



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Efecto de la adición de carbonatos de potasio y
sodio en el cuprato de litio durante la adsorción de
 CO_2

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Física

PRESENTA:

Irene Ham Liu

TUTOR

Dr. Juan Arturo Mendoza Nieto

Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 2017





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1. Datos del alumno

Ham

Liu

Irene

55 47 94 62 08

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

412049794

2. Datos del tutor

Dr

Juan Arturo

Mendoza

Nieto

3. Datos del sinodal 1

M en C

Raúl Wayne

Gómez

González

4. Datos del sinodal 2

Dr

Heriberto

Pfeiffer

Perea

5. Datos del sinodal 3

Dr

Martín

Romero

Martínez

6. Datos del sinodal 4

Dr

Jesús Angel

Arenas

Alatorre

7. Datos del trabajo escrito

Efecto de la adición de carbonatos de potasio
y sodio en el cuprato de litio durante la
adsorción de CO₂

97 p

2017

Agradecimientos

El presente trabajo de tesis se llevó a cabo en el Laboratorio de Físico-química y Reactividad de Superficies (LaFRoS) del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, a cargo del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea y bajo la asesoría del Dr. Juan Arturo Mendoza Nieto.

Este trabajo contó con el apoyo de los proyectos de investigación SENER-CONACYT (150358) y PAPIIT-UNAM (IN-101916).

Agradezco el apoyo técnico otorgado por la M. en C. Adriana Tejeda Cruz y el Dr. Omar Novelo Peralta en las distintas técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

Índice general

Índice de figuras	IV
Índice de cuadros	VII
Resumen	VIII
1. Antecedentes	1
1.1. Cambio climático	1
1.1.1. Gases de efecto invernadero	3
1.2. México y el cambio climático	5
1.2.1. Emisión de CO ₂ en México debido a quema de combustibles fósiles	9
1.2.2. Políticas de mitigación en México	10
1.3. Captura de CO ₂	13
1.3.1. Importancia e impacto a futuro	13
1.3.2. Tecnologías para captura de CO ₂	13
1.3.2.1. Post-combustión	14
1.3.2.2. Pre-combustión	15
1.3.2.3. Oxi-combustión	16
1.3.2.4. Comparación de las tecnologías de captura de CO ₂ .	16
1.3.3. Cerámicos alcalinos para captura de CO ₂	16
1.3.3.1. Materiales cerámicos de litio	18
1.3.3.2. Mezclas eutécticas	19
1.3.3.3. Cuprato de litio	21

2.	Planteamiento del trabajo de tesis	23
2.1.	Hipótesis	23
2.2.	Objetivos	24
2.2.1.	General	24
2.2.2.	Particulares	24
3.	Desarrollo experimental	25
3.1.	Síntesis	26
3.2.	Caracterización	28
3.2.1.	Difracción de rayos X (XRD)	28
3.2.2.	Determinación del área superficial	30
3.2.2.1.	Fisisorción de N ₂	31
3.2.2.2.	Modelo BJH	32
3.2.2.3.	Isotermas de adsorción	32
3.2.2.4.	Curvas de histéresis	33
3.2.3.	Microscopía electrónica	34
3.2.3.1.	Microscopía electrónica de barrido	35
3.2.4.	Técnicas de calorimetría	35
3.2.4.1.	Calorimetría diferencial de barrido	36
3.2.4.2.	Análisis termogravimétrico	36
4.	Resultados y análisis de resultados	40
4.1.	Síntesis y caracterización del Li ₂ CuO ₂	40
4.2.	Difracción de rayos X	41
4.3.	Determinación del área superficial	44
4.3.1.	Fisisorción de N ₂	44
4.3.2.	Áreas superficiales	46
4.3.3.	Diámetros de poro	47
4.4.	Calorimetría diferencial de barrido	47
4.5.	Análisis termogravimétrico	51
4.5.1.	Análisis termogravimétrico dinámico	51
4.5.2.	Análisis termogravimétrico isotérmico	55
4.5.3.	Análisis cinético	59
4.6.	Microscopía electrónica de barrido	64
5.	Conclusiones	67

A.	Fichas cristalográficas	70
A.1.	Li ₂ CuO ₂ 00-084-19711	70
A.2.	CuO 00-065-2309	71
A.3.	K ₂ CO ₃ 99-101-1961	72
A.4.	Na ₂ CO ₃ 00-037-0451	75
B.	Cálculos	76
B.1.	Cálculo del área superficial de Li ₂ CuO ₂ utilizando el modelo BET . .	76
	Referencias bibliográficas	79

Índice de figuras

1.1. Esquema del fenómeno de efecto invernadero.	4
1.2. Emisiones de GEI en México desde 1990 a 2010.	6
1.3. Porcentaje de emisiones de GEI en México, por sectores.	7
1.4. Porcentaje de emisiones de CO ₂ en México, por sectores.	8
1.5. Emisiones de CO ₂ por quema de distintos combustibles fósiles en México, comparando las emisiones por cada combustible en 1990 y 2013.	9
1.6. Emisiones de CO ₂ por uso de combustibles fósiles per cápita en los países miembros de la OECD de América, Asia-Oceanía, los principales contribuyentes en Europa y algunos países fuera de la OECD (de arriba hacia abajo).	10
1.7. Emisiones de CO ₂ por sectores de producción debido a la quema de combustibles fósiles.	11
1.8. Emisiones de CO ₂ por uso de combustibles fósiles en México, del año 1971 al 2013.	11
1.9. Acuerdos regionales de México que tratan el cambio climático, donde los recuadros coloreados destacan los acuerdos más importantes. . . .	12
1.10. Tecnologías de captura de CO ₂	14
1.11. Capacidad de captura teórica de CO ₂ para distintos cerámicos alcalinos.	18
1.12. Mecanismo A) micrométrico y B) atómico de absorción de CO ₂ para materiales de litio. I) reacción superficial donde se forma Li ₂ CO ₃ y II) absorción en el bulto del material.	19
1.13. Diagramas de fase para los sistemas Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ y Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃	21
1.14. Estructura cristalográfica del Li ₂ CuO ₂ . Donde el color rojo representa a los átomos de oxígeno, el morado a los átomos de litio y el naranja a los de cobre.	22
3.1. Diagrama general del desarrollo experimental.	25

3.2.	Condiciones en las que se produce difracción de rayos X en planos cristalográficos.	29
3.3.	Diferentes tipos de isothermas de adsorción.	33
3.4.	Tipos de histéresis.	34
3.5.	Esquema general del horno de un DSC, donde se calienta o enfría la muestra y una referencia a una tasa de calentamiento determinada.	36
3.6.	Diagrama del horno en el equipo Q500, por TA Instruments.	38
3.7.	Diagrama de la parte interna de la termobalanza del equipo Q500, por TA Instruments.	39
4.1.	Difractogramas de Li_2CuO_2 sintetizados con 10, 20 y 15 % de exceso de litio; comparado con las reflexiones correspondientes a la ficha ICDD-00-084-1971 de Li_2CuO_2 y la ficha ICDD-00-065-2309 de CuO	42
4.2.	Difractograma del lote de Li_2CuO_2 utilizado como referencia (sintetizado con 25 % de exceso de litio) y los modificados con carbonatos de potasio y sodio; indicando las señales correspondientes a Li_2CuO_2 , CuO , K_2CO_3 y Na_2CO_3 de acuerdo a las fichas de datos de difracción utilizados como referencia.	43
4.3.	Curvas de adsorción y desorción de N_2 correspondientes a Li_2CuO_2 , $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$, $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$ y $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$	44
4.4.	Distribución de tamaño de poros (r_p) obtenida a través del modelo BJH correspondientes a Li_2CuO_2 , $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$, $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$ y $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$	45
4.5.	Curvas DSC obtenidas para K_2CO_3 y Na_2CO_3	48
4.6.	(a) Curvas DSC obtenidas para Li_2CuO_2 , $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$, $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$ y $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$. En (b) se observa el comportamiento de las curvas DSC de los materiales sin y con carbonatos a temperaturas menores a 150 °C, donde se aprecian los procesos de (b) deshidratación, deshidroxilación; y en (c), a temperaturas entre 300 y 500 °C, se observa el proceso fusión.	50
4.7.	(a) Análisis termogravimétrico dinámico de 30 a 900 °C, para la muestra de Li_2CuO_2 y las modificadas con carbonatos; distinguiendo cuatro procesos y (b) el valor absoluto de sus derivadas del porcentaje de masa.	52
4.8.	Curvas de análisis termogravimétrico dinámico normalizadas al proceso II, para considerar únicamente el aumento en masa debido a la captura de CO_2	53

4.9. Análisis termogravimétricos isotérmicos, en atmósfera saturada de CO_2 , para Li_2CuO_2 , $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$, $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$ y $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$, de 400 a 700 °C.	56
4.10. Máximos de captura de CO_2 para el material de partida Li_2CuO_2 y los adicionados con carbonatos, de 400 a 700 °C.	58
4.11. Ajustes lineales a tiempos cortos para Li_2CuO_2	60
4.12. Ajustes lineales a tiempos cortos para $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$	60
4.13. Ajustes lineales a tiempos cortos para $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$	61
4.14. Ajustes lineales a tiempos cortos para $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$	61
4.15. Comparación de las constantes de rapidez de reacción para cada material en función de la temperatura.	63
4.16. Gráficos de Eyring obtenidos a partir del ajuste de primer orden para el material de partida Li_2CuO_2 y los mezclados con carbonatos. . . .	64
4.17. a,b) Micrografías de electrones secundarios del Li_2CuO_2 antes del proceso de captura de CO_2 y c,d) Li_2CuO_2 después de exponerse a una atmósfera saturada CO_2 a una temperatura de 500 °C durante 3 h. .	65
4.18. Micrografías de electrones secundarios de la fase pura de Li_2CuO_2 y las tres fases adicionadas con carbonatos después de exponerse a una atmósfera saturada CO_2 a una temperatura de 500 °C durante 3 h: a) Li_2CuO_2 , b) $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$, c) $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$ y d) $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$. .	66
B.1. Gráfica de los datos obtenidos del BELSORP mini II para Li_2CuO_2 . .	78

