la muestra de Li₈SiO₆ con y sin carbonato de sodio antes y después de quimisorber CO₂.

Como se puede ver en la tabla 8, el área superficial de las muestras de Na-Li₈SiO₆ antes y después del proceso de quimisorción de CO₂, son menores que para las muestras de Li₈SiO₆. Es evidente que la adición de Na₂CO₃ al Li₈SiO₆ genera disminuciones de área superficial. Tales reducciones se deben a que el Na₂CO₃ queda atrapado en el interior de los poros del material.

3.6.3 Li₈SiO₆ mezclado con K₂CO₃-Na₂CO₃

Este apartado presenta los resultados obtenidos de mezclar mecánicamente el oxosilicato de litio con 10% en peso de K₂CO₃ y 10% en peso de Na₂CO₃. Esta muestra fue denominada como KNa-Li₈SiO₆. El material fue sujeto a pruebas de caracterización para obtener información acerca de la composición inicial del material, así como determinar las características microestructurales que tiene el material antes del proceso de captura de CO₂. Paso seguido se realizaron diversos análisis termogravimétricos con el propósito de comprobar que el material posee la propiedad de capturar CO₂ y determinar la temperatura óptima de captura. Por último, algunos productos del tratamiento térmico fueron caracterizados por DRX y adsorción volumétrica de N₂.

3.6.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 38, se muestra el difractograma de la muestra $\text{KNa-Li}_8\text{SiO}_6$.

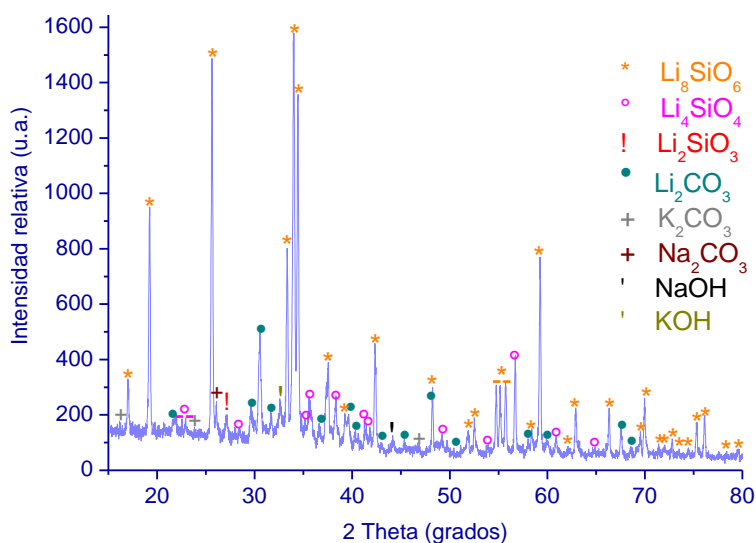


Figura 38. Difractograma del $\text{KNa-Li}_8\text{SiO}_6$.

El difractograma (figura 38) del $\text{KNa-Li}_8\text{SiO}_6$, muestra que el sólido analizado está compuesto por ocho fases. La fase preponderante corresponde al Li_8SiO_6 (JCPDS - 42-0403), y la reflexión de mayor intensidad se encuentra a un ángulo de 34.06° en 2θ . También se encuentran presentes el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) (JCPDS - 37-1472) y el carbonato de litio (Li_2CO_3) (JCPDS - 22-1141). El primero se encuentra en bajas proporciones y es producto de la carbonatación parcial del Li_8SiO_6 . El segundo, se encuentra en mayor concentración respecto al Li_4SiO_4 , este hecho es atribuido a que el Li_4SiO_4 reaccionó con el CO_2 dando paso a la formación de Li_2SiO_3 . Cabe mencionar que esta muestra contiene una mayor cantidad de Li_2CO_3 que las muestras de Li_8SiO_6 mezcladas con K_2CO_3 ó Na_2CO_3 antes del proceso de quimisorción de CO_2 . Con esto se comprueba que el Li_8SiO_6 mezclado con K_2CO_3 y Na_2CO_3 es capaz de capturar CO_2 aun a temperatura ambiente y que ambos carbonatos pueden ayudar a promover la reacción entre el Li_4SiO_4 y el CO_2 . Finalmente, también se encontró la presencia de KOH y NaOH . Ambos compuestos se forman a partir del contacto del material con el aire del medio ambiente.

3.6.3.2 Adsorción de N₂

El producto obtenido de mezclar mecánicamente el Li₈SiO₆ con carbonatos de potasio y sodio, fue analizado por adsorción volumétrica de N₂. La isoterma obtenida es presentada en la figura 39.

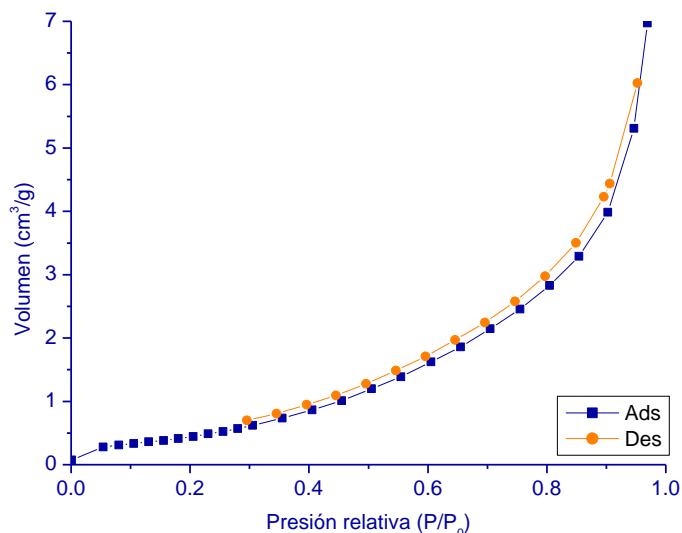


Figura 39. Isotherma de adsorción de N₂ del KNa-Li₈SiO₆.

La isoterma exhibe un comportamiento tipo II según la clasificación de la IUPAC, esto demuestra que el sólido analizado es un material no poroso. A partir de los datos obtenidos, se empleó el método de BET para determinar el área superficial del material, la cual es de 1.7 m²/g.

