



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIA E**  
**INGENIERÍA DE MATERIALES**

**“Análisis estructural y microestructural de la captura de  
dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en el zirconato de sodio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ )  
bajo diferentes condiciones fisicoquímicas”**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTORA EN CIENCIA E**  
**INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A:

**M. en C. LORENA MARTÍNEZ DE LA CRUZ**

TUTOR: DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA  
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

MÉXICO, D.F. OCTUBRE 2014



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente	Dr. Jesús Gracia Mora	FQ-UNAM
Primer Vocal	Dr. Heriberto Pfeiffer Perea	IIM-UNAM
Segundo Vocal	Dr. José Ortiz Landeros	ESIQIE-IPN
Tercer Vocal	Dra. Ana Adela Lemus Santana	CICATA-IPN
Secretario	Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado	IIM-UNAM

El presente proyecto se desarrolló en los laboratorios L-E-101 y L-E-102 del Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

COMITÉ TUTORAL:

Tutor Principal: Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

Miembro de Comité Tutor: Dr. José Saniger Blesa

Miembro de Comité Tutor: Dra. Elizabeth Chavira Martínez

## DEDICATORIAS

- En forma muy especial a mi pequeña Lorena, porque (como alguien me dijo), ha cambiado mi vida ¡Te amo mini!
- A mi esposo, Miguel Ángel por ser la luz en mi camino.

*"Don y Compromiso"*

- A mis Padres, Esperanza y Guillermo. Gracias Mamá por todo.
- A mis Hermanos; Rosalina, Isabel, Guillermo, Ismael y Esperanza.  
Porque aún con las adversidades seguimos adelante.



## AGRADECIMIENTOS

- A la Universidad Nacional Autónoma de México.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM).
- Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, por su valioso apoyo tanto en el ámbito académico como en el personal. Gracias Heriberto, por ser parte de este logro.
- A cada uno de mis compañeros de laboratorio por hacer tan amenos esos momentos de convivencia.
- Finalmente, agradezco tanto al Dr. Odriozola Gordon, como a su grupo de trabajo, al Dr. Miguel Ángel Centeno, a la Dra. Francisca Romero y la Dra. Svetlana Ivanova por todas las facilidades y el apoyo recibido. Así mismo agradezco el apoyo de la Dra. Araceli Martínez, el Dr. Alejandro Pérez y, especialmente, al Dr. Tomas Ramírez.

El presente proyecto de tesis fue realizado en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea. Se contó con una beca por parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de Becario: 218861) y apoyo financiero para la realización del trabajo por parte de los proyectos SENER-CONACYT (150358) y PAPIIT-UNAM (IN-102313). Agradezco tanto el apoyo como las facilidades otorgadas. De igual manera, agradezco el apoyo técnico del Dr. Omar Novelo, la M. en C. Adriana Tejeda, el Q. Miguel A. Canseco y el I.Q. Carlos Flores. Además, se recibió el apoyo de PAEP-2013 y CONACyT-Becas Mixtas para la realización de una estancia de investigación con el Dr. José Antonio Odriozola Gordon en el Departamento de Química Inorgánica del Instituto de Ciencia de Materiales, Universidad de Sevilla.

---

---

	ÍNDICE
<b>RESUMEN</b>	1
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN</b>	3
1.1. Problemática ambiental	4
1.2. Captura de dióxido de carbono	14
1.2.1 Mecanismo de reacción de absorción de CO <sub>2</sub>	21
1.2.2 Metazirconato de sodio (Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> )	26
<b>HIPÓTESIS Y OBJETIVOS</b>	33
<b>CAPÍTULO II. METODOLOGÍA</b>	34
2.1 Síntesis del Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> por el método de estado sólido	35
2.2 Caracterización del Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	35
2.3 Quimisorción de CO <sub>2</sub> en el Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	38
2.3.1 Efecto de la textura de la capa externa de ZrO <sub>2</sub> - Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> en el mecanismo de quimisorción de CO <sub>2</sub> en el Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> .	38
2.3.2 Regeneración del Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> en el proceso de quimisorción- desorción de CO <sub>2</sub> .	39
2.3.3 Efecto de la presencia de vapor de agua en el proceso de quimisorción de CO <sub>2</sub> .	39

---

---

<b>CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	42
3.1 Síntesis y Caracterización de $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$	43
3.2 Análisis de quimisorción de $\text{CO}_2$ en el $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$	48
3.2.1 Quimisorción de $\text{CO}_2$ en el $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$	48
3.2.2 Efecto de la textura de la capa externa de $\text{ZrO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ en el mecanismo de quimisorción de $\text{CO}_2$ en el $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$	49
3.2.3 Regeneración del $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ en el proceso de quimisorción-desorción de $\text{CO}_2$ .	65
3.2.4 Efecto de la presencia de vapor de agua en el proceso de quimisorción de $\text{CO}_2$ en el $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ a temperaturas moderadas.	79
<b>CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES</b>	99
<b>APÉNDICE</b>	102

## **RESUMEN**

Ante la problemática ambiental a nivel mundial, y específicamente de México, el desarrollo de nuevas alternativas para el control de la contaminación del aire es de vital importancia. Además, la contaminación del aire está totalmente vinculada al incremento de la temperatura del planeta, debido al efecto invernadero. Los gases que producen el efecto invernadero (dióxido de carbono, metano, óxidos nitrosos, compuestos fluorocarbonados, etc), provocan que la emisión de energía generada en la superficie terrestre por la radiación solar se retenga en la atmósfera del planeta. Se estima que el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) ocasiona aproximadamente el 80 % del calentamiento global,<sup>1</sup> y por lo tanto la regulación de las emisiones de  $\text{CO}_2$  es fundamental, para lo cual una de las propuestas para su mitigación es su captura y almacenamiento.

En los últimos años se ha desarrollado una amplia investigación para la captura de este gas en diferentes materiales como zeolitas, membranas poliméricas, aminas y cerámicos de elementos alcalinos y alcalinotérreos. De hecho, en los cerámicos de elementos alcalinos y alcalinotérreos el  $\text{CO}_2$  es capturado químicamente (absorbido), pasando a ser parte de la misma estructura cerámica. Por lo cual, una caracterización más profunda de estos sistemas es de vital importancia. Hasta la fecha, en los estudios sobre la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en cerámicos alcalinos no se ha reportado información específica sobre los posibles efectos estructurales y/o microestructurales de la quimisorción de  $\text{CO}_2$ , tanto en la regeneración del cerámico como en la quimisorción bajo una atmósfera de gas-vapor ( $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ).

Con base en lo anterior, en este trabajo de tesis se pretende analizar la parte estructural y microestructural de la quimisorción de dióxido de carbono en el zirconato de sodio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) bajo diferentes condiciones fisicoquímicas. Este cerámico fue elegido como caso de estudio porque es uno de los cerámicos que presenta un intervalo de temperatura más amplio de quimisorción de  $\text{CO}_2$ .

---

<sup>1</sup> IPCC. Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Cuarto Informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (2007).

---

---

El presente trabajo se divide en cuatro capítulos. Inicialmente, en el primer capítulo se muestra un panorama general acerca de la problemática ambiental y la captura de  $\text{CO}_2$  en materiales cerámicos. Específicamente, se describen los diferentes estudios sobre la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . Finalmente, basado en esto se propone una hipótesis y objetivos.

En el segundo capítulo se presenta el método de síntesis utilizado para la obtención del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , así como los equipos empleados en las diferentes técnicas de caracterización y las pruebas de captura de  $\text{CO}_2$  especificando las condiciones de análisis en cada caso.

En el tercer capítulo se presentan los resultados y análisis de la síntesis y caracterización del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , así como, el comportamiento que presentó el cerámico durante la quimisorción de  $\text{CO}_2$ , tanto en la parte estructural y microestructural, así como en la regeneración del cerámico. Además, el análisis de quimisorción de  $\text{CO}_2$  en una atmósfera de gas-vapor ( $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ). Finalmente, en el cuarto capítulo se presenta las conclusiones del trabajo de tesis.

Además se anexan un apéndice donde se presentan los artículos publicados hasta el momento, como resultado del presente trabajo de tesis.

# CAPÍTULO I

# INTRODUCCIÓN

## 1.1 Problemática ambiental

A partir de la Revolución Industrial, la actividad humana comenzó a tener efectos de alcance regional, como en los casos de contaminación de cuencas o más recientemente en el caso de la lluvia ácida, donde las emisiones producidas por la combustión, sobre todo de carbón, produjeron impactos en zonas relativamente alejadas de la fuente de emisión. Así, la tarea de mitigar estos impactos comenzó a hacerse más compleja.

En la actualidad, finalmente, los impactos tienen una dimensión global, pues, o afectan a bienes ambientales públicos globales, como la atmósfera en el cambio climático o el adelgazamiento de la capa de ozono, o tienen escala global, como en lo que concierne a la pérdida de biodiversidad.

El cambio climático y la regulación de las emisiones de gases de efecto invernadero han atraído, mucha atención pero han sido reconocidos como cuestiones críticas que requieren una acción para minimizarlas. El clima del planeta está cambiando más deprisa e intensamente que en cualquier otra época; la actividad humana es la causa principal. El cambio climático es uno de los principales problemas ambientales y sociales de la humanidad debido a las consecuencias que puede tener.

Gran parte del cambio climático se puede asociar al llamado *efecto invernadero*, en donde, la Tierra recibe las radiaciones solares, de las cuales, una parte de la radiación recibida se refleja en la atmósfera terrestre, las nubes y el suelo y regresa al espacio exterior. Parte de la radiación de onda corta atraviesa la atmósfera alcanzando la superficie terrestre y calentándola. La tierra calentada reemite sus propias radiaciones de calor, energía infrarroja, de onda más larga. Parte de las radiaciones infrarrojas escapan al espacio. Sin embargo, otra parte de esa radiación infrarroja es atrapada y retenida por los gases de efecto invernadero, calentando las capas bajas de la atmósfera y evitando que todo el



calor se disipe en el espacio. Lo que provoca una temperatura promedio del planeta de 15°C. Si no existiera este efecto, la temperatura promedio sería de -18°C. Sin embargo, a mayor concentración de gases de efecto invernadero, mayor retención de calor. Esos gases extras incrementan el efecto invernadero natural y provocan el calentamiento global que da lugar a un cambio global en el clima conocido como cambio climático (Figura 1.1).



Figura 1.1. Esquema del efecto invernadero a escala atmosférica.<sup>2</sup>

Algunos de los principales gases con efecto invernadero aparecen detallados en la Tabla 1.1 El potencial de calentamiento allí indicado es una medida del efecto comparado con el CO<sub>2</sub>, ya que no todos los gases absorben la radiación infrarroja de la misma manera ni todos tienen igual vida media en la atmósfera. Cuanto mayor sea esa capacidad, mayor será su *Potencial de Calentamiento Global* (PCG/GWP).

<sup>2</sup> UNEP-GRiD-Arendal (2007).

Tabla 1.1. Algunos gases que producen el efecto invernadero.

GAS	FUENTE EMISORA	PERSISTENCIA DE LAS MOLECULAS EN LA ATMÓSFERA (años)	POTENCIAL DE CALENTAMIENTO GLOBAL (PCG CO <sub>2</sub> = 1)
Dioxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	Quema de combustibles fósiles, cambios de uso del suelo, producción de cemento	500	1
Metano (CH <sub>4</sub> )	Producción y quema de combustibles fósiles, agricultura, ganadería, manejo de residuos	7 - 10	21 - 23
Óxido Nitroso (N <sub>2</sub> O)	Quema de combustibles fósiles, agricultura, cambios de uso de suelo	140 - 190	230 - 310
Clorofluorocarbonos (CFCs)	Refrigerantes, aerosoles, espuma plástica	65 - 110	6.200 - 7.100
Hidrofluorocarbonos (HFCs)	Refrigerantes líquidos	12	1.300 - 1.400
Hexafluoruro de azufre (SF <sub>6</sub> )	Aislantes eléctricos	3.200	23,900

La voluntad política de la comunidad internacional dirigida a mitigar el cambio climático global consiguió plasmarse en diciembre de 1997 en el Protocolo de Kyoto, en donde 125 países reunidos en Kioto (Japón) en la Tercera Conferencia de las Partes del Convenio Marco sobre Cambio Climático firmaron un Protocolo. El objetivo fijado por el Protocolo es intentar lograr que los niveles de emisión mundial de tres de los seis gases catalogados como causantes del efecto invernadero. Desde entonces, el cambio climático es una "preocupación común de la humanidad"<sup>3</sup> y como tal, la creciente conciencia de este problema y sus causas ha dado lugar a importantes investigaciones en el campo de la regulación de los gases de efecto invernadero.

Los gases de efecto invernadero naturales son los responsables de la existencia del efecto invernadero, fenómeno que mantiene la temperatura de la Tierra y que permite la presencia de vida en el planeta. Estos gases se caracterizan por tener la capacidad de absorber radiación infrarroja.

Los gases de efecto invernadero naturales son:

- Vapor de agua (H<sub>2</sub>O)
- Metano (CH<sub>4</sub>)
- Ozono (O<sub>3</sub>)
- Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)
- Óxido nitroso (N<sub>2</sub>O)

<sup>3</sup> Sands P. *Principles of international environmental law*. Cambridge University Press (2003).

Por su parte, los gases de efecto invernadero generados por las actividades del hombre son:

- Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ )
- Metano ( $\text{CH}_4$ )
- Óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ )
- Perfluorocarbonos (PFC), Perfluorometano ( $\text{CF}_4$ ) y Perfluoroetano ( $\text{C}_2\text{F}_6$ ).
- Hidrofluorocarbonos (HFC)
- Hexafluoruro de azufre ( $\text{SF}_6$ )

Los gases previamente mencionados están regulados por la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) y por el Protocolo de Kioto. Existen otros gases que además de destruir la capa de ozono, también tienen la capacidad de retener el calor emitido por la Tierra. Aunque estos gases son cubiertos por la Convención de Viena para la Protección de la Capa de Ozono y por el Protocolo de Montreal, y no están cubiertos por el Protocolo de Kioto, también se consideran como gases de efecto invernadero.<sup>4</sup>

Los gases son:

- Clorofluorocarbonos (CFC)
- Halones
- Clorocarbonos: bromuro de metilo ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ), tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) metil cloroformo ( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ).
- Hidroclorofluorocarbonos (HCFC)

Los niveles de  $\text{CO}_2$ , principal causante del efecto invernadero global actual, han estado en aumentando en forma alarmante desde la revolución industrial, iniciándose un ascenso vertiginoso desde los finales de los años cincuenta hasta la fecha (Figura 1.2-a). Se estima que las emisiones de  $\text{CO}_2$ , observadas en el año 2002, serán rebasadas en 63 % para el año 2030. Se ha mencionado que un nivel adecuado de la concentración del  $\text{CO}_2$  en la atmósfera debe mantenerse por debajo de las 400 partes por millón (ppm) para evitar un aumento de la

<sup>4</sup> IPCC. "IPCC/TEAP Special Report. Safeguarding the Ozone layer and the global climate system: issues related to hydrofluorocarbons and perfluorocarbons. Summary for Policy Makers" (2005).

temperatura ambiental superior a los 2 °C.<sup>5</sup> Se estimaba que la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera estaba subiendo a un ritmo de 2 ppm por año y se esperaba que el nivel de concentración de 400 ppm se alcanzara a finales del año 2013. Sin embargo, como se puede observar en la Figura 1.2-b, este valor se alcanzó antes (mayo, 2013).

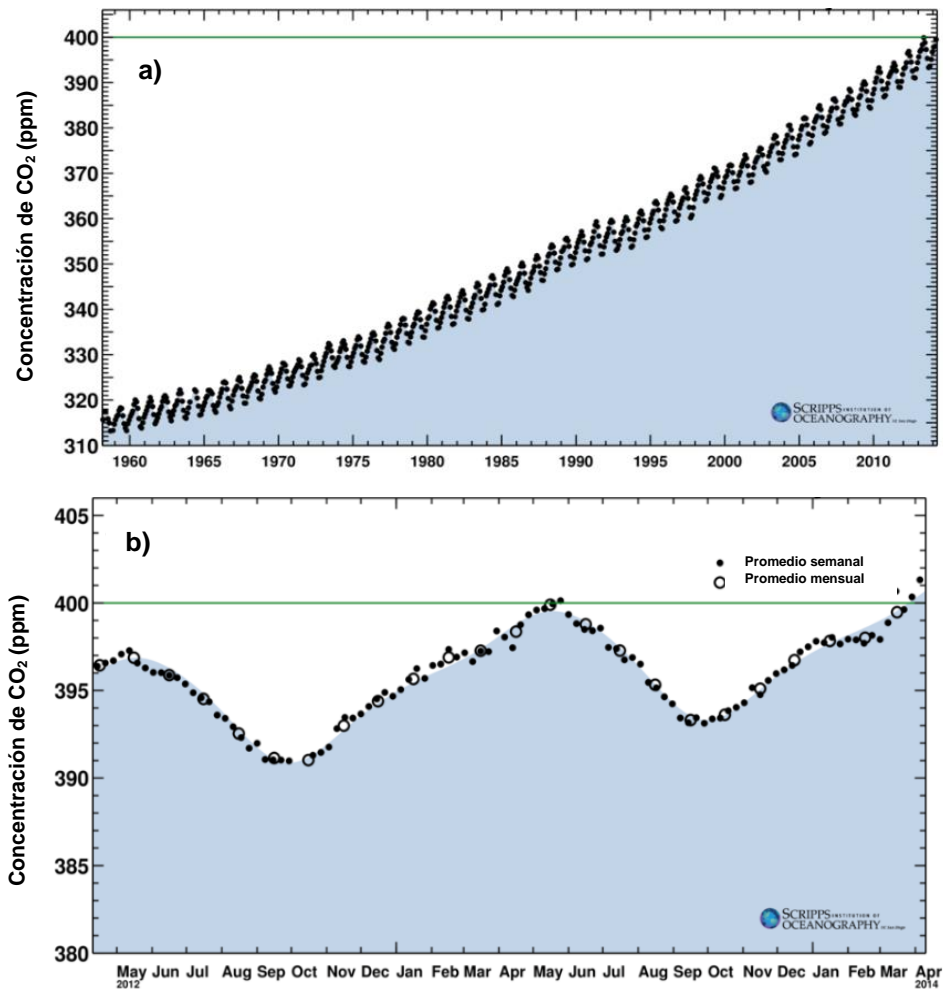


Figura 1.2. Contenido atmosférico de CO<sub>2</sub>. Medido en el Mauna Loa, Hawaii. Variación anual (1958-2014, a) y mensual (b) de la concentración de CO<sub>2</sub>.<sup>6</sup>

Así, los cambios que se observan en el sistema climático son:<sup>5</sup>

- La atmósfera y los océanos se han calentado.
- La cantidad y extensión de las masas de hielo y nieve han disminuido.

<sup>5</sup> Report of the Steering Committee (RSC). *International Symposium on the Stabilization of Greenhouse Gases* (2005).  
<sup>6</sup> [http://keelingcurve.ucsd.edu/\(2014\)](http://keelingcurve.ucsd.edu/(2014))

- El nivel medio del mar a nivel global ha aumentado en 0.19 m en el periodo 1901-2010. (Figura 1.3)

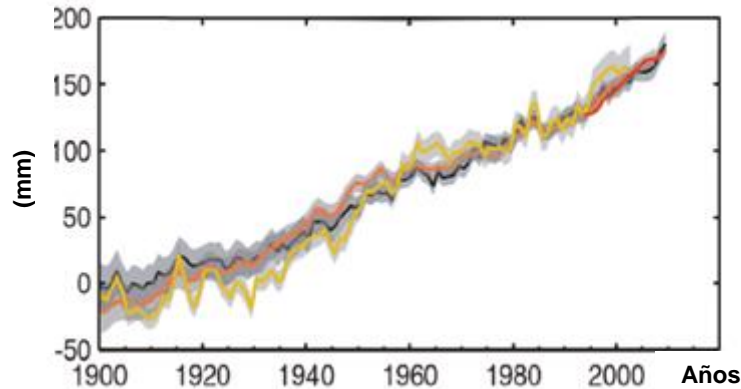


Figura 1.3. Cambio del nivel medio del mar.

- Las concentraciones de gases de efecto invernadero han aumentado.
- La temperatura media global muestra un incremento de 0.85 °C (entre 0.65 °C y 1.06 °C) en el periodo 1880-2012 (Figura 1.4).

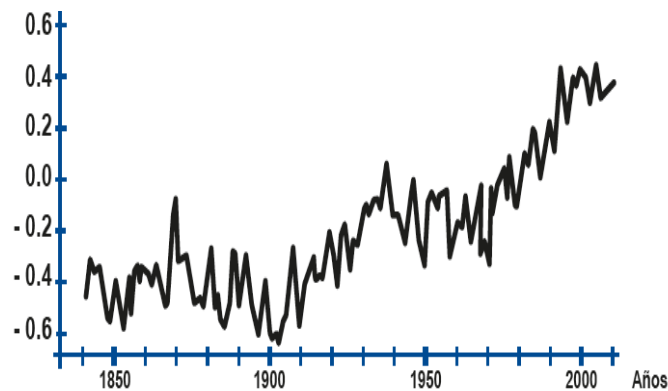


Figura 1.4. Evolución de la temperatura anual media global del aire a nivel de la superficie terrestre desde mediados del siglo XIX.

- Cada una de las últimas tres décadas ha sido más cálida que todas las anteriores desde 1850, siendo la primera década del siglo XXI la más cálida de todas.

- La precipitación ha aumentado en las zonas terrestres de latitudes medias del hemisferio norte desde 1950.
- Se han observado cambios en los episodios extremos desde 1950. El número de días y noches frías ha disminuido y el número de días y noches cálidas ha aumentado a nivel global.
- El pH del agua oceánica ha decrecido 0.1 desde el comienzo de la era industrial, que corresponde a un aumento del 26% de concentración de iones hidrógeno.

Se sabe, que las economías modernas dependen de la combustión de materiales fósiles para sostener la industria y mantener el rápido ritmo de desarrollo que la sociedad ha disfrutado durante los últimos 100 años. Alrededor del 85% de las necesidades energéticas del mundo comercial se abastecen actualmente de combustibles fósiles. Las emisiones de CO<sub>2</sub> procedentes de la generación de energía son cada vez mayores, pero los procesos químicos y petroquímicos también contribuyen cada vez más a la crisis creciente de los gases de efecto invernadero. La reducción de emisiones de gases de efecto invernadero sería más evidente si se consigue limitar el uso de tecnologías que los generan, ya sea mediante el uso de fuentes alternativas de energía o simplemente por la reducción del consumo. Sin embargo, un cambio rápido en las fuentes de energía no fósiles daría lugar a la interrupción en gran medida de la infraestructura del suministro de energía, con consecuencias importantes para la economía mundial.

Para resolver este problema amenazante, varias propuestas han sido establecidas, donde un posible medio para reducir el efecto invernadero es capturar, separar y concentrar el CO<sub>2</sub>.<sup>7</sup> Así, se podría seguir usando combustibles fósiles pero con la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>, mientras que otras fuentes de energía alternativa (bajas en emisión de CO<sub>2</sub>) se estén desarrollando y optimizando para que sean accesibles y fáciles de implementar; para introducirlas a gran escala.

La primera etapa corresponde a la captura de CO<sub>2</sub>, y la clave para capturarlo es separarlo de los gases de combustión. Sin embargo, por lo general existen dos

<sup>7</sup> A) Friedmann, S. J. *Elements* 3 (2007) 179. B) Busch, A.; Alles, S.; Gensterblum, Y. *Inter J. Greenhouse Gas Control*. 2 (2008) 297. C) Leuning, R.; Etheridge, D.; Luhar, A. *Inter. J. Greenhouse Gas Control*. 2 (2008) 401.



diferentes tipos de problemas. 1) Los combustibles son generalmente quemados en la presencia de aire, que proporciona el oxígeno necesario para la reacción de combustión. Como consecuencia de esto, mezclas de  $N_2$  y  $CO_2$ , entre muchos otros gases, se producen en los gases de combustión, y estos dos compuestos tienen tamaños similares. Por lo tanto, su separación no es fácil.<sup>8</sup> 2) El gas de combustión se produce a altas temperaturas. Por ello, en muchos procesos, el gas de combustión tiene que ser enfriado, antes de poder realizar la captura de  $CO_2$ .

Debido a esto, varias propuestas han sido publicadas en los últimos años. Por ejemplo, la presencia de  $N_2$  se puede eliminar, o al menos reducir, en un proceso de oxicomustión. En este proceso, el combustible se quema en presencia de oxígeno puro o enriquecido. Entonces, la presencia de  $N_2$  es eliminada o reducida considerablemente de los gases de combustión.<sup>9</sup>

Se debe señalar que la disminución de las emisiones puede lograrse no sólo después de la combustión (mediante la separación del  $CO_2$  del gas de combustión por absorción, adsorción o procesos de membrana) sino también actuando antes (transformando el combustible antes de su combustión en otro con menor proporción de carbón), o durante la misma (usando oxígeno en vez de aire para la combustión se obtiene una corriente más concentrada en  $CO_2$  que puede ser capturado con mayor eficacia).

Si nos centramos en la captura y el almacenamiento, se puede afirmar que actualmente existe la tecnología para la captura directa y separación de  $CO_2$  en las fuentes que generan las emisiones. Sin embargo, esta tecnología es costosa porque la concentración de  $CO_2$  en dichas emisiones no es lo suficientemente elevada. Así, las refinerías separan el  $CO_2$  para producir hidrógeno y, desde 1970, la industria petrolífera inyecta  $CO_2$  en el subsuelo, una vez comprimido y llevado a unas condiciones de elevada pureza, para conseguir movilizar el petróleo más difícil de extraer. Por tanto, el desafío consiste en aumentar esa concentración para que el almacenamiento sea económicamente viable.

<sup>8</sup> Xiong, R.; Ida, J.; Lin, Y.S. *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 4377.

<sup>9</sup> Yang, Q.; Lin, Y.S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6025.

Después de la captura, concentración y separación del CO<sub>2</sub> es necesario su almacenamiento, que puede hacerse en depósitos subterráneos (pozos agotados de gas y petróleo, depósitos salinos profundos, minas de carbón de difícil explotación, etc.), sumideros terrestres (bosques, cultivos, tierras pantanosas) y océanos. Una alternativa también, a los procedimientos anteriores, es su conversión, química o biológica. Generando productos estables y con valor agregado que puedan ser comerciales (Figura 1.5).



Figura 1.5. Ejemplos de productos generados a partir de la conversión química de CO<sub>2</sub>.

Sin embargo, son pocos los procesos industriales que utilizan el CO<sub>2</sub> como materia prima. Debido a que se requiere un gran aporte de energía para transformar el CO<sub>2</sub>. Algunos de los métodos principales para transformar el CO<sub>2</sub> en productos químicos útiles son: i) Utilizar materiales de partida con alta energía, como el hidrógeno, compuestos insaturados, o compuestos organometálicos. ii) Usarlo para desplazar el equilibrio de una reacción hacia los productos por la eliminación de un compuesto en particular. iii) Para el suministro de energía física. Se ha realizado un gran trabajo de investigación sobre las reacciones de CO<sub>2</sub> utilizándolo como materia prima. Como por ejemplo, en su conversión fotocatalítica a hidrocarburos (Figura 1.6),<sup>10</sup> reducciones de CO<sub>2</sub> por medio de fotoirradiación,<sup>11</sup> o bajo condiciones electrolíticas,<sup>12</sup> o la producción de gas de síntesis mediante reformado de gas natural con el CO<sub>2</sub>.<sup>13</sup> Una idea ampliamente

<sup>10</sup> A) Cao, L., Sahu, S. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 4754. B) Izumi Y. *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 171.

<sup>11</sup> A) Tan, S. S.; Zou, L.; Hu, E. *Catal. Today.* 115 (2006) 269. B) Dimitrijevic, N. M.; Vijayan, B. K.; Poluektov, O.G. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 3964. B) Dong, G.; Zhang, L. *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 1160. C) Boston, D. J.; Armstrong, D. W.; MacDonnell, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 16252.

<sup>12</sup> Kumar, B.; Llorente, M.; Froehlich, J.; Dang, T.; Sathrum, A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 63 (2012) 541.

<sup>13</sup> Pakhare, D.; Spivey, J. *Chem. Soc. Rev.* DOI: 10.1039/c3cs60395d



aceptada es que el  $\text{CO}_2$  es termodinámica y cinéticamente estable, y rara vez se utiliza en todo su potencial. Además, se sabe que el  $\text{CO}_2$  es un "ácido carbónico anhidro", que reacciona rápidamente con compuestos básicos. Por ejemplo, con reactivos organometálicos bajo condiciones relativamente suaves para generar ácidos carboxílicos. También se suman el agua, los alcóxidos, las aminas; reaccionando de manera similar para producir compuestos con un carboxilo o grupo carboxilato. Estas reacciones producen convenientemente ácidos carbónicos y carbámicos. Otras reacciones de estas especies con electrófilos conducen a la formación de carbonatos y carbamatos orgánicos (Figura 1.7).<sup>14</sup>

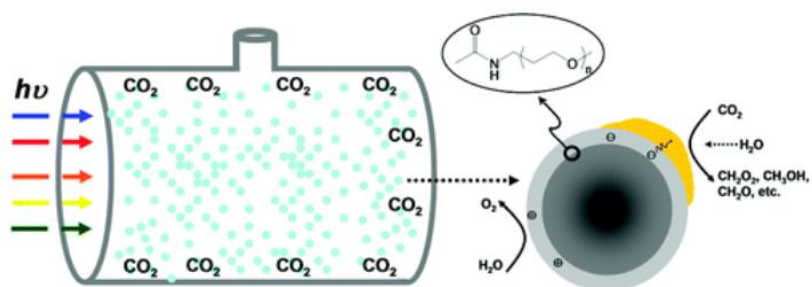


Figura 1.6. Conversión fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  a hidrocarburos.<sup>10</sup>

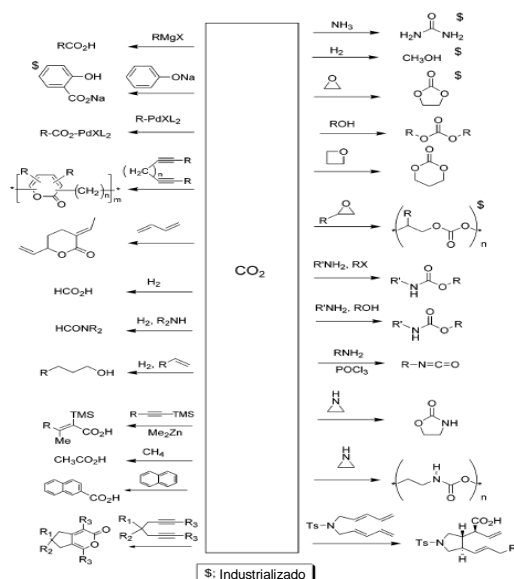


Figura 1.7. Transformación de  $\text{CO}_2$ . Resumen de ejemplos de síntesis orgánica a partir de  $\text{CO}_2$ .<sup>14</sup>

<sup>14</sup> Sakakura, T.; Choi J. C.; Yasuda, H. *Chem. Rev.* 107 (2007) 2365.

## 1.2 Captura de dióxido de carbono

La captura de CO<sub>2</sub> en los materiales se puede realizar física (adsorción) o químicamente (absorción). En algunos casos se pueden presentar ambos procesos o desconocer cuál de ellos ocurre, en esos casos se le conoce como sorción. Es decir, el término de sorción se refiere tanto a la acción de absorción como de adsorción que se pueden, o no, llevar a cabo simultáneamente. Como tal, es el efecto de gases o líquidos que están incorporados en un material de un estado diferente y adherirse a la superficie de otra molécula. La absorción es la incorporación de una sustancia de un estado a otro estado diferente (por ejemplo, líquidos siendo absorbidos por un sólido o gases absorbidos por un líquido). La adsorción es la adhesión o unión física de iones y/o moléculas en la superficie de otra molécula.<sup>15</sup>

Una variedad considerable de materiales (Figura 1.8) han sido probados para la captura de CO<sub>2</sub>, tales como: zeolitas, materiales orgánicos e inorgánicos, carbón activado, óxidos y cerámicos alcalinos y alcalinotérreos, entre otros.<sup>16</sup>

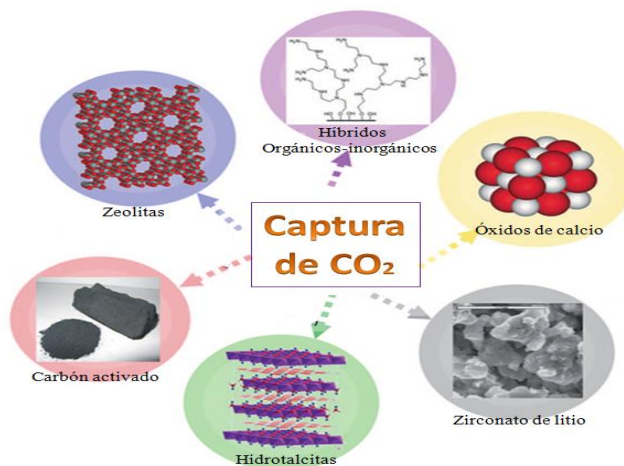


Figura 1.8. Algunos materiales usados en la captura de CO<sub>2</sub>.<sup>17</sup>

<sup>15</sup> Surhone, L.M.; Timpledon, M.T.; Marseken, S.F. *Sorption*. VDM Verlag Dr. Mueller AG & Co. Kg. (2010).

<sup>16</sup> A) Pawlesa, J.; Zukal, A.; Cejka, J. *J. Inter. Adsorp. Soc.* 13 (2007) 257. B) Maceiras, R.; Alves, S. S.; Cancela, M. A. *Chem. Eng. J.* 137 (2008) 422. C) Mosqueda, H. A.; Vazquez, C.; Bosch, P.; Pfeiffer, H. *Chem. Mater.* 18 (2006) 2307. D) Romeo, L. M.; Bolea, I.; Escosa, J. M. *Appl. Therm. Eng.* 28 (2008) 1039. E) Siauciunas, R.; Rupsytė, E.; Kitrys, S. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 244 (2004) 197. F) Chen, J.; Loo, L. S.; Wang, K. *J. Chem. Eng. Data.* 53 (2008) 2. G) Bertelle, S.; Gupta, T.; Roizard, D. *Desalination* 199 (2006) 401. H) S.K. Wirawan, D. Creaser, *Microporous Mesoporous Mater.* 91 (2006) 196. H) K. Nombra, K. Tokumistu, T. Hayakawa, Z. Homonnay, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 246 (2000) 69. I) Z. Yong, A.E. Rodrigues, *Energy Convers. Manage.* 43 (2002) 1865.

Estos materiales presentan algunas ventajas para la captura de CO<sub>2</sub>, pero al mismo tiempo muestran uno o más inconvenientes. Por ejemplo, las zeolitas son estables desde temperatura ambiente hasta alrededor de 1000 °C, pero tienen muy mala capacidad de sorción de CO<sub>2</sub> a temperaturas mayores de 500 °C y, en muchos casos, es necesario el uso de presiones altas para poder capturarlo. Otro ejemplo, las aminas y membranas poliméricas son excelentes captadores y separadores de CO<sub>2</sub>, aunque en ambos casos los gases de combustión tienen que ser enfriados a 200 °C o temperaturas más bajas; de lo contrario, estos materiales se descomponen.

Por lo tanto, para encontrar nuevos y más eficaces materiales para la separación y captura de CO<sub>2</sub>, los nuevos materiales deben cubrir los siguientes aspectos:<sup>18</sup>

- Alta selectividad y capacidad de sorción de CO<sub>2</sub> a elevadas temperaturas
- Adecuada cinética de sorción/desorción para el CO<sub>2</sub>
- Buena regeneración del material en los procesos de sorción / desorción
- Buenas propiedades hidrotérmicas y mecánicas

Hay algunos materiales cerámicos que parecen cubrir estas propiedades ideales como captadores de CO<sub>2</sub>: Los cerámicos "alcalinos", los cuales podrían definirse como un óxido metálico binario, en donde al menos uno de los metales es un elemento alcalino, por ejemplo: el ortosilicato de litio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>), el metazirconato de sodio (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) o el cuprato de litio (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>). En ese sentido, una primera aproximación podría ser la utilización de óxidos e hidróxidos alcalinos como óxido de litio (Li<sub>2</sub>O), hidróxido de litio (LiOH), hidróxido de sodio (NaOH), que de hecho han sido estudiados como posibles captadores de CO<sub>2</sub>.<sup>19</sup> El LiOH parece presentar una similar o incluso mejor reactividad que los óxidos alcalinotérreos: óxido de

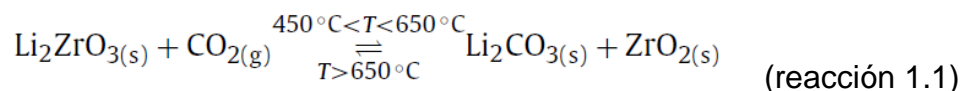
<sup>17</sup> Choi, S.; Drese J.H.; Jones C.W. *Chem. Sus. Chem.* 2 (2009) 796.

<sup>18</sup> A) Hutson, N. D.; Speakman, S. A.; Payzant, E. A. *Chem. Mater.* 16 (2004) 4135. B) Yong, Z.; Mata, V.; Rodriguez, A. E. *Sep. Purif. Technol.* 26 (2002) 195. C) Pfeiffer, H.; Bosch, P. *Chem. Mater.* 17 (2005) 1704.

<sup>19</sup> A) Mosqueda, H. A.; Vazquez, C.; Bosch, P.; Pfeiffer, H. *Chem. Mater.* 18 (2006) 2307. B) Hrycak, M. B.; McKenna, D. B. U.S. (2004) Patent No. 60/539343. C) Feng, B. H.; Tan, E. *Energy & Fuels.* 21 (2007) 426. D) Siriwardane, R. V.; Robinson, C.; Shen, M.; et al. *Energy & Fuels.* 21 (2007) 2088. E) Lee, S. C.; Choi, B.Y.; Lee, T. J. *Catal. Today.* 111 (2007) 385. F) Ida, J.; Xiong, R.; Lin, Y. S. *Separ. Purif. Tech.* 36 (2004) 41.

magnesio (MgO), óxido de calcio (CaO) y que el hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>).<sup>20</sup> Sin embargo, aunque tienen algunas buenas propiedades, estos materiales no cubren todos los puntos anteriormente mencionados. De hecho, los óxidos e hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos presentan tres principales problemas: 1) El proceso de regeneración no siempre es posible, 2) Varios de estos materiales son muy reactivos y por lo tanto son altamente inestables, y 3) La mayoría de estos materiales sufren enormes expansiones de volumen durante la captura de CO<sub>2</sub>, lo cual dificulta el diseño de algún prototipo industrial.<sup>21</sup>

Con base en las distintas problemáticas planteadas anteriormente para los óxidos e hidróxidos, en 1998, Nakagawa y Ohashi de la empresa Toshiba<sup>®</sup> en Japón, demostraron que el zirconato de litio, con estructura monoclinica (m-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>), es capaz de absorber CO<sub>2</sub> entre los 400 y 600 °C. Siendo este el primer informe sobre la captura de CO<sub>2</sub> en cualquier cerámico alcalino. Estos autores propusieron el uso del Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, un óxido metálico binario que contiene un elemento alcalino, que atrapa al CO<sub>2</sub> según la reacción 1.1:<sup>22</sup>



El Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> es capaz de absorber CO<sub>2</sub> entre los 400 y 600 °C, que es una ventaja, porque los gases de combustión no tienen que ser enfriados. La reacción que se lleva a cabo es una reacción del tipo ácido-base, en donde el CO<sub>2</sub>, una molécula ácida, reacciona con el litio, un elemento básico, para formar carbonato de litio

<sup>20</sup> A) Reddy, E. P.; Smirniotis, P. G. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 7794. B) Wu, S. F.; Li, Q. H.; Kim, J. N. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 180. C) Stolaroff, J. K.; Keith, D. W. *Energy Convers. Manag.* 46 (2005) 687. D) Ochs, D.; Brause, M.; Braun, B. *Surf. Sci.* 397 (1998) 101. E) Iyer, M. V.; Gupta, H.; Sakadjian, B. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 3939.

<sup>21</sup> A) Mosqueda, H. A.; Vazquez, C.; Bosch, P.; Pfeiffer, H. *Chem. Mater.* 18 (2006) 2307. B) Romeo, L. M.; Bolea, I.; Escosa, J. M. *Appl. Therm. Eng.* 28 (2008) 1039. C) Siauciunas, R.; Rupsyté, E.; Kitrys, S. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 244 (2004) 197. D) Chen, J.; Loo, L. S.; Wang, K. *J. Chem. Eng. Data.* 53 (2008) 2. E) Bertelle, S.; Gupta, T.; Roizard, D. *Desalination* 199 (2006) 401. F) Wirawan, S.K.; Creaser, D. *Microporous Mesoporous Mater.* 91 (2006) 196. G) Nombra, K.; Tokumistu, K.; Hayakawa, T.; Homonnay, Z. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 246 (2000) 69. H) Yong, Z.; Rodrigues, A.E. *Energy Convers. Manage.* 43 (2002) 1865. I) Hutson, N. D.; Speakman, S. A.; Payzant, E. A. *Chem. Mater.* 16 (2004) 4135. J) Yong, Z.; Mata, V.; Rodrigues, A. E. *Sep. Purif. Technol.* 26 (2002) 195. K) Pfeiffer, H.; Bosch, P. *Chem. Mater.* 17 (2005) 1704. L) Hrycak, M. B.; McKenna, D. B. U.S. (2004) Patent No. 60/539343. M) Feng, B. H.; Tan, E. *Energy & Fuels.* 21 (2007) 426. N) Siriwardane, R. V.; Robinson, C.; Shen, M. *Energy & Fuels.* 21 (2007) 2088. O) Lee, S. C.; Choi, B.Y.; Lee, T. J. *Catal. Today.* 111 (2007) 385. P) Ida, J.; Xiong, R.; Lin, Y. S. *Separ. Purif. Tech.* 36 (2004) 41. Q) Reddy, E. P.; Smirniotis, P. G. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 7794. R) Wu, S. F.; Li, Q. H.; Kim, J. N. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 180. T) Stolaroff, J. K.; Keith, D. W. *Energy Convers. Manag.* 46 (2005) 687. U) Ochs, D.; Brause, M.; Braun, B. *Surf. Sci.* 397 (1998) 101. V) Iyer, M. V.; Gupta, H.; Sakadjian, B. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 3939. W) Nakagawa, K.; Ohashi, T. *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1344.

<sup>22</sup> Nakagawa, K.; Ohashi, T. *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1344.

(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y un óxido residual, en este caso óxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>). Además, la reacción entre el CO<sub>2</sub> y el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> es selectiva y reversible. Por lo tanto, el CO<sub>2</sub> puede ser extraído, térmica o químicamente, reformando el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. En otras palabras, el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> puede ser regenerado.