Índice de cuadros

1.1. Emisiones de gases de efecto invernadero a nivel mundial y tendencias a futuro.	3
1.2. Principales ventajas y desventajas de las tecnologías de captura de CO ₂	17
3.1. Forma en la que se nombró cada una de las muestras de Li ₂ CuO ₂ según el carbonato adicionado.	28
4.1. Gas adsorbido por la monocapa (V_m) y área superficial (A_s) obtenida del modelo BET para las muestras sintetizadas y radios de poro ($r_{p,max}$) máximos obtenidos del modelo BJH.	46
4.2. Constantes de rapidez de reacción (k) y coeficientes de correlación (R^2) obtenidos de los ajustes de primer orden realizados para los materiales Li ₂ CuO ₂ , K–Li ₂ CuO ₂ , Na–Li ₂ CuO ₂ y Na–K–Li ₂ CuO ₂	62
A.1. Índices de difracción publicados para Li ₂ CuO ₂	70
A.2. Índices de difracción publicados para CuO	71
A.3. Índices de difracción publicados para K ₂ CO ₃	72
A.4. Índices de difracción publicados para Na ₂ CO ₃	75
B.1. Datos experimentales.	77

Resumen

El incremento en la población mundial y el avance tecnológico han traído consigo efectos adversos en el medio ambiente, entre ellos, el efecto invernadero y con ello el calentamiento global. Uno de los principales gases de efecto invernadero es el dióxido de carbono (CO_2), cuyas emisiones han aumentado drásticamente a partir de la revolución industrial.

La reducción de las emisiones de CO_2 a la atmósfera se ha convertido en un tema de importancia para reducir el impacto del calentamiento global y cambio climático, por lo que se han desarrollado distintos materiales para capturar este gas. Entre estos materiales destacan los cerámicos alcalinos, debido a su capacidad de capturar CO_2 en amplios intervalos de temperatura. El proceso de captura ocurre en dos etapas para estos cerámicos: primero ocurre una reacción de la superficie del material con el CO_2 y posteriormente la quimisorción se realiza en el bulto del cerámico a través de distintos procesos difusivos.

Para incrementar la capacidad de captura de CO_2 , se han adicionado carbonatos de sodio o potasio a distintos cerámicos de litio. La presencia de estos carbonatos permite formación de una mezcla eutéctica a altas temperaturas que provoca una fundición parcial en la superficie del cerámico. Esta fase eutéctica favorece los procesos difusivos en el material. Recientemente, se ha estudiado el cuprato de litio (Li_2CuO_2) como material capaz de capturar CO_2 bajo distintas condiciones de humedad e intervalos de temperatura.

En el presente trabajo se realizó una mezcla mecánica de Li_2CuO_2 con Na_2CO_3 o K_2CO_3 , con el propósito de estudiar los efectos de la adición carbonatos sobre el proceso de captura de CO_2 en el cerámico de litio.

El Li_2CuO_2 se sintetizó a través de reacción en estado sólido, con distintos excesos de carbonato de litio (10, 15 y 25 %), donde el sintetizado con 25 % en exceso de litio,

permitió la formación mayoritaria de la fase deseada de Li_2CuO_2 , coincidiendo con la ficha de difracción ICDD 00-084-1971. Éste se tomó como material de partida y se separó en cuatro muestras. Una de éstas se tomó como muestra de referencia, a otra se le adicionó 10 % en exceso de masa con Na_2CO_3 por mezcla mecánica, a la que se le denominó como $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$; a una segunda con la misma cantidad de K_2CO_3 , denominada $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$; a la tercera con 5 % en exceso de masa de Na_2CO_3 y 5 % en exceso de masa de K_2CO_3 , denominada $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$.

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, fisiorción de N_2 y calorimetría diferencial de barrido.

El proceso de captura de CO_2 en los distintos materiales se estudió a través de análisis termogravimétricos dinámicos e isotérmicos. Apartir del análisis dinámico, se obtuvo que a temperaturas menores a los 660 °C el $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$ presenta el mayor porcentaje en ganancia de masa por captura de CO_2 , alcanzando hasta 23.4 % en ganancia de masa. Sin embargo, a temperaturas mayores, el material que presenta mayor ganancia de masa es la fase pura de Li_2CuO_2 con 25.3 % a 730 °C. Del análisis isotérmico, se obtuvo que la presencia del sodio favorece la captura de CO_2 a altas temperaturas (mayores a 700 °C), mientras que el contenido de potasio beneficia drásticamente la captura de CO_2 entre 600 y 650 °C.

Adicionalmente, se realizaron estudios cinéticos del proceso de captura. Donde se obtuvieron las constantes de velocidad de reacción para cada material apartir de realizar ajustes de primer orden a los datos obtenidos por análisis termogravimétricos isotérmicos.

Se complementó el análisis del proceso de captura a través del estudio estructural y microestructural de los productos de la reacción mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Del último, no se observaron diferencias considerables entre las muestras; mientras que de la difracción de rayos X fue posible distinguir la presencia de los carbonatos mezclados y el cerámico original, dependiendo de la muestra analizada.

Finalmente, los resultados obtenidos mostraron que la adición de carbonatos de sodio y potasio al Li_2CuO_2 favorece la captura de CO_2 en distintos intervalos de temperatura. Particularmente, el $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$ presenta una ventaja considerable sobre los otros materiales sintetizados, siendo capaz de capturar casi el mismo porcentaje que Li_2CuO_2 pero a temperaturas menores.

Antecedentes

1.1. Cambio climático

En la actualidad, la sociedad se enfrenta a tres grandes retos: reducir la pobreza mundial, impulsar el desarrollo y evitar los peligros del cambio climático [1].

La revolución industrial, junto con el comercio competitivo, fomentó el crecimiento abrupto de la población y niveles de riqueza en muchos lugares del mundo durante los siglos XIX y XX. Este crecimiento fue impulsado por el descubrimiento de combustibles fósiles en cantidades abundantes; como el carbón, petróleo y gas. A partir de esto, el crecimiento económico a nivel mundial se encontraba directamente correlacionado con cantidad de emisiones de gases de efecto invernadero, principalmente de dióxido de carbono (CO_2). Sin embargo, a finales del siglo XIX, Svante Arrhenius mostró que el aumento de las emisiones de CO_2 , por quema de combustibles fósiles, era el responsable principal del calentamiento global y el cambio climático.

El cambio climático se convirtió en un tema de importancia global desde 1980. Con el objetivo de atender esta problemática, dos tratados internacionales, United Nation Framework Convention on Climate Change (UNFCCC, por sus siglas en Inglés) y el Protocolo de Kyoto (sección 1.1.1), se pusieron en vigor en 1994 y 2005, respectivamente.

La UNFCCC desarrolló un acuerdo climático internacional en el evento “Cumbre de la Tierra (Earth Summit)” en Río de Janeiro en 1992. Este acuerdo tuvo como objetivo prevenir el cambio climático adverso; sin embargo, no se estableció ningún compromiso para la reducción de emisiones. Después, se propuso como seguimiento el Protocolo de Kyoto en 1997, que pretende reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, al establecer compromisos en las emisiones por parte de los países desarrollados para el periodo del 2008 al 2012. El segundo periodo para el Protocolo de Kyoto se estableció en la conferencia climática en Durban del año 2011, comenzando en el año 2012 y que culminará en el 2020. Sin embargo, en el Protocolo de Kyoto no se ha establecido ningún tipo de compromiso por parte de los países en desarrollo en cuanto a límites en las emisiones de gases de efecto invernadero (UNFCCC 1997: Capítulo 9) [2, 3].

Hasta ahora, la postulación del tratado UNFCCC y el Protocolo de Kyoto no ha significado que se hayan presentado estrategias efectivas para combatir este problema de manera colectiva. La razón principal de ello es que existen factores de complejidad alta que se involucran en el cambio climático, como lo son: los problemas de cooperación entre países desarrollados y en desarrollo; la dificultad que presenta convertir el cambio climático a un valor monetario; la incertidumbre de la relación entre la concentración de gases de efecto invernadero, cambio de temperatura, daño resultante y el costo de mitigación y adaptación.

La temperatura global ha ido incrementando de manera gradual y una respuesta inmediata es indispensable. El Protocolo de Kyoto es un primer paso, pero éste no es suficiente para tratar las crecientes emisiones a nivel mundial. Como se muestra en el cuadro 1.1 [4], estas emisiones se han incrementado en más del 20% en el año 2005 con respecto a las de 1990, y se espera que crezcan hasta 2.5 veces más para el año 2050, si no se toman medidas para contrarrestarlas. Las emisiones debidas a los países en desarrollo superaron las de los países desarrollados en el año 2008, y se espera que las emisiones de India sean tantas como las de los Estados Unidos para el 2050. Por lo que es imperativo que no sólo China y Estados Unidos sino, todas las economías sean o no desarrolladas participen en una lucha colectiva contra el cambio climático. A no ser que el mundo comparta una visión clara sobre este estatuto, será muy difícil que un país se comprometa a implementarlo por su cuenta [5].