3.6.3.3 Captura de CO₂

La capacidad de captura de CO₂ del KNa-Li₈SiO₆, fue determinada mediante una serie de análisis termogravimétricos. En un principio, el material fue examinado por medio de un análisis termogravimétrico dinámico, el cual nos permite obtener una visión de las características cualitativas del proceso de captura de CO₂. El termograma obtenido fue comparado con el termograma del análisis dinámico del Li₈SiO₆. Esto con el objetivo de determinar el intervalo de temperatura en el cual la adición de carbonato de potasio y sodio ayuda a capturar más CO₂, y de esta

forma efectuar un conjunto de isotermas para determinar la temperatura óptima de captura de CO_2 en $\text{KNa-Li}_8\text{SiO}_6$.

3.6.3.3.1 ATG dinámico

En la figura 40 se expone la comparación de los termogramas generados en el análisis termogravimétrico dinámico del Li_8SiO_6 y del $\text{KNa-Li}_8\text{SiO}_6$.

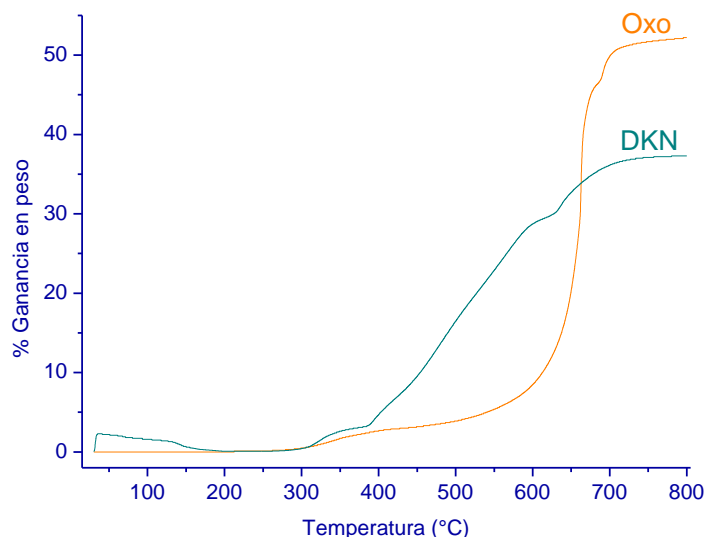
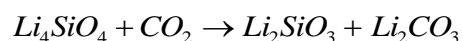


Figura 40. Comparación de análisis dinámicos de los procesos de quimisorción de CO_2 en Li_8SiO_6 (Oxo) y en $\text{KNa-Li}_8\text{SiO}_6$ (DKN).

El termograma DKN evidencia que el Li_8SiO_6 mezclado con K_2CO_3 y Na_2CO_3 posee la propiedad de capturar CO_2 , y que en comparación con el termograma del proceso de captura de CO_2 en Li_8SiO_6 (Oxo), la presencia de los carbonatos de potasio y sodio genera una mayor quimisorción de CO_2 en el intervalo de 310 a 660°C. En el termograma DKN, se aprecia que el proceso de quimisorción de CO_2 se efectúa en cuatro etapas. En el intervalo de 30° a 250°C aproximadamente, se presenta una caída de peso del 2.3%, esta disminución es relacionada con la evaporación de moléculas de agua adsorbidas superficialmente y con la deshidroxilación del material (KOH y NaOH). A 250°C da inicio el segundo proceso, mismo que finaliza a 380°C. Durante este intervalo de temperatura, el material presenta una ganancia del 3.1% en peso, la cual es mayor a la

conseguida en el Li_8SiO_6 . Este incremento es adjudicado a la reacción química entre las partículas superficiales del oxosilicato de litio y el dióxido de carbono. En esta etapa del proceso se produce una capa de Li_2CO_3 y Li_4SiO_4 sobre la superficie de las partículas del cerámico. Posteriormente, en el intervalo de 380 a 630°C, la activación de los procesos de difusión promueve una ganancia del 27.0% en peso. Como se puede ver en la figura 40, la cantidad de CO_2 quimisorbida superó ampliamente la conseguida en Li_8SiO_6 . Finalmente, se registró una ganancia de peso del 7.2% en el intervalo de 630 a 800°C. Este último incremento podría estar relacionado con la reacción entre el Li_4SiO_4 producido durante la carbonatación del Li_8SiO_6 y el CO_2 .



La ganancia de peso final del proceso de quimisorción de CO_2 en $\text{KNa-Li}_8\text{SiO}_6$ es del 37.3%.

3.6. 3.3.2 Isotermas

A partir de la figura 40, se eligió un conjunto de temperaturas para realizar distintos análisis termogravimétricos isotérmicos. Los resultados se exponen en la figura 41.

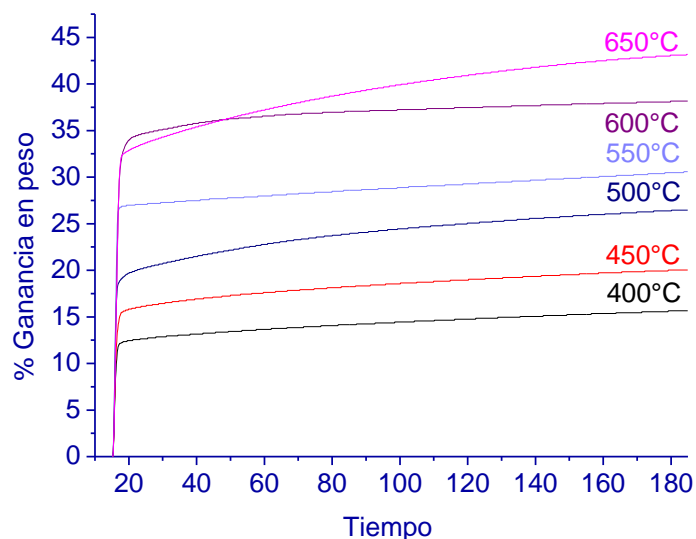


Figura 41. Isotermas de adsorción de CO₂ en KNa-Li₈SiO₆.

Las isotermas del proceso de captura de CO₂ presentan diferentes comportamientos exponenciales, en donde la cantidad máxima de CO₂ quimisorbida es función de la temperatura. Mientras que a 400°C se obtuvo una ganancia máxima de peso del 15.6%, a 650°C se registró un aumento del 43.2%. En todos los casos, las mayores ganancias de peso tuvieron lugar en los primeros instantes de cada isoterma. Como puede apreciarse, a medida que se incrementa la temperatura, la velocidad de reacción también aumenta. Esto indica que los procesos difusivos se intensifican conforme se eleva la temperatura. Sin embargo, la isoterma realizada a 650°C presenta una rapidez de reacción menor que la de 600°C. Este hecho sugiere que a estas condiciones de operación la capa superficial de Li₂CO₃ y Li₄SiO₄ sinteriza, dificultando la libre difusión del CO₂ hacia el bulto del material [25].