Desde entonces, diferentes grupos han estudiado además del Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> otros cerámicos alcalinos, como posibles captadores de CO<sub>2</sub>. Así, los materiales que se han estudiado, principalmente para la captura de CO<sub>2</sub> son; los zirconatos de litio (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y Li<sub>8</sub>ZrO<sub>7</sub>),<sup>23</sup> los silicatos de litio y sodio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub> y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)<sup>24</sup> y el metazirconato de sodio (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>).<sup>25</sup> Además, en una menor escala, otros cerámicos alcalinos se han analizado como posibles absorbentes de CO<sub>2</sub>: el cuprato de litio (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>),<sup>26</sup> la ferrita de litio (LiFeO<sub>2</sub>),<sup>27</sup> los

<sup>23</sup> A) Nakagawa, K.; Ohashi, T. *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1344. B) Nakagawa, K.; Ohashi, T. *Electrochem.* 67 (1999) 618. C) Ida, J.; Lin, Y. S. *Environ. Sci. Tech.* 37 (2003) 1999. D) Xiong, R., Ida, J., Lin, Y.S. *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 4377. E) Ida, J.; Xiong, R.; Lin, Y. S. *Separ. Purif. Tech.* 36 (2004) 41. F) Pannocchia, G.; Puccini, M.; Seggiani, M.; Vitolo, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6696. G) Pfeiffer, H.; Bosch, P. *Chem. Mater.* 17 (2005) 1704. H) Martínez-dlCruz, L.; Pfeiffer, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 9038. I) Martínez-dlCruz, L.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 9458. J) Fauth, D. J.; Frommell, E. A.; Hoffman, J. S. *Fuel Process. Technol.* 86 (2005) 1503. K) Nair, B. N.; Yamaguchi, T.; Kawamura, H.; Nakao, S. I.; Nakagawa, K. *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 68. L) Olivares-Marín, M.; Castro-Díaz, M.; Drage, T. C.; Maroto-Valerand, M. M. *Sep. Purif. Technol.* 73 (2010) 415. M) Xian-Sheng, Y.; Miao, S.; Qin-Hui, Z.; Jian-Guo, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 6593. N) Xian-Sheng, Y.; Qin-Hui, Z.; Jian-Guo, Y. *Inorg. Chem.* 50 (2011) 2844. O) Duan, Y. *Approach. J. Renewable Sustainable Energy* 3 (2011). P) Xiao, Q.; Liu, Y.; Zhong, Y.; Zhu, W. *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3838. Q) Wang, K.; Guo, X.; Zhao, P.; Wang, F.; Zheng, C. *J Hazard Mater* 189 (2011) 301. R) Ortiz-Landeros, J.; Ávalos-Rendón, T. L.; Gómez-Yáñez, C.; Pfeiffer, H. *J. Therm. Anal. Calorim.* 108 (2012) 647. S) Duan, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 9752.

<sup>24</sup> A) Essaki, K.; Nakagawa, K.; Kato, M.; Uemoto, H. *J. Chem. Eng. Jpn.* 37 (2004) 772. B) Essaki, K.; Kato, M.; Uemoto, H. *J. Mater. Sci.* 18 (2005) 5017. C) Escobedo-Bretado, M.; Guzmán-Velderrain, V.; Lardizabal-Gutiérrez, D. *Catal. Today.* 107 (2005) 863. E) Khomane, RB.; Sharma, B.; Saha, S.; Kulkarni, B. D. *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 3415. F) Gauer, C.; Heschel, W. *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 2405. G) Venegas, M. J.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2407. H) Okumura, T.; Enomoto, K.; Togashi, N. *J. Ceram. Soc. Japan.* 115 (2007) 491. I) Mejía-Trejo, VL.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *Chem Mater.* 20 (2008) 7171. J) Rodríguez, M. T.; Pfeiffer, H. *Thermochim. Acta* 473 (2008) 92. K) Nair, B. N.; Burwood, R. P.; Goh V. J.; Nakagawa, K.; Yamaguchi, T. *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 511. L) Mosqueda-Rodríguez, R.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 4535. M) Ortiz-Landeros, J.; Gómez-Yáñez, C.; Pfeiffer, H. *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 2257. N) Durán-Muñoz, F.; Romero-Ibarra, I. C.; Pfeiffer, H. *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 3919. O) Mosqueda-Rodríguez, R.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 13452. P) Kato, M.; Nakagawa, K. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 109 (2001) 911. Q) Olivares-Marín, M.; Drage, T.C.; Maroto-Valer, M. M. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 4 (2010) 623. R) Ortiz-Landeros, J.; Gómez-Yáñez, C.; Pfeiffer, H. *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 2257. S) Duan, Y.; Parlinski, K. *Phys. Rev. B* 84 (2011) 104113. O) Seggiani, M.; Puccini, M.; Vitolo, S. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 5 (2011) 741. P) Quinn, R.; Kitzhoffer, R. J.; Hufton, J. R.; Golden, T. C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 9320. T) Shan, S. Y.; Jia, Q. M.; Jiang, L. H.; Li, Q. C.; Wang, Y. M.; Peng, J. H. *Chinese Sci. Bull* 57 (2012) 2475. U) Seggiani, M.; Puccini, M.; Vitolo, S. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 17 (2013) 25. V) Xu, H.; Cheng, W.; Jin, X.; Wang, G.; Lu, H.; Wang, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2013) 1886. W) Qi, Z.; Daying, H.; Yang, L.; Quian, Y.; Zibin, Y. *AIChE J.* 59 (2013) 901. X) Shan, S. Y.; Jia, Q. M.; Jiang, L. H.; Wang, Y. M.; Peng, J. H. *Ceram. Inter.* 39 (2013) 5437.

<sup>25</sup> A) Nair, B. N.; Burwood, R. P.; Goh V. J.; Nakagawa, K.; Yamaguchi, T. *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 511. B) López-Ortiz, A.; Perez-Rivera, N. G.; Reyes, A.; *Separ. Sci. Tech.* 39 (2004) 3559. C) Alcérreca-Corte, I.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 6520. D) Zhao, T.; Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M. *Chem. Mater.* 19 (2007) 3294. E) Santillán-Reyes, G. G.; Pfeiffer, H. *Int. J. Greenh. Gas. Control.* 5 (2011) 1624.

<sup>26</sup> A) Palacios-Romero, L. M.; Pfeiffer, H. *Chem. Lett.* 37 (2008) 862. B) Palacios-Romero, L. M.; Lima, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem.A* 113 (2009) 193. C) Matsukura, Y.; Okumura, T.; Kobayashi, R.; Oh-ishi, K. *Chem. Lett.* 39 (2010) 966. D) Oh-ishi, K.; Matsukura, Y.; Okumura, T.; Matsunaga, Y.; Kobayashi, R. *J. Solid State Chem.* 211 (2014) 162.

<sup>27</sup> Kato, M.; Essaki, K.; Nakagawa, K. *J. Ceram. Soc. Japan* 113 (2005) 684.



titanatos de litio ( $\text{Li}_4\text{TiO}_4$ )<sup>28</sup> y sodio ( $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ ), los aluminatos de litio ( $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  y  $\text{LiAlO}_2$ ),<sup>29</sup> la antimonita de sodio ( $\text{Na}_3\text{SbO}_4$ ),<sup>30</sup> el galato de litio ( $\text{Li}_5\text{GaO}_4$ ),<sup>31</sup> y el borato de litio ( $\text{LiBO}_2$ ).<sup>32</sup>

Se han realizado diversos estudios de quimisorción de  $\text{CO}_2$  en los cerámicos alcalinos bajo diferentes condiciones de quimisorción. Demostrando que la modificación de diferentes propiedades físicas y/o químicas de los cerámicos, la cinética, la eficiencia y el intervalo de temperatura de la quimisorción de  $\text{CO}_2$ , entre otras propiedades, se pueden mejorar.<sup>33</sup> Entre las modificaciones físicas estudiadas, uno de los factores más estudiados implica cambios en el tamaño de partícula. Por ejemplo, cuando,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  es sintetizado con diferentes tamaños de partícula la absorción de  $\text{CO}_2$  se mejora considerablemente. La eficiencia, en un proceso dinámico, se puede mejorar de 11% a 48 %, si se disminuye el tamaño de partícula de 0.5-1  $\mu\text{m}$  a 10 nm, respectivamente.<sup>34</sup> Por lo tanto, estos experimentos comprueban que la absorción de  $\text{CO}_2$  mejora cuando el tamaño de partícula es disminuido, en otras palabras, cuando se aumenta el área superficial. Sin embargo, aunque la síntesis de partículas pequeñas mejora varias propiedades de absorción de  $\text{CO}_2$ , trae consigo un problema importante, la estabilidad térmica del cerámico es reducida. Se ha reportado en la literatura que los cerámicos alcalinos tienden a sinterizar y a perder por sublimación al metal alcalino cuando se exponen a temperaturas altas. El proceso de sinterización genera que la superficie disminuya y la sublimación del metal alcalino ocasiona que se reduzca la capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$ . Una posible solución a este inconveniente sería la síntesis de materiales porosos. Por lo general, los materiales porosos presentan

<sup>28</sup> A) Nair, B. N.; Burwood, R. P.; Goh V. J.; Nakagawa, K.; Yamaguchi, T. *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 511. B) Togashi, N.; Okumura, T.; Oh-ishi, K. *J. Ceram. Soc. Japan* 115 (2007) 324. B) Ueda, S.; Inoue, R.; Sasaki, K.; Wakuta, K.; Ariyama, t. *ISIJ International*. 51 (2011).

<sup>29</sup> A) Ávalos-Rendón, T.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem.* 113 (2009) 6919. B) Korake, P. V.; Gaikwad, A. G. *Chem. Eng. China*. 5 (2011) 215. C) Ávalos-Rendón, T.; Pfeiffer, H. *Energy Fuels*. 26 (2012) 3110. D) Ávalos-Rendón, T.; Lara, V. H.; Pfeiffer, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 2622.

<sup>30</sup> López-Ortiz, A.; Perez-Rivera, N. G.; Reyes, A. *Separ. Sci. Tech.* 39 (2004) 3559.

<sup>31</sup> Ávalos-Rendón, T.L.; Pfeiffer, H. *Chem. Lett.* 40 (2011) 504.

<sup>32</sup> Román-Tejeda, A., Pfeiffer, H. *J. Therm. Anal. Calorim.* 110 (2012) 807.

<sup>33</sup> A) Pfeiffer, H.; Lima, E.; Bosch, P. *Chem. Mater.* 18 (2006) 2642. B) Seggiani, M.; Puccini, M.; Vitolo, S. *Int. J. Greenhouse Gas Control.* 17 (2013) 25. C) Pfeiffer, H.; Lima, E.; Bosch, P. *Chem. Mater.* 18 (2006) 2642. D) Nikulshina, V.; Ayesa, N.; Gálvez, M. E.; Steinfeld, A. *Chem. Eng. J.* 140 (2008) 62. E) Khokhani, M.; Khomane, R. B.; Kulkarni, B. D. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61 (2012) 316.

<sup>34</sup> Choi, K. H.; Korai, Y.; Mochida, I. *Chem. Lett.* 32 (2003) 924.

una buena estabilidad térmica y química, así como buenas propiedades de textura, por ejemplo una gran área superficial.

Al igual que las modificaciones físicas también las modificaciones químicas han mejorado las propiedades de absorción de CO<sub>2</sub> en los cerámicos alcalinos. De hecho, algunos cerámicos han sido modificados químicamente a través de procesos de dopaje (sustitución de átomos), principalmente con potasio. Esta modificación aumenta la cinética de absorción de CO<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> se difunde más rápido a través de la fase eutéctica fundida de carbonato de litio-potasio. Por lo tanto, como el carbonato de litio-potasio es líquido a temperaturas altas, el CO<sub>2</sub> puede ser transportado de manera más eficiente.<sup>35</sup>

Al igual que el dopaje también se han estudiado modificaciones químicas como la síntesis de diferentes soluciones sólidas, tales como Li<sub>2-x</sub>Na<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub>, Na<sub>2-x</sub>Li<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub>, Li<sub>3.7</sub>Al<sub>0.1</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>3.7</sub>Fe<sub>0.1</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>4-x</sub>Na<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>4+x</sub>(Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>(Zr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> y Li<sub>5</sub>(Al<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>)O<sub>4</sub>.<sup>36</sup> En general, todas estas soluciones sólidas mejoran diferentes propiedades en la reacción de absorción de CO<sub>2</sub>, como son; el intervalo de temperatura en la absorción de CO<sub>2</sub>, los parámetros cinéticos y la eficiencia de la reacción, entre otros. Por supuesto, todas estas mejoras son en comparación con los resultados obtenidos en los cerámicos puros. Las mejoras observadas en las diferentes soluciones sólidas se han atribuido a la modificación puntual en la estructura cristalina de los cerámicos o a la formación de fases secundarias en, o sobre, las partículas del cerámico.

Otra de las modificaciones químicas realizadas es la adición de otro átomo, es decir, la generación de cerámicos no estequiométricos. Por ejemplo, se ha

<sup>35</sup> A) Pfeiffer, H.; Lima, E.; Bosch, P. *Chem. Mater.* 18 (2006) 2642. B) Gauer, C.; Heschel, W. *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 2405. C) Pfeiffer, H.; Vázquez, C.; Lara, V. H.; Bosch, P. *Chem. Mater.* 19 (2007) 922. D) Veliz-Enriquez, M. Y.; Gonzalez, G.; Pfeiffer, H. *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 2485. E) Mejía-Trejo, V. L.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *Chem. Mater.* 20 (2008) 7171. F) Ortiz-Landeros, J.; Gomez-Yañez, C.; Palacios-Romero, L. M.; Lima, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 3163. G) Ortiz-Landeros, J.; Romero-Ibarra, I. C.; Gomez-Yañez, C.; Palacios-Romero, L. M.; Lima, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 6303. H) I) Alcántar-Vázquez, B.; Díaz, C.; Romero-Ibarra, I. C.; Lima, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 16483.

<sup>36</sup> A) Pfeiffer, H.; Lima, E.; Bosch, P. *Chem. Mater.* 18 (2006) 2642. B) Gauer, C.; Heschel, W. *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 2405. C) Pfeiffer, H.; Vázquez, C.; Lara, V. H.; Bosch, P. *Chem. Mater.* 19 (2007) 922. D) Veliz-Enriquez, M. Y.; Gonzalez, G.; Pfeiffer, H. *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 2485. E) Mejía-Trejo, V. L.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *Chem. Mater.* 20 (2008) 7171. F) Ortiz-Landeros, J.; Gomez-Yañez, C.; Palacios-Romero, L. M.; Lima, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 3163. G) Ortiz-Landeros, J.; Romero-Ibarra, I. C.; Gomez-Yañez, C.; Palacios-Romero, L. M.; Lima, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 6303. H) I) Alcántar-Vázquez, B.; Díaz, C.; Romero-Ibarra, I. C.; Lima, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 16483.

producido el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  no estequiométrico. El  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  tiene una estructura laminar, en donde los átomos de litio se encuentran entre las capas de  $[\text{CuO}_4]$ , lo cual permite introducir átomos de litio entre estas capas, generando un cerámico no estequiométrico,  $\text{Li}_{2+x}\text{CuO}_{2+x/2}$ .<sup>37</sup> Este tipo de cerámicos muestran que el exceso de litio se estabiliza químicamente en la estructura laminar y mejora la capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$  en el cerámico.

En la Figura 1.9, se presenta la relación teórica máxima de absorción de  $\text{CO}_2$  en algunos de los cerámicos antes mencionados, así como el intervalo de temperatura a la cual se llevan a cabo la captura de  $\text{CO}_2$ . Si bien, el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  no es el cerámico que presenta las mejores propiedades de captura de  $\text{CO}_2$ , es uno de los cerámicos que presenta un intervalo más amplio de absorción de  $\text{CO}_2$ . Por lo que el estudio fundamental propuesto en esta tesis se realizó en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

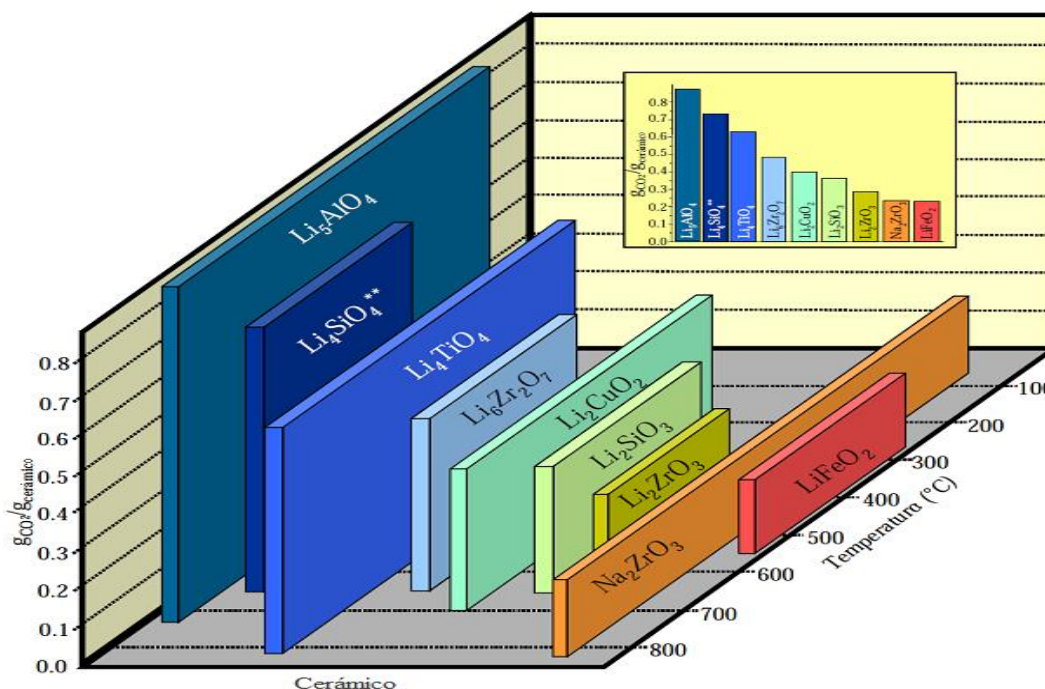


Figura 1.9. Relación teórica máxima de absorción en gramos de  $\text{CO}_2$  por gramo de cerámico, así como el intervalo de temperatura a la cual cada cerámico lleva a cabo la captura de  $\text{CO}_2$ .<sup>38</sup>

<sup>37</sup> Palacios-Romero, L. M.; Lima, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem A* 113 (2009) 193.

<sup>38</sup> Pfeiffer, H. *Advances in CO<sub>2</sub> Conversion and Utilization; Capítulo: Advances on alkaline ceramics as possible CO<sub>2</sub> captors*, ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC (2010).



### 1.2.1 Mecanismo de reacción de absorción de CO<sub>2</sub>

Para todos los cerámicos de litio mencionados anteriormente, la captura de CO<sub>2</sub> se produce químicamente a través de un proceso de absorción (quimisorción). Sin embargo, en la literatura se han propuesto diferentes posibles mecanismos de reacción.<sup>39</sup>

En 2004, Lin y colaboradores<sup>40</sup> propusieron un mecanismo de absorción de CO<sub>2</sub> en el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, que se basa en un modelo de formación de doble capa (Figura 1.10-a). En una primera etapa, entre 400 y 600 °C, las moléculas de CO<sub>2</sub> reaccionan con la superficie del Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> para formar carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) en la capa exterior, y poco a poco una capa intermedia de óxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>) se produce debido a la difusión de litio y a la formación y crecimiento de la capa de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Entonces, el proceso de absorción continúa por la difusión de CO<sub>2</sub> a través de la capa de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y a la difusión de iones de Li<sup>+</sup> y O<sup>2-</sup> a través de la capa de ZrO<sub>2</sub> hacia el exterior. Finalmente, los autores describen que para el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, la tasa de absorción está limitada por la difusión de CO<sub>2</sub>, que es más lenta, a través de capa sólida externa de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que se forma por la reacción inicial entre el CO<sub>2</sub> y Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. En el caso del Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (Kato y colaboradores,<sup>41</sup> 2005), el modelo de reacción propuesto implica dos pasos. Inicialmente, el CO<sub>2</sub> es absorbido en la superficie de la partícula del Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, produciendo una capa externa de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Más tarde, una vez que la capa de carbonato está completamente formada, el litio se difunde hacia la superficie para reaccionar con el CO<sub>2</sub>. Por lo tanto, después de que se completa el proceso de reacción proponen la formación de una estructura de núcleo-capa que consiste en el Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como la fase externa y un núcleo de Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (Figura 1.10-b).

<sup>39</sup> Ávalos-Rendón, T. L.; Flores-Martínez, M. T.; Martínez-dlCruz, L.; Ortiz-Landeros, J.; Rodríguez-Mosqueda, R.; Pfeiffer, H. "Lithium: Technology, Performance and Safety" NOVA Science Publishers (2013)

<sup>40</sup> A) Ida, J.; Lin, Y. S. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1999. B) Ida, J.; Xiong, R.; Lin, Y. S. *Sep. Purif. Technol.* 36 (2004) 41. C) Pannocchia, G.; Puccini, M.; Seggiani, M.; Vitolo, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6696.

<sup>41</sup> Kato, M.; Nakagawa, K.; Essaki, K.; Maezawa, Y.; Takeda, S.; Kogo, R. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2 (2005) 467.

Después de estas dos propuestas iniciales, se han planteado otros mecanismos específicos para otros cerámicos de litio tales como el óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), el ortosilicato de litio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) y diversos zirconatos de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ ). Para el  $\text{Li}_2\text{O}$ , el mecanismo de reacción propuesto es considerablemente simple (Figura 1.10-c), debido a que el  $\text{Li}_2\text{O}$  reacciona con el  $\text{CO}_2$  para producir solo  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y no existe alguna fase secundaria que se forme en este proceso. Inicialmente, el  $\text{Li}_2\text{O}$  reacciona con el  $\text{CO}_2$  formando una capa externa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Una vez que se forma la capa externa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , el proceso de difusión de litio debe ser activado térmicamente a través del volumen del cerámico para producir la absorción de  $\text{CO}_2$  ( $T > 600\text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>42</sup> Además, otros dos grupos de investigación han propuesto diferentes mecanismos de absorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ , pero sólo se detalla el mecanismo de uno de ellos. En ambos casos, se mencionó que en la fase de absorción inicial, la capa externa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  se forma en la superficie del cerámico de litio, en donde la capa interna del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  en consecuencia se produce, y a continuación, el  $\text{CO}_2$  y los iones ( $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$ ) deben difundirse a través de las capas formadas de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , respectivamente, hasta que el proceso de absorción se completa (Figura 1.10-d). El proceso de difusión de  $\text{O}^{2-}$  propuesto en este mecanismo de absorción está de acuerdo con los resultados reportados en otro estudio diferente en el que se probó que no sólo los átomos de litio tienen a difundir, sino que los átomos de  $\text{O}^{2-}$  tienen también a hacerlo.<sup>43</sup>

<sup>42</sup> Mosqueda, H. A.; Vazquez, C.; Bosch, P.; Pfeiffer, H. *Chem. Mater.* 18 (2006) 2307.

<sup>43</sup> Martínez-dCruz, L.; Pfeiffer, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 9038.

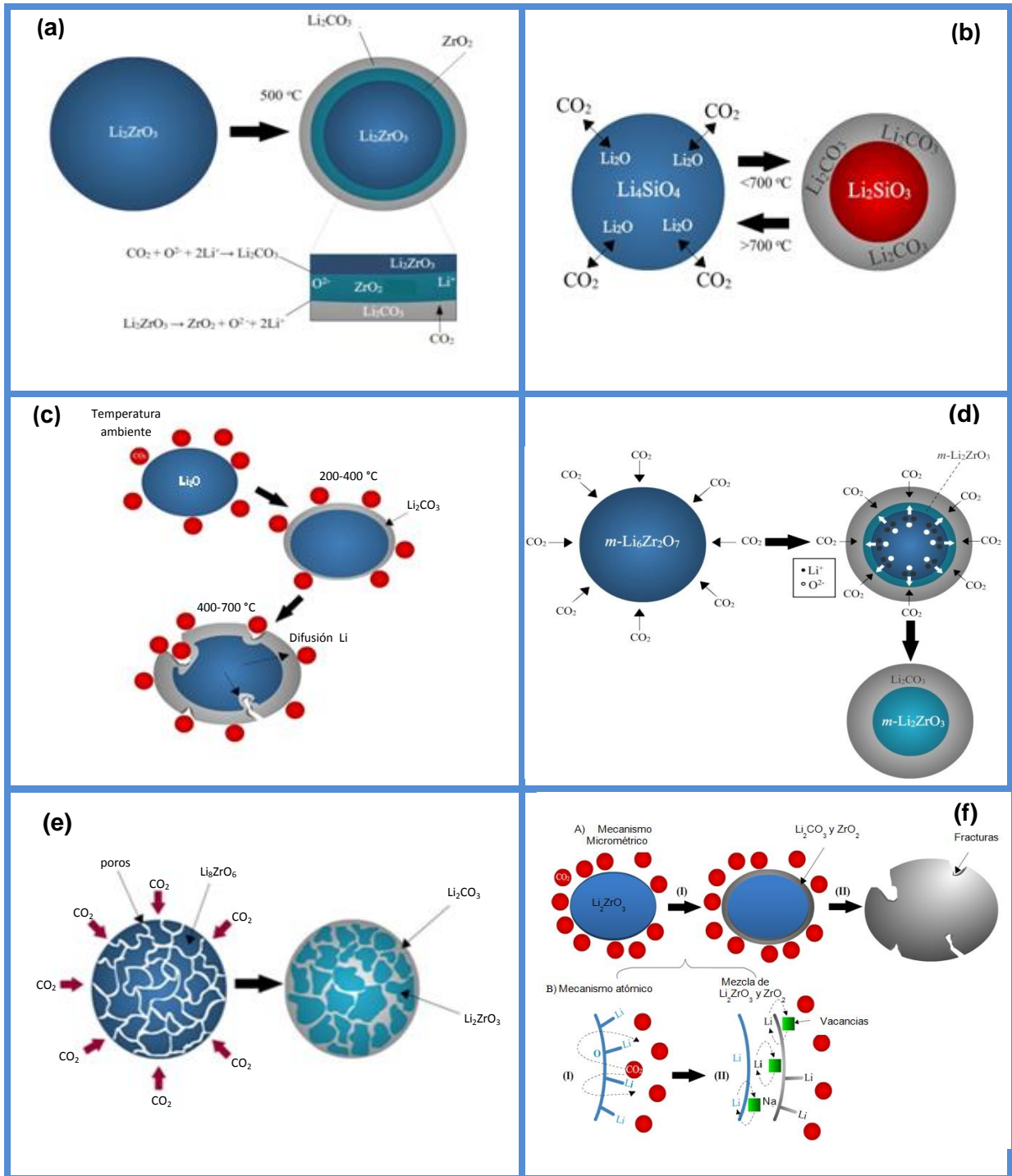


Figura 1.10. Descripción de los diferentes mecanismos de reacción propuestos para los cerámicos de litio.<sup>44</sup>

<sup>44</sup>Ávalos-Rendón, T. L.; Flores-Martínez, M. T.; Martínez-dlCruz, L.; Ortiz-Landeros, J.; Rodríguez-Mosqueda, R.; Pfeiffer, H. "Lithium: Technology, Performance and Safety" NOVA Science Publishers (2013).

Zhang y colaboradores describen el proceso de desorción de  $\text{CO}_2$  en  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$  basándose en el análisis cristalográfico. A pesar de que el proceso de desorción es el proceso inverso de la absorción, mientras que la fase inicial cristalina es monoclinica, la capa interna producida y el producto final (después de la desorción) se constituyen de la fase triclinica. De donde se propone que, el proceso multiciclo de absorción-regeneración sobre la fase triclinica de  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$  tiene comportamientos similares de difusión de  $\text{CO}_2$  y de los iones de litio y oxígeno ( $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$ ). Zhang y colaboradores describieron el mecanismo de absorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  poroso a una temperatura elevada ( $>700\text{ }^\circ\text{C}$ ). En la primera etapa, el  $\text{CO}_2$  puede ser fácilmente difundido en las porosidades de las partículas del  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  y reacciona rápidamente con el  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  para producir  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , por lo que se forma una capa externa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y la fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  embebido en el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Entonces, debido a la capacidad de expansión del carbonato formado en las porosidades, las partículas del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  pueden ser divididas como una masa de partículas pequeñas rodeadas con  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  fundido (debido a las condiciones térmicas), lo cual se combina con la pérdida de porosidad. En consecuencia, parte del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  fundido se descompone en  $\text{CO}_2$  y de  $\text{Li}_2\text{O}$ , que se sublima parcialmente (Figura 1.10-e).

Finalmente, Pfeiffer<sup>45</sup> propone un mecanismo de absorción de  $\text{CO}_2$ , donde la principal diferencia está en la composición de la capa externa. Mientras que la mayoría de los autores propusieron una capa externa doble, en la que todas las fases producidas se diferencian entre ellas, en este mecanismo se propuso una capa externa mixta y única (Figura 1.10-f). Además, se propone que los procesos difusivos se producen principalmente por los iones de litio y oxígeno, pero no por el  $\text{CO}_2$ .

Todos estos mecanismos implican diferentes procesos, dado que el  $\text{CO}_2$  es absorbido inicialmente en el cerámico de litio y luego la capa externa controla los procesos de difusión. Pfeiffer y colaboradores publicaron que los cerámicos de litio son capaces de quimisorber el  $\text{CO}_2$  en un intervalo amplio de temperatura. En

<sup>45</sup> Pfeiffer, H. Advances in  $\text{CO}_2$  Conversion and Utilization; Capítulo: Advances on alkaline ceramics as possible  $\text{CO}_2$  captors, ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC (2010).

donde, la quimisorción es controlada por los procesos difusivos siendo este el paso limitante en dicho proceso. Además, el proceso de difusión es influenciado por la composición química de la capa externa. En sí, estos resultados muestran la importancia de la composición de la capa externa. En donde, el cerámico de litio es capaz de producir tres composiciones diferentes en las capas externas (Figura 1.11):

- i)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ : puro.
- ii)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ : mezclado con un óxido de metal.
- iii)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ : mezclado con una o más fases secundarias que contengan litio.

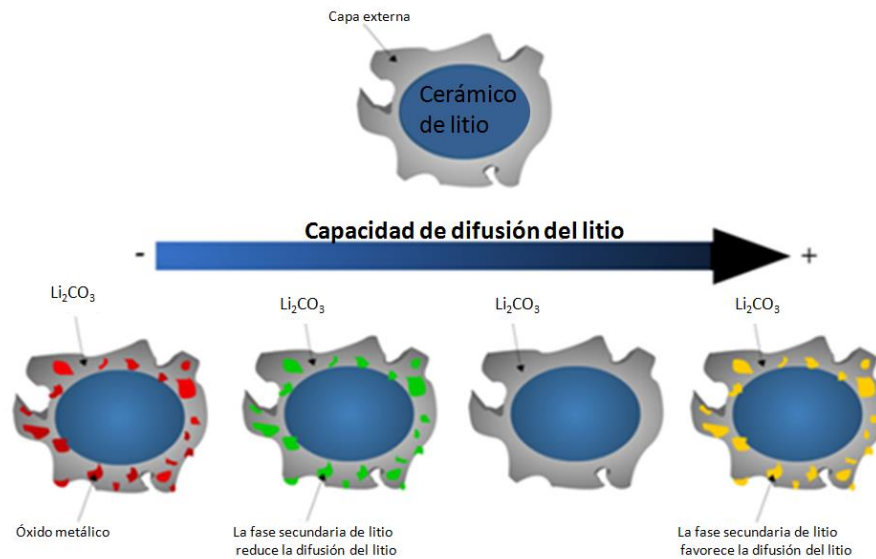


Figura 1.11. Esquema de los procesos de difusión de litio controlados por las diferentes composiciones posibles de las capas exteriores. La difusión del litio aumenta de izquierda a derecha, como se muestra en la flecha horizontal.<sup>46</sup>

Existen factores que incrementan o limitan la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en los cerámicos (tamaño de partícula, soluciones solidas, etc.). Sin embargo, como se menciono anteriormente, la difusión de iones de litio es la clave en el mecanismo de reacción. La fase inicial del cerámico de litio controla la reacción inicial entre el

<sup>46</sup> Ávalos-Rendón, T. L.; Flores-Martínez, M. T.; Martínez-dlCruz, L.; Ortiz-Landeros, J.; Rodríguez-Mosqueda, R.; Pfeiffer, H. "Lithium: Technology, Performance and Safety" NOVA Science Publishers (2013).

CO<sub>2</sub> y el cerámico (primera etapa de quimisorción superficial). Una vez que una nueva capa externa se forma, ésta es quien controla los procesos difusivos.

### 1.2.2 Metazirconato de sodio (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>)

Otro zirconato alcalino que ha sido estudiado como posible captor de CO<sub>2</sub> es el zirconato de sodio (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>). Aunque el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> no se ha estudiado tan extensivamente como el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, parece tener mejor capacidad de captura de CO<sub>2</sub>. El primer trabajo reportado sobre el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> fue presentado por López-Ortiz y colaboradores.<sup>47</sup> Este trabajo demostró que el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> es capaz de quimisorber el CO<sub>2</sub>. Desde entonces, se han publicado trabajos mostrando algunos resultados sobre la quimisorción de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.<sup>48</sup> Todos estos documentos están de acuerdo en el hecho de que el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> presenta características mucho mejores en comparación con el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. En general, el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> es capaz de absorber CO<sub>2</sub>, incluso a temperatura ambiente, que es una temperatura mucho menor que la que necesita el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (≈ 400 °C). De hecho, en un proceso dinámico de quimisorción de CO<sub>2</sub>, las tendencias observadas para el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> son significativamente diferentes (Figura 1.12). Mientras, que la absorción del CO<sub>2</sub> (superficial y volumétrica) son indistinguibles en el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, para el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> estos dos procesos de absorción, son claramente observados, lo cual supone una reactividad alta del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

<sup>47</sup> López-Ortiz, A.; Perez-Rivera, N. G.; Reyes, A.; Lardizabal-Gutierrez, D.; *Separ. Sci. Tech.* 39 (2004) 3559.

<sup>48</sup> A) Nair, B. N.; Burwood, R. P.; Goh V. J.; Nakagawa, K.; Yamaguchi, T. *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 511. B) Alcérrecá-Corte, I.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 6520. C) Zhao, T.; Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M. *Chem. Mater.* 19 (2007) 3294. D) Santillán-Reyes, G. G.; Pfeiffer, H. *Int. J. Green. Gas. Control.* 5 (2011) 1624. E) Pfeiffer, H., Vazquez, C., Lara, V., H. Bosch, *P. Chem. Mater.* 19 (2007) 922. F) Barraza, D.; Escobedo, M.A. *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 2557. G) Alcántar-Vázquez, B., Díaz, C.; Romero-Ibarra, I. C.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 16483. H) Sánchez-Camacho, P.; Romero-Ibarra, I. C.; Pfeiffer, H. *J. CO<sub>2</sub> Utilization.* 3-4 (2013) 14.

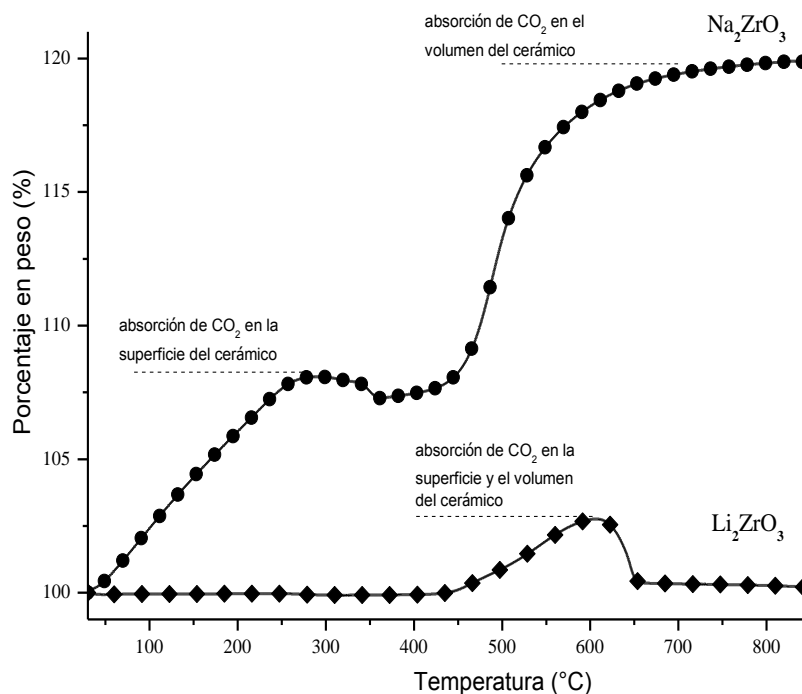


Figura 1.12. Curvas del análisis termogravimétrico dinámico del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  en un flujo de  $\text{CO}_2$ .

El  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  presenta una mayor reactividad, que se ha confirmado en distintos análisis isotérmicos de quimisorción de  $\text{CO}_2$ . Las diferencias observadas en las eficiencias de quimisorción de  $\text{CO}_2$  entre  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  se han relacionado con la movilidad de los átomos de litio o sodio en sus estructuras cristalinas. Aunque ambos zirconatos tienen la misma estequiometría elemental, sus estructuras cristalinas no son las mismas. La estructura del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  resulta ser más densa que la estructura del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  (Figura 1.13).<sup>49</sup> En realidad, el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  tiene una estructura laminar, donde los átomos de sodio se encuentran entre las capas de  $(\text{ZrO}_3)^{2-}$ . Por el contrario, los átomos de litio se encuentran en canales estrechos, en una estructura cristalina densa del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . Estos canales permiten el movimiento del litio, pero debe ser más limitado que el movimiento del sodio, que se produce sobre todo una capa.

<sup>49</sup> Pfeiffer, H. Advances in  $\text{CO}_2$  Conversion and Utilization; Capítulo: Advances on alkaline ceramics as possible  $\text{CO}_2$  captors, ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC (2010).



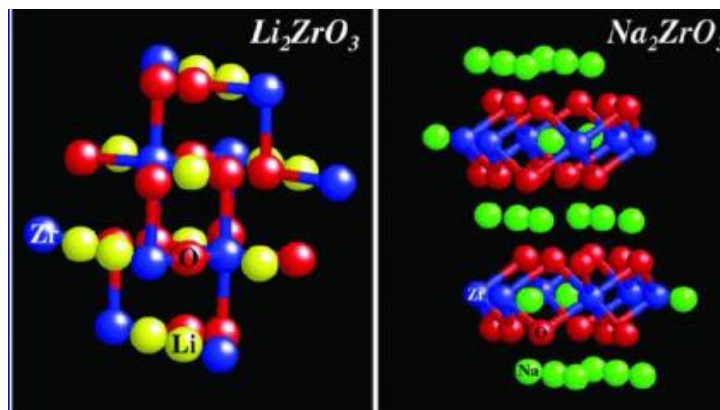


Figura 1.13. Estructuras  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . Las esferas representan; zirconio (Zr), oxígeno (O) y elemento alcalinos, de litio (Li) o de sodio (Na), respectivamente.

Entre las investigaciones que se han realizado con el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , se ha llevado a cabo un análisis cinético en la quimisorción del  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , lo cual implicó un proceso de difusión de sodio. Los resultados mostraron que existió un efecto de sinterización de la muestra durante el proceso de calentamiento. Este efecto se produce, a temperaturas menores (150-300 °C), provocando una disminución en la eficiencia del proceso en la quimisorción del  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, a temperaturas altas (550-700 °C), una vez que la difusión de sodio se activa, el efecto de la sinterización no interfirió en el proceso de quimisorción del  $\text{CO}_2$ . En el modelado llevado a cabo en el proceso de quimisorción del  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  (en términos de un doble proceso: la absorción química y la difusión de sodio) permitió estimar la energía de activación para estos procesos, 33.8 kJ/mol (quimisorción) y 48.0 kJ/mol (difusión), lo cual indica que entre los dos procesos, el proceso de difusión es más dependiente de la temperatura. Además, los valores de las constantes de absorción directa de  $\text{CO}_2$  son por lo menos de dos órdenes de magnitud mayores que los valores de las constantes de absorción de  $\text{CO}_2$  controlada cinéticamente por los procesos de difusión, lo que demuestra que el proceso de difusión es el paso limitante.<sup>50</sup>

Igualmente, se ha estudiado la síntesis de partículas nanométricas del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  con resultados muy buenos en la cinética de captura del  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas. El estudio cinético demostró que la fase monoclinica del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  es mucho más

<sup>50</sup> Alcérreca-Corte, I.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 6520.



activa que la fase hexagonal. En ese mismo trabajo se demostró una alta estabilidad en el proceso de captura y regeneración del cerámico en el proceso de quimisorción de CO<sub>2</sub>, al menos durante el análisis de ocho ciclos.<sup>51</sup>

Asimismo se han analizado soluciones sólidas del zirconato de sodio con diferentes cantidades de aluminio (Na<sub>2</sub>(Zr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>) estas fases fueron sintetizadas y analizadas para la quimisorción de CO<sub>2</sub>. Los resultados mostraron que los iones de aluminio pueden ocupar sitios de zirconio o de sodio en la estructura del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Por lo tanto, la disolución del aluminio se compensa por diferentes defectos estructurales. El análisis de quimisorción de CO<sub>2</sub> en el cerámico mostró que la presencia de aluminio en la estructura del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> mejora la quimisorción de CO<sub>2</sub> con cierta cantidad de aluminio bajo condiciones térmicas específicas. Estos resultados fueron corroborados con un análisis cinético, determinándose las entalpías de activación. Las diferencias encontradas en la quimisorción del CO<sub>2</sub> se atribuyeron a diferentes fases de sodio secundarias producidas y a sus propiedades de difusión correspondientes. De igual manera se hizo un análisis de regeneración del cerámico mostrando que el material es regenerable, debido a que los resultados obtenidos en las pruebas de regeneración indicaron que el cerámico Na<sub>2</sub>(Zr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> exhibió un alto rendimiento y comportamiento estable, tanto químico como térmico.<sup>52</sup>

Otro efecto interesante a estudiar es el generado por la presencia de vapor de agua en el gas de combustión, debido al carácter altamente higroscópico de los elementos alcalinos, lo cual seguramente debe modificar la capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> en estos materiales,<sup>53,54</sup> debido a que su afinidad por la humedad puede producir una disminución en sus propiedades por la presencia de agua adsorbida. En un sistema real de captura de CO<sub>2</sub>, el vapor de agua es un producto del gas de combustión, por lo que los absorbentes sólidos se verán expuestos a ambientes húmedos, especialmente si fueran usadas las tecnologías

<sup>51</sup> Zhao, T.; Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Chen, D. *Chem. Mater.* 19 (2007) 3294-3301.

<sup>52</sup> Alcántar-Vázquez, B.; Díaz, C.; Romero-Ibarra, I. C.; Lima, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 16483.

<sup>53</sup> Ida J.I.; Xiong R.; Lin Y. S. *Sep. Purif. Technol.* 36 (2004) 41.