El consumo de energía es un prerequisite vital para el desarrollo económico,

Cuadro 1.1: Emisiones de gases de efecto invernadero a nivel mundial y tendencias a futuro.

	1990	2005	2015	2020	2050
Países desarrollados (%)	57.85	45.73	37.58	36.10	29.60
(USA) (%)	19.27	18.56	14.86	14.53	11.64
Países en desarrollo (%)	42.15	54.27	62.42	63.90	70.40
(China) (%)	11.88	19.68	24.60	25.23	23.52
Emisiones (Gt CO ₂ eq)	3.20	3.87	4.96	5.46	7.85
Índice en porcentaje de 1990 (%)	100	121	155	171	245

Nota I: La clasificación de países desarrollados y en desarrollo se refiere a los señalados en el Anexo I del Protocolo de Kyoto.

Nota II: Los datos pasados fueron tomados del reporte de la Agencia Internacional de Energía (IEA 2015), mientras que las tendencias futuras corresponden a estudios realizados por The Research Institute of Innovative Technology for the Earth (RITE)

pero en muchos países esto conlleva la emisión de gases de efecto invernadero. Una economía basada en la quema intensiva de combustibles fósiles propicia un cambio climático peligroso y con ello, consecuencias negativas que afectarían particularmente a las poblaciones de países en desarrollo [6]. Se requiere de una innovación en el sector energético, así como acceso a tecnologías de producción de energías renovables, para alcanzar un desarrollo socio-económico sustentable a nivel mundial.

En el reporte especial sobre fuentes de energía renovables y mitigación de cambio climático del IPCC 2011 en su capítulo 9 [7], menciona que un sistema energético bajo en carbón puede proveer de múltiples beneficios a la salud de la población y al medio ambiente. Sin embargo, se requieren incentivos como financiamiento y apoyo a proyectos de investigación y desarrollo para comenzar esta transformación.

1.1.1. Gases de efecto invernadero

Los principales gases de efecto invernadero (GEI) que se producen naturalmente, según el IPCC [8], son el dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) y óxido nitroso (N₂O). La retención de calor debido a estos gases, a través de la absorción de luz infrarroja reflejada o producida por la Tierra, recibe el nombre de “efecto invernadero”, que se muestra en la figura 1.1. Éste es un fenómeno natural que mantiene el promedio de la temperatura terrestre alrededor de 18 °C, permitiendo la vida en la

Tierra, que de lo contrario sería cercano a los $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ [9].



Figura 1.1: Esquema del fenómeno de efecto invernadero.

En la actualidad, las concentraciones de GEI en la atmósfera, incluyendo los GEI sintéticos: hidrofluorocarbonos (HFC) y clorofluorocarbonos (CFC) [10]; han incrementado significativamente debido a emisiones antropogénicas por quema de combustibles fósiles, deforestación, ganadería, etc. Las emisiones han incrementado de manera mundial durante los últimos 10 años, a un nivel en el que el efecto invernadero natural del planeta ya no se encuentra en equilibrio, sino que ocurre el “efecto invernadero aumentado” [11].

Se cree que el efecto invernadero aumentado puede incrementar irreversiblemente la temperatura promedio del planeta. Esta creencia se basa en estudios sobre otros planetas y análisis de climas glaciares pasados e interglaciares en la Tierra, que muestran una estrecha relación entre la temperatura global y los cambios en la concentración atmosférica de algunos GEI. Particularmente, existe evidencia histórica, basada en análisis de muestras de aire atrapadas en hielo, de que cambios a largo plazo en la temperatura están correlacionados con cambios en la concentración atmosférica de CO_2 [12].

En 1980, se estimó que la mitad de la contribución de los GEI al calentamiento global fue debido al incremento en las emisiones de CO_2 y la otra mitad debido a la contribución entre los demás GEI. Las contribuciones relativas de cada gas al incremento en el calentamiento atmosférico se determina por su habilidad para absorber radiación solar y su abundancia en la atmósfera [7]. La abundancia atmosférica se determina por la cantidad de emisiones y la vida promedio de los gases. Por ejemplo, el CH_4 es 25 veces más eficiente por molécula en la absorción de radiación infrarroja que el CO_2 , pero su contribución actual es mucho menor que la del CO_2 , puesto que no es tan abundante.

El IPCC pronostica que con el continuo calentamiento global, las temperaturas se incrementaran en un promedio de 1.4 a 5.8 °C en los próximos 100 años. La temperatura de las regiones polares, se espera que crezca mucho más que este promedio. En invierno, se prevé que se eleven de 2.5 a 14 °C, sobre la superficie terrestre. Esto podría pasar debido al cambio en la reflexión de luz solar en la superficie. Con el incremento de la temperatura, la nieve y hielo sobre la superficie comenzarán a derretirse para exponer superficies oscuras (tierra y agua) que naturalmente absorben más energía que a la vez derrite más hielo para descubrir áreas oscuras. Esto continuaría cíclicamente hasta que todo la nieve y hielo se derrita en su totalidad, cambiando el balance térmico en las regiones polares y causando rápido calentamiento global [13].

1.2. México y el cambio climático

México firmó el acuerdo de la UNFCCC en 1993 y el Protocolo de Kyoto en el año 2000. Pero, al no ser parte del Anexo I de esta convención, no realizó ningún compromiso específico para la reducción de gases de efecto invernadero durante el periodo que cubre hasta el año 2012.

Aún así, México ha mostrado liderazgo y compromiso para lidiar con el cambio climático, particularmente desde el año 2005. Fue uno de los primeros países fuera del Anexo I, que se propuso reducir a la mitad las emisiones de gases de efecto invernadero para el 2050, relativo a las tasas de emisión del año 2000. Bajo el Protocolo de Kyoto, México ha permanecido activo en el mecanismo de desarrollo limpio (Clean Development Mechanism, CDM), definido en el Artículo 12 del Protocolo, siendo el cuarto país con el mayor número de proyectos registrados [14]. Éste mecanismo

permite que un país con un compromiso de reducción o limitación de emisiones pueda implementar proyectos de reducción de emisiones en países en vías de desarrollo no incluidos en el Anexo I [15].

Además, México firmó el Acuerdo de Copenhague y se comprometió a reducir sus emisiones de gases de efecto invernadero en un 30% en el periodo que comprende hasta el año 2020. Ésta promesa fue incluida como parte de los compromisos de México en los Acuerdos de Cancún y en la Ley General sobre Cambio Climático en 2012.

En el 2012, México contribuyó con 1.67% de las emisiones de gases de efecto invernadero a nivel global y fue el país número 11 en mayor nivel de emisiones, con 748.91 millones de toneladas equivalentes de CO₂ (Mt CO₂ eq) [16].

En esta sección se presentan las estadísticas relacionadas con la emisión de gases de efecto invernadero, con datos correspondientes al más reciente informe del Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero (INEGEI), del Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) que se publicó en el 2013 [17, 18], donde se menciona que la emisión de gases de efecto invernadero (los seis gases enunciados en el Anexo A del Protocolo de Kyoto) tuvieron un incremento de 33.4% con respecto al año base 1990, con una tasa de crecimiento media anual (TCMA) de 1.5% (figura 1.2).

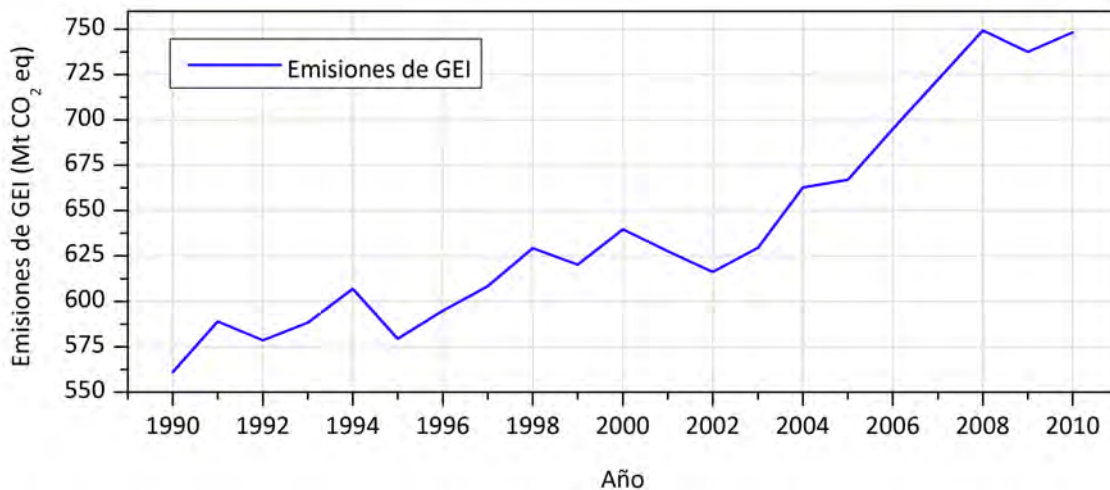


Figura 1.2: Emisiones de GEI en México desde 1990 a 2010.