3.6.3.4 Difracción de rayos X (DRX)

Con el fin de determinar los cambios de composición que sufre el KNa-Li₈SiO₆ después del proceso de quimisorción de CO₂, el producto obtenido de la isoterma efectuada a 550°C fue analizado por medio de DRX. El difractograma obtenido se presenta en la figura 42.

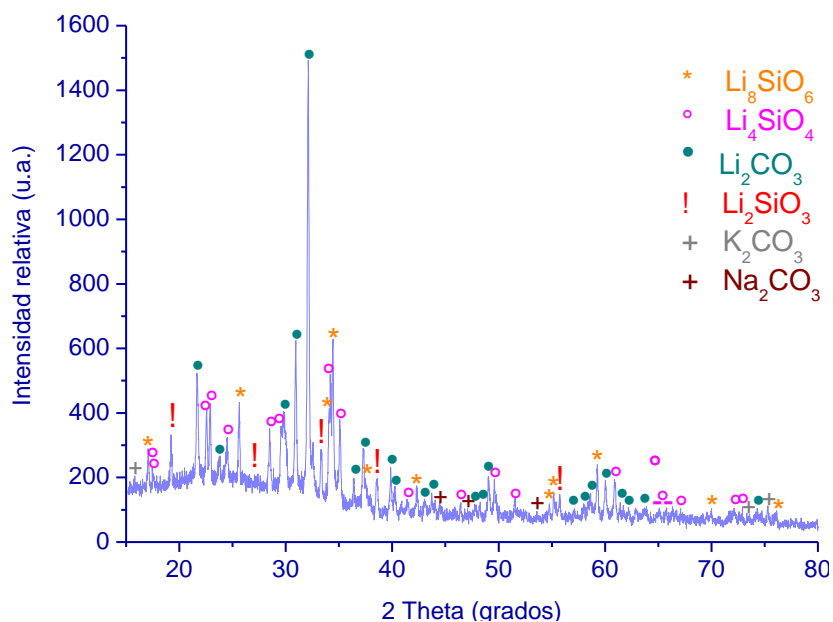


Figura 42. Difractograma del producto del proceso de quimisorción de CO_2 en $\text{KNa-Li}_8\text{SiO}_6$ a 550°C

El difractograma exhibe la presencia de seis fases en el sólido analizado. Puede verse que la fase que se encuentra en mayor concentración corresponde al Li_2CO_3 (JCPDS - 22-1141), cuya reflexión de mayor intensidad se registró a 32.08° en 2θ . La segunda fase que se detectó corresponde al Li_8SiO_6 (JCPDS - 42-0403), cuya reflexión de mayor intensidad se encuentra a 34.50° en 2θ . En el difractograma también se aprecia la presencia del Li_4SiO_4 (JCPDS - 37-1472) y del Li_2SiO_3 (JCPDS - 83-1517). Esto implica que el Li_4SiO_4 formado durante la carbonatación del oxosilicato de litio, puede reaccionar con el CO_2 para formar Li_2SiO_3 . Por último, se detectaron los respectivos carbonatos de litio y potasio.

3.6.3.5 Adsorción de N_2

El producto analizado por DRX, también fue analizado por adsorción volumétrica de N_2 . La isoterma obtenida es presentada en la figura 43.

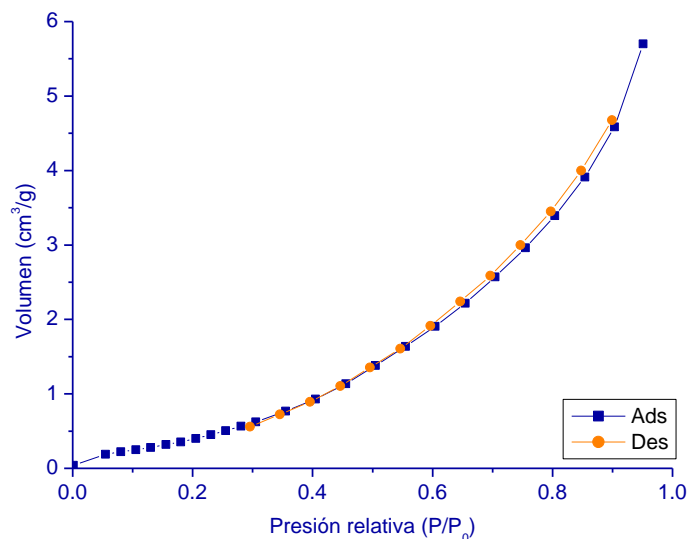


Figura 43. Isotherma de adsorción de N₂ del producto de tratamiento térmico efectuado a 550°C.

Como puede verse la isoterma muestra un comportamiento tipo II según la clasificación de la IUPAC, esto señala que el sólido analizado es un material no poroso. El área superficial fue evaluada por medio del método de BET; y se obtuvo un valor de 1.6 m²/g.

En la tabla 9, se muestra la comparación de áreas superficiales de las muestras de Li₈SiO₆ antes y después del proceso de quimisorción de CO₂ con las estimadas para el Li₈SiO₆ mezclado con K₂CO₃ y Na₂CO₃.

Material	Área superficial (m ² /g)
Li ₈ SiO ₆	1.5
KNa- Li ₈ SiO ₆	1.7
Li ₈ SiO ₆ (Iso650)	11.5
KNa-Li ₈ SiO ₆ (Iso550)	1.6

Tabla 9. Comparación de áreas superficiales de la muestra de Li₈SiO₆ con y sin carbonatos de potasio y sodio antes y después de quimisorber CO₂.

La comparación de las muestras de Li₈SiO₆ y KNa-Li₈SiO₆ antes de tratamiento térmico, nos deja ver que la muestra KNa-Li₈SiO₆ posee una área superficial ligeramente mayor que la de Li₈SiO₆. Esto puede ser atribuido a que la muestra de

Li_8SiO_6 mezclada con K_2CO_3 y Na_2CO_3 posee una cantidad significativa de Li_2CO_3 , por lo que se genera una mayor porosidad. En cuanto a las muestras analizadas después del tratamiento térmico, se observa que la muestra de $\text{KNa-Li}_8\text{SiO}_6$ presenta un área superficial menor. Esto es adjudicado a que los carbonatos quedan atrapados en el interior de los poros del material.