<sup>54</sup> A) Essaki, K.; Nakagawa, K.; Kato, M.; Uemoto, H. *J. Chem. Eng. Japan* 37 (2004) 772. B) Ochoa-Fernández, E.; Zhao, T.; Rønning, M.; Chen, D. *J. Environ. Eng.* 37 (2009) 397.

de postcombustión de captura.<sup>55</sup> En este sentido, algunos trabajos han demostrado que la exposición de estos absorbentes sólidos a los ambientes húmedos puede afectar el rendimiento de la absorción de CO<sub>2</sub>.<sup>56</sup> No obstante, estas investigaciones no están de acuerdo entre ellas. Por ejemplo, Essaki y colaboradores. Indicaron que el silicato de litio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) es capaz de absorber CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente al adicionar agua, donde la eficacia de absorción del silicato de litio es promovido por el mayor contenido de agua, así sus resultados sugirieron que hay una mayor eficacia debido a la afinidad de los silicatos de litio por el agua.<sup>57</sup> Ochoa-Fernández y colaboradores,<sup>58</sup> demostraron que la adición de vapor mejora la cinética de la captura de CO<sub>2</sub> y también favorece la regeneración de diferentes cerámicos de litio y sodio, sugiriendo que la presencia de vapor de agua aumenta la movilidad de los iones alcalinos, y por lo tanto promueve la velocidad de las reacciones. Ambos trabajos indican que el vapor de agua mejora la absorción de CO<sub>2</sub> en los cerámicos de litio y sodio. Sin embargo, algunos resultados presentados por Nair y colaboradores,<sup>59</sup> sugieren que la presencia de agua, en algunos cerámicos de litio, inhibe la absorción de CO<sub>2</sub>; en específico se menciona que es posible que la absorción del agua limite la capacidad de absorción del CO<sub>2</sub> en el cerámico por la capacidad higroscópica del carbonato. Por otro lado, Martínez-dlCruz y Pfeiffer analizaron la presencia de vapor de agua en el proceso de quimisorción de CO<sub>2</sub> en el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> dopado con potasio (K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>). Observaron que al adicionar potasio a la muestra del Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> se modificaron de manera importante las características de sorción de agua. Esto se fundamenta en el hecho de que el potasio es un elemento altamente higroscópico. Además, los experimentos realizados utilizando una atmósfera de N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub>, mostraron claramente que el K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> es capaz de atrapar agua mediante dos diferentes mecanismos: adsorción y absorción. Cuando se utilizó una atmósfera de CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub>, la muestra de K-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> continuó atrapando el agua por los mismos

<sup>55</sup> Figueroa, J. D.; Fout, T.; Plasynski, S.; MacIvried, H.; Srivastava, R. D. *Inter. J. Greenhouse Gas Control*, 2 (2008) 9.

<sup>56</sup> A) Nair, B. N.; Burwood, R. P.; Goh V. J.; Nakagawa, K.; Yamaguchi, T. *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 511. B) Essaki, K.; Nakagawa, K.; Kato, M.; Uemoto, H. *J. Chem. Eng. Japan* 37 (2004) 772. C) Ochoa-Fernández, E.; Zhao, T.; Ronning, M.; Chen, D. *J. Environ. Eng.* 37 (2009) 397.

<sup>57</sup> Essaki, K.; Nakagawa, K.; Kato, M.; Uemoto, H. *J. Chem. Eng. Japan* 37 (2004) 772.

<sup>58</sup> Ochoa-Fernández, E.; Zhao, T.; Ronning, M.; Chen, D. *J. Environ. Eng.* 37 (2009) 397.

<sup>59</sup> Nair, B. N.; Burwood, R. P.; Goh V. J.; Nakagawa, K.; Yamaguchi, T. *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 511.

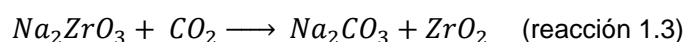
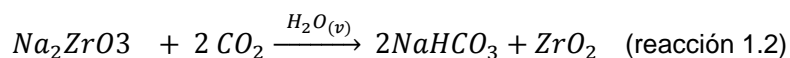
dos mecanismos, pero también, el  $\text{CO}_2$  se absorbió químicamente como carbonato. Como se ha mencionado, el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  es capaz de quimisorber el  $\text{CO}_2$  en un intervalo de temperatura entre 450 y 650 °C bajo condiciones anhidras. Sin embargo el  $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$  quimisorbio el  $\text{CO}_2$  en un intervalo de temperatura menor (30-80 °C). Por lo tanto, la presencia de vapor de agua, mejora importantemente la absorción de  $\text{CO}_2$ , al menos en ese intervalo de temperatura.<sup>60</sup> Del mismo modo, Ávalos-Rendón y Pfeiffer reportaron el análisis de quimisorción de la fase de  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  a temperaturas bajas (30-80 °C) en presencia de vapor de agua. De manera similar, la sorción de vapor de agua ocurrió en dos procesos diferentes: la hidratación superficial y la hidroxilación. Cuando usaron una atmosfera de  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}_{(v)}$  observaron el proceso de carbonatación a temperaturas bajas (30-80 °C), aunque esta reacción sólo se produce a temperaturas altas (200-700 °C) en condiciones anhidras. En este caso, el proceso de carbonatación fue inducida por la hidroxilación superficial de cerámico de litio. Finalmente, llevaron a cabo un análisis cinético, el cual indico que la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  está altamente favorecida por la presencia del vapor de agua.<sup>61</sup> Así mismo, Mosqueda-Rodríguez y Pfeiffer, estudiaron el proceso de absorción de  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}_{(v)}$  en el  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  a temperaturas bajas (30-60 °C) con propiedades microestructurales diferentes. Cuando se usó una atmósfera de  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}_{(v)}$  observaron que el  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  es capaz de atrapar agua tanto física como químicamente. Observándose la producción de las especies de  $\text{Na-OH}$  y  $\text{Si-OH}$ . Por otra parte, cuando se utilizó una atmósfera de  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}_{(v)}$ , el  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  continuó atrapando agua, como en el caso anterior, pero en este caso fue atrapada con el  $\text{CO}_2$ , formando las fases de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . Además, el área superficial resultó ser un factor importante en la eficiencia de la quimisorción. Por lo tanto, en ese trabajo, la presencia de vapor de agua fue determinante, favoreciendo el proceso de quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .<sup>62</sup> Además, se ha publicado que la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  mejora importantemente, a temperaturas bajas (30-80 °C) en presencia de vapor de agua. Del mismo modo, que en los casos

<sup>60</sup> Martínez-dlCruz, L.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 9453.

<sup>61</sup> Ávalos-Rendón, T. L.; Pfeiffer, H. *Energy Fuels* 26 (2012) 3110.

<sup>62</sup> Rodríguez-Mosqueda, R.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 13452.

anteriores en ausencia de CO<sub>2</sub> el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> mostró una sorción alta de H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub> en dos procesos diferentes: la hidroxilación y la adsorción de vapor de agua. Cuando el análisis es llevado a cabo en una atmósfera de CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub> la reactividad del cerámico aumenta como resultado de la formación de las especies de carbonato ácido de sodio (NaHCO<sub>3</sub>) en lugar del carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Estos resultados revelan que el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> es capaz de quimisorber alrededor de 2 moles de CO<sub>2</sub> en condiciones húmedas (reacción 1.2) mientras que en condiciones anhidras la quimisorción de CO<sub>2</sub> es de 1 mol (reacción 1.3). En otras palabras, la capacidad de quimisorción de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> aumenta en presencia del vapor de agua.<sup>63</sup>



Otra modificación química llevada a cabo con el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> fue doparlo con potasio. Los resultados mostraron que el potasio no modificó las características estructurales o microestructurales del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Sin embargo, durante la quimisorción del CO<sub>2</sub>, el cerámico presentó algunas variaciones importantes que dependían del contenido de potasio presente en la muestra. El K-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> mostró una quimisorción mayor que el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> puro a temperaturas bajas, debido a la formación de una fase eutéctica de carbonato de sodio-potasio. Además, se determinaron algunos parámetros cinéticos, los datos se ajustaron a un modelo de doble exponencial, debido a la relación de una quimisorción directa de CO<sub>2</sub> (k<sub>1</sub>) y a la quimisorción controlada por procesos difusivos (k<sub>2</sub>). La muestra de K-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> presentó valores de k<sub>1</sub> y k<sub>2</sub> más altos que la muestra de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sin potasio. Lo cual confirmó que la adición de potasio mejora el proceso de quimisorción de CO<sub>2</sub>. En la muestra sin potasio se observó que la captura máxima de CO<sub>2</sub> sucede a temperaturas iguales o mayores a 550 °C, mientras que la quimisorción de CO<sub>2</sub> en la muestra de K-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> se favoreció significativamente a 400 °C. Sin embargo, el análisis de regeneración del cerámico mostró que la presencia de potasio afectaba la quimisorción de CO<sub>2</sub>, debido a la segregación y sublimación del potasio.

<sup>63</sup> Santillán-Reyes, G. G.; Pfeiffer, H. *Int. J. Greenh. Gas. Control.* 5 (2011) 1624.

## HIPOTÉISIS

Se espera que modificaciones en la textura de la capa externa de óxido de zirconio y carbonato de sodio ( $ZrO_2-Na_2CO_3$ ) beneficie la quimisorción de  $CO_2$ . De igual manera la presencia de vapor de agua en la atmosfera de captura de  $CO_2$  aumente la quimisorción de  $CO_2$  a temperaturas mayores a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

## OBJETIVOS

El objetivo general de este proyecto es desarrollar una investigación sobre la captura química de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) en el zirconato de sodio ( $Na_2ZrO_3$ ). Que abarque, específicamente, la síntesis, caracterización y evaluación de la capacidad de captura de  $CO_2$  bajo diferentes condiciones fisicoquímicas.

A continuación se presentan y detallan cada uno de los objetivos específicos de este proyecto:

- 1) Realizar la síntesis y caracterización del  $Na_2ZrO_3$ .
- 2) Determinar el efecto de la textura de la capa externa de  $ZrO_2-Na_2CO_3$  en el mecanismo de quimisorción de  $CO_2$  en el zirconato de sodio.
- 3) Analizar el proceso de regeneración del  $Na_2ZrO_3$  en el proceso de quimisorción-desorción de  $CO_2$ , como una función de las temperaturas de quimisorción y desorción.
- 4) Determinar el efecto de la presencia de vapor de agua en el proceso de quimisorción de  $CO_2$  del  $Na_2ZrO_3$  a temperaturas mayores a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

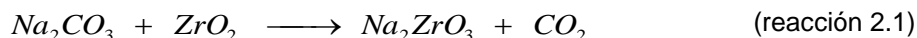
# CAPÍTULO II

# METODOLOGÍA

En el presente capítulo se presenta el método de síntesis para la obtención del metazirconato de sodio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ), así como los equipos empleados en las diferentes técnicas de caracterización y las condiciones de análisis.

## 2.1 Síntesis de $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ por el método de estado sólido

El método convencional de reacción química en estado sólido se utilizó para la síntesis del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . Los reactivos usados fueron carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Aldrich 99%) y óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ , Aldrich 99%). Para obtener la fase pura de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  se agregó un 20 % peso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en exceso, para compensar la pérdida de sodio debido a su tendencia a sublimar.<sup>64</sup> La reacción de síntesis del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  fue la siguiente:



La parte experimental consistió en pesar los reactivos y mezclarlos mecánicamente en un mortero de ágata hasta homogenizar. Después, la mezcla se calcino en una mufla a 850 °C por 6 horas en aire para obtener la fase del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . El material obtenido se pulverizó en un mortero de ágata y se almacenó en un desecador para su subsecuente caracterización y utilización.

Se sintetizaron dos lotes de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , el primer lote sintetizado se usó en el análisis de textura y el segundo lote fue usado para los experimentos de las secciones de regeneración y efecto del vapor de agua.

## 2.2 Caracterización del $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$

La caracterización del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  fue realizada por difracción de rayos X (DRX), termodifracción de rayos-X, adsorción volumétrica de nitrógeno, análisis termogravimétrico (ATG), microscopias electrónicas de barrido (MEB) y transmisión (MET), espectroscopía infrarroja por reflectancia total atenuada (ATR).

<sup>64</sup> A) Alcérreca-Corte, I.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 6520. B) López-Ortiz, A.; Perez-Rivera, N. G.; Reyes, A. *Separ. Sci. Tech.* 39 (2004) 3559.

Los procesos de quimisorción de CO<sub>2</sub> (dinámicos y de regeneración del cerámico) se llevaron a cabo en el equipo de análisis termogravimétrico, mientras que el análisis isotérmico se realizó tanto en el ATG como en el sistema armado (sección 2.5). Los productos obtenidos de la quimisorción de CO<sub>2</sub> a las diferentes condiciones de análisis se recharacterizaron por las técnicas de DRX, adsorción volumétrica de nitrógeno, análisis termogravimétrico (ATG), microscopías electrónicas de barrido (MEB) y transmisión (MET) y/o espectroscopía infrarroja por reflectancia total atenuada (ATR).

A continuación se describen las condiciones de trabajo y equipos usados en cada una de las técnicas empleadas.

### 2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Para este análisis, se empleó un difractómetro Bruker AXS, modelo Advance D8. Se utilizó este equipo con el fin de conocer cuáles son las fases presentes en la muestra de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Las condiciones de medición fueron: intervalo de 15 a 60 ° en 2θ, tamaño de paso de 0.016°, número de pasos de 2695 y un tiempo por paso de 0.3 segundos. Los difractogramas se realizaron a 30 kV y 30 kA. La identificación de los compuestos fue realizada con la base de datos JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards).

### 2.2.2 Termodifracción

La técnica de termo-difracción nos permite seguir las transformaciones de fase *in situ* provocadas por el calentamiento en atmósferas inertes o reactivas. La caracterización del cerámico por esta técnica se hizo en un difractómetro Philips X'pert Pro con cámara de alta temperatura (1200 °C) ANTON PAAR HTK 1200. En una atmósfera de CO<sub>2</sub> tomando difractogramas desde temperatura ambiente hasta 750 °C.



### 2.2.3 Adsorción-desorción de nitrógeno

Para determinar el área superficial de las muestras y en general sus propiedades texturales, se llevó a cabo un análisis de adsorción-desorción de nitrógeno. El equipo utilizado fue un Minisorp II, marca Bel-Japan a 77 K, usando la técnica de multipuntos. El pretratamiento de las muestras fue realizado en vacío a temperatura ambiente por 12 horas en un equipo vac-prep II. Para determinar el área superficial del cerámico se usó el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET).<sup>65</sup> El método BET es utilizado para determinar el volumen de gas adsorbido en la monocapa del adsorbente a partir del cual se puede calcular el área superficial del sólido. Para calcular la distribución del tamaño de poro se basó en el método implementado por Barrett- Joyner- Halenda (BJH)<sup>66</sup> el cual para calcular la distribución de tamaño de poro asume que los poros tienen una forma cilíndrica.

### 2.2.4 Análisis termogravimétrico (ATG)

Para conocer la estabilidad térmica del cerámico se hizo un análisis termogravimétrico dinámico en una atmósfera de nitrógeno. Con una rampa de calentamiento de 5 °C/min desde temperatura ambiente (30 °C) hasta 700 °C y un flujo de gas de arrastre de 60 mL/min. Para la realización de este análisis se usó una termobalanza Q500HR de TA Instruments.

### 2.2.5 Microscopia electrónica

Se llevó a cabo la caracterización del cerámico por medio de las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET), para determinar la morfología, el tamaño de partícula y características estructurales de las muestras. La caracterización por medio de MEB se llevó a cabo en un equipo JEOL JMS-7600F analizando la muestra por medio de electrones retrodispersados. Para la técnica de MET se empleó un equipo Jeol Jem-1200ex operado con un voltaje de aceleración de 100-120 kV. Haciendo el análisis tanto,

<sup>65</sup> Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.

<sup>66</sup> Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.

en el modo de formación de la imagen en campo claro (con el haz transmitido) como el análisis por medio de la difracción de electrones.

### **2.2.6 Espectroscopía Infrarroja (ATR)**

El análisis de espectroscopía infrarroja, se determinó por reflectancia total atenuada (ATR) en un espectrómetro Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700 FT-IR.

## **2.3 Químisorción de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>**

### **2.3.1 Efecto de la textura de la capa externa de ZrO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en el mecanismo de quimisorción de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>**

Con el objetivo de entender de mejor forma el mecanismo micrométrico de captura de CO<sub>2</sub>, se realizaron estudios de captura de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Para la realización de este análisis se usó una termobalanza Q500HR. Se llevaron a cabo experimentos tanto dinámicos como isotérmicos con un flujo de gas de arrastre de 60 mL/min (grado 3.0, Praxair). Para el análisis dinámico se usó una atmósfera de CO<sub>2</sub> con una razón de calentamiento de 5 °C/min desde temperatura ambiente (30 °C) hasta 850 °C. Mientras que en el análisis isotérmico las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta la temperatura correspondiente (entre 150 y 750 °C) en una atmósfera de nitrógeno, una vez alcanzada la temperatura deseada el flujo del gas de arrastre se cambia de nitrógeno a dióxido de carbono.

Los productos obtenidos del análisis isotérmico se caracterizaron por DRX y, posteriormente, se hizo un análisis de adsorción y desorción de nitrógeno para conocer los cambios texturales de las mismas muestras. Además, algunos productos se caracterizaron por medio de las microscopias electrónicas (MEB y MET) para verificar si había cambio en la morfología de las mismas. Todo esto

para deducir el mecanismo de captura de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y las propiedades microestructurales correspondientes.

### **2.3.2 Regeneración del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> en el proceso de quimisorción-desorción de CO<sub>2</sub>.**

Con la finalidad de caracterizar de manera más amplia al zirconato de sodio (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) se llevó a cabo un análisis de regeneración del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> durante 20 ciclos de sorción/desorción de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (500, 550, 600, 700 y 800 °C). Inicialmente el CO<sub>2</sub> es quimisorbido a la temperatura deseada durante una hora. Entonces, con el fin de regenerar el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, el flujo de gas se cambia a nitrógeno, produciendo la desorción de CO<sub>2</sub> a 800 °C durante media hora, este proceso se sigue a fin de completar 20 ciclos. Para la realización de este análisis se usó una termobalanza Q500HR de TA Instruments. Los productos obtenidos en los diferentes experimentos isotérmicos se caracterizaron por DRX y MEB.

### **2.3.3 Efecto de la presencia de vapor de agua en el proceso de quimisorción de CO<sub>2</sub>.**

En esta sección se construyó un sistema, que permitió analizar la quimisorción de CO<sub>2</sub> en un intervalo de temperaturas de 100 a 400 °C en presencia de vapor de agua. El sistema se forma de un tanque de CO<sub>2</sub> o N<sub>2</sub> (A), que se conecta a un mezclador de gases (CHEM-Flow, Bel-Japan) para controlar el flujo de entrada al sistema (150 mL/min). El mezclador de gases (B) se conecta a un generador de vapor de agua (nebulizador ultrasónico, WH-802 Yuehua, C) que se acopla a una celda de vidrio en donde está un sensor de humedad (4080, Control Company, D), esta celda a su vez se enlaza con un reactor de vidrio convencional (E) ubicado dentro de una mufla (F47900, Barnstead-Thermolyne, F) en donde se coloca la muestra del cerámico (Figura 2.1).



Figura 2.1. Sistema construido para determinar el efecto de la presencia de vapor de agua en el proceso de quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  a temperaturas mayores a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

Inicialmente y con el fin de dilucidar exclusivamente el efecto del agua sobre las partículas del zirconato de sodio, se realizaron isotermas de sorción y desorción de vapor de agua usando  $\text{N}_2$  como gas de arrastre. Posteriormente, el flujo de gas de arrastre se cambió de  $\text{N}_2$  a  $\text{CO}_2$ . Los experimentos se diseñaron para determinar la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , en función del tiempo (30, 60, 120 y 180 min), humedad relativa (0, 20 y 90 % HR) y temperatura (100, 200, 300 y  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ). La cantidad de muestra a analizar en cada experimento fue, aproximadamente, de 50 mg. En la Tabla 2.1, se describen las diferentes condiciones de análisis a una temperatura fija de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Cabe mencionar, que éste mismo conjunto de variables se utilizó a temperaturas de 200, 300 y  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabla 2.1. Condiciones de humedad relativa y tiempo a una temperatura fija de 100 °C.

Temperatura (°C)	Humedad relativa (% HR)	Tiempo (min)			
		30	60	120	180
100	0	30	60	120	180
	20	30	60	120	180
	90	30	60	120	180

Todos los productos obtenidos, en este análisis, se caracterizaron por DRX, para conocer las fases que se estaban generando por la presencia de vapor de agua y la descomposición del cerámico a las diferentes condiciones de trabajo. Algunos otros productos se caracterizaron por MEB, ATG y espectroscopía infrarroja.

**CAPÍTULO III**

**RESULTADOS**

**Y**

**DISCUSIÓN**

### 3.1 Síntesis y caracterización del $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$

Cómo se mencionó en el capítulo anterior se sintetizaron dos lotes de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . Los resultados de caracterización de ambos lotes fueron muy similares, por lo que sólo se presentan los resultados de caracterización de uno de ellos.

El polvo del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  (lote A), que se obtuvo en la síntesis por el método convencional de reacción química en estado sólido se caracterizó por difracción de rayos-X (DRX), para confirmar que se tenía la fase deseada. En la Figura 3.1 se muestra el difractograma de la muestra del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . El patrón de difracción obtenido, concordó con la tarjeta 35-0770 de la base de datos JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards), la cual corresponde al  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  con una estructura cristalina de tipo monoclinica.

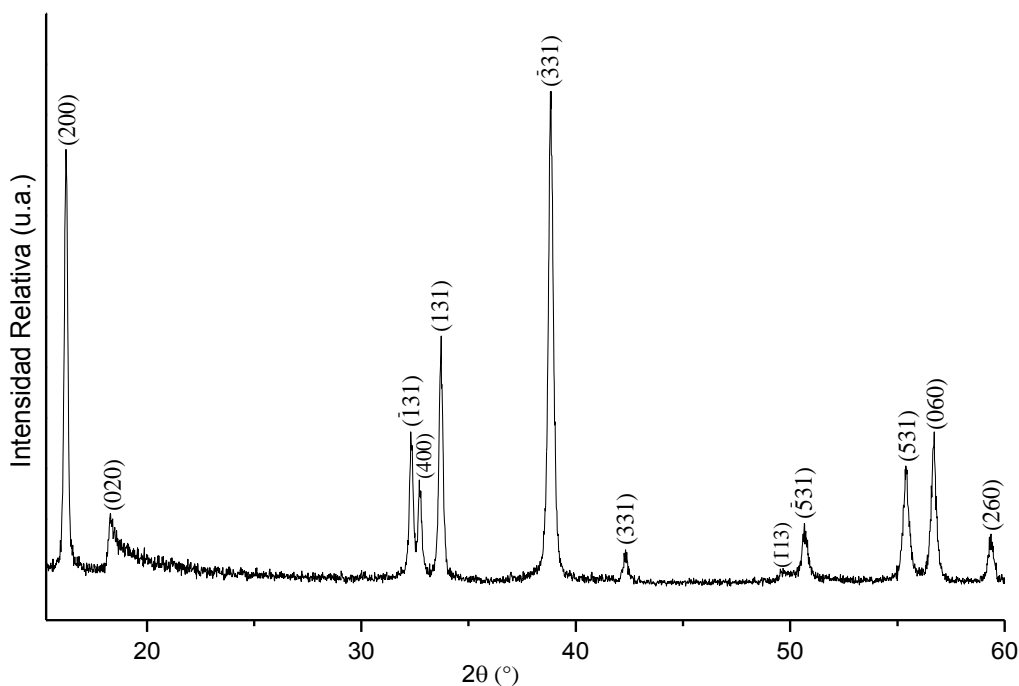


Figura 3.1. Difractograma de la muestra de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  con estructura monoclinica ( $a=11.1270 \text{ \AA}$ ,  $b=9.7491 \text{ \AA}$ ,  $c=5.6233 \text{ \AA}$  y  $\beta=99.983^\circ$ ). Tarjeta 35-0770 de la base de datos JCPDS.

Por lo tanto, la síntesis por el método convencional de reacción química en estado sólido produjo la fase de interés pura, debido a que los valores obtenidos en los difractogramas concuerdan con la base de datos JCPDS, cuando menos al límite de detección de la técnica de DRX.<sup>67</sup> El segundo lote de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sintetizado también produjo el mismo patrón de difracción de rayos-X.

En la Figura 3.2, se muestra la isoterma obtenida del análisis de adsorción-desorción de nitrógeno. La muestra presentó una isoterma de adsorción-desorción de tipo II, la cual muestra una histeresis muy estrecha del tipo H3 (de acuerdo a la clasificación de la IUPAC<sup>68</sup>). Este tipo de comportamiento es típico de materiales no porosos con agregados de partículas densas. Con base en las características texturales de la muestra, se determinó el área superficial empleando el modelo de BET. El resultado de área superficial obtenido para el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (en polvo), de ambos lotes fue muy pequeño, en el lote A fue de 3.6 m<sup>2</sup>/g ± 0.01 m<sup>2</sup>/g, mientras que para el lote B fue de 3.1 m<sup>2</sup>/g ± 0.01 m<sup>2</sup>/g. Cabe mencionar que la variación de área entre los dos lotes es mínima, por lo que ningún efecto entre los resultados se podría justificar debido a la diferencia de área superficial. Además, ambas muestras se pueden considerar materiales no porosos. Todos estos resultados están de acuerdo al método de síntesis empleado, reacción química en estado sólido.

<sup>67</sup> Barren, B. E. *X-Ray diffraction*. Dover Publications Inc. (1990).

<sup>68</sup> McCash, E. M. *Surface Chemistry*. Oxford Press (2002).



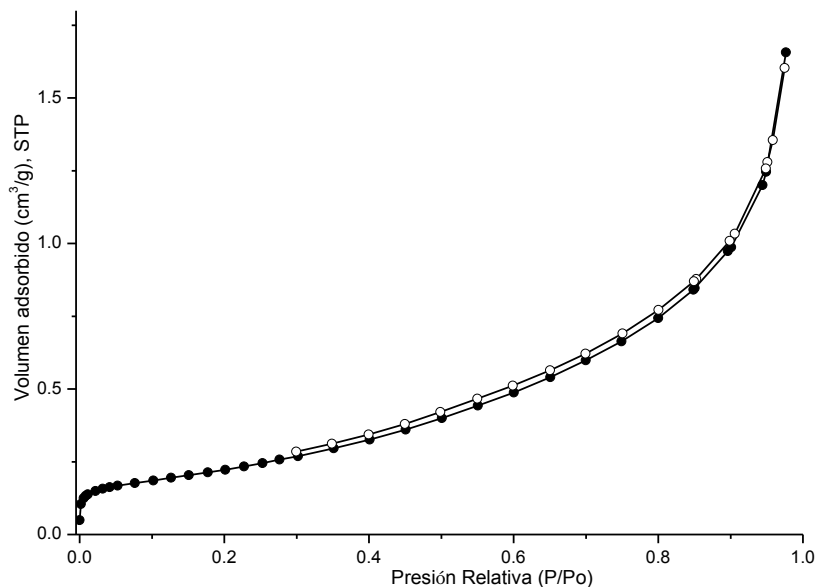


Figura 3.2. Isotherma de adsorción-desorción de  $N_2$  ( $T=77$  K) de la muestra de  $Na_2ZrO_3$ .

En la Figura 3.3, se muestran los termogramas dinámicos TG y DTG del  $Na_2ZrO_3$ . Se puede observar la descomposición térmica del cerámico, proceso que ocurre en varias etapas (Figura 3.3-a). La primera pérdida de peso ocurre en un intervalo de temperaturas de 150 a 300 °C perdiendo aproximadamente 1.4 % en peso. Este proceso se atribuye a una deshidroxilación de las especies de Na-OH sobre la superficie del cerámico.<sup>69</sup> La segunda y tercera pérdidas de peso son atribuidas a los procesos de descarbonatación superficial (500–600 °C) y de volumen (650–700 °C), perdiendo en ambos procesos alrededor del 1 % en peso. Todas estas etapas se pueden corroborar con el cambio de pendiente que se observa en el DTG atribuidas a los procesos de deshidroxilación y descarbonatación del cerámico (Figura 3.3-b). De manera global, las pérdidas en peso son pequeñas, debido a que el peso total perdido en la muestra fue aproximadamente del 2.4 %. Por lo que, se puede decir que el material es estable y no presenta muchas impurezas a nivel superficial.

<sup>69</sup> Boxiong, S.; Chunfei, W.; Lei, Q. *Energy*. 31 (2006) 2900.

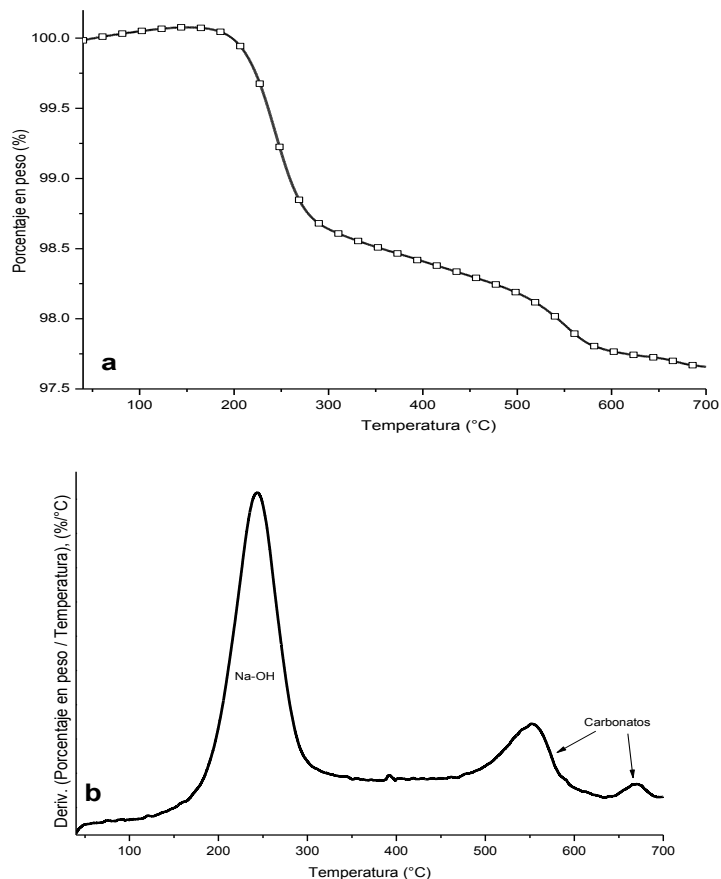


Figura 3.3. Termogramas dinámicos TG (a) y DTG (b) de la muestra de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  en atmósfera de  $\text{N}_2$  (60 mL/min).

En la Figura 3.4, se muestra la micrografía generada por MEB en la cual no se observan cambios de contraste superficial que indicaran la presencia de otra fase segregada. Se puede observar la presencia de partículas de forma poliédrica, textura lisa con bordes redondos, y en algunos casos rectos. También se observa un grado de sinterización en la muestra debido a las condiciones de síntesis (850 °C por 6 horas). Así mismo, se presenta una amplia dispersión en el tamaño de partícula de entre 150 y 400 nm. Estas partículas generan agregados de 10  $\mu\text{m}$  aproximadamente. De hecho, la morfología densa de las partículas concuerda con el análisis superficial (sección 3.1.2).

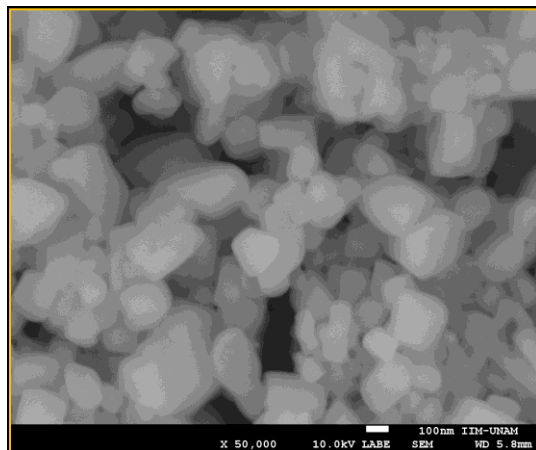


Figura 3.4. Micrografía de MEB de la muestra de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  obtenida por medio de electrones retrodispersados.

Para comprender mejor la microestructura de la muestra, el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  se caracterizó por medio de la técnica de MET. En la Figura 3.5, se muestra la imagen de campo claro del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . Se puede observar, la presencia de agregados densos de forma poliédrica con bordes redondos con un tamaño promedio desde 150 a 250 nm.

De acuerdo al método de síntesis utilizado, los resultados obtenidos en DRX, adsorción de  $\text{N}_2$ , ATG, MEB y TEM son congruentes.

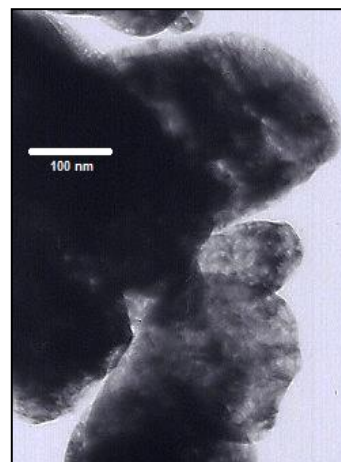
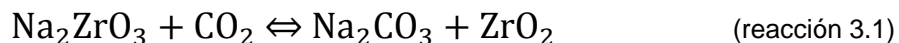


Figura 3.5. Imagen de MET de campo claro de la muestra de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

## 3.2 Análisis de quimisorción de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>

### 3.2.1 Quimisorción de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>

Se ha reportado que el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> es capaz de quimisorber CO<sub>2</sub> en un intervalo de temperatura amplio (desde temperatura ambiente hasta 850 °C aproximadamente), reaccionando de forma reversible con el CO<sub>2</sub> (reacción 3.1) y alcanzando una quimisorción teórica máxima de 23.8 % en peso.<sup>70</sup>



En la Figura 3.6, se presenta el proceso de quimisorción dinámico de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. El Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> presenta una alta quimisorción de CO<sub>2</sub> aumentando su peso hasta 20.1 %, en dos diferentes procesos. En primer lugar, el termograma muestra un aumento de peso de 8.1 % entre 20 y 270 °C. Este proceso se asocia a una quimisorción de CO<sub>2</sub> producida principalmente en la superficie de las partículas del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. En este punto, una capa de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub> debe formarse sobre la superficie de las partículas del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Después del primer aumento de peso, se puede observar una segunda etapa en donde el aumento de peso de la muestra permaneció invariable (270 a 305 °C). Esto puede ser explicado por la saturación de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> sobre la superficie de las partículas de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, inhibiendo la quimisorción de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, entre 305 y 360 °C, se observa una tercera etapa en la cual se presenta una pérdida de peso de alrededor de 0.8 % atribuida a un proceso de desorción de CO<sub>2</sub>. El sistema, en flujo constante, Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> alcanza un equilibrio de quimisorción-desorción de CO<sub>2</sub> en ese intervalo de temperatura.<sup>71</sup> Una vez que los procesos difusivos se activan, la muestra volvió a presentar un aumento de peso, llegando hasta 20.1% entre 360 y 800 °C. Este segundo incremento de peso se asocia a la reactivación del proceso de

<sup>70</sup> López-Ortiz, A.; Perez-Rivera, N. G.; Reyes, A.; Lardizabal-Gutierrez, D. *Sep. Sci. Technol.* 39 (2004) 3559.

<sup>71</sup> Alcérreca-Corte, I.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 6520.

quimisorción de  $\text{CO}_2$ , producido por la difusión de sodio y de oxígeno<sup>72</sup> del núcleo hacia la superficie de las partículas, generando una eficiencia total del 84.5 %.

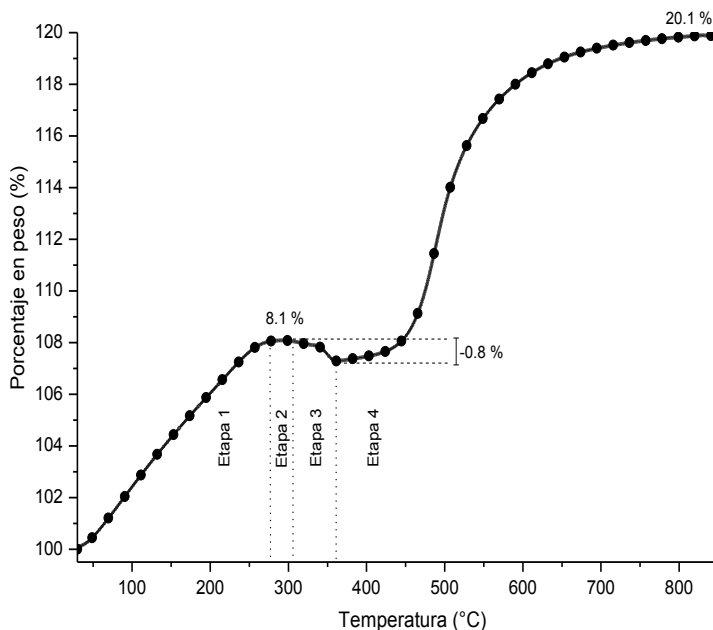


Figura 3.6. Curva del análisis termogravimétrico dinámico del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  en un flujo de  $\text{CO}_2$  (60 mL/min) con una rapidez de calentamiento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 3.2.2 Efecto de la textura de la capa externa $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ en el mecanismo de quimisorción de $\text{CO}_2$ en el $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

Se puede observar en la Figura 3.7, las isotermas obtenidas a diferentes temperaturas. Inicialmente, las isotermas obtenidas a 150 y 200  $^\circ\text{C}$  presentan un comportamiento exponencial sin alcanzar el equilibrio. En este caso, alcanzan un porcentaje en peso ganado de 8.4 y 10.3 % para 150 y 200  $^\circ\text{C}$ , respectivamente, después de 180 minutos de reacción. La isoterma a 300  $^\circ\text{C}$  no muestra un comportamiento exponencial tan marcado como las demás isotermas, además no alcanza el equilibrio después de 3 horas, por lo que la quimisorción de  $\text{CO}_2$  es muy lenta alcanzando solo el 6.7 % de ganancia en peso. A 400  $^\circ\text{C}$  la quimisorción

<sup>72</sup> Martínez-dlCruz, L.; Pfeiffer, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 9038.

de  $\text{CO}_2$  fue más rápida presentando una ganancia en peso del 17.7 %. A temperaturas altas (500-750 °C), la quimisorción de  $\text{CO}_2$  fue muy rápida alcanzándose las respectivas mesetas en menos de 1000 s. A 500 °C se observa una ganancia de peso de alrededor de 18.0 %, mientras que la isoterma a 550 °C alcanza una ganancia en peso de 23.8 %, con una eficiencia del 100 %. Sin embargo, a 600 °C disminuye la quimisorción de  $\text{CO}_2$ , obteniéndose una ganancia en peso de solo 17.4%. Este comportamiento atípico se ha observado en investigaciones previas, el cual se presenta en experimentos isotérmicos y se ha atribuido principalmente a la sinterización de la muestra.<sup>73</sup> No obstante, a temperaturas mayores a 600 °C, la quimisorción de  $\text{CO}_2$  vuelve a incrementarse debido a que se activan los procesos difusivos intercristalinos. Se puede observar que a 650 °C se obtiene una ganancia en peso de 18.9 %, mientras que, las isotermas a 700 y 750 °C alcanzan una ganancia en peso de 22.2 y 22.3%, respectivamente.

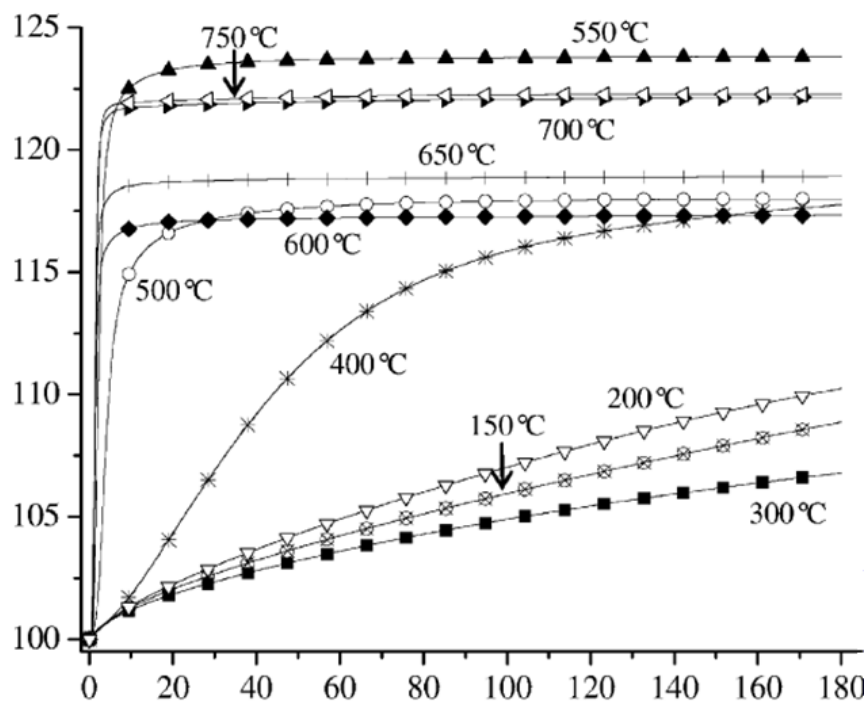


Figura 3.7. Isotermas de quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  a diferentes temperaturas en un flujo de  $\text{CO}_2$  de 60 mL/min.

<sup>73</sup> A) Mosqueda-Rodríguez, R.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. A*. 114 (2010) 4535. B) Ávalos-Rendón, T.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem.* 113 (2009) 6919.

Con el fin de analizar y comprender la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y los efectos resultantes, algunos de los productos obtenidos en el análisis isotérmico de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-CO}_2$  fueron recharacterizados por DRX, adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , MEB, y MET.

Inicialmente, los productos isotérmicos  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-CO}_2$  se analizaron por DRX (Figura 3.8). Como se puede observar los patrones de difracción presentan algunas variaciones específicas en función de la temperatura. Se observa que la muestra tratada a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  presentó las fases  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ , las cuales simplemente, corresponde a los productos obtenidos durante el proceso de quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  (ver reacción 3.1), además, de que aún está presente la fase de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . Como era de esperarse, el aumento de la temperatura, durante los procesos isotérmicos, provocó un aumento en las cantidades de las fases de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ , mientras que la fase del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  a no es detectada. De hecho, en las muestras tratadas a temperaturas mayores a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , se observa que el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  ya no está presente, cuando menos ya no es detectado por DRX. El  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  se descompone en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ , como sería de esperarse (ver reacción 3.1). Estos resultados indican que algunas propiedades estructurales de la capa externa del producto están siendo modificadas en función de la temperatura. De hecho, diferentes fases de  $\text{ZrO}_2$  se pueden determinar en función de la temperatura de quimisorción. Los patrones de DRX de las muestras tratadas entre  $300$  y  $750\text{ }^\circ\text{C}$  presentan una reflexión a  $30.3^\circ$  en  $2\theta$ , ésta señal la presenta tanto la fase cúbica o tetragonal de  $\text{ZrO}_2$  que corresponde a la reflexión principal en ambas fases.<sup>74</sup> Por otro lado, los patrones de DRX de los productos obtenidos a  $650$  y  $750\text{ }^\circ\text{C}$  mostraron claramente la presencia de la fase monoclinica de  $\text{ZrO}_2$ .

<sup>74</sup> Colomer, M.T.; Maczka, M. J. *Solid State Chem.*184 (2011) 365.