De acuerdo a este informe, en la emisión total de gases de efecto invernadero en el año 2010, el sector energético contribuyó con 67.3%; la agricultura, 12.3%; los procesos industriales, 8.2%; uso del suelo, cambio de uso del suelo y silvicultura (USCUSS), 6.3 %, y desechos, 5.9 % (figura 1.3).

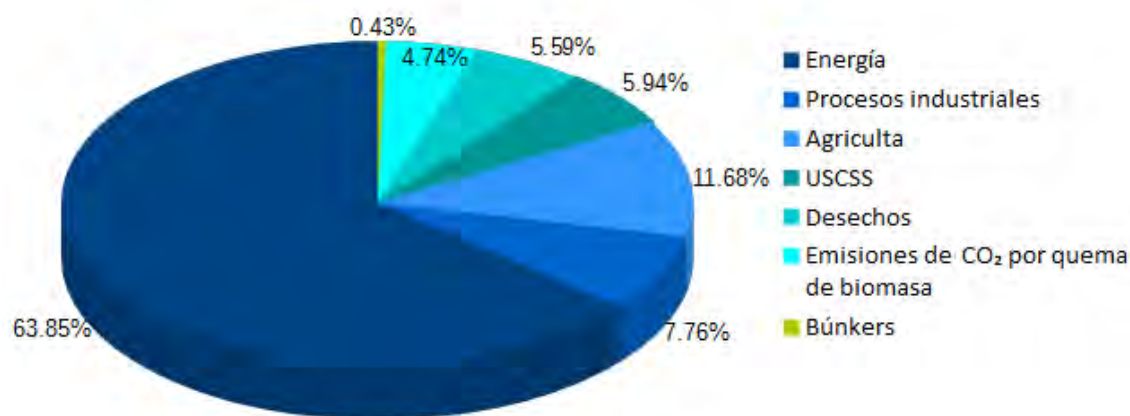


Figura 1.3: Porcentaje de emisiones de GEI en México, por sectores.

Las emisiones de CO₂ en 2010, tuvieron una contribución del 65.9% del total del inventario y con un incremento de 23.6% con respecto a 1990. En el país estas emisiones provienen principalmente de la quema de combustibles fósiles, USCUS y procesos industriales (figura 1.4) . Los sectores con mayor contribución porcentual a las emisiones de CO₂ en 2010 fueron: transporte con 31.1 %, generación eléctrica con 23.3%, manufactura y construcción con 11.4%. En la sección 1.2.2 de este trabajo se discute detalladamente la emisión de CO₂ debido al uso de combustibles fósiles.

En 2010, las emisiones de CH₄ presentaron un incremento de 59.8% con respecto a 1990; cuyas principales fuentes de emisión corresponden al tratamiento de desechos, sector energético y agricultura.

Por otra parte, las emisiones de N₂O presentaron un incremento del 23.1%; cuyas principales contribuciones provienen de los suelos agrícolas con 67.2%, seguida por transporte con 18.2%; manejo de estiércol con 9.3% y tratamiento y eliminación de

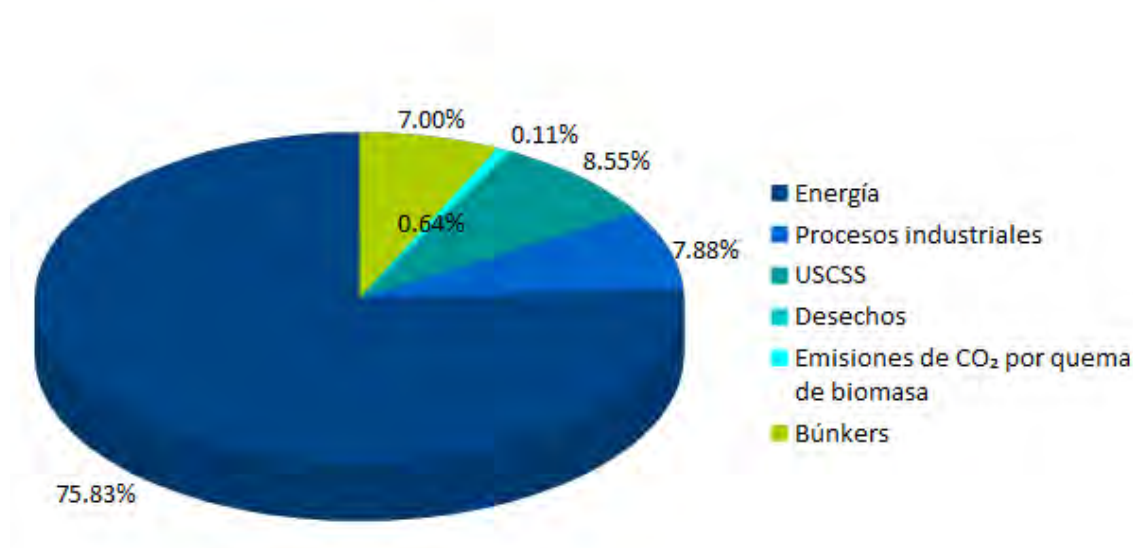


Figura 1.4: Porcentaje de emisiones de CO₂ en México, por sectores.

aguas residuales con 2.8 %. El incremento en las emisiones de N₂O del transporte se atribuye al aumento del parque vehicular y con ello el incremento en el consumo de combustible.

Por otro lado, las emisiones de HFC presentaron un incremento de 2.31 % con respecto a 1990, debido a un mayor uso de HFC en refrigeración y aires acondicionados en sustitución de los CFC controlados por una enmienda al Protocolo de Montreal. Esta enmienda propone una reducción de 85 % de emisiones de HFC en un periodo del año 2013 a 2033 por parte de los países desarrollados; mientras que las naciones en vías de desarrollo deberán disminuir este mismo porcentaje en el periodo de 2016 a 2043. Mientras que las emisiones de perfluorocarbonos (PFC) tuvieron un decremento de 80.1 %, puesto que los PFC en forma de CF₄ y C₂F₆ provienen de la producción de aluminio, la cual tuvo un fuerte disminución entre los años 1990 y 2010.

Las emisiones de SF₆ tuvieron un incremento del 319.7 %, al utilizarse este gas como agente dieléctrico en distintos equipos y circuitos eléctricos.

1.2.1. Emisión de CO₂ en México debido a quema de combustibles fósiles

En esta sección se presentan los niveles de emisión de CO₂ por quema de combustibles fósiles, publicados por la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés) en el año 2015 [19, 20].

En el año 2013, México produjo un total de 451.8 millones de toneladas de CO₂ debido a la quema de combustibles fósiles, contribuyendo en 1.4% en las emisiones globales, donde casi la mitad es debido a la combustión de petróleo (figura 1.5).

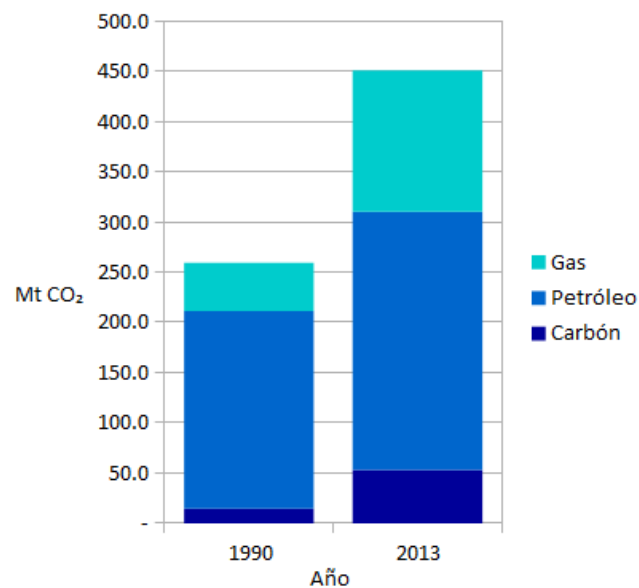


Figura 1.5: Emisiones de CO₂ por quema de distintos combustibles fósiles en México, comparando las emisiones por cada combustible en 1990 y 2013.

México presentó una emisión de 3.82 de toneladas de CO₂ per cápita en 2013; mientras que el promedio global fue de 4.52, estando México entre los países de la OECD (Organización para la Cooperación Económica y Desarrollo, por sus siglas en Inglés) con menor emisión per cápita, como se muestra en la figura 1.6.

El crecimiento en la población y la economía, así como la demanda de electricidad y transporte, son los impulsores principales (figura 1.7) de las emisiones de CO₂ por consumo energético. Debido a esto, entre los años 1990 y 2013 se tuvo un incremento del 74.1% en las emisiones totales de CO₂ por quema de combustibles fósiles, como se observa en la figura 1.8.