3.7 Comparación de isotermas

A continuación, se comparan las isotermas en las cuales los diferentes materiales analizados presentaron las mayores ganancias de peso. Posteriormente, se muestran las variaciones de peso en función de la temperatura para cada material analizado.

3.7.1 Isotermas a 400°C

En la figura 43, se presenta la comparación de las isotermas efectuadas a 400°C. A esta temperatura la muestra $\text{K-Li}_8\text{SiO}_6$ obtuvo la mayor ganancia de peso en comparación con las obtenidas en las muestras de Li_8SiO_6 mezclado con Na_2CO_3 y con la muestra $\text{KNa-Li}_8\text{SiO}_6$.

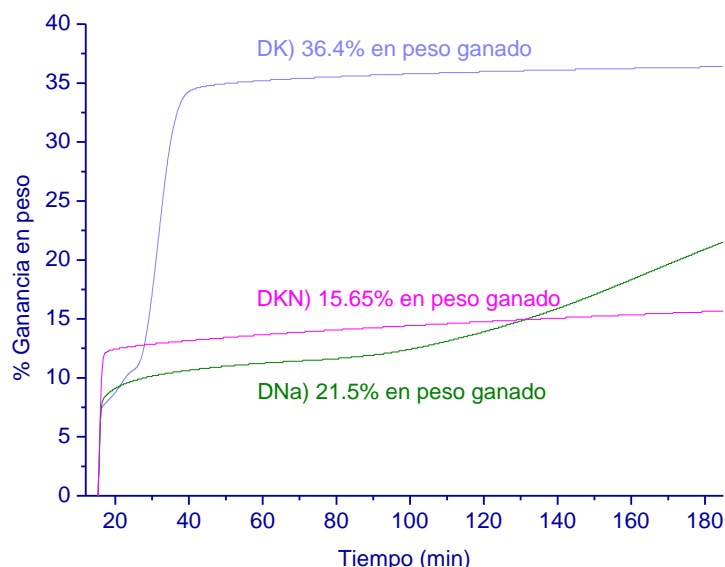


Figura 44. Comparación de isoterma del proceso de quimisorción de CO_2 en DK) $\text{K-Li}_8\text{SiO}_6$, DNa) $\text{Na-Li}_8\text{SiO}_6$, DKN) $\text{KNa-Li}_8\text{SiO}_6$, a 400°C.

Como se puede apreciar en la figura 44, los tres materiales presentaron comportamientos distintos. Se observa que la activación de los procesos de difusión, es un factor sumamente importante en el proceso de quimisorción de CO_2 . Mientras que la isoterma correspondiente al $\text{K-Li}_8\text{SiO}_6$, presenta los fenómenos de reacción superficial y activación de procesos de difusión, con una ganancia máxima del 36.4% en peso. En el caso de la isoterma del Li_8SiO_6 mezclado con Na_2CO_3 , se observa que después de un periodo se activan los procesos difusivos generando un segundo aumento de peso. La activación de los procesos de difusión produjo una ganancia final del 21.5% en peso. Cabe mencionar que después de tres horas de experimentación no se alcanzó el estado estacionario (equilibrio) para esta muestra. Por último, la isoterma del Li_8SiO_6 mezclado con carbonatos de potasio y sodio aumentó su peso en un 15.6%, a pesar de que los procesos difusivos están activados. Este hecho es explicado por el cerrado de los poros.

3.7.2 Isotermas a 550°C

La figura 45, presenta la comparación de las isotermas efectuadas a 550°C. A estas condiciones de operación del sistema, la muestra de $\text{Na-Li}_8\text{SiO}_6$ fue la que quimisorbió más CO_2 después de tres horas de experimentación.

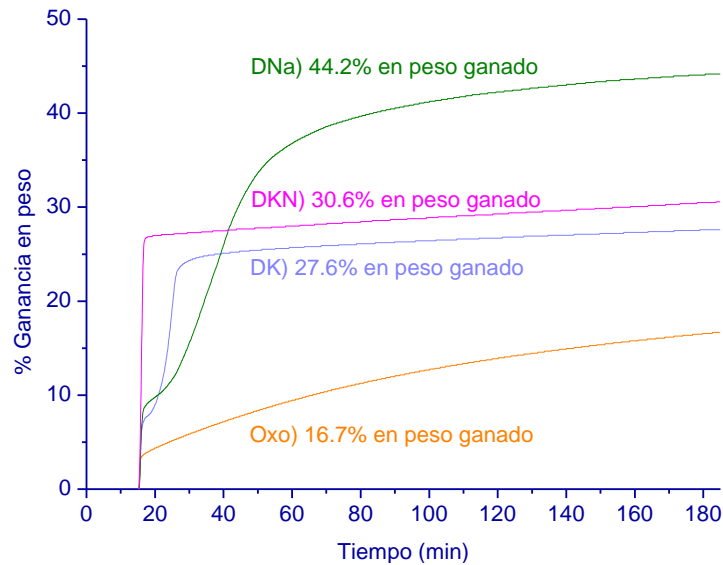


Figura 45. Comparación de isoterma del proceso de quimisorción de CO_2 en: Oxo) Li_8SiO_6 , DK) $\text{K-Li}_8\text{SiO}_6$, DNa) $\text{Na-Li}_8\text{SiO}_6$, DKN) $\text{KNa-Li}_8\text{SiO}_6$, a 550°C

La isoterma del Li_8SiO_6 (Oxo), fue la que obtuvo un incremento de peso menor, en dicha isoterma solo se aprecia el proceso de reacción superficial, es decir, a esta temperatura los procesos de difusión aun no son activados y en consecuencia solo se obtuvo un incremento del 16.7% en peso. Por otro lado, las muestras que en su composición tienen carbonatos exhiben la presencia de los procesos difusivos. La isoterma DK, muestra que en los primeros minutos el proceso de quimisorción de CO_2 es efectuado por medio de la reacción superficial entre las moléculas superficiales del Li_8SiO_6 y el CO_2 . Posteriormente la activación de los procesos difusivos genera una mayor quimisorción de CO_2 . En el caso de la isoterma DNa, la activación de los procesos difusivos es más lenta en comparación con la isoterma DKN, esto podría deberse al cerrado de poros. Sin embargo, la influencia de los procesos difusivos es mayor al del cerrado de poros generando una quimisorción lenta. Esta muestra obtuvo la mayor cantidad de CO_2 quimisorbido a 550°C . Finalmente, en la isoterma DKN no se distinguen los procesos de reacción superficial y de difusión. Para esta muestra la ganancia máxima de peso fue del 30.6%.