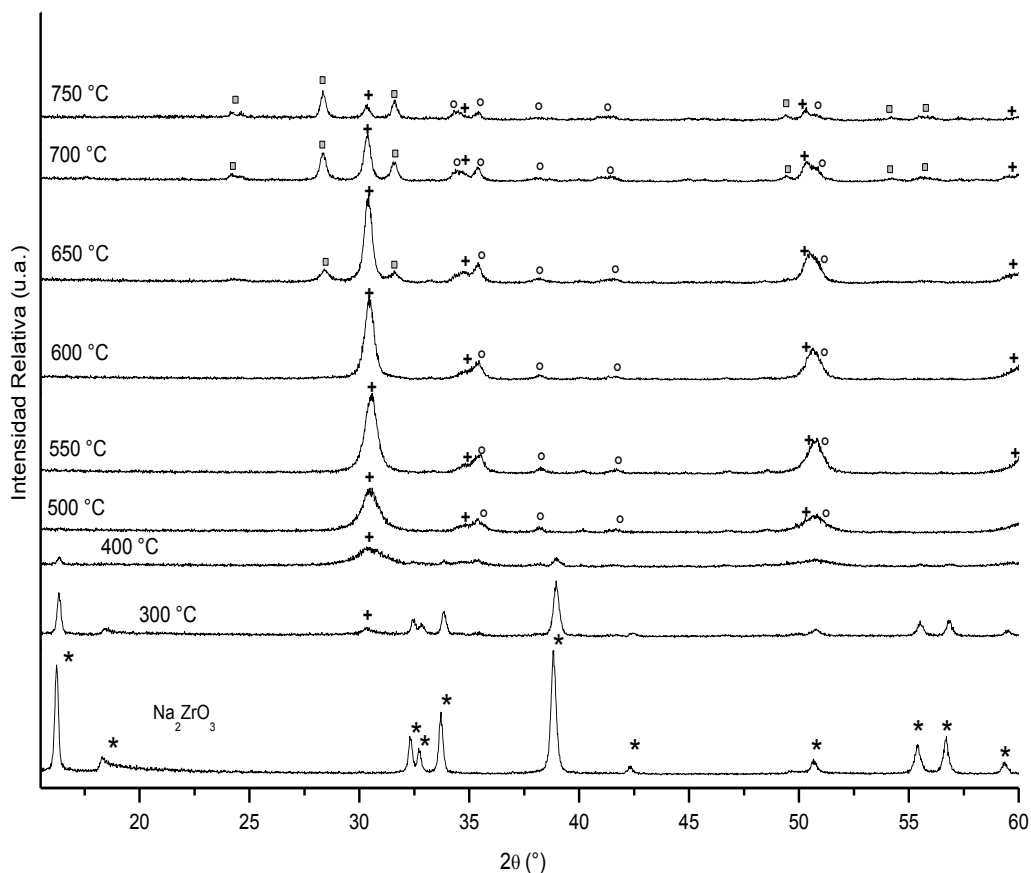


Figura 3.8. Difractogramas de las muestras obtenidas en los diferentes experimentos isotérmicos. Las intensidades máximas corresponden a las siguientes fases: \*  $m\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ , °  $m\text{-Na}_2\text{CO}_3$ , □  $m\text{-ZrO}_2$  y +  $\text{ZrO}_2$  (tetragonal o cúbica).

Se ha reportado que las fases cúbica (c-) y tetragonal (t-) del  $\text{ZrO}_2$  pueden ser sintetizadas y estabilizadas a temperaturas bajas, esto se logra basándose en un efecto de constricción o compresión mecánica, de acuerdo con la hipótesis de Garvie.<sup>75</sup> Es decir, cualquiera de estas dos fases del óxido de zirconio pueden ser estabilizadas en la capa formada externamente en el cerámico durante el proceso de quimisorción de  $\text{CO}_2$  compuesta por una mezcla de las fases de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La estabilización se produce por una compresión mecánica de las partículas de óxido de zirconio por la matriz circundante. Por otro lado, se ha publicado la estabilización del c- $\text{ZrO}_2$  con la presencia de sodio. La DRX del óxido de zirconio hidratado amorfo que contenía un porcentaje en peso de sodio mostró

<sup>75</sup> A) Garvie, R.C.; Hannink, R.H.J.; Pascoe, R. T. *Nature* 258 (1975) 703. B) Monte, F.; Larsen, W.; Mackenzie, J.D. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 628. C) Murase, Y.; Kato, E.; Daimon, K. *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) 83. D) Wang, J.; Raj, R. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1707.



la fase c-ZrO<sub>2</sub>.<sup>76</sup> La formación del c-ZrO<sub>2</sub> se atribuyó a un efecto de estabilización debido a la presencia de iones de sodio, el cual puede sustituir al zirconio para generar vacancias de oxígeno necesarias para mantener el equilibrio de cargas.<sup>77</sup> En un estudio más reciente, se publicó la estabilización de la fase c-ZrO<sub>2</sub> especialmente en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, de igual forma la estabilización se logró por la presencia de sodio (8 % en peso). En este contexto, se explica que el ZrO<sub>2</sub> tiene la posibilidad de ser dopado con sodio permitiendo la presencia de una nueva fase atribuida al c-ZrO<sub>2</sub>, además de la presencia de fases de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y m-ZrO<sub>2</sub>.<sup>78</sup> En la Figura 3.9, se muestran los difractogramas obtenidos por medio de la técnica de termodifracción *in situ* de la quimisorción de CO<sub>2</sub> en el cerámico. Se observa la formación de reflexiones a 74, 81.6 y 84.4 ° en 2θ. Sin embargo, estas reflexiones son atribuidas tanto para la fase cúbica<sup>79</sup> como para la fase tetragonal.<sup>80</sup> Por lo tanto, la muestra se caracterizó por medio de MET en el modo de difracción de electrones, obteniéndose un patrón de difracción policristalino (Figura 3.10-a) en donde se midieron los radios (R) de los anillos observados (Figura 3.10-b) y se calcularon las distancias interplanares (d) para cada anillo con una constante de cámara de 3.33 Åcm (Tabla 3.1). Las distancias obtenidas, se ajustan con la tarjeta 89-9069 de la base de dato JCPDS correspondiente a la fase cúbica. Por consiguiente, la fase que se detectó en el análisis de XRD la fase cúbica lo cual concuerda con lo reportado por Näfe y Karpukhina.<sup>49</sup>

<sup>76</sup> Benedetti, A.; Fagherazzi, G.; Pinna, F. *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 467.

<sup>77</sup> Benedetti, A.; Fagherazzi, G.; Pinna, F.; Polizzi, S. *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 1473.

<sup>78</sup> Näfe, H.; Karpukhina, N. *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1597.

<sup>79</sup> A) Brito-Chaparro, J. A.; Reyes-Rojas, A.; Bocanegra-Bernal, M.H.; Aguilar-Elguezabal, A.; Echeberria, J. *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) 45. B) Fagherazzi, G.; Canton, P.; Benedetti, A. *J. Mater. Res.* 12 (1997) 318.

<sup>80</sup> Del-Monte, F.; Larsen, W.; Mackenzie, J. D. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 628.

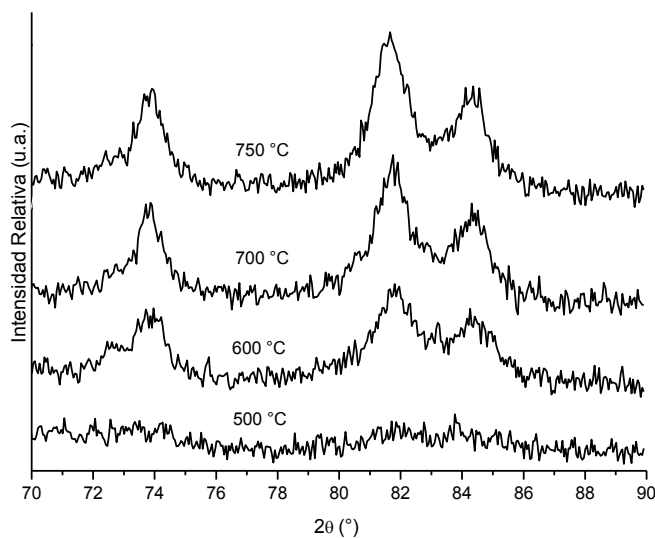


Figura 3.9. Difractogramas obtenidos por termodifracción *in situ* de la quimisorción de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

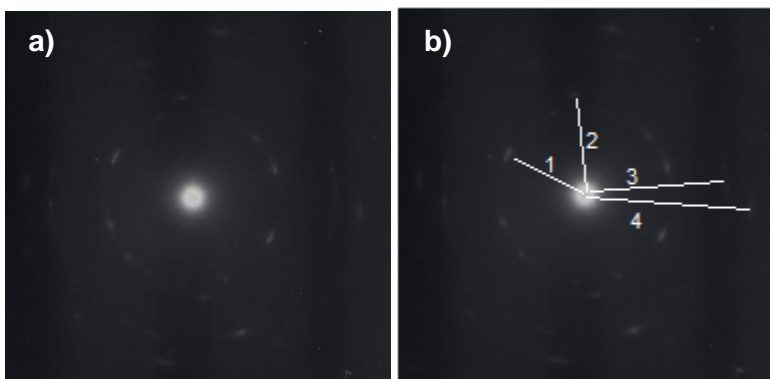


Figura 3.10. Patrón de difracción de electrones del producto obtenido de la quimisorción de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

Tabla 3.1. Distancias interplanares de la fase cúbica de ZrO<sub>2</sub>.

anillo	R(cm)	d <sup>1</sup> (Å)	d <sup>2</sup> (Å) cúbica	d <sup>3</sup> (Å) tetragonal
1	1.15	2.89	2.96	2.95
2	1.35	2.47	2.56	2.58
3	1.85	1.8	1.81	2.55
4	2.2	1.51	1.54	2.10

<sup>1</sup> valores obtenidos a partir de la Figura 3.10

<sup>2</sup> valores reportados en la tarjeta 89-9069

<sup>3</sup> valores reportados en la tarjeta 81-1544

Por lo tanto, la quimisorción de  $\text{CO}_2$  da origen a cambios estructurales en la capa formada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$  (Figura 3.11). Con respecto al  $\text{ZrO}_2$  existe un cambio estructural debido a que un porcentaje de sodio permanece dentro de la estructura de  $\text{ZrO}_2$  dopando al  $\text{ZrO}_2$  y estabilizando la fase cúbica a temperaturas bajas. A temperaturas mayores a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  se observa la presencia de la fase monoclinica. Por lo que se puede deducir que el sodio termina de salir de la estructura del  $\text{ZrO}_2$ , propiciando la transformación de la fase monoclinica.



Figura 3.11. Representación de las fases generadas en la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

En la Figura 3.12, se muestran las isotermas de adsorción–desorción de  $\text{N}_2$  de los productos  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-CO}_2$  de los experimentos isotérmicos. Las muestras tratadas a  $300$  y  $400\text{ }^\circ\text{C}$  presentan isotermas de adsorción tipo II, en las cuales no se observa la presencia de histéresis de forma considerable. Este tipo de comportamiento corresponde a materiales densos y no porosos, y es similar al comportamiento observado en la muestra original de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  (sección 3.1.2). Sin embargo, las muestras tratadas a  $500$  y  $550\text{ }^\circ\text{C}$  presentan isotermas de adsorción de tipo IV, en donde, se observa la formación de un ciclo de histéresis del tipo H3. Este tipo de isotermas se presentan en materiales mesoporosos. De hecho, el área superficial se incrementa en comparación con la muestra original. El área superficial obtenida en la muestra tratada a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  es de  $34.2\text{ m}^2/\text{g} \pm 0.01\text{ m}^2/\text{g}$ , mientras que para la muestra tratada a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  es de  $21.1\text{ m}^2/\text{g} \pm 0.01\text{ m}^2/\text{g}$  (Tabla 3.2).

Además, se determinaron los radios de poro para cada muestra usando el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH, Figura 3.13). Los valores obtenidos de los radios de poro para las muestras tratadas a 500 y 550 °C fueron de 1.8 y 3.1 nm, respectivamente (Tabla 3.2). No obstante, cuando la muestra se analizó a temperaturas mayores o iguales a 600 °C, las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> vuelven a ser de tipo II y los ciclos de histéresis tienden a desaparecer, como se observó en la muestra original de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Obteniéndose, a 600 °C un radio de poro y una área superficial de 3.1 nm y 3.4 m<sup>2</sup>/g ± 0.01 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Estos resultados confirman el proceso propuesto de sinterización reportado en la literatura.<sup>81</sup> En estudios previos, el comportamiento atípico observado en el análisis isotérmico se atribuía a la sinterización del cerámico alcalino y no a la capa externa formada de carbonato. Sin embargo, los resultados aquí descritos indican que la sinterización sucede en la capa externa de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>. De lo cual, se puede deducir que en la capa de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> existe una porosidad a temperaturas menores o iguales a 550 °C. Sin embargo, esta porosidad desaparece a temperaturas mayores a 600 °C, debido al proceso de sinterización de las partículas.

<sup>81</sup> A) Rodríguez-Mosqueda, R.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 4535. B) Ávalos-Rendón, T.; Casa-Madrid, J.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 6919.

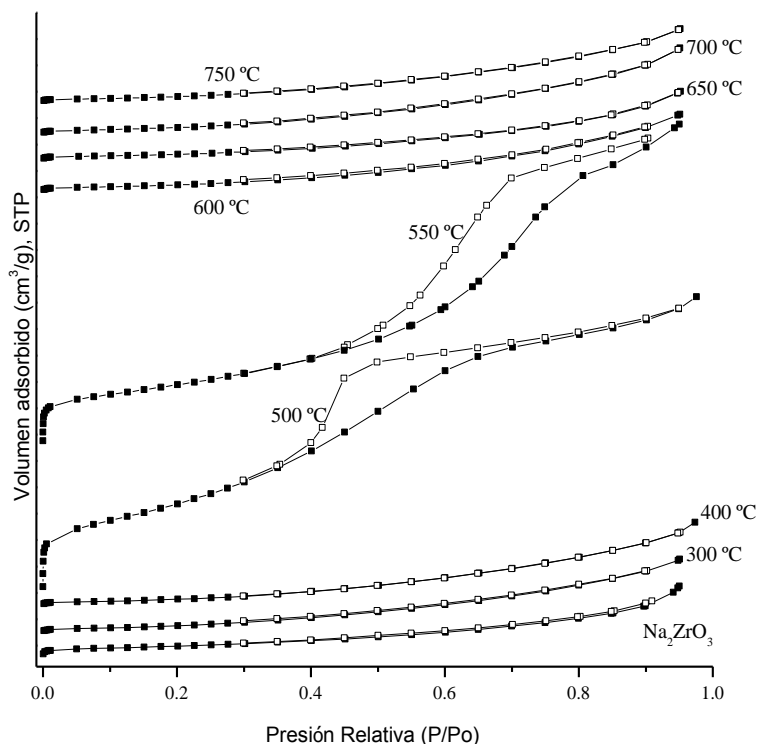


Figura 3.12. Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  ( $T=77K$ ) de los productos  $Na_2ZrO_3-CO_2$  de los experimentos isotérmicos. Las isothermas están desfasadas sobre el eje de las ordenadas.

En la Figura 3.13, se observa la distribución del tamaño de poro de cada una de las muestras y, con base en sus características texturales, se determinó el radio ( $r_p$ ) y volumen ( $v_p$ ). El área superficial para cada una de los productos de  $Na_2ZrO_3-CO_2$  obtenidos en el análisis isotérmico se presenta en la Tabla 3.2. Se puede observar que la muestra tratada a 500 °C presenta una área mayor que las demás muestras. No obstante, en comparación con el porcentaje de ganancia en peso durante la quimisorción de  $CO_2$  la muestra tratada a 550 °C presenta el valor más alto. Es decir, aunque se esperaría que la muestra tratada a 500 °C presentara una mayor quimisorción de  $CO_2$  debido a que tiene mayor área superficial, esto no sucede, como se ha descrito con anterioridad, la muestra tratada 550 °C presenta mayor quimisorción de  $CO_2$ . Este comportamiento se puede deber a que la muestra de 550 °C presenta una mayor dispersión en el radio de poro debido a que la sinterización de las fases no es homogénea (Figura 3.13) por lo que, beneficia la quimisorción de  $CO_2$  y añadiendo el hecho de que los procesos

difusivos intercrystalinos (iones de sodio y oxígeno) ya deben estar más presentes en el proceso global de quimisorción. El área superficial de las muestras tratadas a temperaturas mayores o iguales a 600 °C, llegó a ser tan pequeña como las determinadas en la muestra original de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, y la porosidad prácticamente desapareció. Por lo tanto, los cambios de porosidad y área superficial son producidos por la capa externa de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

Tabla 3.2. Información estructural, microestructural y de reactividad de las muestras de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> tratadas de 300 a 750 °C.

Temperatura(°C)	$a_{BET}$ (± 0.01 m <sup>2</sup> /g)	$v_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$r_p$ (nm)	Quimisorción de CO <sub>2</sub>		Eficiencia de reacción (%)
				%	mmol/g <sub>cerámico</sub>	
Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	3.6	0.0107	1.88	--	--	--
300	3.2	0.0125	1.88	6.7	1.5	28.2
400	3.0	0.0139	2.13	17.7	4.0	74.4
500	34.2	0.0455	1.88	18.0	4.1	75.6
550	21.1	0.0494	3.12	23.8	5.4	100
600	3.4	0.0129	2.13	17.4	3.9	73.1
650	2.5	0.0113	1.88	18.9	4.3	79.4
700	3.3	0.0145	1.88	22.2	5.0	93.3
750	2.7	0.0125	1.88	22.3	5.1	93.7

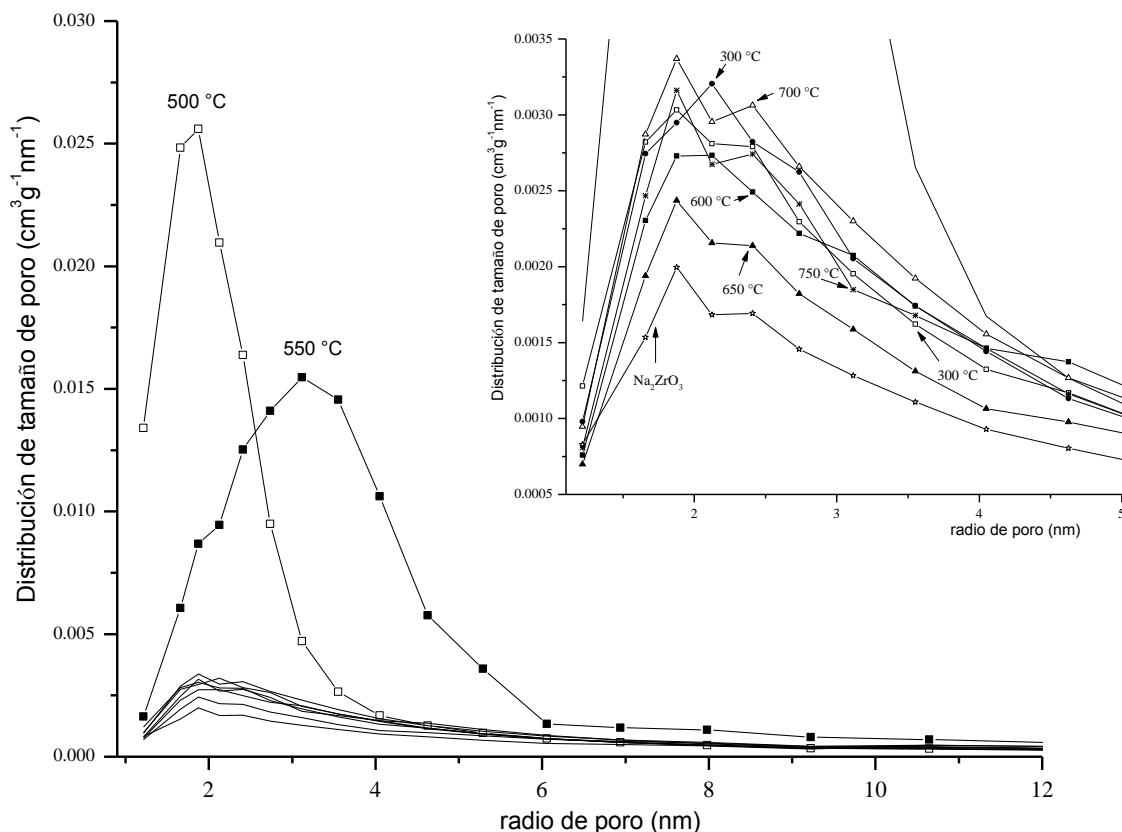


Figura 3.13. Distribución del tamaño de poro determinado por el modelo BJH para cada una de las muestras de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-CO}_2$  tratadas de 300 a 750 °C.

Para verificar la reproducibilidad de los resultados en cada material se hicieron tres ciclos de adsorción-desorción de nitrógeno para cada una de las muestras. En la Figura 3.14 se presentan, como ejemplo, los ciclos de adsorción-desorción de nitrógeno y las curvas de BJH de la muestra de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  tratada a 550 °C. Se puede observar que las isothermas son muy similares, donde la adsorción-desorción de nitrógeno decrece ligeramente en los ciclos 2 y 3 debido a que la desgasificación que el equipo hace a las muestras no es tan eficiente como la desgasificación realizada a la muestra antes del análisis, de forma general se puede observar que no hay cambios considerables en los valores obtenidos para el área superficial, volumen y radio de poro (Tabla 3.3).



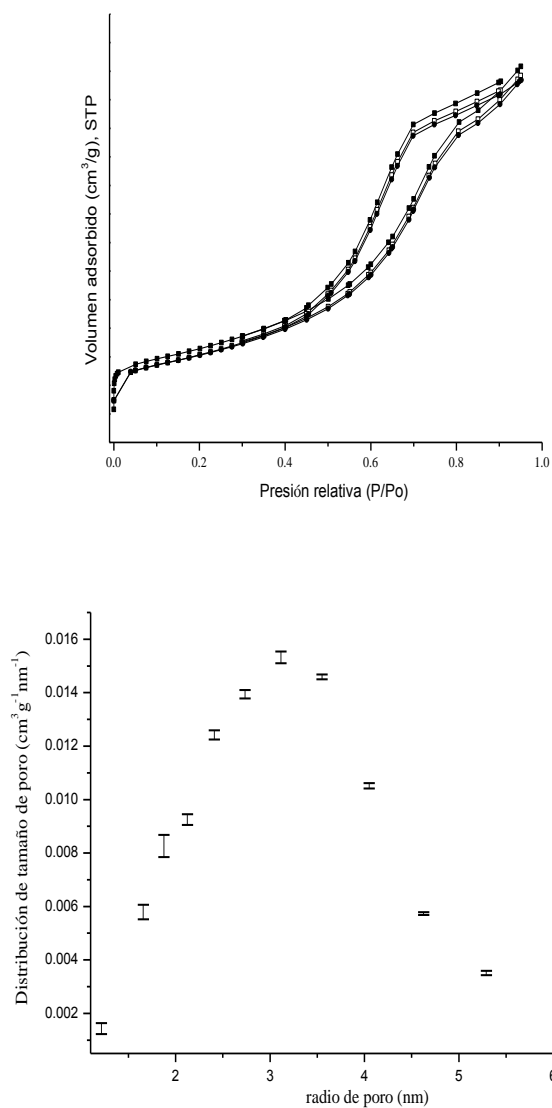


Figura 3.14. Reproducibilidad de los ciclos de adsorción-desorción de nitrógeno y curvas de distribución de tamaño de poro (modelo BJH) de la muestra de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-CO}_2$  tratada a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabla 3.3. Área superficial, volumen y radio de poro de la muestra  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-CO}_2$  tratada a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

Ciclo	$a_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$v_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$r_p$ (nm)
1	21.918	0.0493	3.12
2	20.703	0.0488	3.12
3	20.143	0.0479	3.12

En las Figuras 3.15-a y b, se presentan las imágenes obtenidas por MEB del producto del análisis isotérmico del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-CO}_2$  a 550 °C. Se observa que las imágenes presentan un contraste entre las partículas lo cual sugiere la presencia de dos fases diferentes. Estas dos fases corresponden, al  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ , debido a que estos son los productos de la carbonatación del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . Adicionalmente, de acuerdo con los datos isotérmicos, esta muestra presentó mayor eficiencia (100 %), por lo que la fase  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  ya no está presente. Por lo tanto, la diferencia en el contraste está determinada por el coeficiente de electrones retrodispersados ( $\eta$ ).<sup>82</sup> El cual depende del número atómico promedio ( $\bar{Z}$ ) del material. Consecuentemente, se calcularon los valores de  $\eta$  y  $\bar{Z}$  para las fases de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  (ecuaciones 3.1-3.4). Se obtuvo un valor de  $\bar{Z}$  de 8.667 para el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , mientras que para el  $\text{ZrO}_2$  fue de 18.667. Por lo tanto, el coeficiente de electrones retrodispersados de estas dos fases aumenta de 0.0998 a 0.2139 para el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (fase oscura) y  $\text{ZrO}_2$  (fase clara), respectivamente.

$$\bar{Z}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{2Z_{\text{Na}} + Z_{\text{C}} + 3Z_{\text{O}}}{6} = 8.667 \quad (\text{ecuación 3.1})$$

$$\bar{Z}_{\text{ZrO}_2} = \frac{Z_{\text{Zr}} + 2Z_{\text{O}}}{3} = 18.667 \quad (\text{ecuación 3.2})$$

$$\eta_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = -0.0254 + 0.016\bar{Z} - 1.86 \times 10^{-4}\bar{Z}^2 + 8.31 \times 10^{-7}\bar{Z}^3 = 0.0998 \quad (\text{ecuación 3.3})$$

$$\eta_{\text{ZrO}_2} = -0.0254 + 0.016\bar{Z} - 1.86 \times 10^{-4}\bar{Z}^2 + 8.31 \times 10^{-7}\bar{Z}^3 = 0.2139 \quad (\text{ecuación 3.4})$$

Por otra parte, el tamaño de partícula no cambia, a pesar de que las partículas de  $\text{ZrO}_2$  (partículas brillantes) parecen estar envueltas en la fase más oscura ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Las superficies de las partículas parecen estar corrugadas, mientras que las partículas originales de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  poseían superficies lisas (ver Figura 3.4). En la Figura 3.16, se muestra la imagen de campo claro del producto obtenido del

<sup>82</sup> Goldstein, J.I. et. al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis :A text for biologist, materials scientists, and geologists*. Plenum. New York (1992).

análisis isotérmico del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-CO}_2$  a 550 °C. Se puede observar, la presencia de partículas muy pequeñas de aproximadamente 10 nm. Los agregados de estas partículas en la superficie deben generar la mesoporosidad detectada por el análisis de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y la textura observada por MEB.

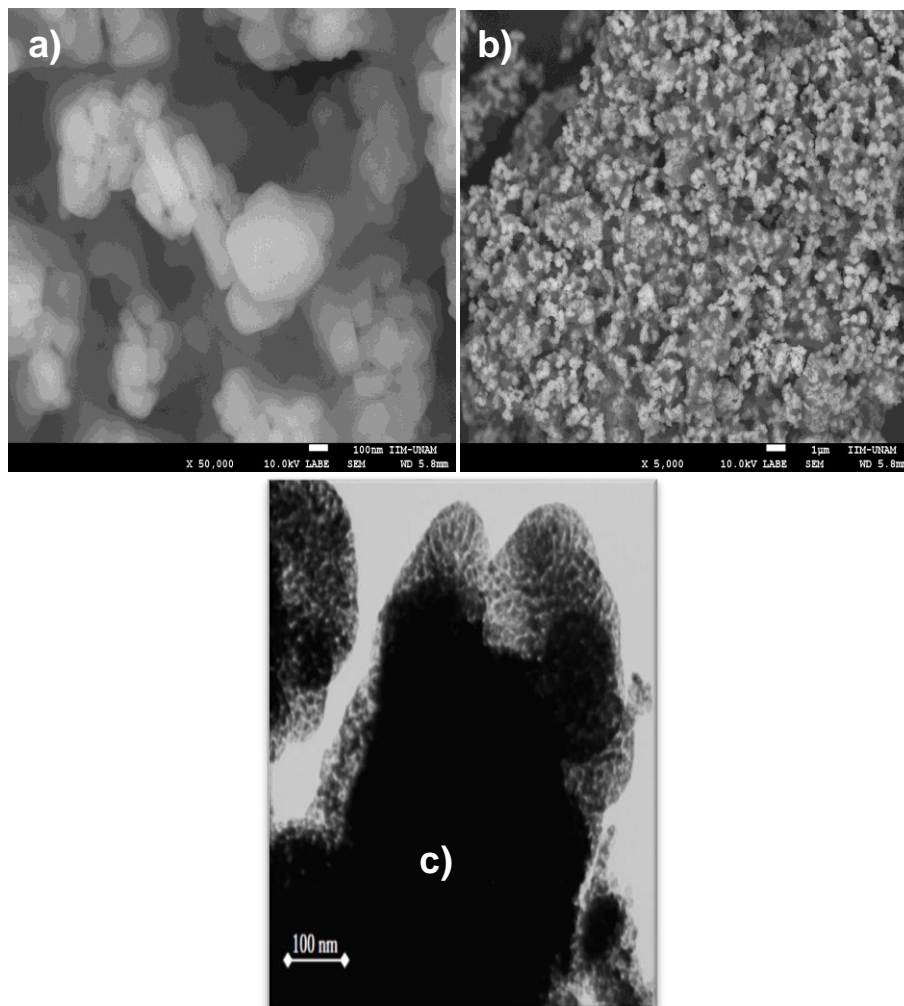


Figura 3.15. Micrografías de MEB obtenida por medio de electrones retrodispersados (a y b) e imagen de campo claro obtenidas por MET de la muestra tratada a 550 °C.

En la Figura 3.16 y 3.17 se presentan las imágenes obtenidas por MEB y MET, respectivamente, del producto obtenido del análisis isotérmico del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-CO}_2$  a 750 °C. Las fases de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  están presentes en esta muestra, como también se observó en la muestra tratada a 550 °C. Se observan partículas pequeñas, densas y de forma poliédrica con un tamaño promedio de 100 nm, aproximadamente (Figura 3.16-a). Sin embargo, como se puede observar el

tamaño de partícula disminuye en comparación con el obtenido en la muestra tratada a 550 °C (150-400 nm, Figura 3.15-a). La misma muestra se caracterizó por MET y se observan partículas densas sin textura con un tamaño promedio de partícula de 80 nm (Figura 3.17). Así, el área superficial de la muestra también disminuye y la porosidad observada a 550 °C tiende a desaparecer. Esto se debe probablemente a que las partículas de 10 nm (muestra de 550 °C, Figura 3.15-c) se sinterizan originando las partículas observadas de 80 nm.

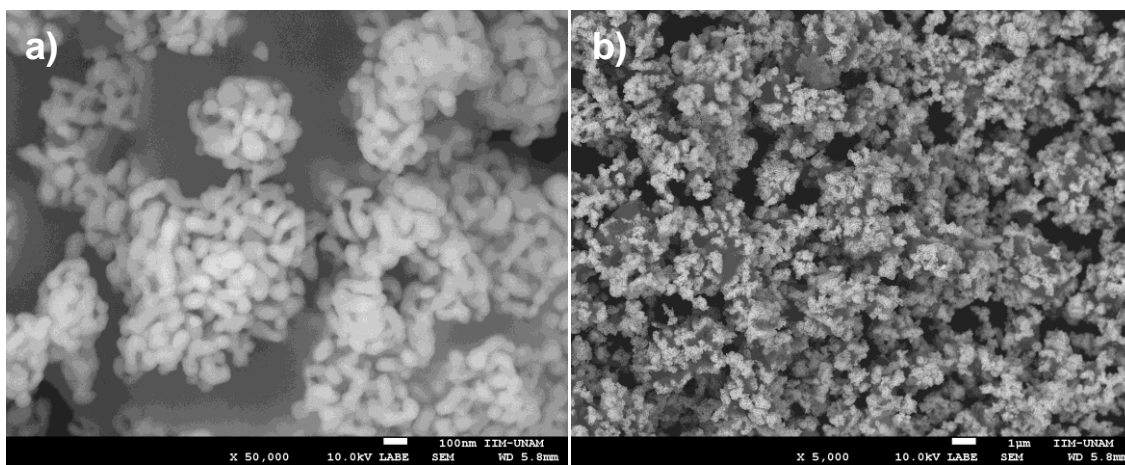


Figura 3.16. Micrografías de la muestra de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-CO}_2$  tratada a 750 °C, originada por MEB.

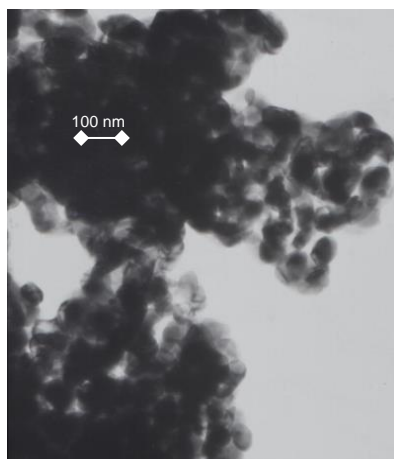


Figura 3.17. Imagen de campo claro originada por MET de la muestra de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-CO}_2$  tratada a 750 °C.

En resumen, con base en la literatura y en los resultados obtenidos en ésta sección, la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  depende de diferentes factores, los cuales se muestran en la Figura 3.18. A temperaturas menores o iguales a 550 °C

(Figura 3.18-A), la capa externa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ , formada sobre las partículas del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , contiene mesoporos producidos por la presencia de partículas muy pequeñas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  ( $\sim 10$  nm, ver Figura 3.15-c) sobre la superficie del cerámico. Por lo tanto, la presencia de este tipo de porosidad en la capa externa permite que se produzca la difusión del  $\text{CO}_2$  y, en consecuencia, continúe la quimisorción de  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, a temperaturas superiores a  $550$  °C, la capa externa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$  se sinteriza, desapareciendo la porosidad (Figura 3.18-B). En este caso, el  $\text{CO}_2$  no es capaz de difundir a través de la capa externa. Por lo tanto, la quimisorción de  $\text{CO}_2$  debe ser controlada por la difusión de iones de sodio a través de la fase de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mediante difusión intercrystalina, a temperaturas superiores a  $550$  °C. Adicionalmente, el análisis por DRX y las diferentes microscopías electrónicas mostraron que el tamaño de las partículas ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ ) incrementa conforme aumenta la temperatura. Como se ilustra en la Figura 3.18, el tamaño de partícula de la capa externa es diferente en cada intervalo de temperatura. Esto confirma el efecto producido por la sinterización del material, y por lo tanto, el proceso de difusión de sodio puede convertirse en el paso limitante de todo el proceso de quimisorción del  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

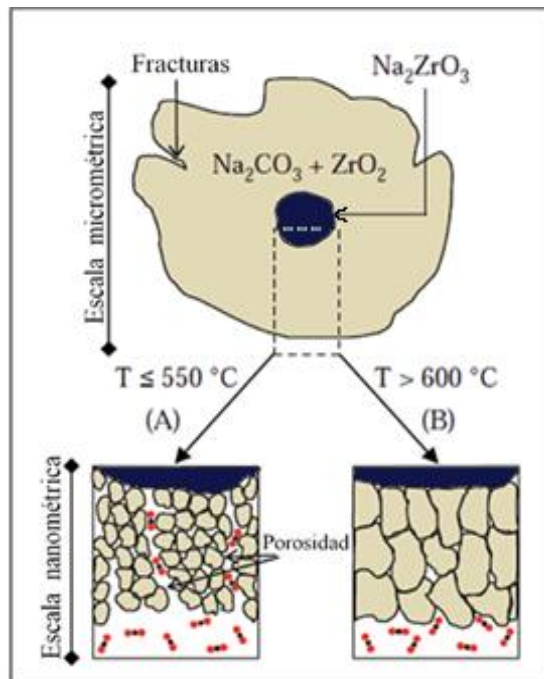


Figura 3.18. Representación gráfica del proceso de quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  en diferentes intervalos de temperatura.

### 3.2.3 Regeneración del $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ en el proceso de quimisorción-desorción de $\text{CO}_2$ .

Con la finalidad de caracterizar de manera más amplia al zirconato de sodio y debido a que en la literatura no se han encontrado trabajos que presenten más de dos ciclos de quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  se realizó un análisis estructural, microestructural y cinético del sistema  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-CO}_2$  durante 20 ciclos de quimisorción-desorción. Los 20 ciclos de quimisorción-desorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  fueron realizados a diferentes temperaturas de quimisorción (500–800 °C). Por otra parte, se hizo un análisis previo para determinar la temperatura del proceso de desorción. Se hicieron tres ensayos con temperaturas de desorción de 700, 750 y 800 °C. Los termogramas generados en los diferentes ensayos se muestran en la Figura 3.19, en donde se puede observar que a 800 °C existe una mayor desorción. De hecho, a 700 °C el material va perdiendo la capacidad de regeneración, ya que cada vez es menor la cantidad de quimisorción-desorción de  $\text{CO}_2$ . Por lo tanto, todos los procesos de desorción se realizaron a 800 °C, ésta temperatura es utilizada para garantizar la desorción de  $\text{CO}_2$ , de lo contrario si el proceso de desorción es producido a temperaturas menores, la cantidad de  $\text{CO}_2$  desorbido decrece importantemente. Por lo tanto, en todos los experimentos subsecuentes los procesos de desorción se realizaron a una temperatura de 800 °C. Inicialmente, el  $\text{CO}_2$  es quimisorbido a diferentes temperaturas durante una hora. Entonces, con el fin de regenerar el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , el flujo de gas se cambia a  $\text{N}_2$ , produciendo la desorción de  $\text{CO}_2$  a 800 °C durante media hora, este proceso se sigue a fin de completar 20 ciclos.

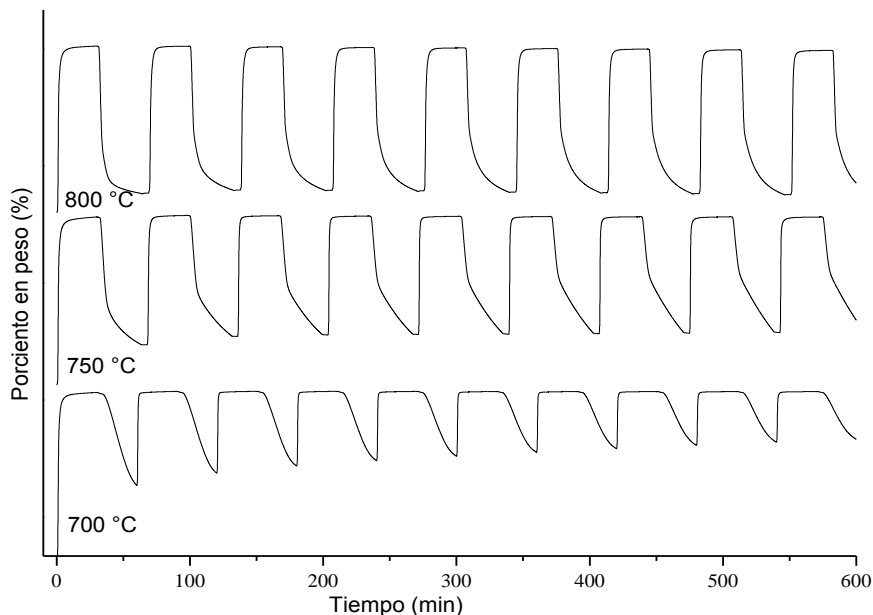


Figura 3.19. Termogramas de quimisorción-desorción de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> generados a temperaturas de 700, 750 y 800 °C. Los termogramas están desfasados sobre el eje de las ordenadas.

Se presentan, en la Figura 3.20, los termogramas correspondientes a los procesos de regeneración del material. A 500 °C, todos los ciclos son muy similares alcanzando un incremento en peso de alrededor de 17 %, lo cual corresponde a una eficiencia del 71.7 % (recordando que la eficiencia teórica máxima es de 23.8 % en peso). Cuando la regeneración del cerámico es realizada a 550 °C, la eficiencia incrementa por arriba del 80.2 %. Adicionalmente, a ésta temperatura el equilibrio no se alcanza en los primeros cinco ciclos. Sin embargo, después del sexto ciclo el proceso de quimisorción alcanzó el equilibrio. A 600 y 700 °C se obtuvo una eficiencia entre el 75 y 80 %. También se observa que el equilibrio se alcanza después de los primeros ciclos. Finalmente, a 800 °C la eficiencia tiende a decrecer en función del número de ciclo. En el primer ciclo la muestra presenta una eficiencia del 91.9 %, pero después de los 20 ciclos decrece a únicamente 58.2 %. Por lo tanto, las isoterms obtenidas entre 500 y 700 °C mantienen la quimisorción de CO<sub>2</sub>, lo que indica una alta estabilidad del cerámico en los procesos de quimisorción-desorción de CO<sub>2</sub>. En las isoterms obtenidas a 800 °C, se puede observar que la quimisorción de CO<sub>2</sub> disminuye durante los ciclos,



debido a que el material no se regenera totalmente, este comportamiento se puede atribuir a la sinterización del material o la posible sublimación de sodio, lo cual origina que el proceso de desorción no ocurra de manera completa. Todos estos resultados se resumen en la Figura 3.21, en donde se grafica el valor experimental máximo del porcentaje en peso ganado en cada ciclo.

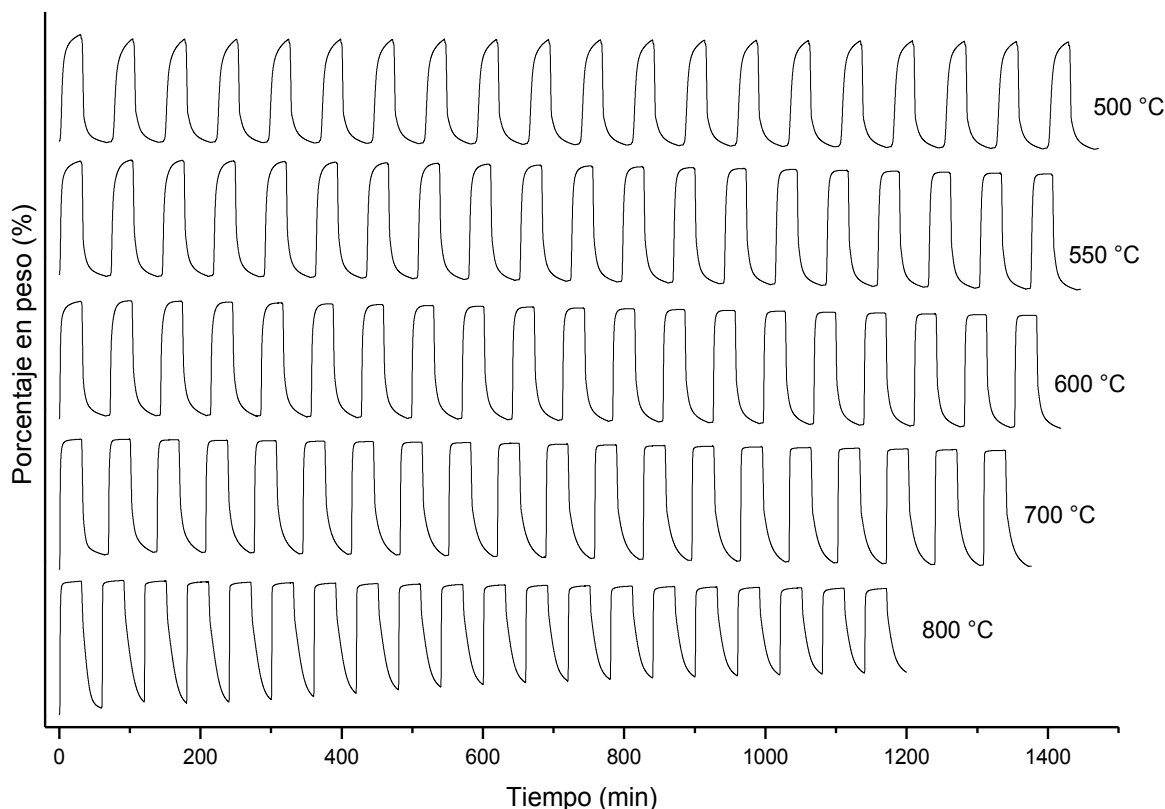


Figura 3.20. Comportamiento multiciclo del proceso de quimisorción-desorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . El proceso de quimisorción es analizado a temperaturas diferentes entre 500 y 800 °C por 30 min, mientras que el proceso de desorción para todos los casos es realizado a 800 °C por 30 min en una atmósfera de  $\text{N}_2$ . Los termogramas están desfasados sobre el eje de las ordenadas.