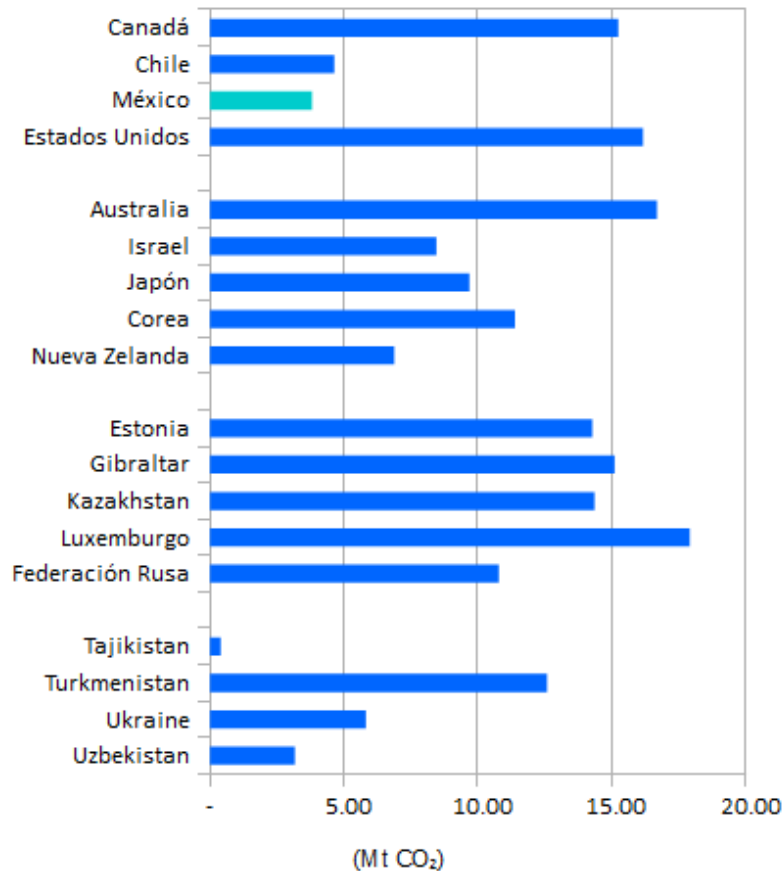


Figura 1.6: Emisiones de CO₂ por uso de combustibles fósiles per cápita en los países miembros de la OECD de América, Asia-Oceanía, los principales contribuyentes en Europa y algunos países fuera de la OECD (de arriba hacia abajo).

1.2.2. Políticas de mitigación en México

México forma parte de varios acuerdos a nivel regional que ofrecen una amplia gama de instrumentos para la cooperación en la mitigación del cambio climático, así como en la adaptación a sus impactos y para la protección del medio ambiente en general. En la figura 1.9, se presentan los acuerdos bilaterales de mayor relevancia en contexto regional, de acuerdo al 3er. volumen del Reporte Mexicano de Cambio Climático [21].

Estudios recientes [22], confirman que sin cambios en las políticas ambientales, la dependencia energética con el petróleo, carbón y gas prevalecerá por al menos las

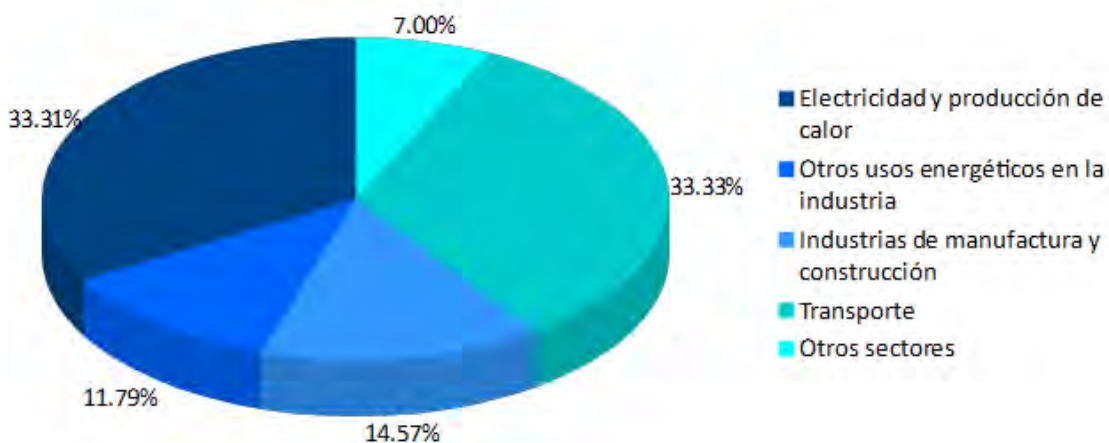


Figura 1.7: Emisiones de CO₂ por sectores de producción debido a la quema de combustibles fósiles.

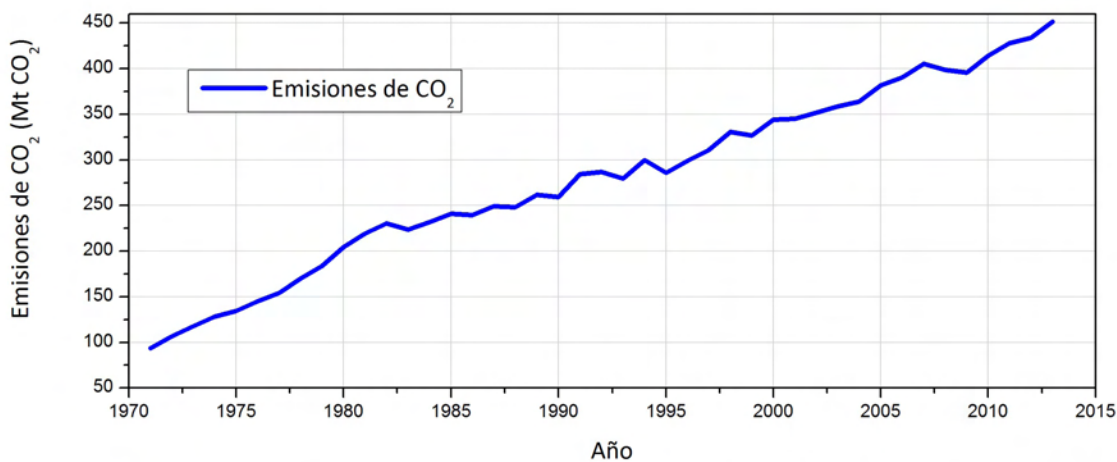


Figura 1.8: Emisiones de CO₂ por uso de combustibles fósiles en México, del año 1971 al 2013.

siguientes décadas. Esto implica que la emisión de dióxido de carbono por quema de combustibles fósiles seguirá en aumento. Sin embargo, existen tecnologías que podrían disminuir las emisiones de CO₂ y revertir esta tendencia. Una propuesta prometedora

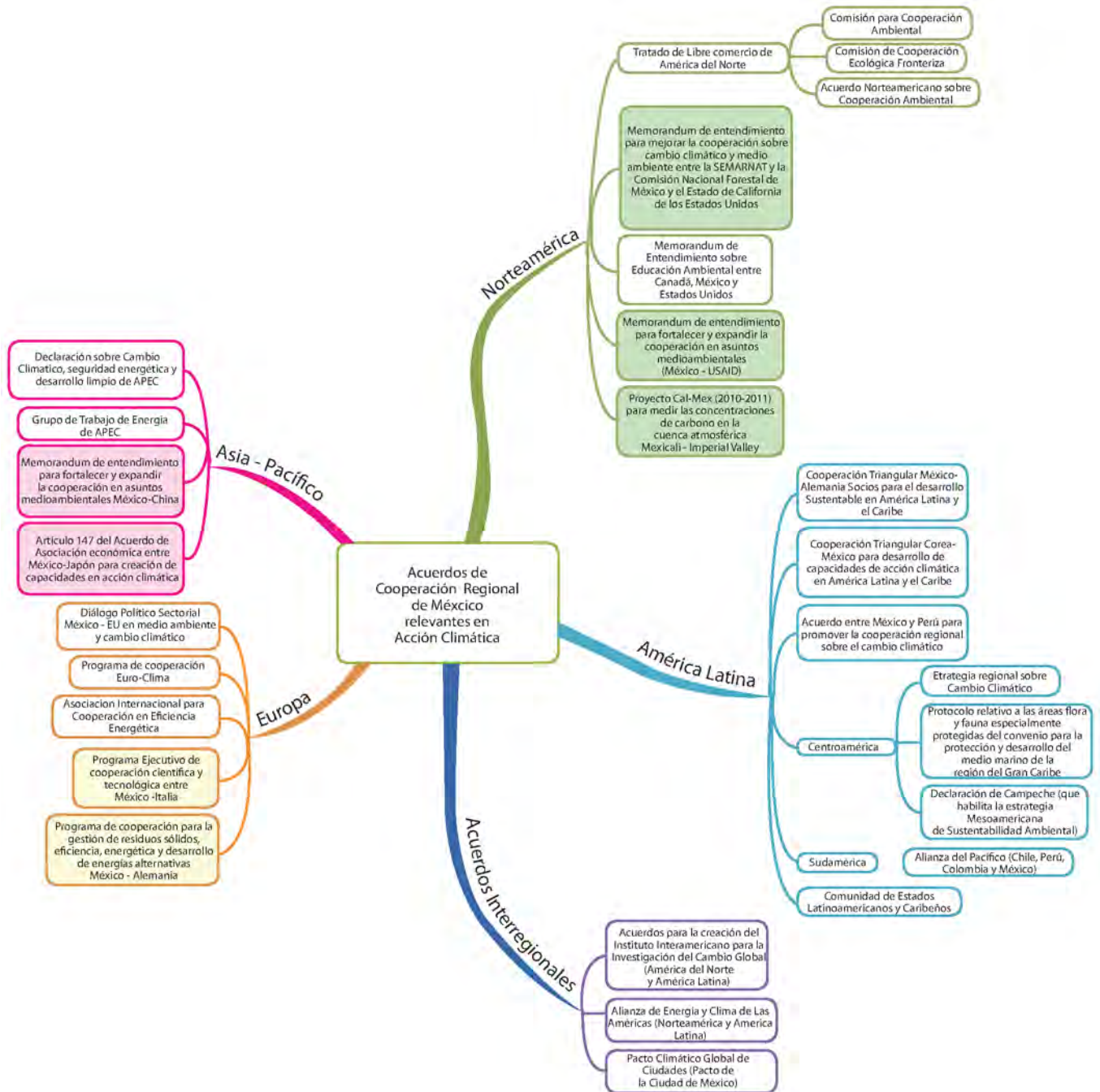


Figura 1.9: Acuerdos regionales de México que tratan el cambio climático, donde los recuadros coloreados destacan los acuerdos más importantes.

es la captura química y almacenamiento del dióxido de carbono. Actualmente, es la

única opción que se tiene para mitigar la emisión de gases de efecto invernadero provenientes del consumo a gran escala de combustibles fósiles; ya que actualmente el CO₂ capturado es inyectado en el subsuelo para evitar que se libere nuevamente hacia la atmósfera [23].