3.7.3 Isotermas a 650°C

La figura 46 presenta las isotermas efectuadas a 650°C para la muestra de Li_8SiO_6 y para las muestras $\text{Na-Li}_8\text{SiO}_6$ y $\text{KNa-Li}_8\text{SiO}_6$.

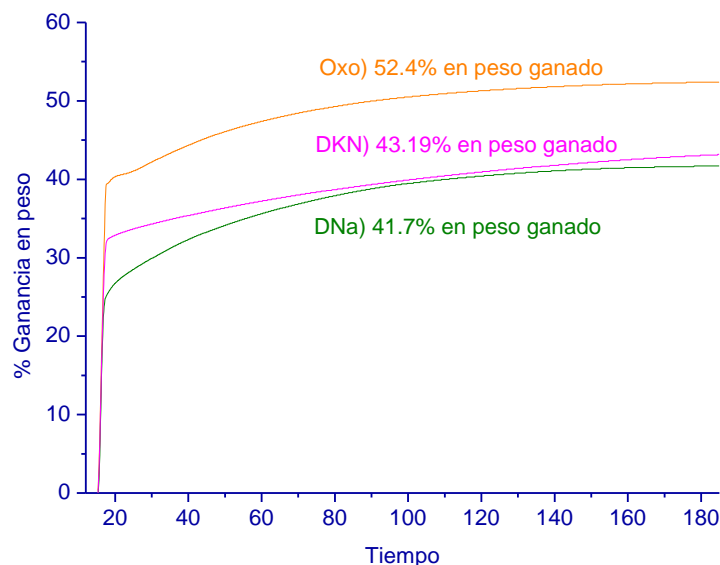


Figura 46. Comparación de isoterma del proceso de quimisorción de CO_2 en Oxo) Li_8SiO_6 , DNA) $\text{Na-Li}_8\text{SiO}_6$, DKN) $\text{KNa-Li}_8\text{SiO}_6$, a 650°C

Como se puede ver en la figura 46, en cualquiera de las isotermas no es posible distinguir la reacción superficial, de los procesos difusivos. Por otro lado, se puede observar que en los primeros instantes del proceso de quimisorción de CO_2 , la velocidad de reacción es mayor para la muestra de Li_8SiO_6 que para las muestras de Li_8SiO_6 que en su composición tienen carbonatos de potasio y/o sodio. Esto puede ser atribuido al cerrado de poros, hecho que genera una menor ganancia de peso en las isotermas correspondientes a DNA y DKN. Es evidente que a 650°C, el Li_8SiO_6 es la mejor opción para capturar CO_2 .

3.7.4 Captura de CO_2 en función de la temperatura

Indudablemente, el Li_8SiO_6 es una buena alternativa para efectuar la captura de CO_2 a altas temperaturas. En la figura 47, se presenta la variación de CO_2

quimisorbido en Li_8SiO_6 en función de la temperatura para cada muestra estudiada a lo largo de este capítulo.

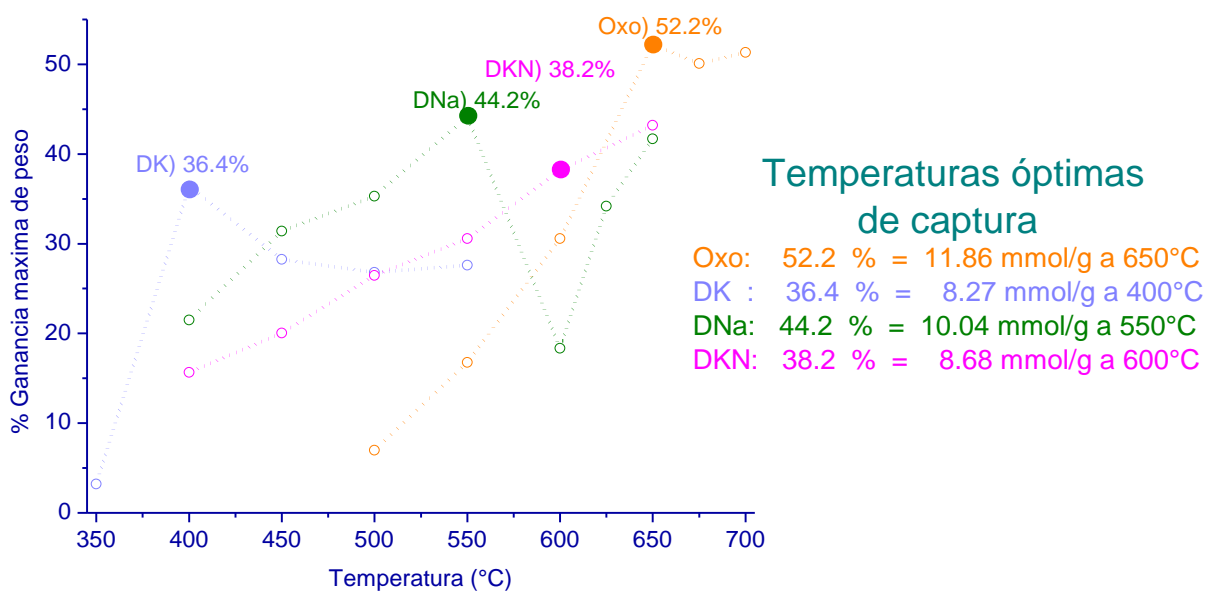


Figura 47. Temperaturas óptimas de captura de CO_2 para Li_8SiO_6 con y sin carbonatos de potasio y/o sodio.

La figura 47 pone en evidencia que los carbonatos utilizados promueven la quimisorción de CO_2 a temperaturas menores a 650°C . Con esto se consigue ampliar el intervalo de temperatura en el cual el Li_8SiO_6 puede ser utilizado para capturar CO_2 . El uso de un material u otro dependerá de la aplicación y la temperatura del efluente gaseoso. Mientras que a 400°C el Li_8SiO_6 mezclado con K_2CO_3 es la mejor opción para la quimisorción de dióxido de carbono, a 550°C , el Li_8SiO_6 mezclado con Na_2CO_3 es el mejor para capturar el CO_2 a dicha temperatura. A 600°C se observa que la muestra de Li_8SiO_6 mezclado con K_2CO_3 y Na_2CO_3 (DKN) absorbe la mayor cantidad de CO_2 . En el caso de la muestra de Li_8SiO_6 sin carbonatos, captura mayores cantidades de CO_2 a 650°C .