Así mismo, en la Figura 3.21, se puede observar de manera más clara como se mantiene la quimisorción de  $\text{CO}_2$  a temperaturas entre 500 y 700 °C y como a 800 °C la quimisorción de  $\text{CO}_2$  va disminuyendo. En general, las curvas presentan un cambio notorio del primer al segundo ciclo. En la mayoría de los casos, el porcentaje en peso alcanzado disminuye. A 500 °C la quimisorción de  $\text{CO}_2$ ,



disminuye de 17.5 a 17 %, en los primeros dos ciclos pero, en el ciclo 20 vuelve a tener una ganancia del 17.5 % en peso. Mientras que a 550 °C, se incrementa la ganancia en peso de 18.6 a 19.1 %, no obstante, en el ciclo 20 se obtiene un valor máximo de 18.8 %. Así, a la temperatura de 600 °C presenta un comportamiento similar observado a 500 °C, el porcentaje en peso decrece en el segundo ciclo de 19.3 a 18.9 %, obteniéndose en el ciclo 20, 18.4 % en peso ganado. Para 700 °C, la pérdida es mayor debido a que pasa de 21.4 a 18.9 %, estabilizándose en el ciclo 20 con una ganancia en peso de 18.8 %. Mientras que a 800 °C pasa de una ganancia en peso de 21.9 % (primer ciclo) a 13.9 % (ciclo 20).

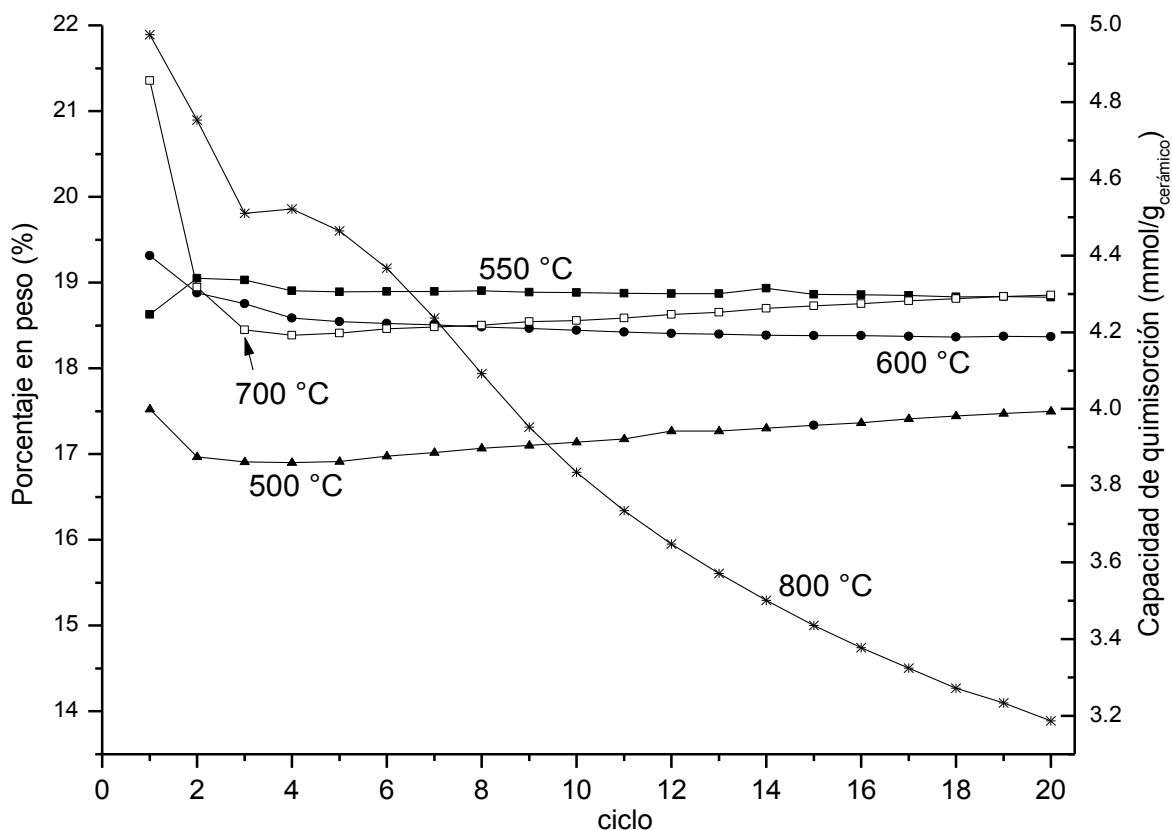


Figura 3.21. Valor experimental máximo del porcentaje en peso ganado durante los ciclos de quimisorción-desorción de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> a temperaturas diferentes.

El proceso de desorción se llevó a cabo a 800 °C, independientemente de la temperatura de quimisorción de CO<sub>2</sub>. Se observó que el proceso de desorción alcanza el equilibrio a las temperaturas de quimisorción de 500 y 550 °C, en donde

la desorción total ocurrió en un tiempo aproximado de 12 a 15 minutos. Sin embargo, el tiempo de desorción se incrementa en función de la temperatura. De hecho, a 800 °C no se logra completar el proceso de desorción.

Por lo tanto, con el fin de dilucidar si el tiempo de desorción era el responsable de disminuir la eficiencia del proceso de quimisorción de CO<sub>2</sub>, se realizó un segundo experimento cíclico a 800 °C, pero en este caso el tiempo de desorción fue más largo (60 minutos). Como se puede ver en la Figura 3.22, los tiempos de desorción más largos producen mejores eficiencias de quimisorción de CO<sub>2</sub>, a pesar de que la eficiencia disminuye continuamente en función del número de ciclos. Este resultado indica cierta degradación del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> a temperaturas altas. En donde, una parte de los átomos de sodio se estén sublimando.

Además, como se ha mencionado en la sección 3.2.2, la capa externa alcalina producida durante la quimisorción de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> presenta diferentes características microestructurales en función de la temperatura. Se demostró que la capa externa Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> producida durante la quimisorción de CO<sub>2</sub> a temperaturas igual o menores a 550 °C es mesoporosa. Por lo tanto, en estas condiciones térmicas, los procesos de quimisorción-desorción de CO<sub>2</sub> no deben dejar de considerarse. En otras palabras, los procesos de quimisorción y de desorción de CO<sub>2</sub> se ven favorecidas a  $T \leq 550$  °C, como las moléculas de CO<sub>2</sub> se pueden difundir a través de la capa externa mesoporosa de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, mientras que, a temperaturas más altas los mismos dos procesos se limitan a los procesos de difusión intercrystalinos (Figura 3.18). Los resultados obtenidos en ésta sección son totalmente congruentes con los generados en la sección 3.2.2. Observándose que a 550 °C se obtiene una mayor eficiencia tanto en la quimisorción como en la regeneración del material. A 600 y 700 °C, el comportamiento de regeneración fue ligeramente menor debido a los procesos de difusión intercrystalinos

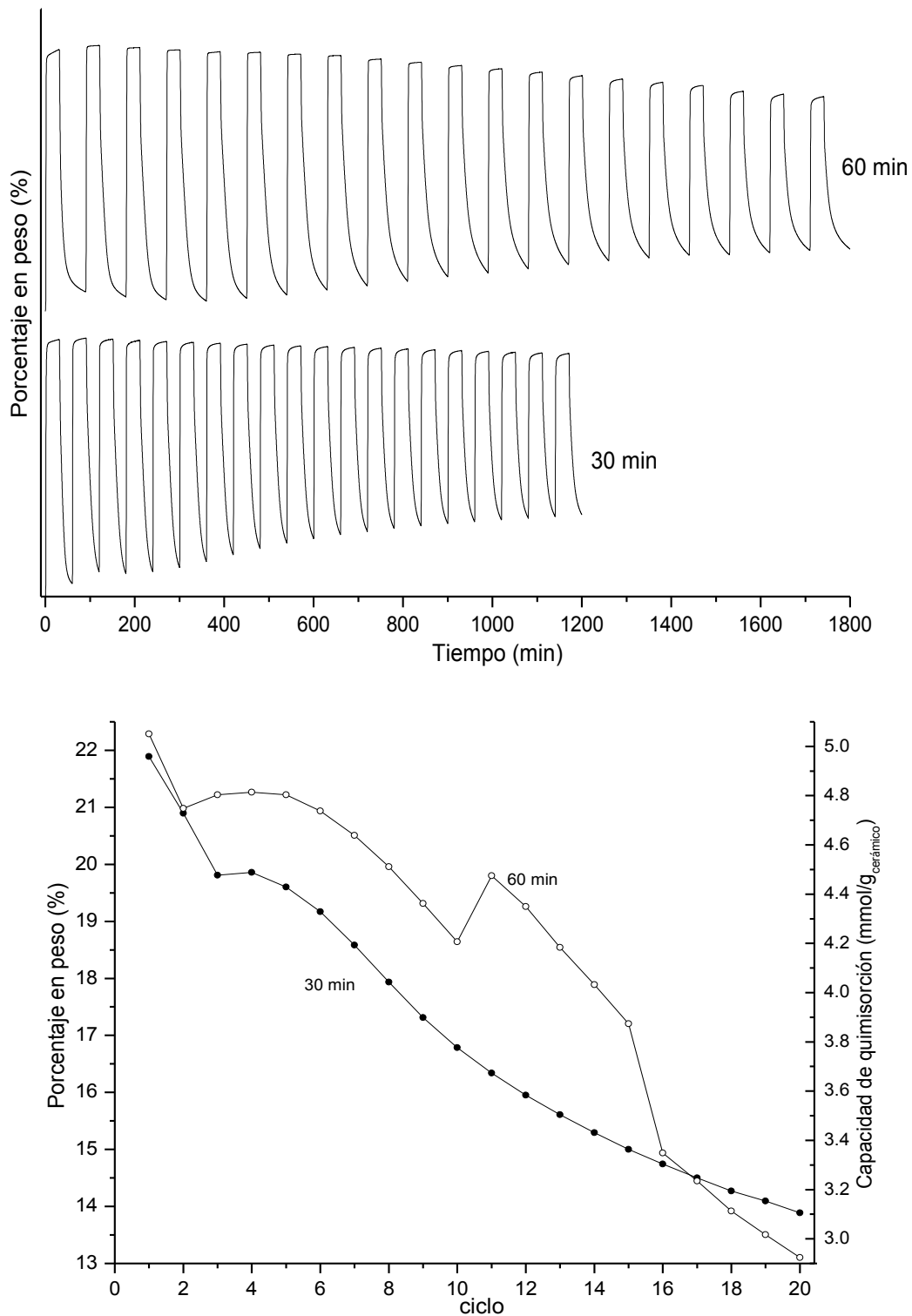


Figura 3.22. Comportamiento multicíclico del proceso de quimisorción-desorción de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. El proceso de quimisorción es analizado a 800 °C por 30 min y 60 min. También se muestran los valores experimentales máximos de incremento en peso determinados bajo estas condiciones específicas.

Adicionalmente, para corroborar las diferencias antes mencionadas, los productos obtenidos en los diferentes experimentos isotérmicos se caracterizaron por DRX y MEB. En la Figura 3.23, se presentan los difractogramas de la muestra inicial de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y de los productos obtenidos después de 20 ciclos a cada temperatura. Como se puede observar, aunque la fase de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  está presente en todas las muestras de los productos obtenidos en el análisis de regeneración del cerámico, los patrones de difracción presentan algunas variaciones específicas en función de la temperatura (500 a 800 °C).

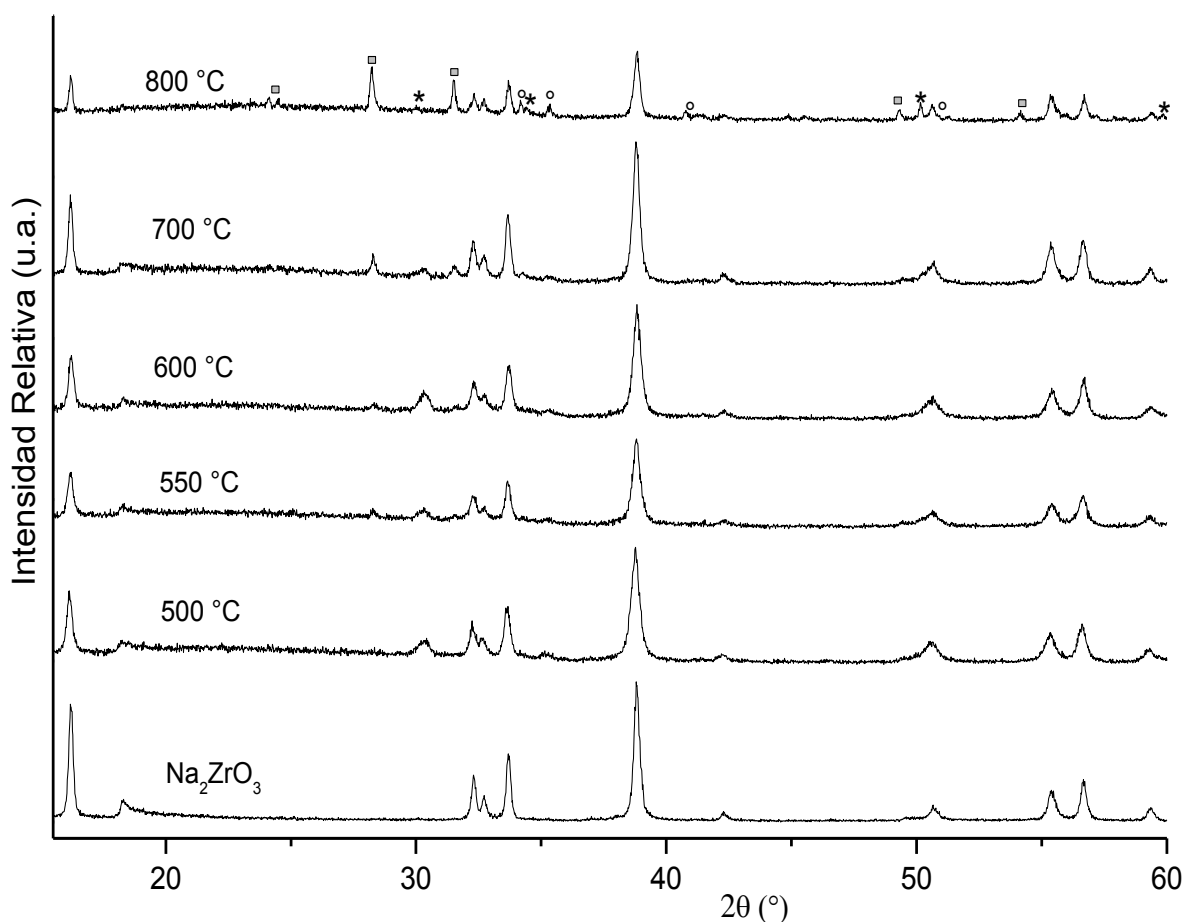


Figura 3.23. Difractogramas de DRX del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  después de 20 ciclos de quimisorción–desorción de  $\text{CO}_2$ . Las intensidades máximas marcadas corresponden a las diferentes fases de  $\text{ZrO}_2$  (□) monoclinica y (\*) cúbica o tetragonal. Todas las demás intensidades máximas corresponden a la fase de m- $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

De hecho, diferentes fases de  $ZrO_2$  se pueden determinar en función de la temperatura de quimisorción. Los patrones de DRX de las muestras tratadas entre 500 y 600 °C presentan el mismo efecto anteriormente descrito (página 62). Es decir, presenta reflexiones atribuidas a la fase cúbica de  $ZrO_2$ . Por otro lado, los patrones de XRD de los productos obtenidos a 700 y 800 °C mostraron claramente la presencia de la fase monoclinica de  $ZrO_2$ . Todos estos resultados indican una descomposición parcial de la fase de  $Na_2ZrO_3$ . Este resultado es muy congruente con lo observado en el análisis cíclico a 800 °C, en donde la quimisorción de  $CO_2$  disminuye en función del número de ciclos, lo que indica que los procesos de quimisorción-desorción de  $CO_2$  son limitados debido a factores microestructurales como se explicó antes, pero también por los cambios estructurales.

Para continuar con la caracterización de los productos obtenidos en el análisis cíclico, las muestras tratadas a temperaturas diferentes fueron analizadas por MEB. En la Figura 3.24, se muestran las micrografías originadas por electrones retrodispersos de la muestra original de  $Na_2ZrO_3$ , el producto obtenido después de 30 minutos de quimisorción de  $CO_2$  y la muestra obtenida después de 20 ciclos de quimisorción-desorción de  $CO_2$  a una temperatura de quimisorción de 500 °C. Las partículas de la muestra original son densas con morfología poliédrica y tamaño promedio de partícula entre 100 y 500 nm (Figura 3.25-a y b). Estas partículas producen aglomerados. Después del proceso de carbonatación (Figura 3.24-c y d) la morfología de la muestra no presenta un cambio significativo. Sin embargo, se confirma la presencia de dos fases. Las cuales, como se ha descrito con anterioridad, corresponden a los productos de la carbonatación:  $Na_2CO_3$  (fase oscura) y  $ZrO_2$  (fase brillante). Después de 20 ciclos de quimisorción-desorción de  $CO_2$ , la morfología del  $Na_2ZrO_3$  presentó algunos cambios menores (Figura 3.24-e y f). Una vez más, el tamaño de partícula no parece cambiar, pero las partículas de  $Na_2ZrO_3$  parecían estar parcialmente sinterizadas y la superficie presenta un grado de textura. Por otra parte, la Figura 3.24-e presenta un poco de contraste, esto se puede atribuir a la presencia de  $Na_2CO_3$  en una proporción pequeña después de los 20 ciclos o a la posible descomposición parcial de  $Na_2ZrO_3$ .

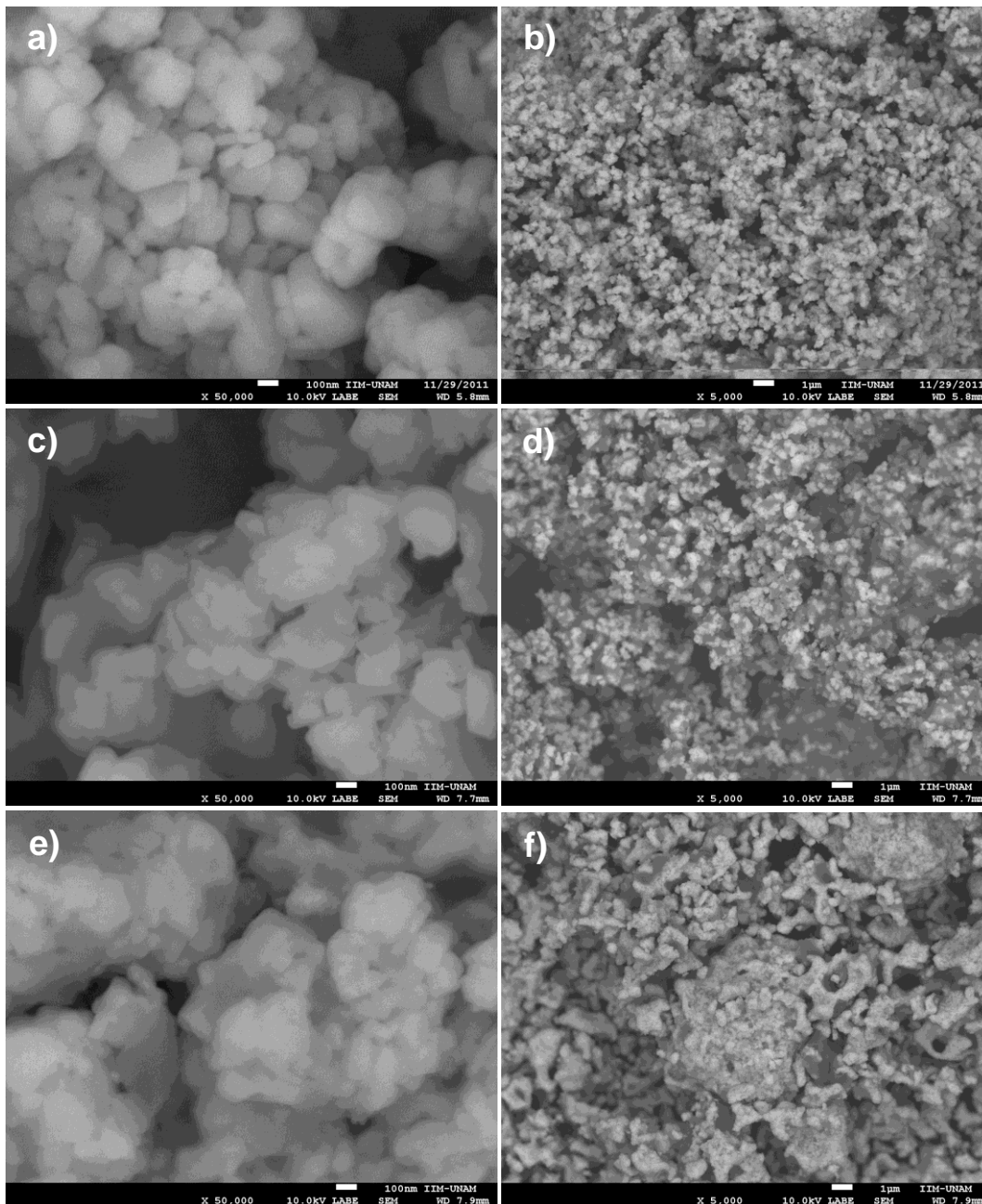


Figura 3.24. Micrografías de MEB originadas por electrones retrodispersados de la muestra original de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  (a y b), del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  después de 30 minutos de carbonatación (c y d) y del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  después de los 20 ciclos de quimisorción-desorción de  $\text{CO}_2$  (e y f).

Cuando el proceso de quimisorción de  $\text{CO}_2$  es analizado a temperaturas mayores a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  la morfología final del cerámico tiende a cambiar después de 30 minutos de carbonatación (Figura 3.25), observándose un efecto morfológico aún más notable en el cerámico después de los 20 ciclos de análisis (Figura 3.26). Después del proceso de carbonatación, se observó la presencia de dos fases diferentes previamente atribuidas a la formación de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ , independientemente de la temperatura de quimisorción. Las muestras tratadas a  $550$  y  $600\text{ }^\circ\text{C}$  presentaron evidencia de fragmentación en algunas partículas, la cual se incrementó en función de la temperatura (Figura. 3.25-a y b). Cuando el proceso de quimisorción se produjo a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , la fragmentación de las partículas evolucionó para formar nuevas partículas diminutas de alrededor de  $15\text{ nm}$ . Finalmente, a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  estas partículas diminutas aumentan su tamaño hasta  $100\text{-}200\text{nm}$ . Esta evolución microestructural puede ser explicada por la formación de la fase porosa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$  descrita en la sección 3.2.2.

Como se podría esperar, los cambios microestructurales observados después de los procesos de quimisorción, originaron cambios importantes en la morfología de las partículas de los productos obtenidos después de 20 ciclos de quimisorción-desorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  (Figura 3.26). A  $550$  y  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 3.26-a y c), donde se había observado alguna fragmentación durante la primera quimisorción de  $\text{CO}_2$ , fue posible observar algunas partículas pequeñas y poliédricas sinterizadas de un tamaño promedio de alrededor de  $150\text{ nm}$ , las cuales forman aglomerados macroporosos. En consecuencia, la fragmentación inicial observada en las partículas de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  progresa a fin de obtener estas partículas pequeñas y sinterizadas. Entonces, a temperaturas más altas ( $700$  y  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , Figura 3.26-e y g) las partículas tienden a crecer convirtiéndose en aglomerados densos. Otro punto que hay que señalar es que las imágenes presentan algo de contraste (como se observo a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ), la cual había sido atribuido a la presencia de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y a la descomposición parcial de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . De hecho, las imágenes más amplificadas (lado izquierdo de la Figura 3.26) muestran que las partículas tienen algunas pequeñas áreas brillantes, que pueden ser atribuidas a la formación de  $\text{ZrO}_2$  detectado por los experimentos de DRX descritos anteriormente.



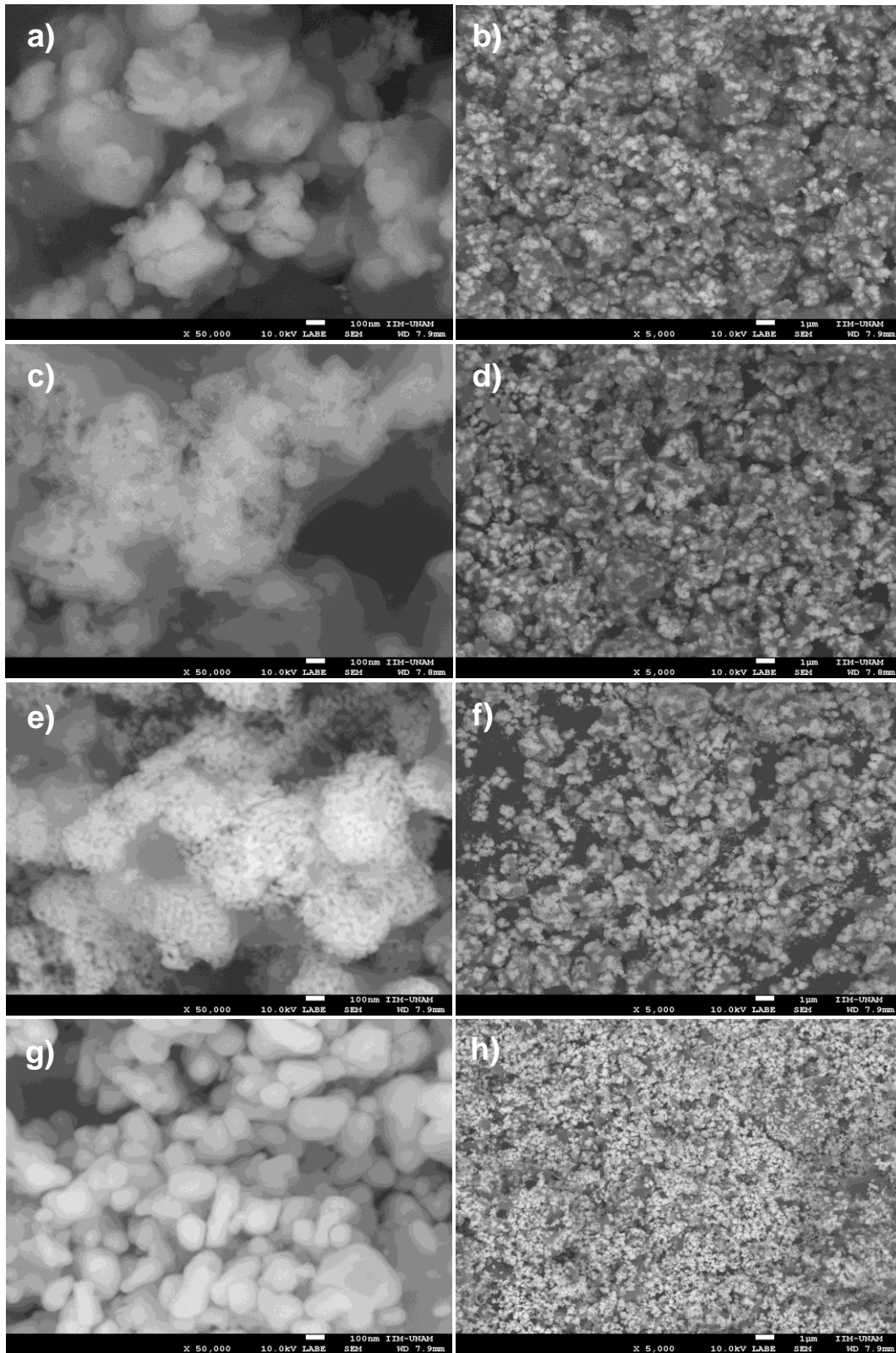


Figura 3.25. Micrografías de MEB originadas por electrones retrodispersados, de los productos obtenidos en el proceso de carbonatación de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  por 30 minutos a temperaturas diferentes: a,b) 550 °C, c,d) 600 °C, e,f) 700 °C y g,h) 800 °C.



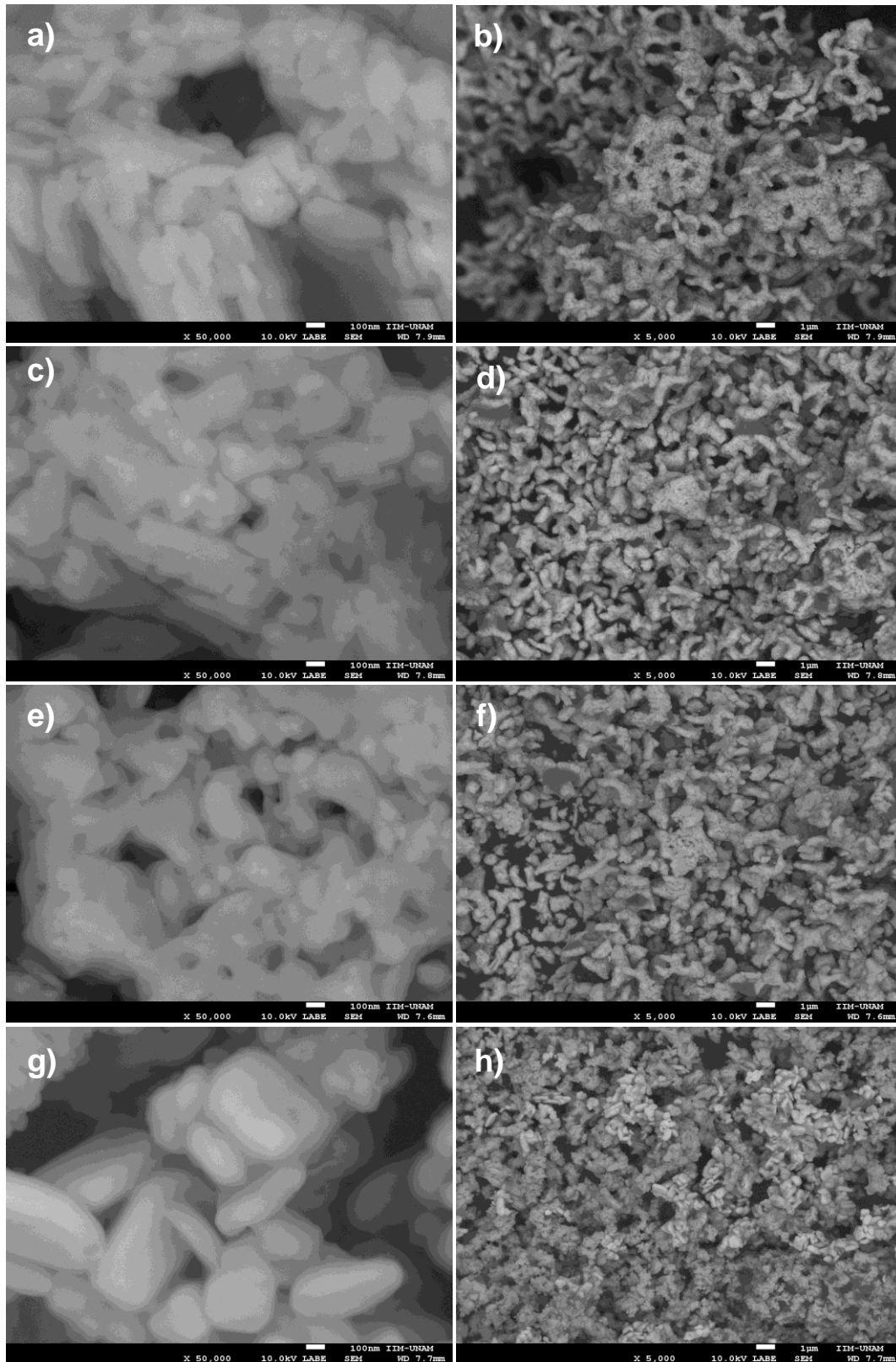


Figura 3.26. Micrografías de MEB, originadas por electrones retrodispersados, de los productos de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  obtenidos después de 20 ciclos del proceso de quimisorción-desorción de  $\text{CO}_2$  a temperaturas diferentes: a,b) 550 °C, c,d) 600 °C, e,f) 700 °C y g,h) 800 °C.

Después de la caracterización estructural y microestructural, y con el fin de profundizar más en el análisis de la quimisorción de CO<sub>2</sub> durante la regeneración del material se hizo un análisis cinético. Cada una de las isotermas obtenidas se ajustó a modelos matemáticos de doble exponencial (ecuación 3.5) debido a que ocurren dos procesos diferentes:

- a) Proceso 1: Quimisorción de CO<sub>2</sub> generada directamente sobre la superficie de las partículas del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.
- b) Proceso 2: Una vez que se ha formado la capa externa de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, la quimisorción de CO<sub>2</sub> es cinéticamente controlada por procesos difusivos.

$$y = A \exp^{-k_1 t} + B \exp^{-k_2 t} + C \quad (\text{ecuación 3.5})$$

donde  $y$  representa el porcentaje en peso de quimisorción de CO<sub>2</sub>,  $t$  es el tiempo,  $k_1$  es la constante exponencial para la quimisorción directa de CO<sub>2</sub> sobre la superficie de las partículas del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>,  $k_2$  es la constante exponencial para la quimisorción de CO<sub>2</sub> controlada cinéticamente por procesos de difusión. Además, los factores preexponenciales  $A$  y  $B$  indican la etapa que controla el proceso de quimisorción-desorción de CO<sub>2</sub> y la constante  $C$  indica la ordenada al origen (relacionada con el valor de quimisorción teórico máximo). Los valores de las constantes obtenidas en el análisis cinético, se presentan en la Tabla 3.4. Se muestran los valores obtenidos para la quimisorción directa de CO<sub>2</sub> ( $k_1$ ) y la quimisorción controlada cinéticamente por los procesos difusivos ( $k_2$ ), incluyendo los valores de las constantes preexponenciales y de  $R^2$  para el primer, quinto, décimo y veinteavo ciclo a las temperaturas de análisis (500-800 °C). Como se puede observar, los valores obtenidos para  $k_1$ , independientemente del número de ciclo y temperatura, son por lo menos de un orden de magnitud mayor que los valores de la constante  $k_2$ . Se debe mencionar que estos resultados son congruentes con los reportados en la literatura.<sup>83</sup> Así, la quimisorción de CO<sub>2</sub> controlada por procesos difusivos es el paso limitante de todo el proceso de reacción. Si los valores de las constantes  $k_1$  y  $k_2$  son analizados en función de la

<sup>83</sup> A) Alcérreca-Corte, I.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 6520. B) Rodríguez-Mosqueda, R.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 4535.

temperatura de quimisorción, ambas constantes tienden a aumentar cuando la temperatura también se incrementa, como es de esperarse. Además, a cada temperatura los valores de  $k_1$  y  $k_2$  son considerablemente similares después de los 20 ciclos, mostrando una estabilidad cinética alta. Los valores de  $k_1$  y  $k_2$  no presentaron variaciones significativas después de los 20 ciclos a cualquier temperatura, aunque la quimisorción de  $\text{CO}_2$  se reduce importantemente a temperaturas altas, específicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (ver Figura 3.21). Para explicar este comportamiento, se debe considerar la formación de las diferentes fases de  $\text{ZrO}_2$ , lo que implica que el sodio se esté perdiendo parcialmente, tal vez por sublimación. Por lo tanto, si se está perdiendo una parte del reactivo de sodio, la capacidad final de quimisorción de  $\text{CO}_2$  debe disminuir, independientemente de los factores cinéticos.

Tabla 3.4. Valores de las constantes cinéticas de los procesos de quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  a diferentes temperaturas y ciclos de quimisorción-desorción.

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	ciclo	$k_1$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{s}^{-1}$ )	A	B	C	$R^2$
500	1	0.00623	0.00073	-15.1123	-3.90541	117.5171	0.9969
	5	0.00523	0.00047	-12.8723	-6.0464	117.8479	0.9979
	10	0.00459	0.00056	-14.5492	-4.1231	117.2968	0.9966
	20	0.00534	0.00031	-10.8642	-5.9755	116.4249	0.9995
550	1	0.01073	0.00114	-17.1651	-3.1527	118.2559	0.9948
	5	0.00792	0.00129	-16.8818	-3.4697	118.5833	0.9967
	10	0.00846	0.00162	-18.2749	-1.7754	118.1870	0.9961
	20	0.01012	0.00107	-16.9587	-0.0342	116.0075	0.9980
600	1	0.01573	0.00151	-18.0041	-2.8391	118.8239	0.9945
	5	0.01650	0.00376	-13.6549	-5.1346	117.5001	0.9979
	10	0.01383	0.00271	-18.9765	-1.4444	118.0350	0.9931
	20	0.01903	0.00124	-17.4834	-0.2448	116.3918	0.9968
700	1	0.02814	0.00389	-20.0592	-2.2439	120.5139	0.9947
	5	0.02401	0.00521	-16.9813	-1.4700	117.0076	0.9964
	10	0.02749	0.00199	-18.3816	-0.3041	116.9669	0.9941
	20	0.03387	0.00415	-18.8931	-0.2135	117.1004	0.9852
800	1	0.02827	0.00195	-23.2548	-0.6201	121.1535	0.9914
	5	0.03819	0.00165	-20.9270	-0.2985	118.0068	0.9670
	10	0.03319	0.00179	-17.6762	-0.1959	115.2652	0.9743
	20	0.03135	0.00107	-13.6109	-0.5854	112.4780	0.9866

### 3.2.4 Efecto de la presencia de vapor de agua en el proceso de quimisorción de $\text{CO}_2$ en el $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ a temperaturas moderadas.

En la Figura 3.27, se pueden observar los difractogramas de las muestras analizadas bajo una atmósfera de  $\text{N}_2$  y  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}_{(v)}$ . El cerámico se mantuvo durante 3 horas a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  y con una humedad relativa de 90 %. Se puede observar, que ambos difractogramas son muy similares por lo que puede concluir que no se detecta un efecto originado por la presencia de vapor de agua en una atmósfera inerte.

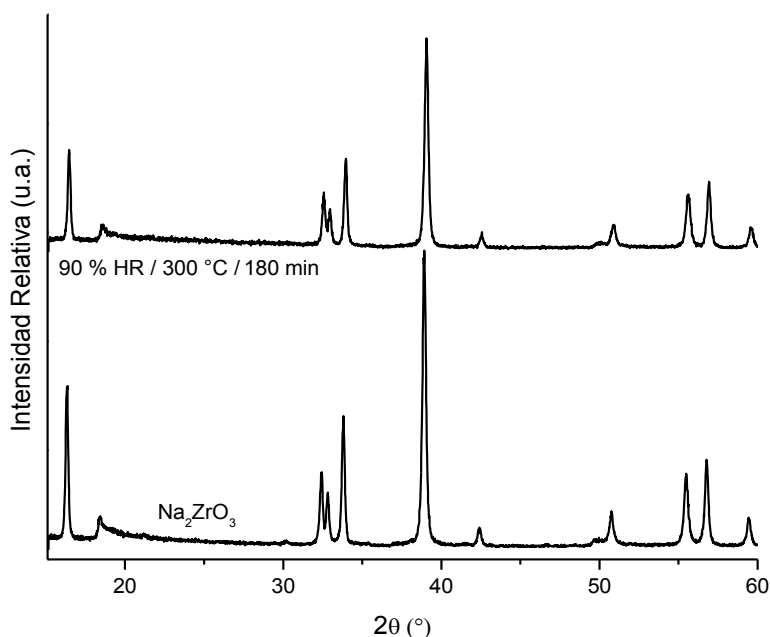


Figura 3.27. Difractogramas del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  después de ser sometido a una atmósfera de  $\text{N}_2$  y  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}_{(v)}$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , 90 % HR y 180 min.

A continuación se presentan los difractogramas de las muestras obtenidas durante la quimisorción del  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  a 100, 200, 300 y 400 °C y 90 % de humedad relativa durante 30, 60, 120 y 180 minutos. Cabe mencionar que se hizo el mismo análisis a los diferentes tiempos y temperaturas a 0 y 20 % de humedad relativa, pero solo se presentan y discuten los difractogramas obtenidos a 90 % HR. De forma inicial, en la Figura 3.28-a, se muestran los difractogramas de las muestras tratadas a 100 °C y 90 % HR. Se puede observar que la fase de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  está presente en las cuatro muestras al igual que las fases de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Además, se observa que las reflexiones correspondientes a las fases de  $\text{ZrO}_2$  aumentan en función del tiempo. Ésta serie de difractogramas presentan el mismo efecto anteriormente descrito (página 62), se pueden identificar diferentes fases de  $\text{ZrO}_2$ , Es decir, presenta reflexiones atribuidas a las fases cúbica y monoclinica de  $\text{ZrO}_2$ .

Sin embargo, a 200 °C (Figura 3.28-b) se puede observar que bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo, las muestras tienen un comportamiento diferente. Es decir, si bien la fase del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  está presente en las muestras de 30 y 60 min, esta fase ya no es detectada a 120 y 180 min. En este caso a 200 °C se favorece tanto la formación de las fases de  $\text{ZrO}_2$  como la del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Además, se detecta una reflexión, que no se observa a 100, 300 y 400 °C, alrededor de los 26° correspondiente a la fase de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Lo cual sugiere, que se está originando una orientación sobre el plano (111), correspondiente a la reflexión de 26° en  $2\theta$ .