1.3. Captura de CO₂

La captura y almacenamiento de CO₂, realizados de manera efectiva, permitiría que los países siguieran utilizando estos recursos y de manera simultánea reducir significativamente la emisión de gases de efecto invernadero.

1.3.1. Importancia e impacto a futuro

Alrededor del 69 % de las emisiones totales de CO₂ y el 30 % del resto de los gases de efecto invernadero provienen del sector energético. Análisis del informe Perspectivas sobre la Tecnología de Energía (ETP, por sus siglas en inglés) del 2016, predice que la emisión de CO₂ del sector energético aumentará en un 130 % para el año 2050, sin reformas energéticas, principalmente por la quema de combustibles fósiles. Este crecimiento en las emisiones propiciaría un aumento en la temperatura de la Tierra de 4 a 7 °C [24]. La captura y almacenamiento de dióxido de carbono tendría que contribuir en una quinta parte del recorte de las emisiones de CO₂ para reducir la emisión mundial de gases de efecto invernadero en un 50 % para el año 2050 y a un costo razonable.

1.3.2. Tecnologías para captura de CO₂

El sector energético, de transporte e industrial contribuyen con el 80 % de emisiones totales de CO₂. Donde el sector energético es responsable del 40 % de estas emisiones.

Existen tres tecnologías para captura de CO₂ que se asocian a distintos procesos de combustión: post-combustión, pre-combustión y oxi-combustión. Estos métodos de captura se resumen en la figura 1.10 [25] y se discuten sus ventajas y desventajas en las secciones siguientes.

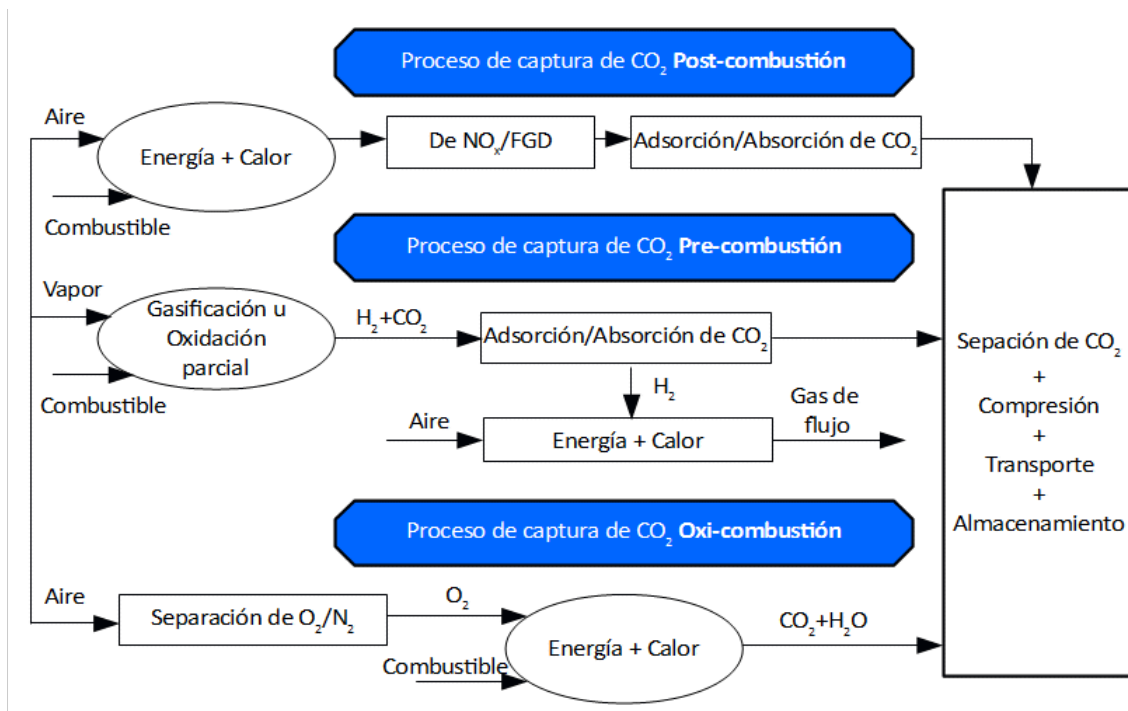


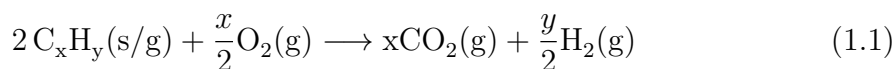
Figura 1.10: Tecnologías de captura de CO₂.

1.3.2.1. Post-combustión

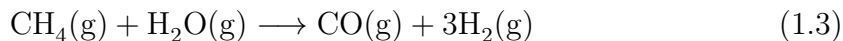
En este proceso, el CO₂ se separa del gas de escape que se produce después de ocurrida la combustión. Algunas de las técnicas utilizadas para la separación de CO₂ en este proceso es la quimisorción, membranas de separación y destilación a bajas temperaturas [26]. A pesar de ser la tecnología preferencial para la retroalimentación de plantas energéticas, la separación presenta varias desventajas. Una de ellas consiste en que el CO₂ se encuentra diluido en el gas de escape (13-15 %vol. en sistemas de quema de carbón, 7-8 % en quemadores de gas) y a presiones bajas (± 1 bar), lo que implica que se tiene que tratar un gran volumen de gas [27] para que la captura llegue a la concentración de CO₂ (más del 95.5 %) requerida para su transporte y almacenamiento [28, 29]. El Laboratorio Nacional de Tecnología Energética de los EUA estima que la captura de CO₂ post-combustión aumentaría el costo de producción de energía eléctrica en 70 %.

1.3.2.2. Pre-combustión

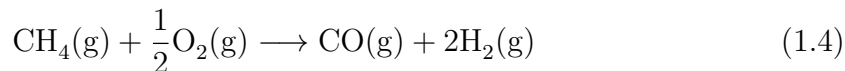
En este proceso, el combustible (generalmente carbón o gas natural) es tratado antes de la combustión. Dicho combustible se hace reaccionar con oxígeno o aire, en algunos casos vapor de agua, para generar principalmente monóxido de carbono e hidrógeno [30]. A este tratamiento se le conoce como gasificación, oxidación parcial o reformado. La mezcla de CO y H₂ se hace pasar por un reactor catalítico, donde el CO reacciona con vapor para producir CO₂ y más H₂. Se separa el CO₂ y el H₂ se utiliza como combustible en una turbina de gas. Este procedimiento es ampliamente utilizado en la gasificación de carbón [31]. El proceso de gasificación de carbón se resume en las reacciones 1.1 y 1.2 [32], donde x y y dependen de la composición del combustible.



Asimismo, la biomasa o materia orgánica y gas natural pueden utilizarse en el proceso de captura de CO₂ pre-combustión. El proceso de gasificación de biomasa es similar al de gasificación de carbón, y para el gas natural existen varios métodos de gasificación. Estos métodos incluyen el reformado de vapor, oxidación parcial y reformado autotermal. En el reformado de vapor, metano (CH₄) y vapor de agua reaccionan para formar CO y H₂, como se muestra en la reacción 1.3, que es un proceso endotérmico que requiere temperaturas de 700 a 800 °C.



La oxidación parcial consta de la reacción exotérmica de oxígeno y metano que se presenta en la reacción 1.4 [33], mientras que el reformado autotermal es la combinación de ambos métodos.



Posteriormente, la mezcla de los gases se enfría y el CO₂ se separa utilizando Selexol, que es un solvente que separa gases ácidos, como el CO₂, de gases de síntesis como

los producidos por gasificación de carbón.

1.3.2.3. Oxi-combustión

El proceso de oxi-combustión consiste en la quema de combustible en una atmósfera casi pura de oxígeno en lugar de aire, que resulta en mayor concentración de CO_2 (hasta 80 %) en los gases de escape. Además, para la oxi-combustión se utilizan procesos físicos de separación para la producción de O_2 y captura de CO_2 , evitando así el uso de reactivos y/o solventes y con ello mitigar los gastos de operación y desecho de los sólidos o líquidos producidos por ellos [34, 35].

1.3.2.4. Comparación de las tecnologías de captura de CO_2

En el cuadro 1.2 se muestran las principales ventajas y desventajas [36] de las tecnologías para capturar CO_2 , previamente mencionadas en la sección 1.3.2.

1.3.3. Cerámicos alcalinos para captura de CO_2

La ciencia de materiales propone una posible solución a la problemática actual del aumento de la emisión de CO_2 hacia la atmósfera. Una gran variedad de materiales han sido estudiados como captores de CO_2 , entre ellos destacan los cerámicos alcalinos. Esta tecnología consiste en la captura de CO_2 post-combustión por medio de un proceso de quimisorción.