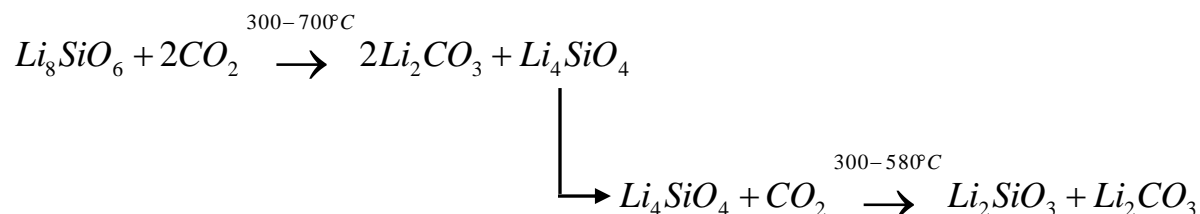
Capítulo 4. Conclusiones

En este capítulo se presentan las conclusiones obtenidas durante el desarrollo de la investigación realizada.

4.1 Conclusiones

El Li_8SiO_6 fue sintetizado por medio de una reacción en estado sólido entre los respectivos óxidos de litio y silicio. El análisis de DRX al que fue sometida la muestra sintetizada, demostró que el sólido analizado está compuesto por tres fases, Li_8SiO_6 como fase principal (> 93 %); y Li_4SiO_4 y Li_2CO_3 como fases secundarias. El Li_8SiO_6 posee un área superficial de $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ y está compuesta por agregados altamente sinterizados con tamaños de partícula promedio de $50 \text{ }\mu\text{m}$. Un análisis más detallado, mostró la presencia de una superficie corrugada formada por el proceso de sinterización de diminutas partículas esféricas de aproximadamente 100 nm . Los resultados obtenidos por termogravimetría muestran claramente que el Li_8SiO_6 absorbe CO_2 en un amplio intervalo de temperaturas. La cantidad máxima de CO_2 quimisorbido se obtuvo a 650°C , temperatura en la cual la ganancia fue del 52.2% en peso, que es equivalente a 11.86 mmol/g .

Un doble análisis isotérmico complementado con difracción de rayos X ayudó a determinar el mecanismo de reacción del proceso de quimisorción CO_2 . De acuerdo con los resultados, el mecanismo de reacción se efectúa de la siguiente manera:



Inicialmente el Li_8SiO_6 puede capturar 2 moles de CO_2 entre 300 y 700 °C, donde esta reacción es altamente favorecida a $T \geq 650$ °C. Posteriormente, una vez formado el Li_4SiO_4 como subproducto, éste puede reaccionar nuevamente con 1 mol más de CO_2 . Sin embargo, este último pasó de la reacción está limitado a un menor intervalo de temperaturas (400-580 °C).

El análisis cinético mostró que la quimisorción de CO_2 en Li_8SiO_6 es función de la temperatura y que la entalpía de activación correspondiente tiene un valor de 48.1kJ/mol.

La caracterización del producto del tratamiento térmico a 650°C, demostró que área superficial se incrementa a 11.48 m²/g después del tratamiento térmico. Las micrografías mostraron que la conformación microestructural se modifica, ya que las partículas redujeron su tamaño de 50 µm a menos de 10 µm y la superficie corrugada desapareció.

Los análisis termogravimétricos demostraron que el Li_8SiO_6 mezclado con carbonatos de potasio y/o sodio es capaz de capturar CO_2 en un intervalo de temperaturas amplio (350°C a 650°C).

Los resultados muestran que el K- Li_8SiO_6 es capaz de capturar de CO_2 en un intervalo de temperaturas amplio (350°C a 550°C). El aumento de peso máximo observado en esta muestra fue registrado a 400°C, temperatura en la cual se consiguió un aumento de peso del 36.4%, este incremento de peso corresponde a una captura de CO_2 de 8.27 mmol/g.

El análisis termogravimétrico permitió evaluar la capacidad de absorción de CO_2 del Na- Li_8SiO_6 . Los resultados demuestran que el material puede capturar CO_2 en un intervalo de temperaturas amplio (400°C a 650°C). El aumento de peso máximo para este material fue de 44.2% a una temperatura de 550°C, este incremento representa 10.04 mmol de CO_2 capturado por gramo de Na- Li_8SiO_6 .

Los diversos análisis termogravimétricos indicaron que el $\text{KNa-Li}_8\text{SiO}_6$ es capaz de capturar CO_2 en un intervalo de temperaturas amplio (400°C a 650°C). El aumento de peso máximo registrado se obtuvo a 650°C en una atmósfera saturada de CO_2 . A estas condiciones de operación, el material fue capaz de aumentar su peso a 38.2%, este incremento corresponde a una captura de CO_2 de 8.68 mmol/g.

Sin lugar a dudas, el Li_8SiO_6 es una buena opción para la captura de dióxido de carbono a altas temperaturas, ya que con este material se puede capturar CO_2 en el intervalo de 400 a 700°C . El uso del Li_8SiO_6 ya sea mezclado con o sin carbonatos de potasio y/o sodio dependerá de la aplicación y la temperatura del efluente gaseoso. Mientras que a 400°C el Li_8SiO_6 mezclado con K_2CO_3 es la mejor opción, a 650°C el Li_8SiO_6 sin carbonatos captura mayores cantidades de CO_2 .

Referencias

- [1] Albella, J. M., Cintas, A. M., Miranda, T., Serratosa, J.M. (1993). Introducción a la ciencia de materiales: Técnicas de preparación y caracterización. España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- [2] Arámbula, A. (2007). Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. México, D.F.: Centro de documentación, información y análisis.
- [3] Ávalos, T.L. (21 de Enero de 2009). Adsorción de moléculas en superficies. México: Centro de Nanociencias y Nanotecnología. Recuperado el 29 de Noviembre de 2012, de <http://www.cnyn.unam.mx/~wencel/Cursos/Fenomenos%20de%20superficies/>
- [4] Ávalos, T., Casa, J., Pfeiffer, H. (2009). Thermochemical capture of carbon dioxide on lithium aluminates (LiAlO_2 and Li_5AlO_4): A new option for the CO_2 absorption. *Journal of Physical Chemistry*, Vol 113 (25), 6919-6923.
- [5] Baird, C. (2004). Química Ambiental. España: Reverté.
- [6] Callister, W. D. (1995). Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. España: Reverté.
- [7] Castellán, G. W. (1998). Físicoquímica. Estado de México: Addison Wesley Longman de México.
- [8] Christen, H. R. (1986). Fundamentos de Química general e inorgánica. España: Reverté.
- [9] Choi, S., Drese, J. H., Jones, C. W. (2009). Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *CHEMSUSCHEM*, Vol 2 (9), 796–854.
- [10] Cortes, H. F., Martínez, P. N., Valencia, H. A. (2006). Fundamentos de Cristalografía. Colombia: Elizcom.
- [11] Cruz, D., Bulbulian, S., Lima, E., Pfeiffer, H. (2006). Kinetic analysis of the thermal stability of lithium silicates (Li_4SiO_4 and Li_2SiO_3). *Journal of Solid State Chemistry*, Vol 179 (3), 909-916.
- [12] Cuatecontzi, D. H., Gasca, J. (2004). Cambio climático: una vision desde México: Los gases regulados por la convención marco de las naciones

unidas sobre el cambio climático. México, D.F.: Instituto Nacional de Ecología, 87-98.