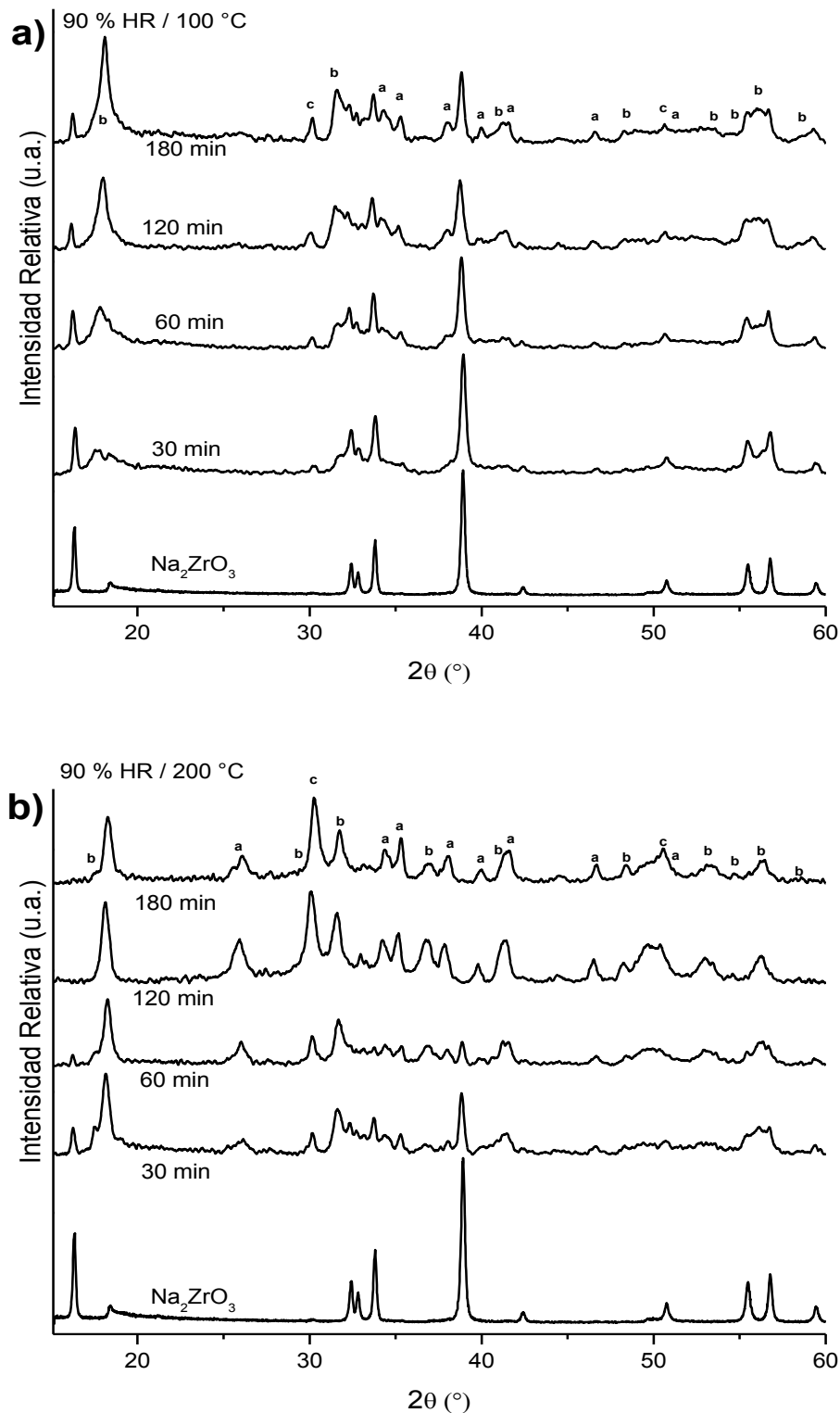


Figura 3.28. Difractogramas de los productos obtenidos en la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  a (a) 100 y (b) 200 °C y 90 % HR durante 30, 60, 120 y 180 min. La aparición de nuevas fases fue identificada por la indexación de las intensidades máximas de la forma siguiente; **a**:  $m\text{-Na}_2\text{CO}_3$ , **b**:  $m\text{-ZrO}_2$  y **c**:  $c\text{-ZrO}_2$ .

Con respecto a las muestras obtenidas a 300 °C (Figura 3.30), la reflexión en 26° ya no es detectada y se ven favorecidas las reflexiones correspondientes a la fase c-ZrO<sub>2</sub>. Con respecto a la fase del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> si se sigue la reflexión de la fase (alrededor de 38°) ésta se puede detectar en los cuatro difractogramas. Sugiriendo que la fase del cerámico aún está presente de forma minoritaria.

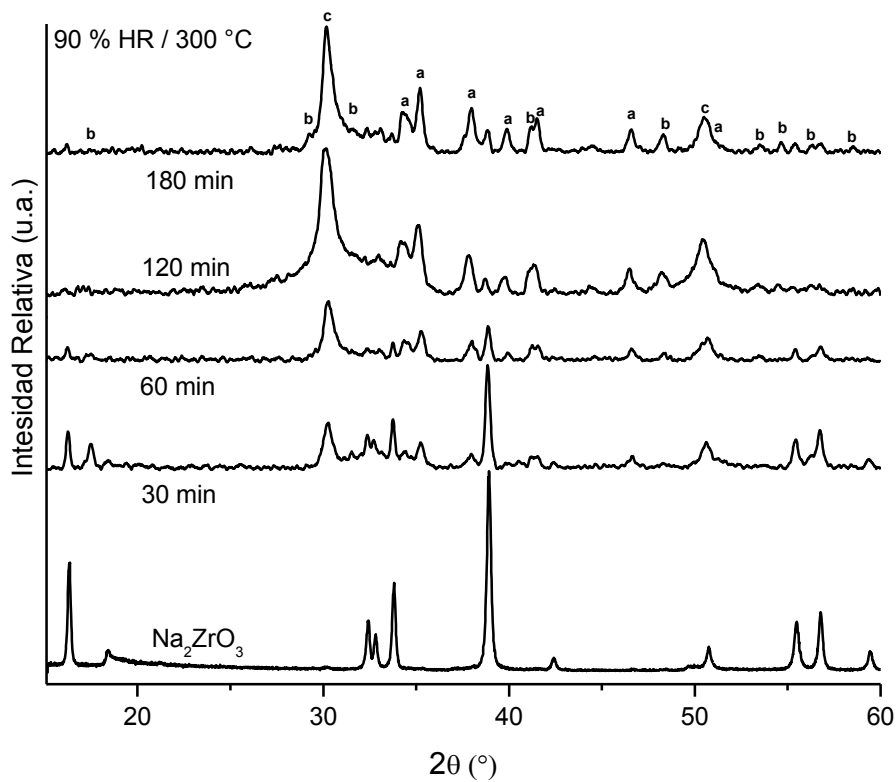


Figura 3.30. Difractogramas de los productos obtenidos en la quimisorción de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> a 300 °C y 90 % HR durante 30, 60, 120 y 180 min. La aparición de nuevas fases fue identificada por la indexación de las intensidades máximas de la forma siguiente; **a**: m-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, **b**: m-ZrO<sub>2</sub> y **c**: c-ZrO<sub>2</sub>.

En la Figura 3.31, se muestran los difractogramas obtenidos a 400 °C. Al igual que en el caso anterior, se identifican las fases de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Sin embargo, se puede observar que la reflexión asociada a la fase de c-ZrO<sub>2</sub> (alrededor de 30°) aumenta en función del tiempo.



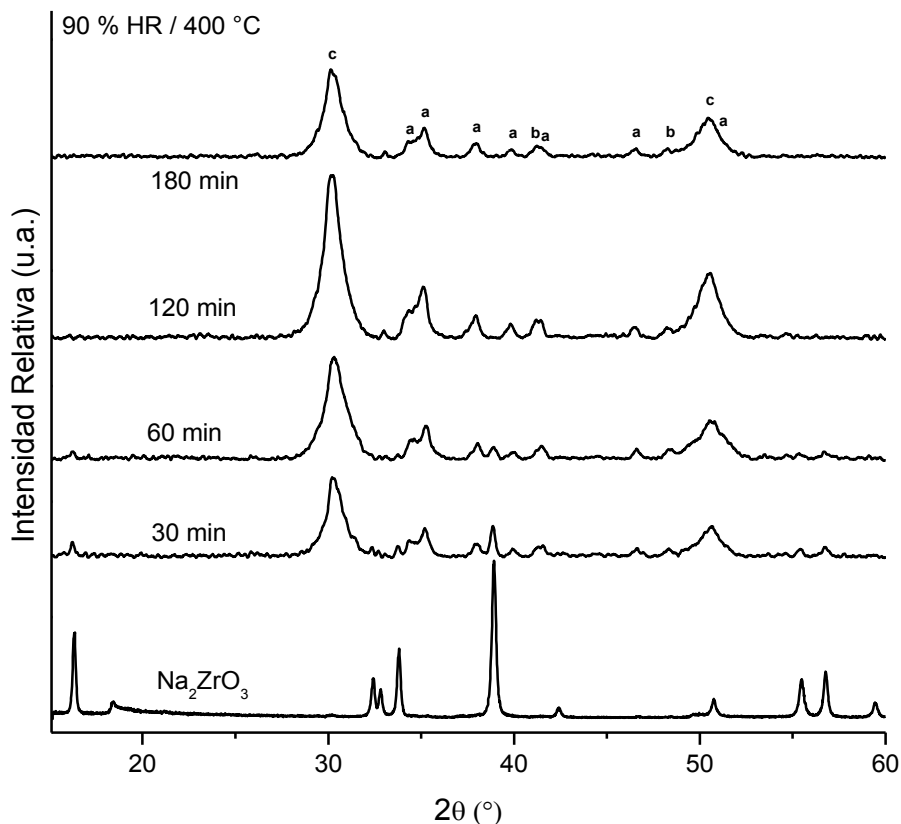


Figura 3.31. Difractogramas de los productos obtenidos en la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  y  $90\%$  HR durante 30, 60, 120 y 180 min. La aparición de nuevas fases fue identificada por la indexación de las intensidades máximas de la forma siguiente; **a**:  $m\text{-Na}_2\text{CO}_3$ , **b**:  $m\text{-ZrO}_2$  y **c**:  $c\text{-ZrO}_2$ .

Por lo tanto, si se comparan los resultados obtenidos a las diferentes temperaturas se puede observar que la reflexión detectada alrededor de los  $30^\circ$  cambia, de acuerdo a las diferentes condiciones de análisis. Por lo tanto se hace un seguimiento semicuantitativo del porcentaje de abundancia volumétrica de la fase de  $c\text{-ZrO}_2$  con respecto a la fase inicial del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  (reflexión a  $38^\circ$ ) a las diferentes condiciones de análisis durante la quimisorción de  $\text{CO}_2$ .

En las Figuras 3.32 y 3.33, se muestran las curvas generadas del porcentaje de abundancia volumétrica de la fase de  $c\text{-ZrO}_2$  en los diferentes difractogramas obtenidos en el proceso de quimisorción de  $\text{CO}_2$ . Se puede observar en la Figura 3.32, a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  los valores del porcentaje de abundancia volumétrica de la fase  $c\text{-ZrO}_2$  aumentan en función del tiempo de 0.7 a 1.6 % a 30 y 120 min, pero a 180 min el valor decrece a 1 %. Por otro lado, a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  la tendencia de la formación de



la fase aumenta de 0.9 a 2.2 % después de 180 min. A 300 °C, la formación de la fase de c-ZrO<sub>2</sub> es más rápida, obteniéndose a 30 min un valor de 3.9 % que aumenta hasta 10.7 % a 120 min. Sin embargo, sucede algo similar a lo observado a 100 °C, el valor disminuye a 8.1 % después de 180 min. Mientras que a 400 °C 120 min, se obtienen los valores más altos de la formación de la fase de c-ZrO<sub>2</sub> en condiciones anhidras. A 30 min se obtiene 6.2 % que aumenta a 12.7 % después de los 120 min, y de manera similar se presenta el comportamiento atípico observado. Disminuye el porcentaje de 12.7 a 7.6 % al final de los 180 min. Por lo tanto, la fase de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> disminuye conforme aumenta la temperatura. A tiempos cortos la fase disminuye más rápidamente, es decir, se ve favorecida la quimisorción de CO<sub>2</sub> en el cerámico. De forma general, se puede observar que la quimisorción de CO<sub>2</sub> en condiciones anhidras es muy baja con respecto a los valores obtenidos en condiciones húmedas. Alcanzando un valor máximo de transformación química de 12.7 % a 400 °C.

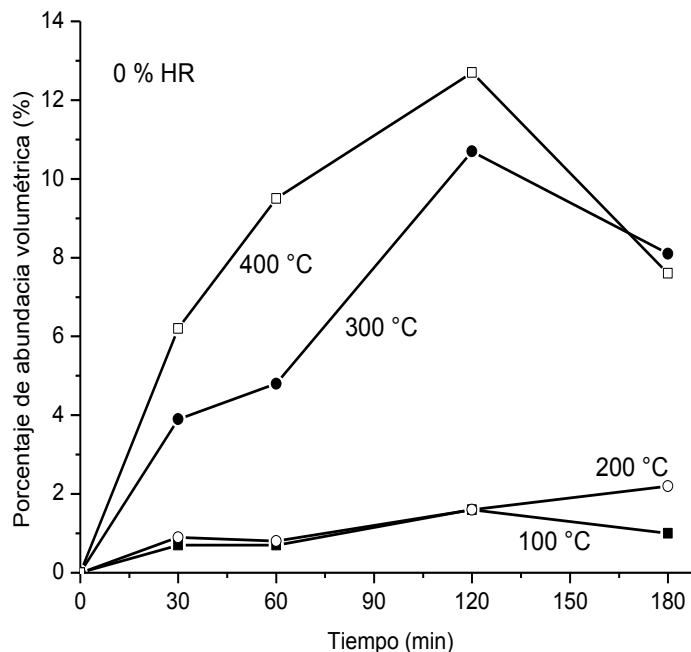


Figura 3.32. Curvas originadas a través del porcentaje de abundancia volumétrica de la fase de c-ZrO<sub>2</sub> en las muestras obtenidas en el proceso de quimisorción a las diferentes condiciones de análisis.

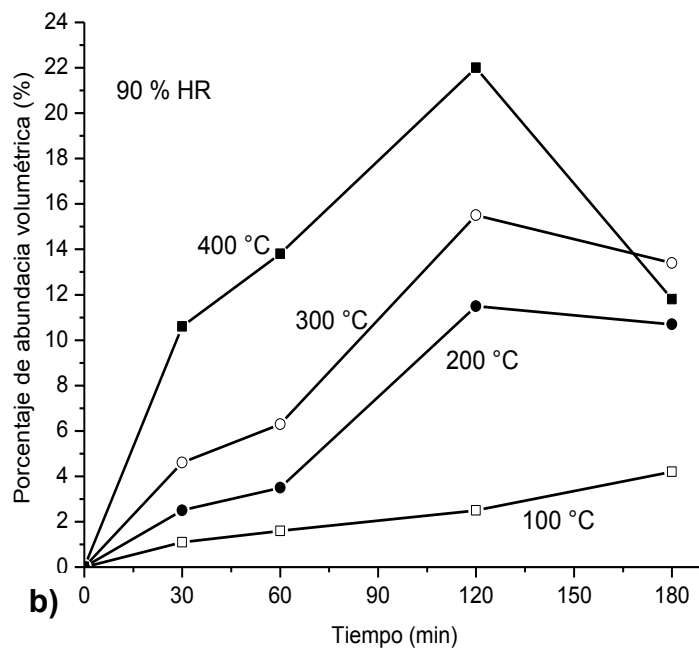
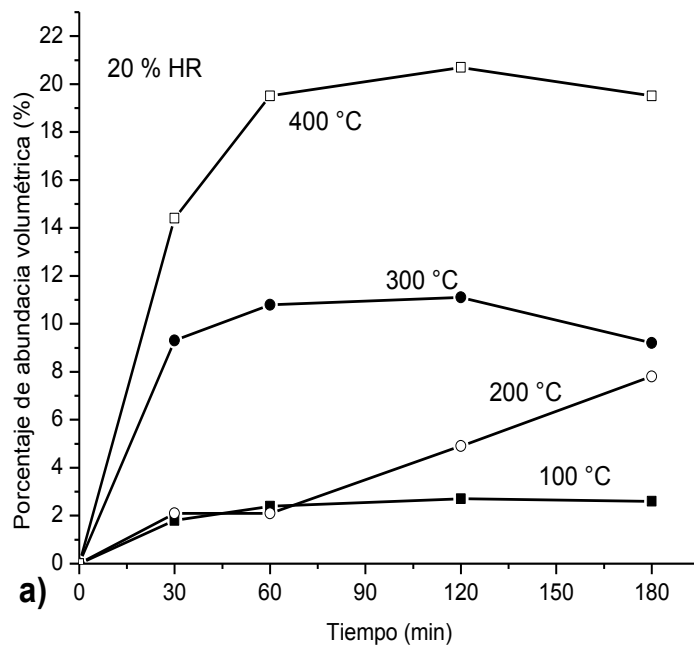


Figura 3.33. Curvas originadas a través del porcentaje de abundancia volumétrica de la fase de  $c\text{-ZrO}_2$  en las muestras obtenidas en el proceso de quimisorción a las diferentes condiciones de análisis.

De forma similar se observa el mismo comportamiento atípico en los resultados obtenidos a 20 % humedad relativa (Figura 3.33-a). Si bien los valores obtenidos a 100 °C y 200 °C aumentan en función del tiempo de 1.8 a 2.6 % y de 2.1 a 7.8 %, respectivamente. A 300 y 400 °C se tiene el mismo comportamiento atípico observado, la disminución de la fase c-ZrO<sub>2</sub> después de los 120 min. Sin embargo, cabe mencionar que la disminución de los valores es menor (alrededor del 2%) que el observado en condiciones anhidras (alrededor del 5 %). A 300 °C los valores obtenidos del porcentaje volumétrico aumentan desde 9.3 % hasta 11.1 % y disminuyen a 9.2 % después de los 180 min. Mientras que a 400 °C, los valores aumentan desde 14.4 hasta 20.7% y decrecen a 19.5 %. En la Figura 3.33-b, se observa un comportamiento similar la formación de la fase de c-ZrO<sub>2</sub>, aumenta en función del tiempo y de igual manera que en el caso anterior se observa la disminución de la fase de c-ZrO<sub>2</sub> después de los 120 min. A 100 °C el porcentaje de c-ZrO<sub>2</sub> aumenta de 1.1 a 4.2 %. Mientras que a 200 °C aumenta de 2.5 a 11.5 y disminuye a 10.7 %. De igual forma que en los casos anteriores, se obtienen los valores más altos a 400 °C, aumentando de 10.6 hasta 22 % y disminuyendo a 13.4 % después de 180 minutos de quimisorción de CO<sub>2</sub>.

Comparando las curvas presentadas en la Figura 3.33, se puede observar que la formación de la fase de c-ZrO<sub>2</sub> se ve favorecida a 90 % de humedad relativa y a una temperatura de 400 °C y 120 minutos. En donde la transformación química de las especies en condiciones húmedas (20 y 90 % HR) se ve más favorecida que en condiciones anhidras (0 % HR, Figura 3.32). Por lo tanto, se puede concluir que la presencia del vapor de agua origina una mayor quimisorción de CO<sub>2</sub> en el cerámico obteniéndose valores más altos de transformación química en condiciones húmedas que en condiciones anhidras.

En la Figura 3.34, se muestran las micrografías de MEB obtenidas por electrones retrodispersados de la muestra original de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y de las muestras obtenidas a 100, 200 y 300 °C a 90 % HR y 120 minutos de quimisorción de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Las partículas de la muestra original son densas con morfología poliédrica y tamaño promedio de partícula entre 150 y 350 nm (Figura 3.34-a y b).

Estas partículas producen agregados con un tamaño promedio de aproximadamente 750-900 nm. Después del proceso de carbonatación a 100 °C (Figura 3.34-c y d) la morfología de la muestra cambia ligeramente al presentar partículas poliédricas más alargadas con un tamaño promedio entre 200 y 600 nm. Además, se confirma la presencia de dos fases. Las cuales, como se ha descrito con anterioridad, corresponden a los productos de la carbonatación:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (fase oscura) y  $\text{ZrO}_2$  (fase brillante). La muestra originada a 200 °C presentó algunos cambios menores (Figura 3.34-e y f) debido a que el tamaño promedio de las partículas (entre 220 a 280 nm), es menor al observado a 100 °C. De igual forma se observan la presencia de dos fases con un grado de sinterización. Por otra parte, las Figuras 3.34-g y h, presentan un contraste, atribuido a la presencia de los productos de la carbonatación. El tamaño promedio de partícula varía entre 200 y 400 nm, pero la morfología de las partículas es muy similar a las anteriores.

En la Figura 3.35 se observan las micrográficas de MEB obtenidas por electrones retrodispersados de las muestras de carbonatación obtenidas a 400 °C y 90 % HR durante 120 y 180 minutos. Se puede observar que a 120 minutos (Figura 3.35-a y b) la morfología de las partículas es poliédrica y con un tamaño promedio entre 100 y 400 nm. Sin embargo, las partículas ya no son tan lisas como en los casos anteriores. Con respecto a la muestra tratada a 180 min (Figura 3.35-c y d), el tamaño promedio de partícula que se observa es de 120-160 y 300-400 nm. Sin embargo, con respecto a esta muestra, se observa que a diferencia de las micrográficas anteriores, se han formado partículas menos densas en forma de filamentos (recuadro de la Figura 3.35-e), con un tamaño promedio de 500 a 600 nm. Se observa un grado de sinterización, entre las diferentes muestras, producida por la presencia de agua y el efecto del tratamiento térmico. La presencia de agua en la superficie del cerámico la vuelve más reactiva, favoreciendo una interacción más rápida entre las especies provocando una mayor sinterización.

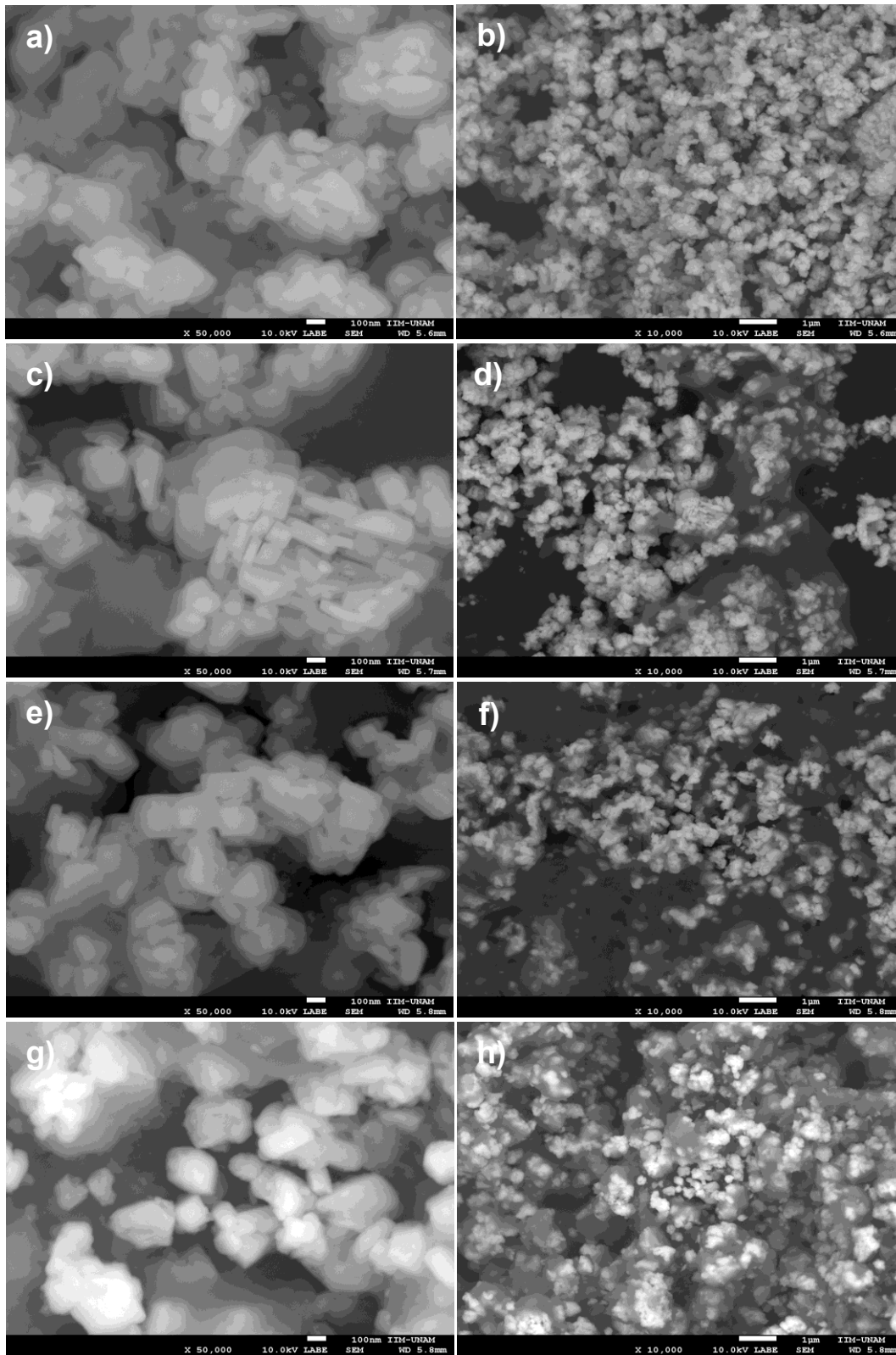


Figura 3.34. Micrografías de MEB originadas por electrones retrodispersados de la muestra original de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  (a y b), de las muestras obtenidas a 100 (c y d), 200 (e y f) y 300 °C (g y h) a 90 %HR y 120 minutos de quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

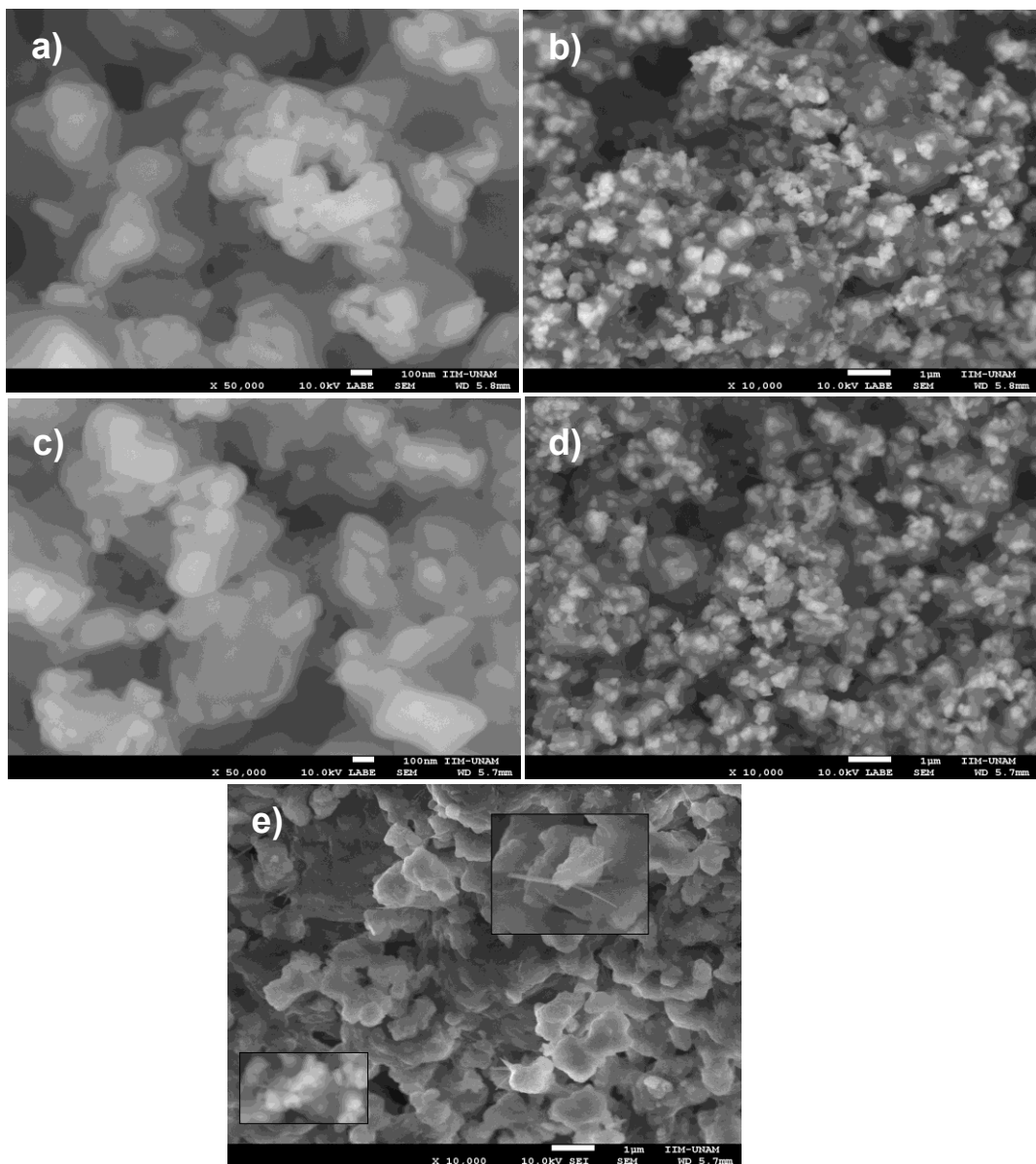


Figura 3.35. Micrografías de MEB originadas por electrones retrodispersados de las muestras obtenidas a 400 °C y 90 % HR durante 120 (a y b) y 180 minutos (c, d y e) de quimisorción de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

Las mismas muestras que se analizaron por MEB se caracterizaron por MET para determinar si existen cambios microestructurales en cada una de ellas. En la Figura 3.36, se muestra la imagen de campo claro de las muestras obtenidas en el proceso de quimisorción de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, tanto de la muestra original de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> como de las muestras obtenidas a 100, 200, 300 y 400 °C a 90 % HR



durante 120 minutos de quimisorción de  $\text{CO}_2$ . Además, la imagen obtenida para la muestra del cerámico sin tratamiento (Figura 3.36-a), presenta aglomerados densos de forma poliédrica con bordes redondos en los cuales se observa un tipo de textura en la superficie de estos aglomerados, es decir, se puede observar la presencia de mesoporos. Los cuales tienen un tamaño promedio de 10-30 nm.

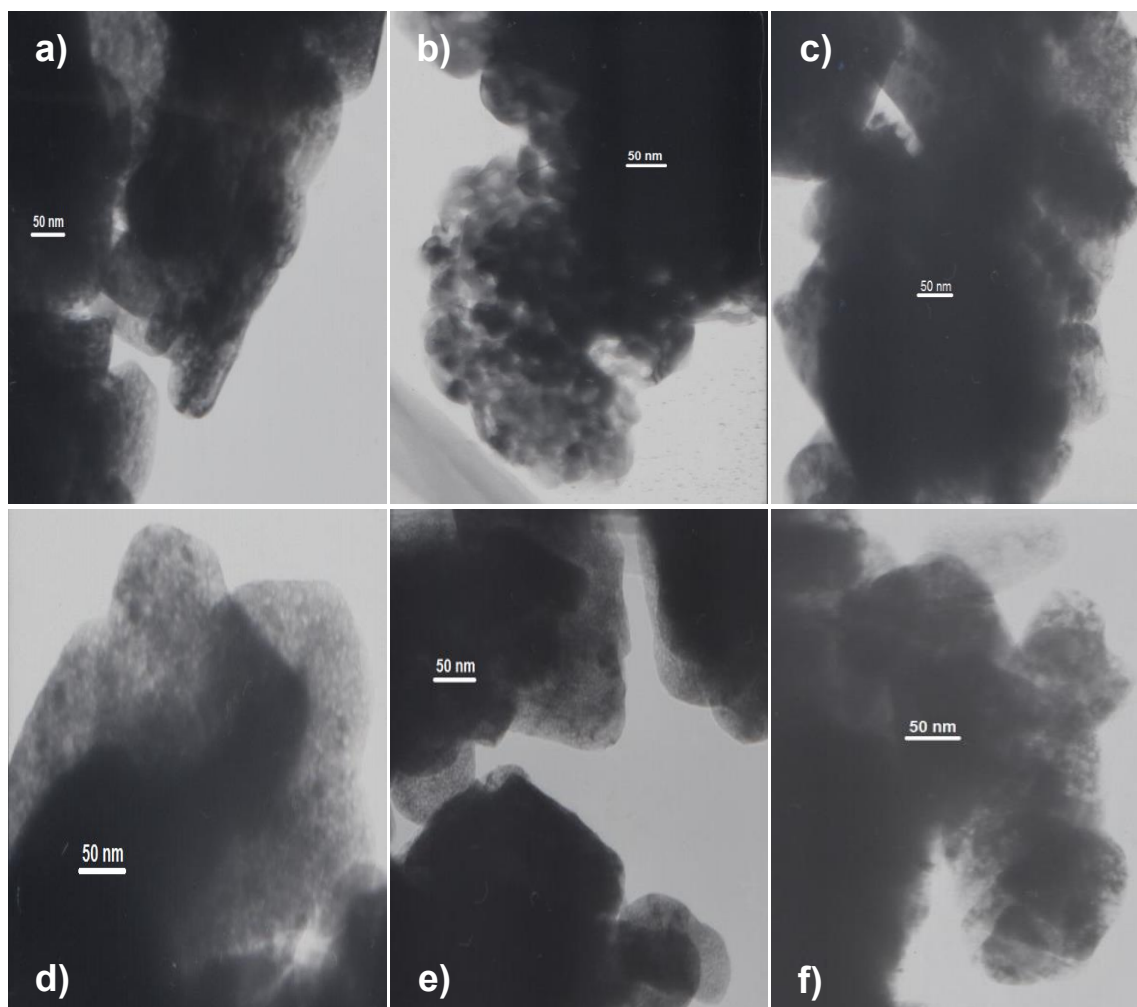
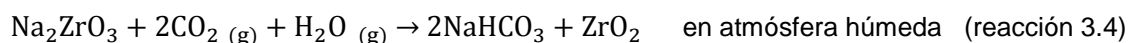


Figura 3.36. Imágenes de MET de campo claro de la muestra original (a) y de las muestras obtenidas en el proceso de quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  con un 90 % HR y 100 (b), 200 (c), 300 (d) y 400 °C (e) a 120 minutos y a 400 °C y 180 min (f).

Una vez que la muestra pasa por un proceso de carbonatación en presencia de vapor de agua a una temperatura de 100 °C (Figura 3.36-b), se puede observar que hay un cambio microestructural, debido a que se puede observar la formación

de aglomerados de pequeñas partículas con un tamaño promedio de 30-40 nm. Sin embargo a 200 °C (Figura 3.36-c) el tamaño de las partículas disminuyen a 10 nm. De igual forma se observa un efecto de textura en las muestras originadas a 300 y 400 °C, obteniéndose un tamaño promedio de 8 y 4 nm, respectivamente (Figura 3.36-d y e). Además, si se compara la muestra obtenida a 400 °C y 90 % HR durante 120 (Figura 3.36-e) y 180 minutos (Figura 3.36-f) se puede observar que el tamaño promedio de las partículas cambia de 4 nm a 4.5, 9.0 y 13.6 nm después de 180 min.

Con el fin de calcular algunos parámetros termodinámicos y determinar un posible mecanismo de reacción del proceso de quimisorción de CO<sub>2</sub> en una atmósfera anhidra y los correspondientes en presencia de humedad, se utilizó el software HSC Chemistr 5.1®. Este análisis se lleva a cabo con el objetivo de verificar el efecto del vapor de agua en la termodinámica del proceso. Calculando los valores de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) y la constante de equilibrio químico (K) del proceso de quimisorción de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, así como la influencia de la humedad en la termodinámica de dicho proceso. Las reacciones correspondientes a estos sistemas son:



Se calculó el  $\Delta G$  para la reacción de quimisorción en condiciones secas (reacción 3.3) y en presencia de humedad (reacción 3.4) en el intervalo de temperaturas de 0 a 1000 °C. En la Figura 3.37-a, se comparan los valores de  $\Delta G$  de las reacciones 3.3 y 3.4. En la Figura 3.37-b, se comparan los valores de log K en el mismo intervalo de temperaturas. De ambos gráficos se observa que la presencia de humedad favorece la quimisorción de CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas (debajo de 132 °C) puesto que el valor de  $\Delta G$  es más negativo y el valor de la constante de equilibrio, K, llega a ser de hasta ocho órdenes de magnitud mayor comparado al valor obtenido a condiciones sin humedad, corroborando la mejora, desde un enfoque termodinámico, de la quimisorción de CO<sub>2</sub>.



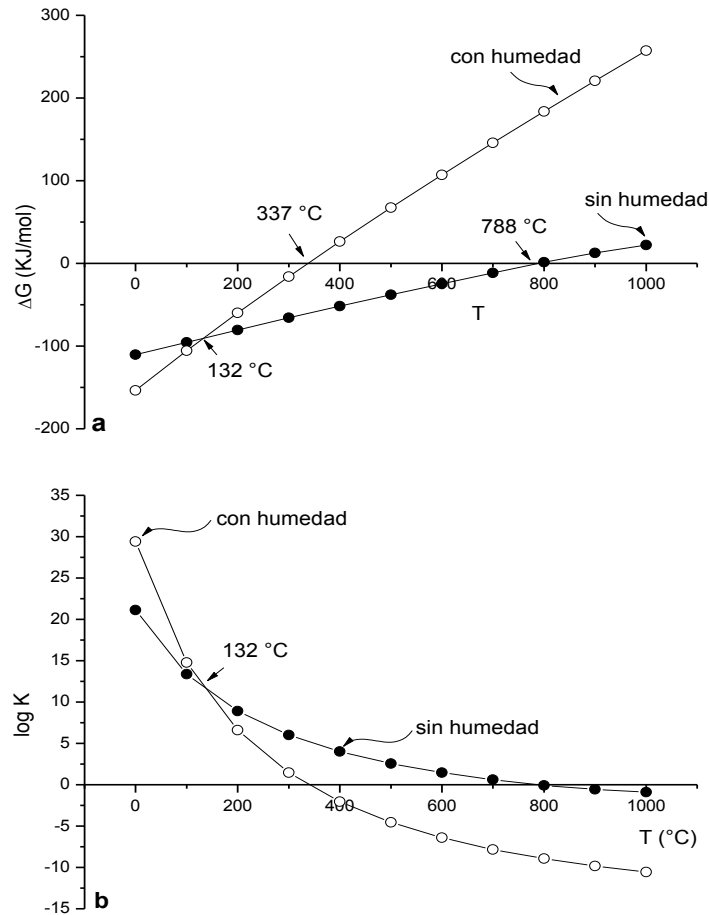


Figura 3.37. Valores de  $\Delta G$  (a) y  $\log K$  (b) para el proceso de quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  en condiciones secas y en presencia de humedad.

Para corroborar y buscar más fases que se estuvieran generando durante la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el cerámico y no se hubiesen logrado detectar por DRX debido, tal vez, a la dispersión y/o abundancia de las mismas, como el  $\text{NaHCO}_3$ ; se llevó a cabo la caracterización por IR de diferentes muestras obtenidas a 90 % HR (Figura 3.38). En la Figura 3.38-a, se observa una banda de absorción en la región  $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  que decrece de intensidad conforme aumenta el tiempo y que corresponde a la tensión del O-H, presente en el agua adsorbida. De forma similar se presenta la misma tendencia de esta señal en las muestras obtenidas a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 3.38-b), es decir, existen hidroxilos que disminuyen en función del tiempo. Sin embargo, esta no se observa en las muestras obtenidas a  $300$  y  $400\text{ }^\circ\text{C}$

(Figura 3.38-c y d). Cabe señalar que en la muestra original de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  esta señal no se observa, indicando la ausencia de agua en la muestra inicial. La muestra inicial presenta una banda de absorción entre  $400$  y  $750\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a las bandas de vibración metal-oxígeno (Na-O y Zr-O). En todos los espectros se puede observar dos señales características de la fase  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , estas dos bandas se observan a  $880$  y  $1410\text{ cm}^{-1}$ . El pico en  $880\text{ cm}^{-1}$ , típico de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , es atribuido a la vibración de  $\text{CO}_3^{2-}$ .

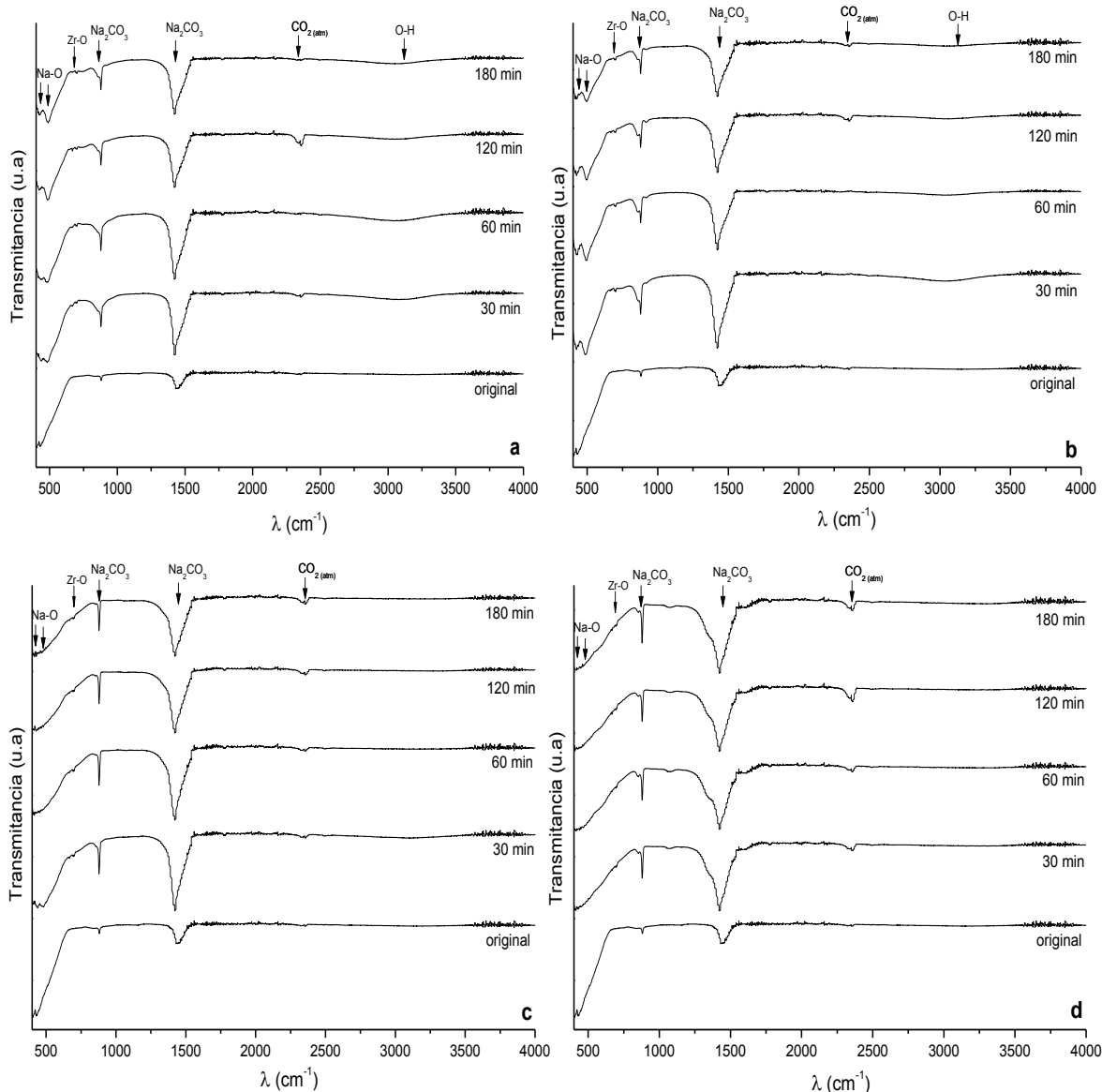


Figura 3.38. Espectros de IR de la muestra original de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y de los productos de quimisorción de  $\text{CO}_2$  obtenidos a 90 % HR y 100 (a), 200 (b), 300 (c) y 400 (d) °C durante 30, 60, 120 y 180 min.

De acuerdo a los datos termodinámicos, antes descritos, se podría formar tanto la fase de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaHCO}_3$ . Sin embargo, lo que se está formando solo es el carbonato de sodio, esto se comprueba con la caracterización por IR. Debido a que, no se observan las bandas de absorción características de la fase de  $\text{NaHCO}_3$  (Figura 3.39).