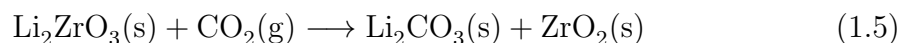
Un cerámico alcalino es un material binario, donde uno de los metales es un elemento alcalino, por ejemplo: el titanato de sodio (Na_2TiO_3), ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) y cuprato de litio (Li_2CuO_2). Estos cerámicos presentan la habilidad de capturar CO_2 de manera selectiva bajo distintas condiciones de presión, humedad, composición de la mezcla de gases e intervalos de temperatura amplios [37]. Estas condiciones experimentales influyen en la captura de CO_2 , modificando el mecanismo de captura.

El primer cerámico alcalino que se estudió como captor de CO_2 fue el metazirconato de litio (Li_2ZrO_3), publicado por Nakagawa y Ohashi [38]. En este estudio se utilizó para absorber CO_2 químicamente en un intervalo de temperatura entre 450 y 550 °C, de acuerdo a la reacción 1.5; destacando que a temperaturas mayores a 700 °C dicha reacción es reversible; es decir, el CO_2 es desorbido y el material se

Cuadro 1.2: Principales ventajas y desventajas de las tecnologías de captura de CO₂.

Tecnología	Ventajas	Desventajas
Post-combustión	<ul style="list-style-type: none"> • Posibilidad de implementación en plantas eléctricas existentes • Tecnología de solventes comprobada a escalas pequeñas • Disponibilidad actual 	<ul style="list-style-type: none"> • Presión parcial baja de CO₂ • Grandes cantidades de gas de flujo a tratar • Demanda energética alta (25-35 % del total de la planta)
Gasificación de carbón	<ul style="list-style-type: none"> • Alta concentración de CO₂ • Menor costo energético para separación de CO₂ respecto a post-combustión • Co-producción de H₂ 	<ul style="list-style-type: none"> • Disponibilidad baja de plantas de carbón • No probado en plantas energéticas • Se necesita desarrollar tecnologías para separación de CO₂
Oxi-combustión	<ul style="list-style-type: none"> • Quemadores convencionales • Menores cantidades de gas de flujo 	<ul style="list-style-type: none"> • Pruebas para quemadores a gran escala siguen en curso • No hay disponibilidad comercial de quemadores para oxi-combustión • Alto costo en producción de oxígeno

regenera.



Además, el Li₂ZrO₃ presenta alta estabilidad térmica y cambios volumétricos pequeños [39]. En 1 cm³ de este material es posible capturar aproximadamente 534 cm³ de CO₂, con un incremento en su volumen del 34 %.

1.3.3.1. Materiales cerámicos de litio

Entre los cerámicos alcalinos propuestos y más estudiados como captore de CO_2 se encuentran cerámicos de sodio y litio: zirconatos de litio (Li_2ZrO_3 y $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$), silicatos de litio (Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3) y metazirconato de sodio (Na_2ZrO_3), cuyas capturas teóricas se muestran en la figura 1.11. Como se observa en esta figura, el cerámico con mayor capacidad de captura teórica es el Li_2O con 30 mmol/g de CO_2 . Sin embargo, los óxidos metálicos como el Li_2O no han sido considerados como opciones viables para la captura de CO_2 ; esto es debido a factores de reactividad y cinética de reacción [37]. En particular, el Li_2O se sublima por efecto de la temperatura [40].

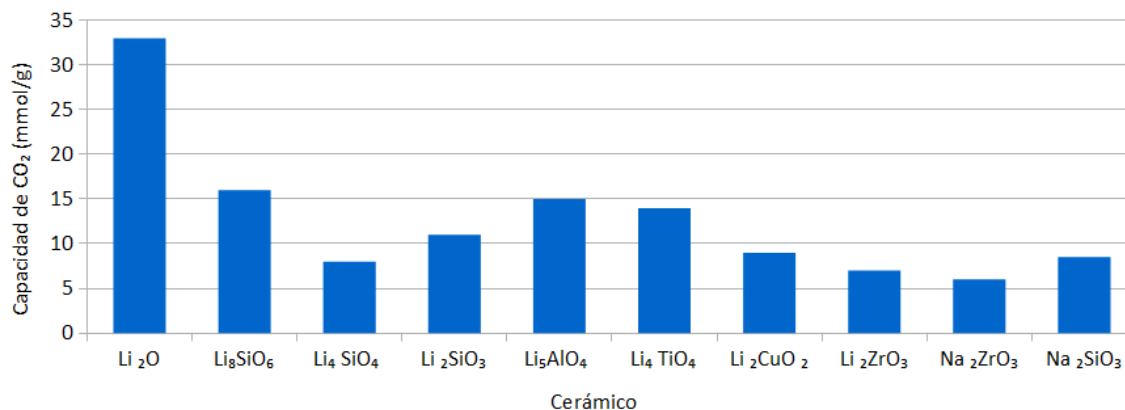


Figura 1.11: Capacidad de captura teórica de CO_2 para distintos cerámicos alcalinos.

Otros cerámicos estudiados a menor escala como captore de CO_2 son el titanato de litio (Li_4TiO_4), titanato de sodio (Na_2TiO_3), aluminatos de litio (Li_5AlO_4 y LiAlO_2) y el cuprato de litio (Li_2CuO_2). En general, todos estos materiales de litio y sodio, presentan un mecanismo similar de quimisorción. Inicialmente, el CO_2 reacciona con la superficie del cerámico formando una capa superficial de carbonato correspondiente (Li_2CO_3 para cerámicos de litio y Na_2CO_3 para cerámicos de sodio) y el óxido residual correspondiente; este proceso consiste el mecanismo micrométrico. La formación del cascarón externo de carbonato produce cambios en el volumen del material y estos cambios inducen la formación de fracturas sobre la superficie. Las fracturas revelan nuevas superficies reactivas en el cerámico. Después, en el mecanismo atómico, los átomos de litio o sodio son diseminados desde el núcleo de las

partículas hacia la superficie para completar la reacción. Esta diseminación o difusión iónica se ha propuesto como el paso limitante en el proceso de quimisorción del CO_2 [40, 41]. La difusión de litio o sodio puede ocurrir a través de las vacancias sobre el Li_2CO_3 o Na_2CO_3 , generadas por temperaturas altas. Entonces, los átomos de litio o sodio pueden diseminarse hacia la superficie de la partícula y continuar con el proceso de absorción de CO_2 , de manera que aumenta la capa externa de carbonato-óxido residual. Este mecanismo de quimisorción de CO_2 , para un cerámico de litio, se muestra en la figura 1.12.

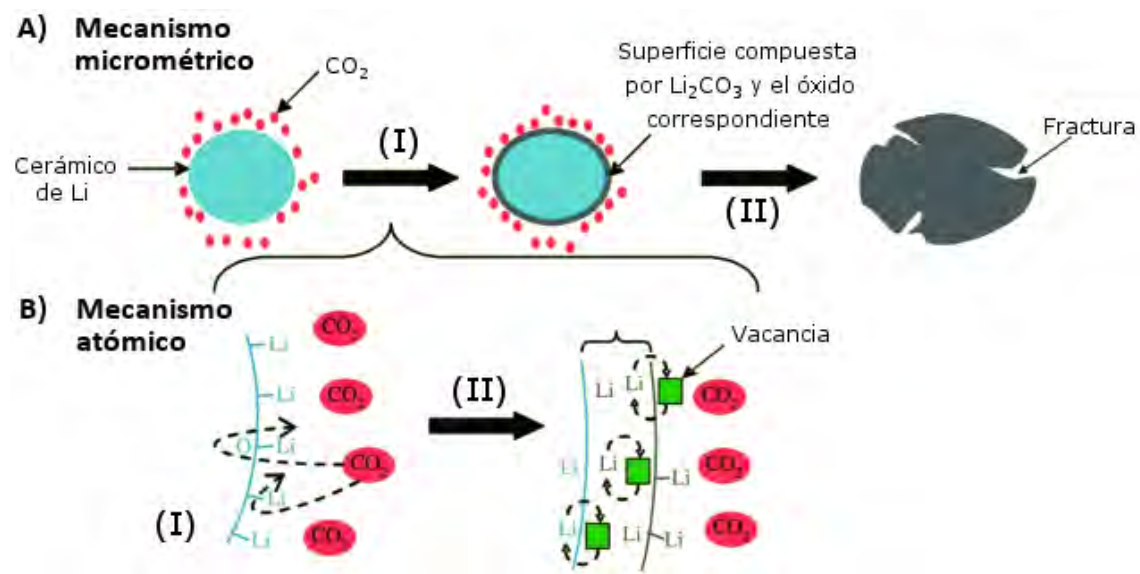


Figura 1.12: Mecanismo A) micrométrico y B) atómico de absorción de CO_2 para materiales de litio. I) reacción superficial donde se forma Li_2CO_3 y II) absorción en el bulto del material.

1.3.3.2. Mezclas eutécticas

Existen distintas propuestas para aumentar la eficiencia de la captura de CO_2 en distintos materiales cerámicos, entre ellas se encuentra la adición de carbonatos al cerámico; esto con la finalidad de formar fases eutécticas que promuevan el proceso de difusión en el material.

La presencia de sustancias ajenas dentro de la red cristalina de un material, aún en cantidades pequeñas, interrumpe su estructura uniforme y debilita las fuerzas de

atracción entre las componentes de la red. De manera que las impurezas, usualmente, bajan la temperatura en la que se derrite por completo el material y un incremento del intervalo de la temperatura de fusión.