- [13] D'Alessandro, D. M., Smith, B., Long, J. R. (2010). Carbon dioxide capture: Prospects for new materials. *Angewandte Chemie International*, Vol 49 (35), 6058-6082.
- [14] D'Antoni, H. L. (2005). Astrobiología, el origen de la vida y el cambio global. *Acta bioquímica clínica latinoamericana*, Vol 389 (3), Recuperado el 24 de Octubre de 2012, de http://www.scielo.org.ar/scielo.php?pid=S0325-29572005000300013&script=sci_arttext
- [15] Domínguez, H. (2004). Nuestra atmósfera: Como comprender los cambios climaticos. México, D.F.: Lectorum.
- [16] Duan, Y., Luebke, D., Pennline, H. (2012). Efficient theoretical screening of solid sorbents for CO₂ capture applications. *International Journal of Clean Coal and Energy*, Vol 1 (1), 1-11.
- [17] Fagerlund, G. (1973). Determination of specific surface by the BET method. *Materials and Structures*, Vol 6 (3), 239-245.
- [18] Gay, P. (1977). *Introducción al estado cristalino*. España: Universitaria de Barcelona.
- [19] Glynn, J., Heinke, G.W. (1999). *Ingeniería Ambiental*. México: Prentice Hall.
- [20] Inoue, R., Ueda, S., Wakuta, K., Sasaki, K., Ariyama, T. (2010). Thermodynamic consideration on the absorption properties of carbon dioxide to basic oxide. *ISIJ Internacional*, Vol 50 (11), 1532-1538.
- [21] Jaramillo, V. J. (2004). *Cambio climático: una vision desde México: El ciclo global del carbono*. México, D.F.: Instituto Nacional de Ecología, 77-85.
- [22] Kato, M., Yoshikawa, S., Nakagawa, K. (2002). Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations. *Journal of Materials Science*, Vol 21 (6), 485-487.
- [23] Manahan, S. E. (2007). *Introducción a la química ambiental*. México, D.F.: Reverte.
- [24] Martínez, J. M. (1990). *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. España: Universidad de Alicante.

- [25] Martínez, L., Peiffer, H. (2012). Microstructural thermal evolution of the Na_2CO_3 phase produced during a $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-CO}_2$ chemisorption process. *Journal of Physical Chemistry*, Vol 116 (17), 9675–9680.
- [26] Maserá, O., Sheinbaum, C. (15 de Julio de 2007). Mitigación de emisiones de carbono y prioridades de desarrollo nacional. México: Instituto Nacional de Ecología. Recuperado el 29 de Noviembre de 2012, de <http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/437/masera.html>
- [27] Matsukura, Y., Okumura, T., Kobayashi, R., Oh-ishi, K. (2010). Synthesis and CO_2 absorption properties of single-phase Li_2CuO_2 as a CO_2 absorbent. *Chemistry Letters*, Vol 39 (9), 966-967.
- [28] Mejía, V. L., Fregoso, I. E., Pfeiffer, H. (2008). Textural, structural, and CO_2 chemisorption effects produced on the lithium orthosilicate by its doping with sodium ($\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$). *Chemistry of Materials*, Vol 20 (22), 7171-7176.
- [29] Melgarejo, J. C., Proenza, J. A., Galí, S., Llovet, X. (2010). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, Vol 62 (1), 1-23.
- [30] Migge, H. (1988). Estimation of free energies for Li_8SiO_6 and Li_4SiO_4 and calculation of the phase diagram of the Li-Si-O system. *Journal of Nuclear Materials*, Vol 151 (2), 101-107.
- [31] Mosqueda, H. A., Vázquez, C., Bosch, P., Pfeiffer, H. (2006). Chemical sorption of carbon dioxide (CO_2) on lithium oxide (Li_2O). *Chemistry of Materials*, Vol 18 (9), 2307-2310.
- [32] Mühle, C., Jansen, M. (2007). Zur Löslichkeit von cobalt(IV) in Li_8SiO_6 . *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, Vol 634 (1), 37-38.
- [33] Nair, B.N., Burwood, R.P., Goh, V.J., Nakagawa, K., Yamaguchi, T. (2009). Lithium based ceramic materials and membranes for high temperature CO_2 separation. *Progress in Materials Science*, Vol 54 (5), 511-541.
- [34] Nakagawa, K., Ohashi, T. (1998). A novel method of CO_2 capture from high temperature gases. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol 145 (4), 1344-1346.
- [35] Ordóñez, S., Díaz, E., Orviz P. (2007). Desafíos tecnológicos de la nueva normativa sobre medio ambiente industrial: El protocolo de Kioto: Antecedentes del problema. España: Universidad de Oviedo.