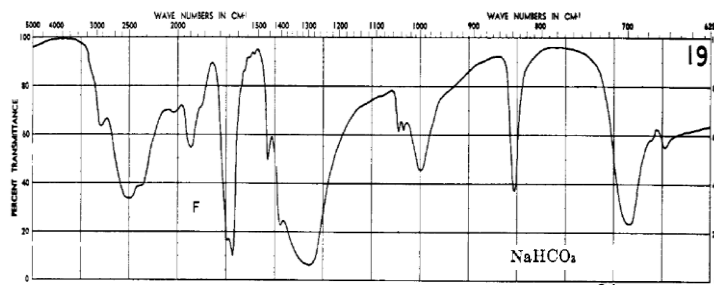


Figura 3.39. Espectro de IR del  $\text{NaHCO}_3$ .<sup>84</sup>

Con el análisis anteriormente descrito se comprobó que el  $\text{CO}_2$  se está quimisorbiendo en forma de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , pero desconoce la cantidad quimisorbida. Por lo tanto, para cuantificar la cantidad de  $\text{CO}_2$  quimisorbido en cada una de las muestras obtenidas a 90 % HR a las diferentes condiciones de temperatura y tiempo se realizaron las descomposiciones térmicas (ATG), de cada una de ellas. Se llevaron a cabo en una atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  con una rampa de calentamiento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , en un intervalo de temperatura de 30 hasta  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . En la Figura 3.40 se presentan los termogramas de descomposición de los productos del análisis de quimisorción a 90 % HR y a los diferentes tiempos, además se incluyen los gráficos de las derivadas de los mismos. La mayoría de las curvas DTG presentan 4 diferentes y bien definidos intervalos de temperatura. Inicialmente, entre temperatura ambiente y  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , las muestras presentan una pérdida de peso que es atribuida a una deshidratación y a algún tipo de deshidroxilación. La deshidroxilación superficial es propuesta para un pico bien definido que se observa aproximadamente entre los  $250$  y  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . En las muestras tratadas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 3.40-d) no se observa tan claramente este proceso, pero se observa una pico amplio alrededor de  $400$ - $450\text{ }^\circ\text{C}$ , el cual se puede atribuir al proceso de deshidroxilación. Finalmente en todas las curvas de DTG las muestras presentan un proceso de descarbonatación ( $600$  y  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ), el cual parece incrementar en

<sup>84</sup> Miller, F. A.; Wilkins, C. H. *Anal. Chem.* 24 (1953) 1253.

función del tiempo. Comparando los diferentes termogramas se puede observar que el porcentaje en peso perdido, correspondiente al proceso de deshidroxilación, disminuye cuando aumenta la temperatura y, en caso opuesto, se observa una pérdida de peso mayor en el proceso de descarbonatación. Este comportamiento, se atribuye, a que existe un equilibrio dinámico entre las especies favoreciendo la formación del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al aumentar la temperatura.

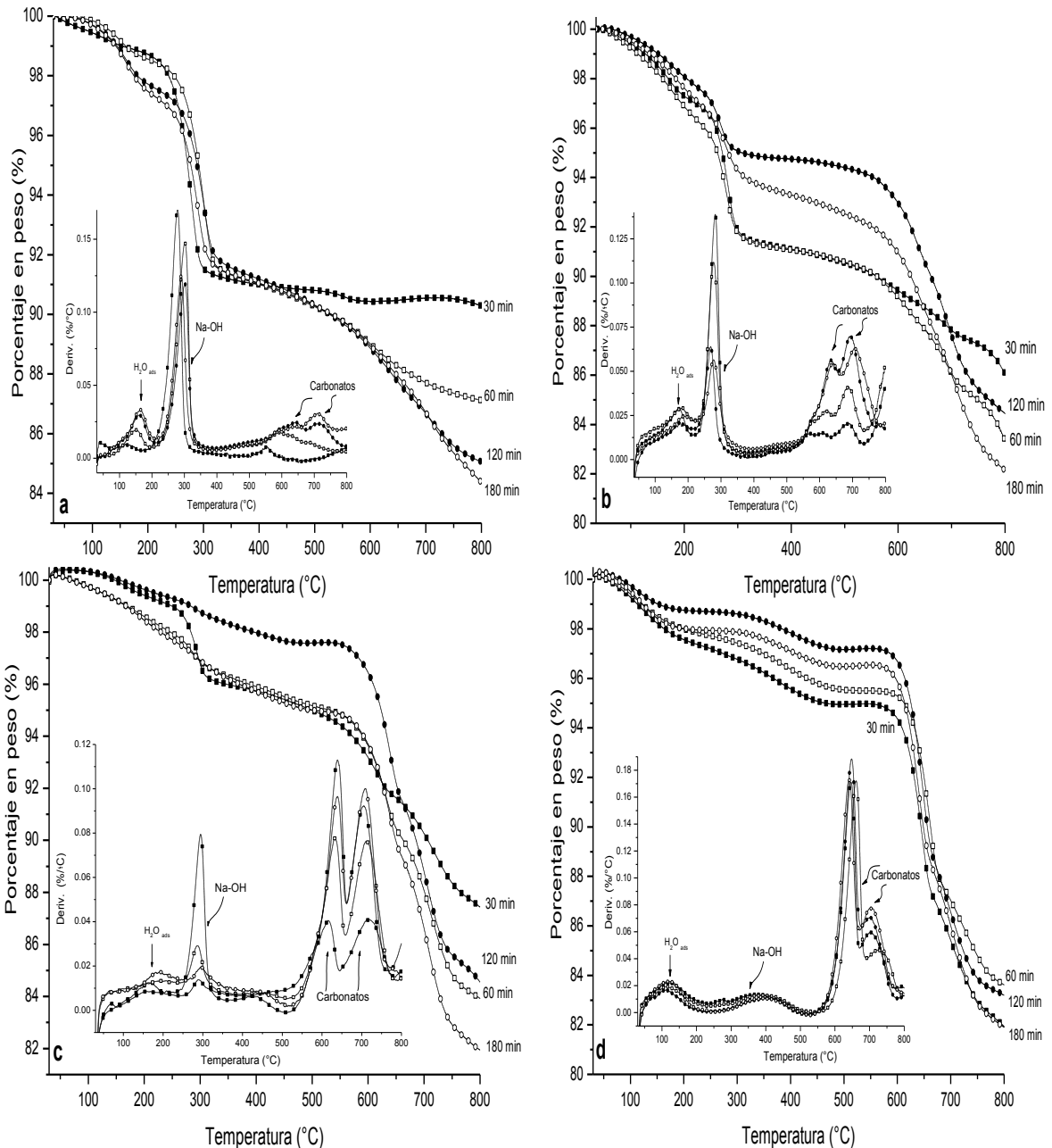


Figura 3.40. Termogramas dinámicos (TG y DTG) de los productos obtenidos del proceso de quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  generados a 90 % HR y 100 (a), 200 (b), 300 (c) y 400 °C (d) durante 30, 60, 120 y 180 minutos en una atmósfera de  $\text{N}_2$  (60 mL/min).

Una vez obtenidos los termogramas anteriormente descritos, se cuantifica el proceso de descarbonatación de cada una de las muestras atribuyéndolo a la cantidad de  $\text{CO}_2$  previamente quimisorbido. En la Figura 3.41, se presentan los valores obtenidos de éste análisis. Se graficaron los porcentajes correspondientes al  $\text{CO}_2$  quimisorbido en función del tiempo. De forma general se observa que la cantidad de  $\text{CO}_2$  quimisorbido aumenta en función del tiempo a las diferentes temperaturas de análisis. A  $100\text{ }^\circ\text{C}$  el porcentaje en peso aumenta de 0.72 a 13.1 %. Mientras que a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  los valores aumentan desde 3.5 hasta 11.9 %. La tendencia que se presenta a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  y  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , es muy similar aumentando de 6.2 hasta 13.9 % y de 6.7 a 14.6 %, respectivamente. Obteniéndose a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  los valores más altos de quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el cerámico en presencia de vapor de agua. Obteniéndose una eficiencia del 61 % con una capacidad de captura de 3.3 mmol de  $\text{CO}_2$  /g de cerámico.

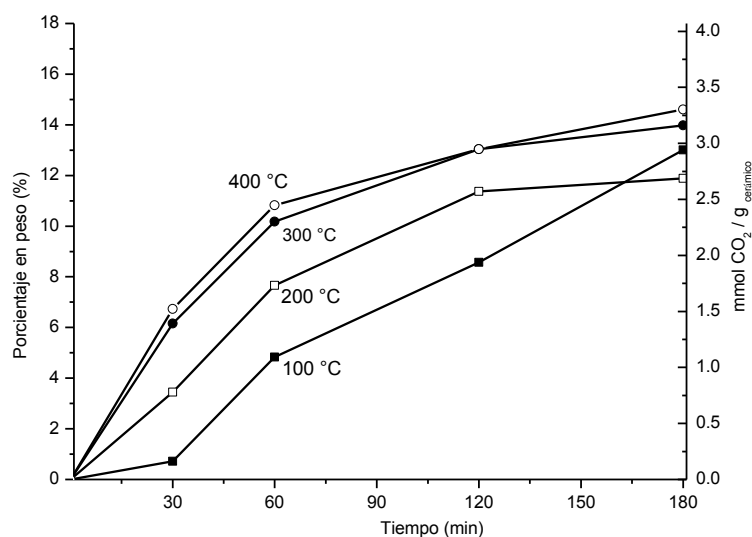


Figura 3.41. Evolución de  $\text{CO}_2$  quimisorbido en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  en función del tiempo y la temperatura a 90 % HR.

Con el fin de comparar los resultados obtenidos en la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  tanto en condiciones secas como en condiciones húmedas, se graficaron los resultados previamente analizados en presencia de vapor de agua con los datos obtenidos en condiciones anhidras (sección 3.2.2). En la Figura 3.42, se muestra una gráfica de barras donde se puede observar la quimisorción obtenida en condiciones anhidras (barra clara) y en condiciones húmedas (barra oscura) de los productos obtenidos durante 180 minutos de quimisorción. Se puede comprobar que la presencia del vapor de agua beneficia la quimisorción de  $\text{CO}_2$  entre 100 y 300 °C. A 100 °C la ganancia en peso aumenta de 5.8 a 13.1 % en presencia de vapor. De la misma manera se ve beneficiada la reacción de quimisorción a 200 y 300 °C, aumentando de 10.3 a 11.9 y de 7 a 14 %, respectivamente. Sin embargo, a 400 °C se observa que la presencia de vapor de agua no beneficia la quimisorción de  $\text{CO}_2$ , obteniéndose una mayor cantidad de  $\text{CO}_2$  quimisorbido a condiciones anhidras (17.6 %) que a condiciones húmedas (14.6 %). Este comportamiento se puede atribuir a que la presencia de agua origina especies hidroxiladas que promueven la sinterización de las partículas, de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ , provocando la disminución de la porosidad antes descrita. De forma general, se observa que la presencia de vapor de agua favorece el proceso de quimisorción entre 100 y 300 °C.

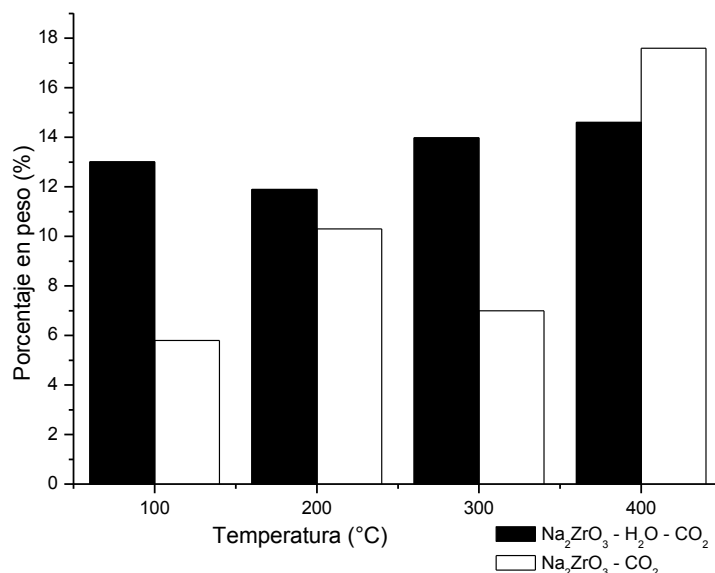


Figura 3.42. Gráfica de barras del porcentaje en peso de la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  en condiciones secas y húmedas.

Comparando los resultados obtenidos con los reportados en la literatura en condiciones similares de análisis (Figura 3.43), se puede observar que los resultados obtenidos en el presente trabajo, indican que la presencia de vapor de agua en el proceso de quimisorción de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> se favorece a temperaturas iguales o menores a 300 °C.

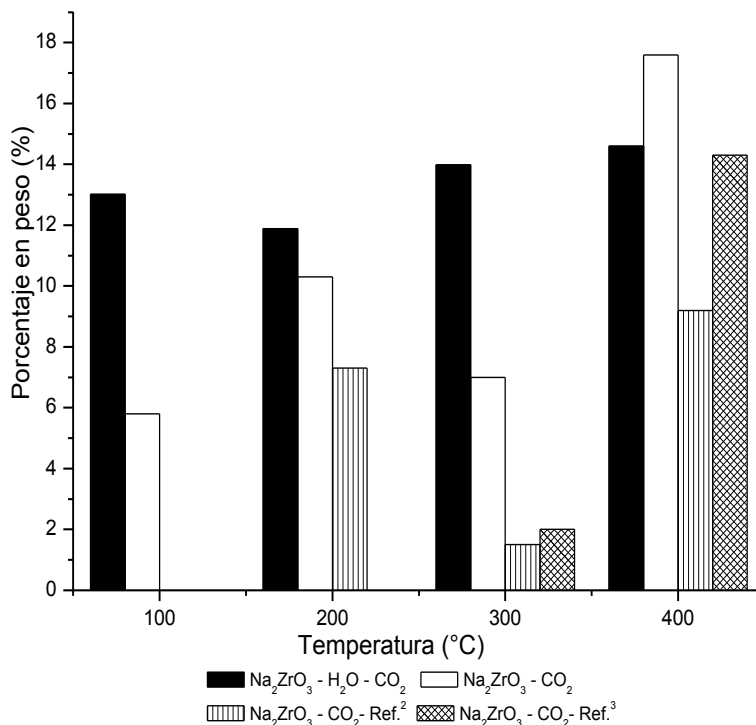


Figura 3.43. Gráfica de barras del porcentaje en peso de la quimisorción de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> en diferentes condiciones de análisis.<sup>85,86</sup>

<sup>85</sup> Alcántar-Vázquez, B.; Díaz, C.; Romero-Ibarra, I. C.; Lima, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 16483.

<sup>86</sup> Sánchez-Camacho, P.; Romero-Ibarra, I. C.; Pfeiffer, H. *J. CO<sub>2</sub> Utilization*. 3-4 (2013) 14.

# CAPÍTULO IV

# CONCLUSIONES



Como objetivo inicial se logró obtener la fase del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  por el método convencional de síntesis de reacción química en estado sólido.

En la primera sección se evaluó el proceso de quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el cerámico en función de la temperatura durante el proceso de quimisorción de  $\text{CO}_2$ . Se realizó la caracterización estructural y microestructural (DRX, MEB, MET, adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ ) de la capa externa ( $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ ) formada durante la quimisorción de  $\text{CO}_2$  sobre la superficie del cerámico. Se encontró evidencia de variaciones en algunas propiedades microestructurales de la capa externa en función de la temperatura. Entre 300 y 550 °C, la capa externa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$  fue mesoporosa, en consecuencia, la quimisorción de  $\text{CO}_2$  no se detuvo, incluso aun cuando no se había alcanzado la temperatura de activación térmica de los procesos difusivos intercrystalinos. Por otra parte, si el proceso de quimisorción de  $\text{CO}_2$  se producía a temperaturas mayores a 550 °C, la capa externa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$  se sinterizaba, lo cual provocaba que la mesoporosidad desapareciera. Bajo estas condiciones térmicas, la quimisorción de  $\text{CO}_2$  fue controlada por procesos difusivos cuando la capa externa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$  cubría la superficie de las partículas del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . Estos resultados confirman el proceso de sinterización que se había reportado en la literatura, lo que explica el comportamiento atípico observado en experimentos isotérmicos. Sin embargo, en la literatura, el proceso de sinterización normalmente se había atribuido al cerámico alcalino. Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que los cambios microestructurales observados son originados por la capa externa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ .

En la segunda sección se hicieron diferentes experimentos de regeneración del cerámico, los experimentos de quimisorción-desorción de  $\text{CO}_2$  fueron realizados entre 500 y 700 °C presentaron buenos comportamientos cíclicos durante 20 ciclos de quimisorción-desorción. Estos resultados son muy importantes ya que por lo general los gases de combustión se eliminan en intervalos similares de temperatura. Como era de esperarse (sección 3.2.2), la muestra tratada a 550 °C, presentó los valores más altos de quimisorción de  $\text{CO}_2$ . Por el contrario, cuando la

muestra del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  se trató a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , los dos primeros ciclos de quimisorción-desorción presentan los mejores valores de quimisorción de  $\text{CO}_2$  que a cualquier otra temperatura. Sin embargo, la quimisorción de  $\text{CO}_2$  se redujo drásticamente a partir del tercero ciclo. Se determinó, la descomposición parcial del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  en diferentes fases de  $\text{ZrO}_2$ . Mientras que, entre  $500$  y  $600\text{ }^\circ\text{C}$  se observó la fase cúbica del  $\text{ZrO}_2$  y, a  $T > 600\text{ }^\circ\text{C}$  se encontró la fase monoclinica. La presencia de estas fases debe estar asociada a la sublimación de sodio, que se puede producir durante los ciclos de quimisorción-desorción de  $\text{CO}_2$ . Además, un análisis microestructural del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  mostró una evolución morfológica sistemática. Parece que inicialmente las partículas originales de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  se fracturan debido a la expansión del volumen generada por la formación de la fase de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Después de varios ciclos, estas diminutas partículas fracturadas tienden a sinterizarse produciendo nuevas partículas poliédricas de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-ZrO}_2$ . Finalmente, el análisis cinético mostró una alta estabilidad de la reacción de quimisorción de  $\text{CO}_2$  en todo el intervalo de temperatura del análisis. Se obtuvo que la quimisorción de  $\text{CO}_2$  es controlada por los procesos difusivos intercrystalinos, el cual es el paso limitante de todo el proceso de reacción. En conclusión, se puede decir que el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  puede ser utilizado de forma cíclica en el proceso de quimisorción-desorción de  $\text{CO}_2$ .

En la tercera sección se llevó a cabo el análisis del efecto de la presencia de vapor de agua en el proceso de quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  a temperaturas moderadas ( $100\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ ). Se observó que la transformación química de las especies en condiciones húmedas ( $20$  y  $90\%$  HR) se ve más favorecida que en condiciones anhidras ( $0\%$  HR). Por lo tanto, se dedujo que la presencia del vapor de agua origina una mayor quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el cerámico obteniéndose valores más altos de transformación química en condiciones húmedas que en condiciones anhidras. Un análisis por IR comprobó que el  $\text{CO}_2$  se quimisorbia en forma de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , y no como  $\text{NaHCO}_3$ . Se cuantificó la cantidad de  $\text{CO}_2$  quimisorbido, en donde, se mostró que la presencia de vapor de agua favorece el proceso de quimisorción entre  $100$  y  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , aumentando la cantidad de  $\text{CO}_2$  quimisorbido en condiciones húmedas que en condiciones anhidras.

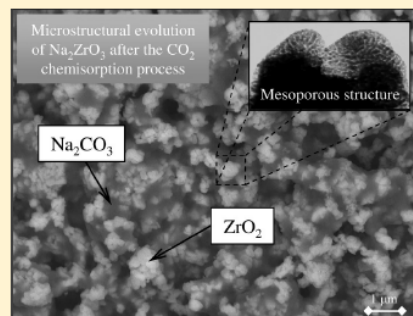
# APÉNDICE

# Microstructural Thermal Evolution of the $\text{Na}_2\text{CO}_3$ Phase Produced during a $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{--CO}_2$ Chemisorption Process

Lorena Martínez-dlCruz and Heriberto Pfeiffer\*

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

**ABSTRACT:**  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  was synthesized by a solid-state reaction, and a  $\text{CO}_2$  chemisorption process was evaluated as a function of temperature to determine whether structural and/or microstructural modifications occurred during the reaction process. This study was performed using the following techniques: thermogravimetry, X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, and  $\text{N}_2$  adsorption. The results clearly show that  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--ZrO}_2$  was produced on the external shell of  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  during the  $\text{CO}_2$  chemisorption process. The microstructural properties varied as a function of temperature. The  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{--CO}_2$  chemisorption reaction was not limited at  $T \leq 550$  °C because the  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--ZrO}_2$  external shell contained mesopores.  $\text{CO}_2$  diffused through the mesoporous shell, and the reaction continued. Conversely, if the  $\text{CO}_2$  chemisorption occurred at  $T > 550$  °C, the mesoporosity on the  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--ZrO}_2$  external shell was not observed, and the chemisorption was kinetically controlled by the diffusion of  $\text{CO}_2$  through the sodium crystal phases.



## INTRODUCTION

In the past two decades, several materials have been proposed as potential  $\text{CO}_2$  captors.<sup>1–6</sup> Among the different materials studied in this field, some alkaline (lithium and sodium) ceramics seem to have several interesting properties for the capture of  $\text{CO}_2$  at high temperatures.<sup>1,3,7–37</sup> The most highly studied alkaline ceramics are  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , and  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .<sup>7–37</sup>

In general, it has been accepted that all these alkaline ceramics capture  $\text{CO}_2$  through the following reaction mechanism. Initially, at low temperatures, there is a  $\text{CO}_2$  chemisorption over the surface of the ceramic, which implies that an external shell is formed that is composed of the corresponding alkaline carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  or  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Occasionally, other secondary phases are observed. When the entire ceramic surface has reacted, the superficial  $\text{CO}_2$  chemisorption is complete. The  $\text{CO}_2$  chemisorption can be reactivated if the temperature is increased sufficiently to allow diffusion processes and the reaction to continue throughout the bulk of the material.<sup>38</sup> Reports in the literature indicate that isothermal  $\text{CO}_2$  chemisorptions sometimes follow atypical behaviors. In the first temperature range, the  $\text{CO}_2$  chemisorption increases as a function of temperature, as expected. Then, in the intermediate temperature range, the  $\text{CO}_2$  chemisorption will dramatically decrease, resulting in even lower  $\text{CO}_2$  capture than those observed at the lowest temperatures. Finally, at higher temperatures,  $\text{CO}_2$  chemisorption is reactivated and increases as a function of temperature.<sup>17,28,35</sup> The decrease has been associated with a sintering process of the ceramic powder, which produces an important decrement of the surface area, which inhibits the initial superficial reaction. Subsequently, as the diffusion processes

are activated, sintering and surface area are no longer the preponderant factors, and the  $\text{CO}_2$  chemisorption is recovered. However, this statement has not been experimentally analyzed and probed.

On the other hand,  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  and other sodium containing phases have not been thoroughly studied as  $\text{CO}_2$  chemisorbents, although they possess interesting properties.<sup>11,20–25,27</sup> López-Ortiz and co-workers<sup>21</sup> were the first authors to show that  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  was able to chemisorb  $\text{CO}_2$ . Subsequently, a few additional papers were published that showed some results regarding  $\text{CO}_2$  absorption on  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .<sup>23–25,27</sup> Perhaps, the most important property of the  $\text{CO}_2$  chemisorption on  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  is the fact that this reaction occurs over a wide temperature range, i.e., room temperature to 850 °C. Additionally,  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  follows the same atypical behavior during the isothermal  $\text{CO}_2$  chemisorption process as described above.<sup>23</sup>

Therefore, the aim of the present work was to analyze the microstructural properties of the  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  ceramic powders after the  $\text{CO}_2$  chemisorption process occurred at different temperatures to elucidate any differences that could explain the  $\text{CO}_2$  chemisorption mechanism and the atypical isothermal behavior described in previous papers.  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  was selected as the absorbent for the study because  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  has a considerably high  $\text{CO}_2$  chemisorption, and the chemisorption occurs over a wide temperature range.

Received: February 27, 2012

Revised: April 10, 2012

Published: April 10, 2012



## EXPERIMENTAL SECTION

$\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  was synthesized using a solid-state reaction that employed sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Aldrich) and zirconium oxide ( $\text{ZrO}_2$ , Aldrich). The powders were mechanically mixed and heated at  $850\text{ }^\circ\text{C}$  for 6 h. To obtain pure  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , 20 wt % excess sodium carbonate was used due to the tendency of sodium carbonate to sublimate.

A diffractometer (Bruker AXS, D8 Advance) coupled to a copper anode X-ray tube was used to identify the phases obtained during the synthesis and after the  $\text{CO}_2$  capture process.  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  was identified by the corresponding Joint Committee Powder Diffraction Standards (JCPDS). Nitrogen adsorption–desorption isotherms were acquired using the Bel-Japan Minisorp II instrument at 77 K using a multipoint technique. Samples were degassed at room temperature for 12 h in vacuum prior to analysis. The morphology of the  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  material was analyzed with scanning (SEM, JEOL JMS-7600F) and transmission (TEM, JEOL JEM-1200EX) electron microscopes.

The  $\text{CO}_2$  chemisorption isotherms were performed using a Q500HR instrument (TA Instruments). Samples were initially heated to the corresponding temperature (between 300 and  $750\text{ }^\circ\text{C}$ ) under a  $\text{N}_2$  flow. As the sample reached the corresponding temperature, the gas flow was switched from  $\text{N}_2$  to  $\text{CO}_2$ . The isothermal experiments were performed using a gas flow rate of 60 mL/min (Praxair, grade 3.0) throughout the duration of the experiment. Finally, to elucidate the mechanism of  $\text{CO}_2$  capture by the  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  and the corresponding microstructural properties, the samples obtained from the isothermal analyses ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ – $\text{CO}_2$  sample products) were recharacterized by X-ray diffraction (XRD), SEM, TEM and  $\text{N}_2$  adsorption.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Characterization of the  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  Sample.**  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  was synthesized by a solid-state reaction, and the XRD pattern is shown in Figure 1. The diffraction pattern was perfectly fit to the JCPDS file 35-0770, which corresponds to the  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  phase with a monoclinic structure. Therefore,  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  was obtained without the presence of any impurity, at least at the XRD detection level.

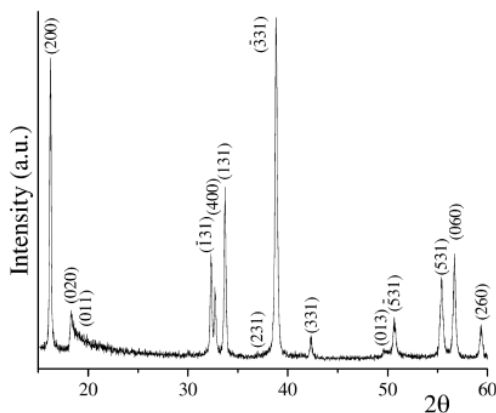


Figure 1. XRD pattern of the  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  synthesized by the solid-state reaction. The diffraction peaks were fit to the JCPDS file 35-0770, which corresponded to the  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  monoclinic phase.

Then, microstructural properties of the  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  sample were determined by SEM (morphology and particle size) and  $\text{N}_2$  adsorption (surface area and pore diameter). Figure 2 shows

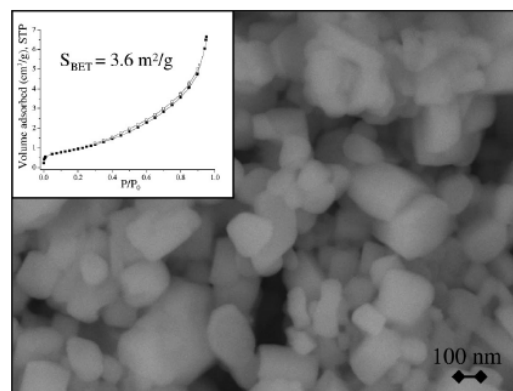


Figure 2. SEM image of the  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  synthesized by the solid-state reaction. The square inset shows the  $\text{N}_2$  adsorption–desorption isotherm of the sample.

that  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  particles had a dense polyhedral morphology with particle sizes between 150 and 400 nm. These particles produced large agglomerates of approximately  $10\text{ }\mu\text{m}$ . In fact, the dense morphology was corroborated by the surface analysis. The square inset of Figure 2 shows the  $\text{N}_2$  adsorption–desorption isotherm of the  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  sample. The curve corresponds to a type II isotherm, which exhibits a very narrow H3-type hysteresis loop according to the IUPAC classification.<sup>39,40</sup> This behavior corresponds to nonporous, dense aggregate particles. The surface area obtained was very small ( $3.6\text{ m}^2/\text{g}$ ).

**Kinetic Analysis of the  $\text{CO}_2$  Absorption.** Previously,  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  was reported to be able to chemisorb  $\text{CO}_2$  over a wide temperature range (room temperature to approximately  $850\text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>23–25,27</sup> Usually, there is an initial  $\text{CO}_2$  superficial chemisorption between room temperature and  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Then, the  $\text{CO}_2$  capture process is reactivated at temperatures higher than  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , and it is associated with the  $\text{CO}_2$  chemisorption process controlled by diffusion processes. On the basis of this information, several isothermal experiments were performed between 150 and  $750\text{ }^\circ\text{C}$  (Figure 3). Initially, the isothermic experiments performed at 150 and  $200\text{ }^\circ\text{C}$  showed exponential behaviors, where the equilibrium were not reached. In these cases, the maximum  $\text{CO}_2$  chemisorption values were 8.4 and 10.3 wt % at 150 and  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , respectively, after 180 min of reaction. However, when the isotherm was performed at  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , the total chemisorption was decreased to 7 wt % in the same period of time. The decrement observed in this low temperature range has been associated with a sintering effect of the initial  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  phase.<sup>23</sup> Later, a similar exponential behavior was obtained in the samples treated at 400 and  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , which had significantly increased the  $\text{CO}_2$  chemisorption (17.6 and 18.2 wt %, respectively). The sample treated at  $550\text{ }^\circ\text{C}$  presented the highest  $\text{CO}_2$  chemisorption (23.8 wt %). In fact, the whole  $\text{CO}_2$  chemisorption occurred in approximately 10 min, corresponding to a final reaction efficiency of 100%, as the theoretical maximum  $\text{CO}_2$  chemisorption on  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  is equal to 23.8 wt %.

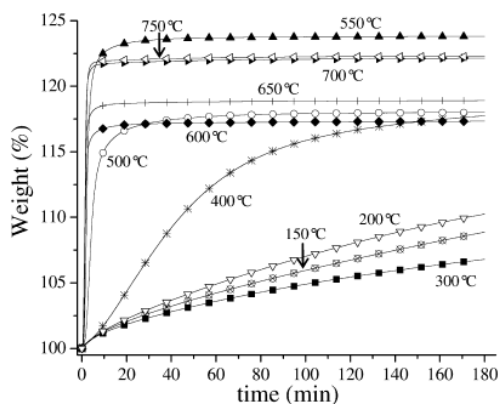


Figure 3. CO<sub>2</sub> chemisorption isotherms performed on Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> at different temperatures.

When the sample was isothermally treated at 600 °C or higher temperatures, it resulted in a decrease in the CO<sub>2</sub> chemisorption. Therefore, less CO<sub>2</sub> was chemisorbed at  $T > 550$  °C than that chemisorbed at 550 °C. This atypical phenomenon, presented at high temperatures, has been observed in some lithium ceramics, and it has been associated with the sintering process of the samples.<sup>17,28</sup> but has not been thoroughly studied. In addition, in the Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> case, the sintering process had already been presented at around 300 °C. Finally, between 600 and 750 °C, the diffusion processes are activated, and therefore the CO<sub>2</sub> chemisorption is recovered, increasing as a function of temperature. Nevertheless, it must be mentioned that, although the CO<sub>2</sub> chemisorption increased as a function of temperature (in the last samples), the maximum CO<sub>2</sub> chemisorption was obtained at 550 °C.

**Structural and Microstructural Analyses of the Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> Isothermal Products.** To further analyze and understand the CO<sub>2</sub> chemisorption on Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> and the resultant effects, some of the Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> isothermal products were recharacterized by XRD, N<sub>2</sub> adsorption, SEM, and TEM.

Initially, the Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> isothermal products were analyzed by XRD (Figure 4). As shown, the presence of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> was observed in the sample treated at 300 °C, which simply corresponds to the main product obtained during the CO<sub>2</sub> chemisorption on Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. As expected, increasing the temperature during the isothermal procedures caused an increase in the amounts of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> phases, while the Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> tended to disappear. Notably, as can be observed from these XRD patterns, the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> crystal size increased as a function of the temperature. While the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> crystal size obtained at 500 °C was 104 Å, the size increased to 379 Å on the sample treated at 750 °C (Table 1). These results indicate that some microstructural properties of the product's external shell are being modified as a function of temperature. These results are in good agreement with the atypical behavior observed in the CO<sub>2</sub> isothermal analysis and are attributed to a sintering process.

After the structural characterization of the Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> isothermal products, different microstructural aspects were analyzed by N<sub>2</sub> adsorption, SEM, and TEM. Figure 5 shows the N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of some of the Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> isothermal products, which clearly show different textural properties for all the samples. Even though the Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sample

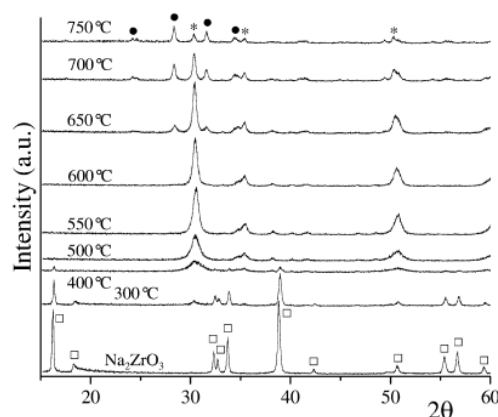


Figure 4. XRD patterns of the Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> sample products obtained from the different isothermal experiments. The peaks were labeled as follows: □ Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, ● ZrO<sub>2</sub>, and \* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Table 1. Microstructural Properties of the Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> Sample Products Determined by XRD and N<sub>2</sub> Adsorption

CO <sub>2</sub> temp. chemisorption (°C)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> crystal size (Å)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	r <sub>porous</sub> (nm)
original		3.6	1.9
300		3.2	1.9
400		3.0	2.1
500	104	34.0	1.9
550	130	21.0	3.1
600	178	3.4	2.1
650	214	2.5	1.9
750	379		

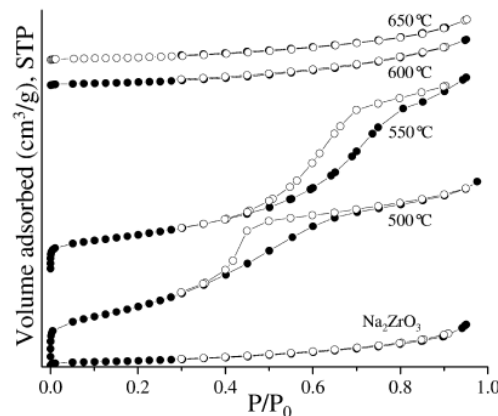


Figure 5. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of the Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> sample products obtained from different isothermal experiments.

presented type II isothermal behavior, treatment of the sample at 500 and 550 °C resulted in type IV isotherms and H3 hysteresis loops.<sup>39</sup> These isotherm behaviors correspond to mesoporous materials. The surface areas increased in comparison to the original Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sample (3.6 m<sup>2</sup>/g). The surface areas obtained on the Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> samples treated at 500 and 550 °C were 34.0 and 21.0 m<sup>2</sup>/g, respectively (Table 1). Thus, the pore diameters of the 500 and 550 °C heat-treated samples could be fully determined using the Barrett-Joyner-



Halenda (BJH) method. The obtained values were 3.8 and 6.2 nm, respectively (Figure 6). Therefore, the porosity and surface

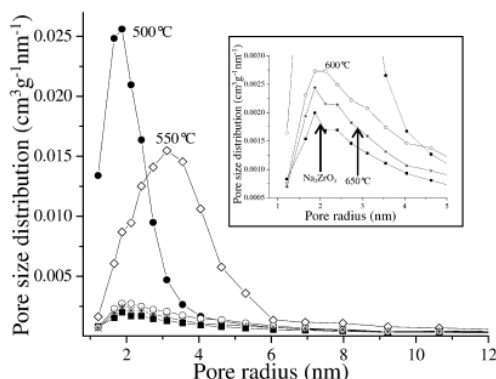


Figure 6. BJH pore size distributions derived from the  $N_2$  adsorption isotherms performed on the  $Na_2ZrO_3-CO_2$  sample products obtained from different isothermal experiments.

area increments were produced by the  $Na_2CO_3$  external shell. However, when the  $Na_2ZrO_3$  sample was treated at temperatures of 600 °C or higher, the  $N_2$  adsorption isotherms returned to being type II, and the hysteresis loops tended to disappear, as was observed for the original  $Na_2ZrO_3$  sample. The surface areas became as small as those determined in the original  $Na_2ZrO_3$  sample, and the porosity practically disappeared (Table 1). These results confirmed the sintering process proposed in previous papers.<sup>17,28</sup> In previous studies, the sintering process had usually been attributed to the alkaline ceramic, not to the carbonate external shell; the opposite seems to be true in this case.

Figures 7 and 8 shows the SEM and TEM images obtained from the  $Na_2ZrO_3-CO_2$  isothermal product treated at 550 °C.

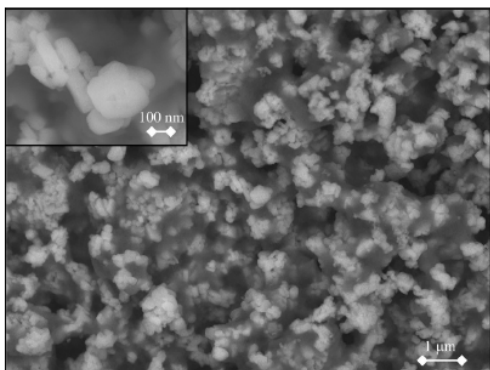


Figure 7. BSEI of the  $Na_2ZrO_3-CO_2$  sample product isothermally treated at 550 °C.

The backscattered electron image (BSEI) in Figure 7 confirms the presence of two phases in the surface region. These two phases are most likely  $Na_2CO_3$  and  $ZrO_2$  because they are the  $Na_2ZrO_3$  carbonation products. According to the isothermal data, this sample presented the highest efficiency (100%), so the  $Na_2ZrO_3$  phase had disappeared. Therefore, the difference in contrast observed in Figure 7 must arise from the differences

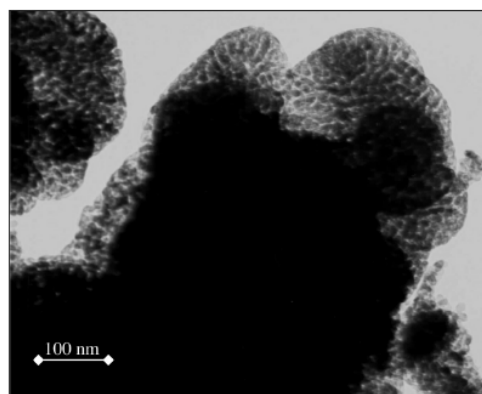


Figure 8. Bright-field TEM image of the  $Na_2ZrO_3-CO_2$  sample product isothermally treated at 550 °C.

in mean atomic number,  $Z$ , of  $Na_2CO_3$  ( $Z = 8.666$ ) and  $ZrO_2$  ( $Z = 18.666$ ), which led to a difference in the backscattered electron coefficient,  $\eta$ , of the two phases.<sup>41</sup>  $\eta$  increases from 0.0999 for  $Na_2CO_3$  (the darker phase in Figure 7) to 0.2145 for  $ZrO_2$  (the lighter phase). Moreover, the particle size does not seem to have changed, although the lighter particles ( $ZrO_2$ ) seem to be interconnected or wrapped through the darker phase ( $Na_2CO_3$ ). Interestingly, the particle surfaces appear to be corrugated, although the original  $Na_2ZrO_3$  particles possessed very flat surfaces.

To further understand the microstructure, the same  $Na_2ZrO_3-CO_2$  isothermal product treated at 550 °C was analyzed by TEM. Figure 8 shows the bright-field image of one these particles, where it is clearly evident that very tiny particles of approximately 10 nm are present. In fact, the values are in good agreement with the crystal sizes determined by XRD. Additionally, the surface agglomeration of these particles was most likely responsible for the mesoporosity detected and the surface particle corrugation observed by  $N_2$  adsorption and SEM, respectively.

Figure 9 shows the BSEI of the  $Na_2ZrO_3-CO_2$  isothermal product treated at 750 °C. As it was observed in the sample heat treated at 550 °C, the two phases are still present in this sample and correspond to  $Na_2CO_3$  and  $ZrO_2$ . However, the particle sizes decreased considerably (approximately 100 nm)

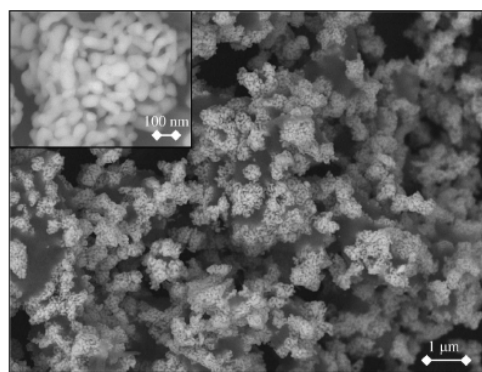


Figure 9. BSEI of the  $Na_2ZrO_3-CO_2$  sample product isothermally treated at 750 °C.

compared to the particle sizes detected on the sample treated at 550 °C (150–400 nm). However, when the TEM analysis was performed on this sample, the very tiny particles of 10 nm disappeared. Only large, dense particles were observed (data not shown). The surface area and porosity decreased and tended to disappear (see N<sub>2</sub> adsorption–desorption experiments). Hence, the smallest particles (10 nm) probably sintered and grew to produce these new 100 nm particles detected on the last SEM image.

On the basis of all these results and previous reports, the CO<sub>2</sub> capture on Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> depends on different factors, which are shown as a scheme in Figure 10. At temperatures ≤550 °C

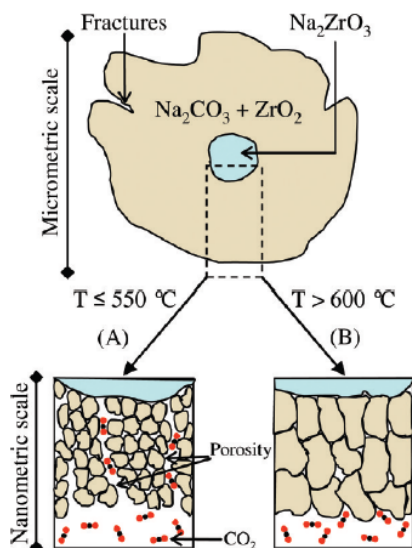


Figure 10. Scheme of the CO<sub>2</sub> chemisorption on Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> at different temperatures. (A)  $T \leq 550$  °C; the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> external shell is mesoporous, and the CO<sub>2</sub> diffusion occurs through the mesoporous structure. (B)  $T > 550$  °C; the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> external shell is not porous.