- [36] Orozco, C. (2005). Contaminación ambiental: Una visión desde la química. España: Thomson.
- [37] Ortiz, J., Ávalos, T. L., Gómez, C., Pfeiffer, H. (2012). Analysis and perspectives concerning CO₂ chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol 108 (2), 647-655.
- [38] Palacios, L. M., Pfeiffer, H. (2008). Lithium cuprate (Li₂CuO₂): A new possible ceramic material for CO₂ chemisorption. *Chemistry Letters*, Vol 37 (8), 862-863.
- [39] Pfeiffer, H. (Febrero de 2009). Uso de cerámicos de litio para la producción de energía: Los reactores de fusión nuclear. México: Revista Enlace Químico. Recuperado el 25 de Octubre de 2012, de <http://www.revistaequim.com/numeros/14/index.htm>.
- [40] Pfeiffer, H., Bosch, P. (2005). Thermal stability and high-temperature carbon dioxide sorption on hexa-lithium zirconate (Li₆Zr₂O₇). *Chemistry of Materials*, Vol 17 (7), 1704-1710.
- [41] Radosz, M., Hu, X., Krutkramelis, K., Shen, Y. (2008). Flue-gas carbon capture on carbonaceous sorbents: Toward a low-cost multifunctional carbon filter for "green" energy producers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol 47 (10), 3783-3794.
- [42] Rodríguez, F. (2010). Problemas más habituales en el uso de la adsorción física como técnica de caracterización de sólidos porosos. *Materiales en Adsorción y Catálisis*, Vol 0, 5-16.
- [43] Rodríguez, R., Pfeiffer, H. (2010). Thermokinetic analysis of the CO₂ chemisorption on Li₄SiO₄ by using different gas flow rates and particle sizes. *Journal of Physical Chemistry*, Vol 114 (13), 4535-4541.
- [44] Sheng, X., Hui, Q., Guo, J. (2011). Three-step calcination synthesis of high-purity Li₈ZrO₆ with CO₂ absorption properties. *Inorganic chemistry*, Vol 50 (7), 2844-2850.
- [45] Sierra, I., Gómez, S., Pérez, D., Morante, S. (2009). Análisis instrumental: Algunas herramientas de enseñanza-aprendizaje adaptadas al espacio europeo de educación superior. España: Netbiblo.
- [46] Skoog, D. A., Crouch, S. R., Holler, F. J. (2008). Principios de análisis instrumental. México, D.F.: CENGAGE learning.
- [47] Smith, J. (1991). Ingeniería de la cinética química. México, D.F.: CECSA.

- [48] Such, I., Llopis, S. (3 de Septiembre de 2009). Unidad de análisis térmico y sólidos porosos. España: Universidad de Alicante. Recuperado el 25 de Septiembre de 2012, de http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/analisis_termico/autosorb.html
- [49] Toxqui, A. (s.f.). Laboratorio de análisis térmico. México: Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV). Recuperado el 26 de Noviembre de 2012, de <http://mty.cimav.edu.mx/termico/>
- [50] Veliz, M. Y., González, G., Pfeiffer, H. (2007). Synthesis and CO₂ capture evaluation of Li_{2-x}K_xZrO₃ solid solutions and crystal structure of a new lithium–potassium zirconate phase. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol 180 (9), 2485–2492.
- [51] Venegas, M.J., Fregoso, I. E., Escamilla, R., Pfeiffer, H. (2007). Kinetic and reaction mechanism of CO₂ sorption on Li₄SiO₄: Study of the particle size effect. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol 46 (8), 2407–2412.
- [52] Vera, J. C. (19 de Mayo de 2011). Convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático y su protocolo de Kioto. México: SEMARNAT. Recuperado el 14 de Noviembre de 2012, de <http://www.semarnat.gob.mx/temas/internacional/Paginas/CMNUCC.aspx>
- [53] Wedemeyer, H., Vollath, D. (1986). On the preparation of the lithium silicates series from Li₂SiO₃ to Li₈SiO₆ in alcoholic media. *Journal of Nuclear Materials*, Vol 141 (1), 334–338.
- [54] Weininger, St. J., Stermitz, F. R. (1988). *Química Orgánica*. España: Reverté.
- [55] Wilches, M., Ruiz, L. F., Hernández, M. (2007). *Bioingeniería VI: Fundamentos de instrumentación para la química clínica y las radiaciones ionizantes*. Colombia: Universidad de Antioquia.

Anexo 1. Teoría del estado de transición o de la velocidad absoluta

En la década de 1930, Henry Eyring y sus colaboradores partieron del concepto de barrera energética para desarrollar la teoría de las velocidades absolutas. La idea base de dicha teoría es que a partir de los reactivos se produce la formación de un complejo activado (o estado de transición), el cual posteriormente se descompone para formación de los productos, y que el complejo activado está en equilibrio termodinámico con los reactantes. Por lo que la etapa que controla la velocidad es la descomposición del complejo activado. Esta teoría se apoya los postulados que se presentan a continuación [54]:

1. En una reacción por etapas, generalmente existirá una barrera energética para cada etapa.
2. La parte crítica de cada paso supone alcanzar el estado de transición, o complejo activado. El término estado de transición se refiere a la configuración de los reactivos cuando se hallan en la cúspide de la barrera energética.

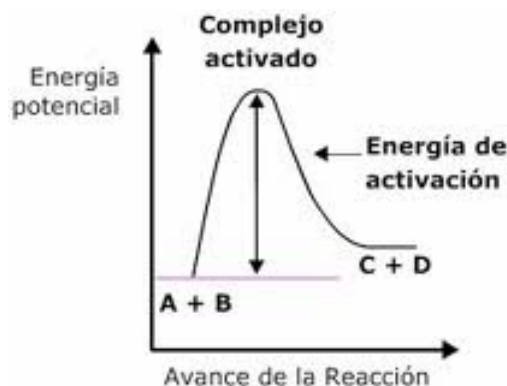


Figura 23. Esquema representativo de la variación de energía potencial durante una reacción de una sola etapa

3. El estado de transición puede ser considerado con una especie química, en equilibrio con los reactivos. Este equilibrio tiene una constante K determinada.



A partir de estas hipótesis, Eyring dedujo una expresión para la constante de velocidad en términos de las propiedades de estado de transición. La cual se expone a continuación:

$$\ln k = \ln \frac{\beta T}{h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT}$$

En donde, β es la constante de Boltzman, h la constante de Planck, R la constante de los gases y T es la temperatura absoluta (K). ΔG^\ddagger representa la energía libre de activación en (Kcal/mol), es decir, la diferencia de energía libre entre el estado de transición y los reactivos. Cabe mencionar que ΔG^\ddagger es un valor positivo, cuanto mayor es su magnitud, menor es la concentración del estado en equilibrio. Por otro lado, sabemos que la diferencia de energía libre es una combinación de los incrementos de entalpía y entropía.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

Mediante de ambas expresiones, se obtiene:

$$\ln k = \ln \frac{\beta T}{h} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

ó bien

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln \frac{\beta}{h}$$

En donde ΔH^\ddagger representa la entalpía de activación y ΔS^\ddagger es la entropía de activación. Cabe mencionar que el valor de ΔH^\ddagger siempre es positivo y que mientras mayor sea el valor de la entalpía de activación, mayor será la barrera energética que hará más lenta la reacción. El signo y la magnitud de ΔS^\ddagger

proporciona información acerca de la probabilidad de que se forme el estado de transición ^[54].