(Figure 10A), the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> external shell, produced over the Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> particles, contains mesopores produced by the presence of very tiny particles (~10 nm) over the ceramic surfaces. Therefore, the presence of these types of pores in the external shell allowed CO<sub>2</sub> diffusion to occur, and, consequently, the Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub> reaction continued. However, at temperatures higher than 550 °C, the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> external shells probably sinter, and the porosity disappears (Figure 10B). In this case, CO<sub>2</sub> is not able to diffuse through the external shell. Therefore, the CO<sub>2</sub> chemisorption must be controlled by the sodium ionic diffusion through the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> crystals. Furthermore, XRD and microscopic analyses showed that Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> crystals and particle sizes increased concomitantly with temperature. As is illustrated in Figure 10, the crystal and particle sizes of the external shells were different at each temperature range. This confirms the sintering effect produced on the material, and therefore the sodium diffusion process may become the limiting step of the whole CO<sub>2</sub> chemisorption process on Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

## CONCLUSIONS

Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> was synthesized by a solid-state reaction, and the CO<sub>2</sub> chemisorption process was evaluated as a function of temperature. Structural and microstructural characterization (XRD, SEM, TEM, and N<sub>2</sub> adsorption) of the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> external shell produced during CO<sub>2</sub> chemisorption provided evidence for variations of some microstructural properties of the external shell as a function of temperature. Between 300 and 550 °C, the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> external shell possessed very interesting textural properties. The materials were mesoporous, and, consequently, the CO<sub>2</sub> chemisorption did not stop, even though the appropriate temperature to thermally activate diffusion processes had not been reached. On the other hand, if the CO<sub>2</sub> chemisorption process was produced at temperatures higher than 550 °C, the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> external shell sintered, which caused the mesoporosity to disappear. Under these thermal conditions, the CO<sub>2</sub> chemisorption was controlled by diffusion processes when the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> external shell covered the Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> particle surface.

These results confirmed the sintering process proposed in previous papers, which explained the atypical behavior observed in isothermal experiments. Nevertheless, in the previous studies, the sintering process had typically been attributed to the alkaline ceramic (the effect produced during the initial heating time). The results presented here suggest that the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> external shell was responsible for the microstructural changes observed.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*Phone +52 (55) 5622 4627; Fax +52 (55) 5616 1371; E-mail pfeiffer@iim.unam.mx.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by CONACYT-SENER (150358). L. Martínez-dlCruz thanks CONACYT for personal financial support. The authors would like to thank to Adriana Tejeda, Carlos Flores, and Omar Novelo for technical help.

## REFERENCES

- (1) Choi, S.; Drese, J. H.; Jones, C. W. *ChemSusChem* 2009, 2, 796–854.
- (2) Wang, Q.; Luo, J.; Zhong, Z.; Borgna, A. *Energy Environ. Sci* 2011, 4, 42–44.
- (3) Yun-Hang, H., Ed. *Advances in CO<sub>2</sub> Conversion and Utilization*; ACS Symposium Series 1056; American Chemical Society: Washington DC, 2010.
- (4) Drage, T. C.; Snape, C. E.; Stevens, L. A.; Wang, J. W.; Cooper, A. I.; Dawson, R.; Guo, X.; Satterley, C.; Irons, R. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 2815–2823.
- (5) Reddy, E. P.; Smimiotis, P. G. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 7794–7800.
- (6) D'Alessandro, D. M.; Smit, B.; Long, J. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, 49, 6058–6082.
- (7) Olivares-Marín, M.; Castro-Díaz, M.; Drage, T. C.; Maroto-Valerand, M. M. *Sep. Purif. Technol.* 2010, 73, 415–420.
- (8) Essaki, K.; Muramatsu, T.; Kato, M. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008, 33, 4555–4559.
- (9) Yi, K. B.; Eriksen, D. Ø. *Sep. Sci. Technol.* 2006, 41, 283–290.
- (10) Duan, Y. J. *Renewable Sustainable Energy* 2011, 3, 013102.
- (11) Duan, Y.; Zhang, B.; Sorescu, D. C.; Johnson, J. K. *J. Solid State Chem.* 2011, 184, 304–311.



- (12) Kang, S. Z.; Wu, T.; Li, X.; Mu, J. *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 1404–1406.
- (13) Essaki, K.; Kato, M. J. *Chem. Eng. Japan* **2006**, *39*, 1161–1164.
- (14) Nair, B. N.; Burwood, R. P.; Goh, V. J.; Nakagawa, K.; Yamaguchi, T. *Prog. Mater. Sci.* **2009**, *54*, 511–541.
- (15) Khomane, R. B.; Sharma, B.; Saha, S.; Kulkarni, B. D. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 3415–3418.
- (16) Wang, K.; Guo, X.; Zhao, P.; Wang, F.; Zheng, C. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *189*, 301–307.
- (17) Rodríguez-Mosqueda, R.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4535–4541.
- (18) Korake, P. V.; Gaikwad, A. G. *Front. Chem. Eng. China* **2011**, *5*, 215–226.
- (19) Yamaguchi, T.; Niitsuma, T.; Nair, B. N.; Nakagawa, K. *J. Membr. Sci.* **2007**, *294*, 16–21.
- (20) Mejía-Trejo, V. L.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7171–7176.
- (21) López-Ortiz, A.; Perez-Rivera, N. G.; Reyes, A.; Lardizabal-Gutierrez, D. *Sep. Sci. Technol.* **2004**, *39*, 3559–3572.
- (22) Khokhani, M.; Khomane, R. B.; Kulkarni, B. D. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, *61*, 316–320.
- (23) Alcérreca-Corte, I.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6520–6525.
- (24) Zhao, T.; Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Chen, D. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3294–3301.
- (25) Pfeiffer, H.; Vazquez, C.; Lara, V. H.; Bosch, P. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 922–926.
- (26) Ochoa-Fernandez, E.; Zhao, T.; Rønning, M.; Chen, D. *J. Environ. Eng.* **2009**, *37*, 397–402.
- (27) Santillan-Reyes, G. G.; Pfeiffer, H. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2011**, *5*, 1624–1629.
- (28) Ávalos-Rendón, T.; Casa-Madrid, J.; Pfeiffer, H. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6919–6923.
- (29) Xiao, Q.; Liu, Y.; Zhong, Y.; Zhu, W. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3838–3842.
- (30) Yin, X. S.; Li, S. P.; Zhang, Q. H.; Yu, J. G. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 2837–2842.
- (31) Iwan, A.; Stephenson, H.; Ketchie, W. C.; Lapkin, A. A. *Chem. Eng. J.* **2009**, *146*, 249–258.
- (32) Yin, X. S.; Li, S. P.; Zhang, Q. H.; Yu, J. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 6593–6598.
- (33) Olivares-Marín, M.; Drage, T. C.; Maroto-Valer, M. M. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2010**, *4*, 623–629.
- (34) Seggiani, M.; Puccini, M.; S. Vitolo, S. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2011**, *5*, 741–748.
- (35) Yin, X. S.; Zhang, Q. H.; Yu, J. G. *Inorg. Chem.* **2011**, *7*, 2844–2850.
- (36) Radfarnia, H. R.; Iliuta, M. C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 9295–9305.
- (37) Xiao, Q.; Tang, X.; Liu, Y.; Zhong, Y.; Zhu, W. *Chem. Eng. J.* **2011**, *174*, 231–235.
- (38) Mosqueda, H. A.; Vazquez, C.; Bosch, P.; Pfeiffer, H. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2307–2310.
- (39) Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*; Particle Technology Series; Kluwer Academic Publishers: London, 2004.
- (40) McCash, E. M. *Surface Chemistry*; Oxford University Press: Oxford, U.K., 2002.
- (41) Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Fiori, C.; Lifshin, E., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*; Plenum: New York, 1981.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Solid State Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jssc](http://www.elsevier.com/locate/jssc)

## Cyclic CO<sub>2</sub> chemisorption–desorption behavior of Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>: Structural, microstructural and kinetic variations produced as a function of temperature



Lorena Martínez-dlCruz, Heriberto Pfeiffer\*

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

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 22 February 2013  
Received in revised form  
23 April 2013  
Accepted 11 June 2013  
Available online 21 June 2013

#### Keywords:

CO<sub>2</sub> capture  
Cyclability  
Sodium zirconate  
Thermal analysis

### ABSTRACT

A structural, microstructural and kinetic analysis of the Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub> system was performed over 20 chemisorption–desorption cycles. Different cyclic experiments were performed between 500 and 800 °C. Although the best results were obtained in Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sample treated at 550 °C, all the samples treated between 500 and 700 °C presented good CO<sub>2</sub> chemisorption efficiencies and stabilities. On the contrary, Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> sample treated at 800 °C presented a continuous decrement of the CO<sub>2</sub> chemisorption. After 20 cycles all the samples presented a partial Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> decomposition, determined by the ZrO<sub>2</sub> formation, which was associated to sodium sublimation. Additionally, the Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> microstructural analysis showed a systematic morphological evolution. It was microscopically observed that Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> particles tend to fracture due to the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> formation. Later, after several cycles these tiny fractured particles sinter producing new polyhedral and dense Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> particles. Finally, an exhaustive kinetic analysis showed a high CO<sub>2</sub> chemisorption–desorption stability at different temperatures.

© 2013 Elsevier Inc. All rights reserved.

### 1. Introduction

In recent decades the greenhouse gas emissions have increased, which has led to an over warming of the earth. From these greenhouse gases, carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) approximately produces two-thirds of the overall warming [1]. For this reason, it has been proposed the CO<sub>2</sub> capture, where different alkaline ceramics have been studied as possible CO<sub>2</sub> captors at high temperatures, sodium metazirconate (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) is among them [2–11].

There are different papers about Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> as CO<sub>2</sub> captor. Among them, it has been studied the particle size effect, demonstrating that Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> nanocrystals show high capture rates at low CO<sub>2</sub> partial pressures [12]. Also, it has been studied the CO<sub>2</sub> chemisorption kinetic process on Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, in that work it was estimated the CO<sub>2</sub> chemisorption and sodium diffusion activation energies [13]. On the other hand, the water vapor effect was evaluated during the CO<sub>2</sub> chemisorption process in Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, at low temperatures. The results showed that Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> presents better CO<sub>2</sub> chemisorption efficiencies in the presence of water vapor [14]. A recent paper used Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> as a model to explain the microstructural evolution of the carbonate interface formed (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>) after the CO<sub>2</sub> chemisorption process. These results helped to better understand CO<sub>2</sub> chemisorption mechanism [15]. Also, the Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> must satisfy

different general characteristics. One of these characteristics is related to the thermal stability and chemisorption–desorption regeneration process. About this specific issue, there are only two papers related to Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> regeneration; these studies only showed two and eight cycles at different thermal conditions [2,12]. In one case, the chemisorption was produced at 600 °C while desorption was at 780 °C, for 1 h each [2]. Besides, Zhao et al. [12] performed the eight cycles of chemisorption–desorption at 575 and 680 °C, respectively. In that case, after eight cycles, Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> seemed to present a good stability, having efficiencies of ~65%. In both cases, the CO<sub>2</sub> flow was equal or higher than 100 mL/min, which according to previous results imply a saturated solid–gas interface [16,17]. However, as it can be seen these information are not enough to determine the regeneration capacity, thermal stability and the best thermal conditions of the capture Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub> system. Therefore, the aim of the present work was to evaluate the CO<sub>2</sub> chemisorption–desorption regeneration capacity of Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> at different temperatures, giving special attention to the microstructural and kinetic changes produced in the ceramic, in order to determine the best thermal conditions of the CO<sub>2</sub> chemisorption in Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

### 2. Experimental section

Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> was synthesized using a solid-state reaction that employed sodium carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Aldrich) and zirconium

\* Corresponding author. Fax: +52 55 5616 1371.  
E-mail address: [pfeiffer@iim.unam.mx](mailto:pfeiffer@iim.unam.mx) (H. Pfeiffer).

oxide ( $ZrO_2$ , Aldrich). The powders were mechanically mixed and heat-treated at  $850\text{ }^\circ\text{C}$  for 6 h. To obtain pure  $Na_2ZrO_3$ , 20 wt% excess of sodium carbonate was used. The ceramic structural and microstructural properties were analyzed. While the correct structure was corroborated by XRD, the textural properties were determined by the  $N_2$  adsorption, where the sample surface area was equal to  $3.1\text{ m}^2/\text{g}$  (data not shown). The  $CO_2$  cyclic chemisorption–desorption experiments were performed using a Q500HR instrument (TA Instruments). Samples were initially heated to the specific experimental temperature (between  $500$  and  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) under a  $N_2$  flow (Praxair, grade 4.8). After the sample reached the corresponding temperature, the gas flow was switched from  $N_2$  to  $CO_2$  (Praxair, grade 3.0), in order to perform the first  $CO_2$  chemisorption process during 30 min. After the  $CO_2$  chemisorption, the gas flow was switched to  $N_2$  again, and the temperature was fitted to different desorption temperatures ( $700$ ,  $750$  or  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ). As the desorption process implied different heating and cooling processes, the total desorption time varied between 30 and 45 min approximately in each case. In all the cases the experiments were performed using a total gas flow rate of  $60\text{ mL}/\text{min}$  of  $N_2$  or  $CO_2$  throughout 20 cycles. Then, to elucidate the  $Na_2ZrO_3$  stability after the cyclic performance, the  $Na_2ZrO_3$ – $CO_2$  cyclic products were analyzed structurally and microstructurally by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. A diffractometer (Bruker AXS, D8 Advance) coupled to a copper anode X-ray tube was used to identify the phases obtained after the cyclic experiments. The microstructural evolution of the  $Na_2ZrO_3$  sample was analyzed by SEM on a JEOL JMS-7600F equipment. Finally, different kinetic analyses were performed in the cyclic chemisorption curves.

### 3. Results and discussion

It has been reported that  $Na_2ZrO_3$  is able to trap, chemically,  $CO_2$  according to the following reaction [12–15]:



where the theoretical maximum weight increment determined by TG experiments would be  $23.7\text{ wt}\%$  (100% of efficiency). This weight increment corresponds to the weight gained by 1 mol of  $CO_2$  chemisorbed in 1 mol of  $Na_2ZrO_3$ . Additionally, it must be mentioned that  $Na_2ZrO_3$  melts at  $T > 1000\text{ }^\circ\text{C}$  [18]. Thus, as different experiments were performed at temperatures equal or lower than  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , there was not any fusion interference.

Based on the previous reaction model, twenty  $CO_2$  chemisorption–desorption cycles were performed in  $Na_2ZrO_3$  at different chemisorption temperatures ( $500$ – $800\text{ }^\circ\text{C}$ ), but all desorption processes were produced at  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , in order to guarantee the  $CO_2$  desorption. If the desorption processes were produced at lower temperatures, the  $CO_2$  desorbed decreased importantly (data not shown). Fig. 1 shows the curves produced at each temperature. At  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , all the cycles seemed to be very similar, reaching weight increments of about  $17\text{ wt}\%$  which corresponded to an efficiency of  $71.7\%$ . When the cyclic experiment was performed at  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , the efficiency was increased up to  $80.2\%$ . Additionally, at this temperature ( $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) the equilibrium was not reached in the first five cycles, although after the sixth cycle the chemisorption process did reach the equilibrium. Similar efficiencies ( $\sim 75$ – $80\%$ ) and equilibrium behaviors were observed at  $600$  and  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Finally, at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  the efficiency tended to decrease as a function of the cycles. In the first cycle the sample presented an efficiency of  $91.9\%$ , but it decreased to only  $58.2\%$  after 20 cycles. All these results are summarized in Fig. 2, where the maximum weight increments observed in each cycle were plotted. At the highest temperature ( $800\text{ }^\circ\text{C}$ ), it must be established that  $CO_2$

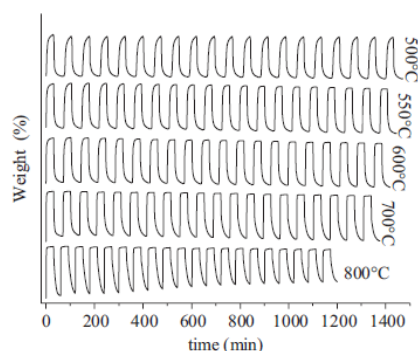


Fig. 1. Multicyclic performance of  $CO_2$  chemisorption–desorption on  $Na_2ZrO_3$ – $CO_2$  chemisorptions were performed at different temperatures between  $500$  and  $800\text{ }^\circ\text{C}$  for 30 min, while desorption processes were performed at  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , for all the cases, over 30 min into a  $N_2$  flux.

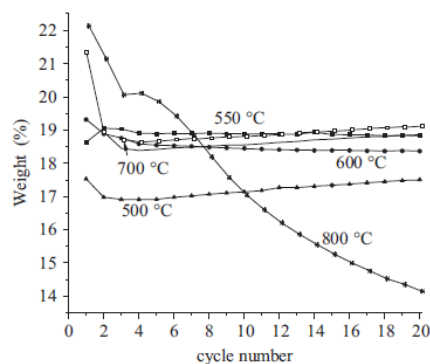


Fig. 2. Maximum experimental weight increments determined after each  $CO_2$  chemisorption process in  $Na_2ZrO_3$  multicyclic curves at the different temperatures.

capture seemed to be related to incomplete desorption processes. Another probable explanation to the decrease of chemisorption after several cycles at this specific temperature may be associated to sample microstructural changes.

Desorption process was performed at  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , independently of the  $CO_2$  chemisorption temperature. Nevertheless, the desorption trends observed in the Fig. 1 seem to be faster at the lowest temperatures. At  $500$  and  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , the total desorption occurred in about 12–15 min, but the desorption time was incremented as a function of the  $CO_2$  chemisorption temperature. In fact, at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  the desorption process could not be completed. Therefore, in order to analyze if the desorption time was responsible for the  $CO_2$  capture efficiency decrement a second cycle experiment was performed at  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , but in this case the desorption time was larger, 60 min. As it can be seen in Fig. 3, larger desorption times produced better  $CO_2$  capture efficiencies, although the efficient decrement continued as a function of the cycle numbers. This result indicates some  $Na_2ZrO_3$  degradation at high temperatures. Perhaps part of the sodium atoms are sublimating.

Moreover, it was recently published that the alkaline external shell produced during the  $CO_2$  chemisorption produced in  $Na_2ZrO_3$  presents different microstructural characteristics depending on the temperature [15]. It was shown that the  $Na_2CO_3$ – $ZrO_2$  external shell produced during the  $CO_2$  capture on  $Na_2ZrO_3$  at  $T \leq 550\text{ }^\circ\text{C}$  is mesoporous. Thus, under these thermal conditions, the  $CO_2$  chemisorption and desorption processes must not be limited.



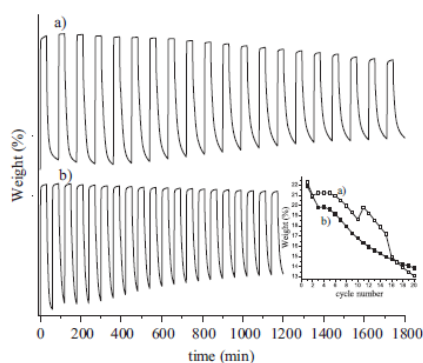


Fig. 3. Multicyclic performance of  $\text{CO}_2$  chemisorption–desorption on  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , where the  $\text{CO}_2$  chemisorptions were performed at  $800^\circ\text{C}$  for 60 (a) or 30 min (b). The inset square shows the experimental weight increments determined under these specific conditions.

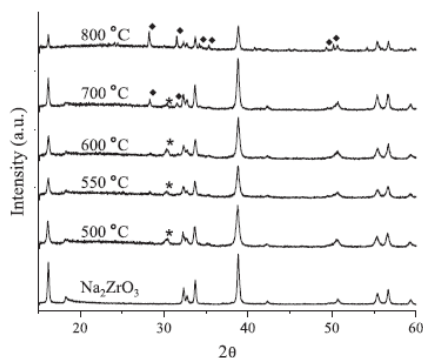


Fig. 4. XRD patterns of  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  after 20 cycles of  $\text{CO}_2$  chemisorption–desorption. The peaks labeled correspond to different  $\text{ZrO}_2$  phases: (♦) monoclinic and (\*) cubic or tetragonal. All the other peaks correspond to  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

In other words,  $\text{CO}_2$  chemisorption and desorption processes are favored at  $T \leq 550^\circ\text{C}$ , as the  $\text{CO}_2$  molecules can diffuse throughout the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – $\text{ZrO}_2$  mesoporous external shell, while at higher temperatures the same two processes are limited to inter-crystalline diffusion processes. Results obtained here are in total agreement with that paper, as the best cyclic behavior was observed at  $550^\circ\text{C}$ . At  $600$  and  $700^\circ\text{C}$  the cyclic behaviors were slightly smaller due to the inter-crystalline diffusion processes.

Additionally, in order to corroborate the differences described above, the  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  cycled products were further analyzed by XRD and SEM. Fig. 4 shows the XRD patterns of the initial  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  sample and the final powders obtained after the 20 cycles at each temperature. As it can be seen, although the  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  phase is present in all the cyclic sample products, the XRD patterns presented some specific variations as a function of the temperature. In fact, different  $\text{ZrO}_2$  phases could be determined as a function of the cyclic temperature. The XRD patterns of the samples treated between  $500$  and  $600^\circ\text{C}$  presented a wide peak at  $30.3^\circ$ , which may be associated to the cubic or tetragonal  $\text{ZrO}_2$  phases [19]. The presence of any of these metastable phases can be explained by their stabilization produced in the mixed external shell composed by  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . The last occurs by the mechanical constraint of the zirconia particles by the surrounding matrix, on the basis of Garvie's hypothesis [20–22]. Another option may be the Na-doped  $\text{ZrO}_2$  phase formation, as it was recently reported by Nafe and Karpukhina [18]. Furthermore,

the XRD patterns of the  $700$  and  $800^\circ\text{C}$  sample products clearly showed the presence of the monoclinic  $\text{ZrO}_2$  phase. All these results indicate the partial decomposition of the sodium zirconate phase. This result is in very good agreement with the  $\text{CO}_2$  cyclic chemisorption–desorption decrement observed at  $800^\circ\text{C}$ , which indicates that  $\text{CO}_2$  chemisorption–desorption processes are limited due to micro-structural factors as explained before, but by structural changes as well.

To continue with the cyclic products characterization, the samples treated at different temperatures were analyzed by SEM. Fig. 5 shows the SEM images of the original  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , the sample after 30 min of  $\text{CO}_2$  chemisorption and after 20 chemisorption–desorption cycles. Original  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  particles had a dense polyhedral morphology with particle sizes between  $100$  and  $500$  nm (Fig. 5a and b). These particles produced agglomerates. After the carbonation process (Fig. 5c and d) the sample morphology did not seem to change significantly. However, the presence of two different phases was determined by the particle contrasts observed in the corresponding backscattered electron images (BSEI). These two phases must correspond to  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{ZrO}_2$ , because they are the  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  carbonation products. Thus, the contrast differences arise from the differences in mean atomic number ( $Z$ ) of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{ZrO}_2$ ,  $8.666$  and  $18.666$ , respectively. Therefore, the backscattered electron coefficient ( $\eta$ ) [23] of these phases increases from  $0.0999$  to  $0.2145$  for  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (dark phase) and  $\text{ZrO}_2$  (light phase), respectively. After 20  $\text{CO}_2$  chemisorption–desorption cycles, the  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  morphology presented some minor changes (Fig. 5e and f). Again, the particle size did not seem to change, but the  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  particles seemed to be partially sintered and the surface presented some kind of texture. These process may be produced due to the  $\text{CO}_2$  chemisorption–desorption processes, which implied a continuous atom movement, enhanced by the desorption temperature,  $800^\circ\text{C}$ . Additionally, Fig. 5e presents some visual contrast, which may be attributed to the presence of some  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  after the 20 cycles or the partial  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  decomposition.

When the  $\text{CO}_2$  capture process was performed at higher temperatures than  $500^\circ\text{C}$  the final  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  morphology tended to change (Fig. 6), and of course it had a noticeable effect on the  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  material after the 20 cycles (Fig. 7). After the carbonation process, it was observed the presence of the two different phases previously attributed to  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  formations, independently of the chemisorption temperature (Fig. 6). Nevertheless, the particle morphology of the resulting particles changed. Samples treated at  $550$  and  $600^\circ\text{C}$  presented some evident particle fragmentation, which was increased as a function of temperature (Fig. 6a and b). If the chemisorption process was produced at  $700^\circ\text{C}$ , the particle fragmentation evolved to form new very tiny particles of around  $15$  nm. Finally, at  $800^\circ\text{C}$  these tiny particles increased their size up to  $100$ – $200$  nm. This microstructural evolution can be explained by the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – $\text{ZrO}_2$  porous phase formation reported previously and described above [15].

As it could be expected the microstructural changes observed after the  $\text{CO}_2$  chemisorption process, produced important changes in the final  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  particles after 20 cycles (Fig. 7). At  $550$  and  $600^\circ\text{C}$  (Fig. 7a and b), where some fragmentation had been observed during the first  $\text{CO}_2$  chemisorption, it was possible to observe some small and polyhedral particles ( $\sim 150$  nm) sintered and produced macroporous agglomerates. Thus, the initial  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  fragmentation progress to this small and sintered particles. Then, at higher temperatures ( $700$  and  $800^\circ\text{C}$ , Fig. 7c and d) the particles tended to grow becoming in a denser agglomerates. Something else must be pointed out, the images present some contrast (as it was seen at  $500^\circ\text{C}$ ), which had been attributed to a partial  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  presence and  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  decomposition. In fact the closer images (left size of the Fig. 7) show that particles have some

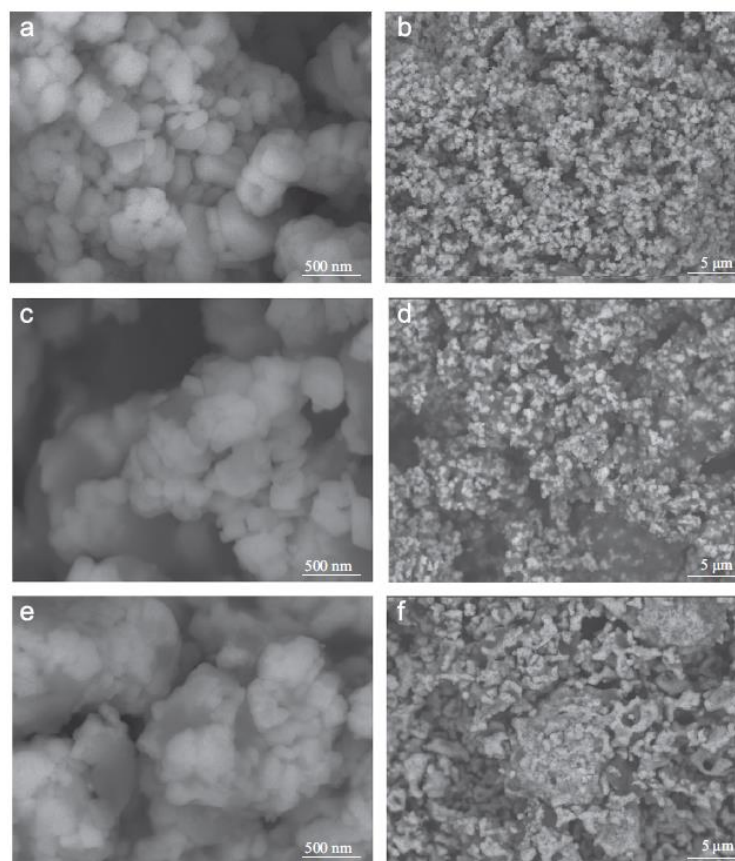


Fig. 5. SEM images of the original  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  (a and b),  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  after 30 min of carbonation (c and d) and  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  after 20 cycles (e and f).

small bright areas, which may be attributed to the  $\text{ZrO}_2$  formation detected by the XRD experiments described above.

After the structural and microstructural characterizations, the cyclic behavior was analyzed kinetically. In that sense, different models have been used to determine some kinetic parameters of the  $\text{CO}_2$  capture process in alkaline ceramics such as  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  [8,13,24,25]. Assuming that there are two global processes taking place during  $\text{CO}_2$  capture on  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  ( $\text{CO}_2$  direct chemisorption and  $\text{CO}_2$  chemisorption controlled by diffusion processes [8,13]), some of the cyclic isotherms (cycles number 1, 5, 10 and 20) were fitted to a double exponential model.

$$y = A \exp^{-k_1 t} + B \exp^{-k_2 t} + C \quad (2)$$

where  $y$  represents the mass of  $\text{CO}_2$  chemisorbed,  $t$  is the time, and  $k_1$  and  $k_2$  are the exponential constants for the  $\text{CO}_2$  direct chemisorption produced over the particles and the  $\text{CO}_2$  chemisorption kinetically controlled by diffusion processes, respectively. Additionally, the pre-exponential factors  $A$  and  $B$  indicate the intervals at which each process controls the whole  $\text{CO}_2$  capture process, and  $C$  indicates the  $y$ -intercept.

Table 1 shows the constant values obtained for the  $\text{CO}_2$  direct chemisorption ( $k_1$ ) and the chemisorption kinetically controlled by diffusion processes ( $k_2$ ), including the pre-exponential constants and  $R^2$  values for the cycle numbers 1, 5, 10 and 20 of each thermal condition. As it can be seen, the  $k_1$  values obtained, independently of the cycle number of temperature, are always one order of

magnitude higher than those obtained for the  $k_2$  constants, at least. Additionally, it must be mentioned that these values are in good agreement with previous reports [13,16]. So, the  $\text{CO}_2$  chemisorption controlled by diffusion processes is the limiting step of the whole reaction process. If the  $k$  constant values are analyzed as a function of the chemisorption temperature, both constants tend to increase when the temperature was increased as well, as it could be expected.

Additionally, at each temperature the  $k_1$  and  $k_2$  values are considerably similar after the 20 cycles, showing a high kinetic stability.  $k$  values did not present significant variation after 20 cycles at any temperature, although the  $\text{CO}_2$  capture was importantly decreased at high temperatures, specifically at  $800^\circ\text{C}$  (see Fig. 2). To explain this behavior, it must be considered the formation of different  $\text{ZrO}_2$  phases, which implies that sodium must be partially lost, perhaps by sublimation. Therefore, if a part of the reactive sodium is being lost, the final  $\text{CO}_2$  chemisorption capacity must be decreased, independently of the kinetic factors.

#### 4. Conclusions

Different  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ - $\text{CO}_2$  cyclic experiments were evaluated in order to determine structural, microstructural and kinetic variations, and consequently the possible cyclic utilization of  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  as  $\text{CO}_2$  captor.  $\text{CO}_2$  chemisorption-desorption experiments performed between  $500$  and  $700^\circ\text{C}$  presented good cyclic behaviors



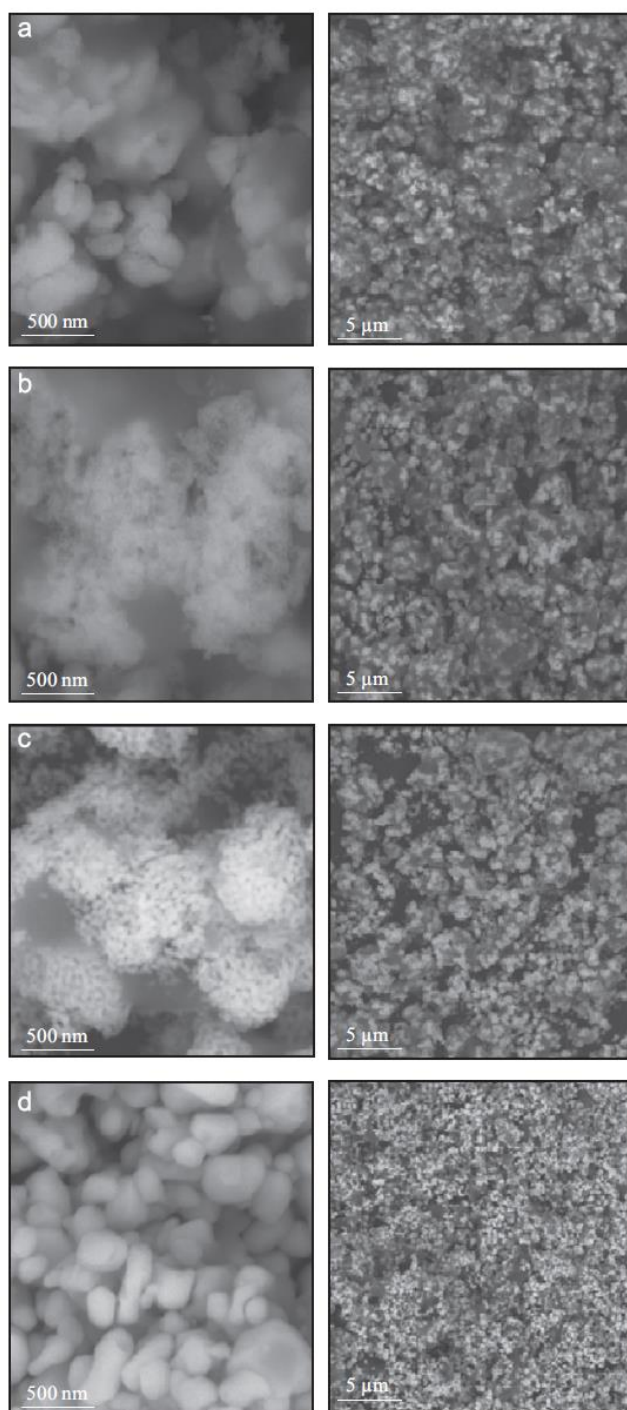


Fig. 6. SEM images of  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  after the carbonation process performed at different temperatures a) 550 °C, b) 600 °C, c) 700 °C and d) 800 °C.

during 20 cycles. These results are very important as the combustion gases are usually eliminated in similar temperature ranges. As it was expected, from previous reports, the sample treated at

550 °C presented the highest  $\text{CO}_2$  chemisorptions. It has been explained in terms of the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – $\text{ZrO}_2$  microstructural characteristics produced at this temperature conditions. On the contrary,

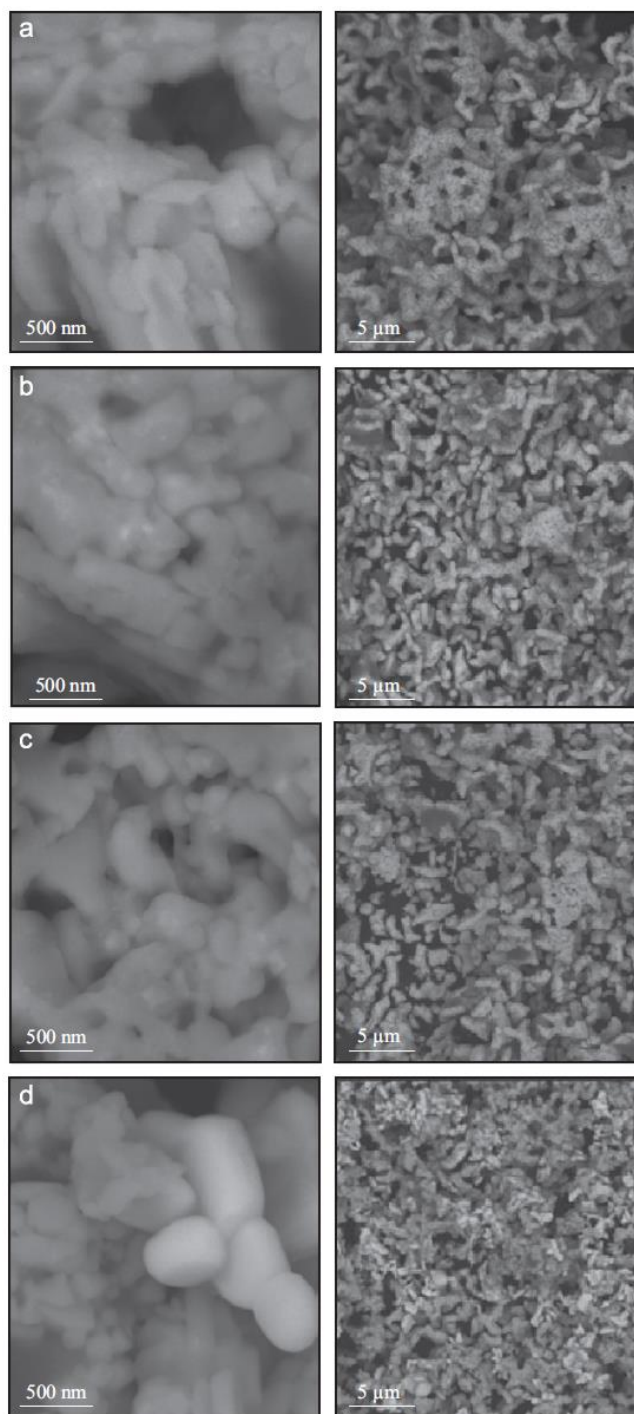


Fig. 7. SEM images of  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  after 20 cycles of  $\text{CO}_2$  chemisorption-desorption at different temperatures a) 550 °C, b) 600 °C, c) 700 °C and d) 800 °C.

when the  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  sample was treated at 800 °C, the first two cycles presented better  $\text{CO}_2$  chemisorptions than any other temperatures. However, the  $\text{CO}_2$  chemisorption was decreased

dramatically from the third to the twentieth cycles. Something else has to be pointed out, the desorption process had to be performed at  $T > 800$  °C.



**Table 1**  
CO<sub>2</sub> chemisorption kinetic parameters obtained for the Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> after different cycles and temperatures.

Temperature (°C)	Cycle number	k <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (s <sup>-1</sup> )	A	B	C	R <sup>2</sup>
500	1	0.00623	0.00073	-15.1123	-3.9054	117.5171	0.9969
	5	0.00523	0.00047	-12.8723	-6.0464	117.8479	0.9979
	10	0.00459	0.00056	-14.5492	-4.1231	117.2968	0.9966
	20	0.00534	0.00031	-10.8642	-5.9755	116.4249	0.9995
550	1	0.01073	0.00114	-17.1651	-3.1527	118.2559	0.9948
	5	0.00792	0.00129	-16.8818	-3.4697	118.5833	0.9967
	10	0.00846	0.00162	-18.2749	-1.7754	118.1870	0.9961
	20	0.01012	0.00107	-16.9587	-0.0342	116.0075	0.9980
600	1	0.01573	0.00151	-18.0041	-2.8391	118.8239	0.9945
	5	0.0165	0.00376	-13.6549	-5.1346	117.5001	0.9979
	10	0.01383	0.00271	-18.9765	-1.4444	118.0350	0.9931
	20	0.01903	0.00124	-17.4834	-0.2448	116.3918	0.9968
700	1	0.02814	0.00389	-20.0592	-2.2439	120.5139	0.9947
	5	0.02401	0.00521	-16.9813	-1.47	117.0076	0.9964
	10	0.02749	0.00199	-18.3816	-0.3041	116.9669	0.9941
	20	0.03387	0.00415	-18.8931	-0.2135	117.1004	0.9852
800	1	0.02827	0.00195	-23.2548	-0.6201	121.1535	0.9914
	5	0.03819	0.00165	-20.9270	-0.2985	118.0068	0.967
	10	0.03319	0.00179	-17.6762	-0.1959	115.2652	0.9743
	20	0.03135	0.00107	-13.6109	-0.5854	112.4780	0.9866

It was determined, by XRD, a partial Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> decomposition as different ZrO<sub>2</sub> phases were determined after 20 cycles. While, between 500 and 600 °C a cubic or tetragonal ZrO<sub>2</sub> phase was observed, and at  $T > 600$  °C the monoclinic ZrO<sub>2</sub> was found. The presence of these phases must be associated to sodium sublimation, which may be produced during the cyclic desorption processes. Additionally, a Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> microstructural analysis showed a systematic morphological evolution. It seems that initially the original Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> particles are fractured due to the volume expansion generated by the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> formation. Then, after several cycles this tiny fractured particles tend to sinter producing new polyhedral Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> particles. Finally, the kinetic analysis showed a high stability of the CO<sub>2</sub> chemisorption reaction in the whole temperature range of analysis. In conclusion, it could be said that Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> presents very good CO<sub>2</sub> cyclic capture properties, which may be extrapolated to the industry and different technologies.

#### Acknowledgments

This work was financially supported by the projects SENER-CONACYT 150358 and PAPIIT-UNAM 102313. L. Martínez-dCruz thanks CONACYT for financial support and the authors thank to A. Tejada, G. González-Mancera and O. Novelo for the technical help.

#### References

- [1] S. Wang, C. An, Q. Zhang, J. Mater. Chem. A 1 (2013) 3540–3550.
- [2] M. Kato, S. Yoshikawa, K. Nakagawa, J. Mater. Sci. Lett. 21 (2002) 485–487.

- [3] A. López-Ortiz, N.G. Perez-Rivera, A. Reyes-Rojas, D. Lardizabal-Gutierrez, Sep. Sci. Technol. 39 (2004) 3559–3572.
- [4] H. Pfeiffer, P. Bosch, Chem. Mater. 17 (2005) 1704–1710.
- [5] M. Kato, K. Essaki, K. Nakagawa, Y. Suyama, K. Terasaka, J. Ceram. Soc. Jpn. 113 (2005) 684–686.
- [6] N. Togashi, T. Okumura, K. Oh-ishi, J. Ceram. Soc. Jpn. 115 (2007) 324–328.
- [7] L.M. Palacios-Romero, H. Pfeiffer, Chem. Lett. 37 (2008) 862–863.
- [8] T.L. Ávalos-Rendón, J. Casa-Madrid, H. Pfeiffer, J. Phys. Chem. A 113 (2009) 6919–6923.
- [9] J. Ortiz-Landeros, C. Gómez-Yáñez, H. Pfeiffer, J. Solid State Chem. 184 (2011) 2257–2262.
- [10] M. Khokhani, R.B. Khomane, B.D. Kulkarni, J. Sol-Gel Sci. Technol. 61 (2012) 316–320.
- [11] M. Olivares-Marín, M. Maroto-Valer, Greenhouse Gas Sci. Technol. 2 (2012) 20–35.
- [12] T. Zhao, E. Ochoa-Fernández, M. Rønning, D. Chen, Chem. Mater. 19 (2007) 3294–3301.
- [13] I. Alcérrec-Corte, E. Fregoso-Israel, H. Pfeiffer, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 6520–6525.
- [14] G.G. Santillán-Reyes, H. Pfeiffer, Int. J. Greenhouse Gas Control 5 (2011) 1624–1629.
- [15] L. Martínez-dCruz, H. Pfeiffer, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 9675–9680.
- [16] R. Rodríguez-Mosqueda, H. Pfeiffer, J. Phys. Chem. A 114 (2010) 4535–4541.
- [17] R. Xiong, J. Ida, Y.S. Lin, Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 4377–4385.
- [18] H. Nāfe, N. Karpukhina, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 1597–1602.
- [19] M.T. Colomer, M. Maczka, J. Solid State Chem. 184 (2011) 365–372.
- [20] F. Monte, W. Larsen, J.D. Mackenzie, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 628–634.
- [21] Y. Murase, E. Kato, K. Daimon, J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986) 83–87.
- [22] J. Wang, R. Raj, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 1707–1709.
- [23] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Plenum, New York, 1981.
- [24] Q. Zhang, D. Han, Y. Liu, Q. Ye, Z. Zhu, AIChE J. 59 (2013) 901–911.
- [25] X.S. Yin, Q.H. Zhang, J.G. Yu, Inorg. Chem. 50 (2011) 2844–2850.