Suponiendo que se tienen dos compuestos X y Y con puntos de fusión idénticos; si X y Y son el mismo compuesto, el punto de fusión de la mezcla será el mismo que el punto de fusión puro de X o Y . Si X y Y no son el mismo compuesto, uno actúa como impureza en el otro y el punto de fusión de la mezcla será menor y más extenso (un intervalo más amplio) que los puntos de fusión individuales de X y Y .

Sin embargo, existe una mezcla de dos compuestos, X y Y , que tiene un punto de fusión mucho menor que cualquier otra mezcla de estos dos compuestos. A esta mezcla particular se le denomina “mezcla eutéctica”. El punto de fusión de la mezcla eutéctica recibe el nombre de “punto eutéctico” [42].

Investigaciones anteriores [43, 44, 45, 46, 47], muestran que el proceso de captura de CO_2 en algunas estructuras de cerámicos alcalinos se ve apreciablemente beneficiado al formar mezclas eutécticas con distintos carbonatos.

En estas mezclas eutécticas, los carbonatos poseen un punto de fusión menor que la temperatura en la que ocurre el proceso de captura del CO_2 . Esta propiedad permite la formación de una capa de carbonato fundido; que disminuye la temperatura de fusión parcial del material y por lo tanto, favorece distintos procesos de difusión involucrados en el mecanismos de captura del CO_2 [47].

Asimismo, se ha mostrado que el proceso de quimisorción de CO_2 se ve favorecido de manera significativa debido a la adición de carbonatos de sodio (Na_2CO_3) o potasio (K_2CO_3) [48]. Al adicionar 10 % en peso de carbonatos de sodio o potasio al Li_8SiO_6 , se observó que la quimisorción de CO_2 total mejoró, en distintos intervalos de temperatura y fue mayor que la observada para el Li_8SiO_6 a temperaturas menores a 650 °C. Las muestras de Li_8SiO_6 mezcladas mecánicamente con carbonato de potasio, sodio o sodio-potasio presentaron máximos en la ganancia de masa por captura de CO_2 de 32 wt % a 400 °C, 42 wt % a 550 °C, y 38 wt % a 600 °C, respectivamente. Mientras que la ganancia de masa correspondiente al Li_8SiO_6 es <2 wt %, 17 wt % y 30 wt %, a las mismas temperaturas. Estos resultados se atribuyeron a la formación de fases eutécticas [47].

Otro ejemplo, es el caso del aluminato de litio ($\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$). Donde se adicionó 10 wt % de carbonato de sodio o potasio al $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, durante o después de la síntesis

de este cerámico. La presencia de estos carbonatos resultaron en distintas mejoras de las propiedades de captura de CO_2 del $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$. De igual manera al Li_8SiO_6 , la mejora en la capacidad de captura del aluminato de litio fueron atribuidos a la formación de fases eutécticas [49].

Este fenómeno ocurre debido a que a altas temperaturas el Li_2CO_3 , que se forma durante la quimisorción de CO_2 en cerámicos de litio, forma una fase eutéctica con los carbonatos K_2CO_3 y Na_2CO_3 ; de manera que existe una fase de fundido parcial (figura 1.13 [50, 51]) en la superficie del material que favorece los procesos difusivos [40, 52, 47].

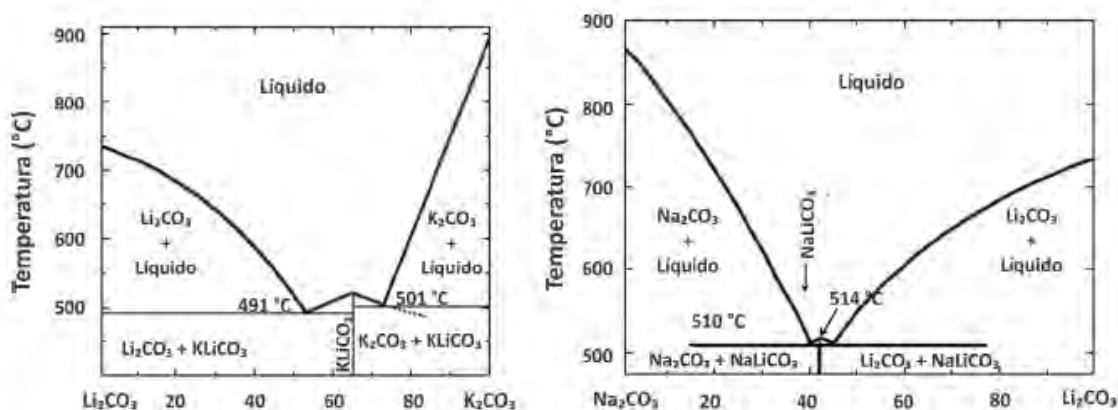


Figura 1.13: Diagramas de fase para los sistemas $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ y $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$.

1.3.3.3. Cuprato de litio

El cuprato de litio, Li_2CuO_2 , ha sido utilizado en distintas aplicaciones eléctricas. Por ejemplo, como cátodos en baterías de litio y como material superconductor, debido a la alta difusión iónica del litio en este cerámico [53]. Algunas de estas propiedades de difusión se atribuyen a la estructura cristalina del Li_2CuO_2 constituida por cadenas unidimensionales de unidades planares cuadradas de CuO_4 (figura 1.14) [54], donde los átomos de litio se encuentran entre estos planos. El Li_2CuO_2 presenta una estructura cristalina ortorrómbica con los parámetros de celda $a = 3.655 \text{ \AA}$, $b = 2.860 \text{ \AA}$, $c = 9.337 \text{ \AA}$ y $Z = 2$ [55].

El Li_2CuO_2 también ha sido reportado como un material capaz de capturar CO_2 en un intervalo de temperaturas de 120 a 650 °C. En estos estudios se reporta un

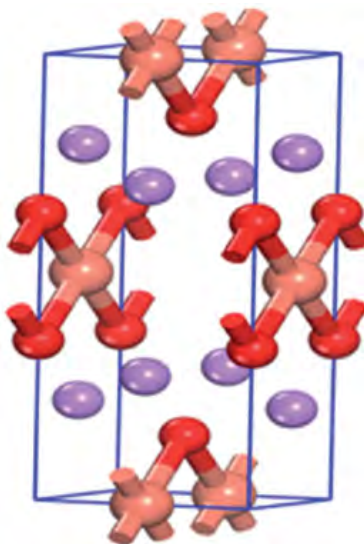


Figura 1.14: Estructura cristalográfica del Li_2CuO_2 . Donde el color rojo representa a los átomos de oxígeno, el morado a los átomos de litio y el naranja a los de cobre.

máximo teórico en la capacidad de quimisorción de CO_2 de 9.11 mmol de CO_2 por gramo de Li_2CuO_2 , es decir, 0.401 g de CO_2 por g de cerámico [56].

Además, se publicó recientemente [57] que el Li_2CuO_2 funciona como catalizador para la oxidación de CO en un amplio intervalo de temperatura y subsecuentemente como captor de CO_2 por proceso de quimisorción, independientemente de la presencia o ausencia de oxígeno, haciéndolo un material bifuncional. En presencia de oxígeno, la conversión de CO a CO_2 es detectable a 160 °C y la conversión total se alcanza a 440 °C. Mientras que en ausencia de oxígeno, la oxidación de CO se desplaza a 440 °C.

A partir de estos resultados y considerando que a la fecha no existe reporte de la adición de carbonatos de sodio o potasio al Li_2CuO_2 , surge la motivación de este trabajo de investigación. Se busca mejorar el rendimiento del Li_2CuO_2 como captor de CO_2 , al realizar mezclas eutécticas de Li_2CuO_2 con distintas concentraciones de Na_2CO_3 y K_2CO_3 .

Planteamiento del trabajo de tesis

En este trabajo de investigación se estudian los efectos microestructurales y químicos de la adición de carbonatos de sodio y potasio al cerámico alcalino cuprato de litio con el propósito de modificar su comportamiento de captura de dióxido de carbono en distintos intervalos de temperatura y así mejorar su eficiencia como captor de CO_2 .

Este proyecto de tesis se encuentra dividido en cinco capítulos, donde en el primero se presentó la situación actual de la contaminación atmosférica y se planteó el uso de materiales captadores de dióxido de carbono como una posible forma de tratarlo. En el segundo capítulo, se presentan la hipótesis que motivó el trabajo así como los objetivos. En el tercero, se explica la metodología experimental que se utiliza en este proyecto para llegar a los objetivos establecidos. En el cuarto capítulo, se analizan y discuten los resultados adquiridos consecuentes del método utilizado para sintetizar, caracterizar y evaluar los materiales obtenidos como captadores de CO_2 . En el último capítulo se muestran las conclusiones de este trabajo.

2.1. Hipótesis

Se ha estudiado con anterioridad que el cuprato de litio (Li_2CuO_2) funciona como captor de dióxido de carbono. Asimismo, se han estudiado los efectos de la adición de carbonatos de sodio y potasio al cerámico alcalino oxosilicato de lito (Li_8SiO_6) durante la quimisorción de CO_2 . La presencia del carbonato de sodio, de potasio o de ambos, modifica el proceso de quimisorción del Li_8SiO_6 en distintos intervalos

de temperatura, debido a la formación de fases eutécticas. Se espera que al agregar carbonatos de sodio y potasio al Li_2CuO_2 también se formen fases eutécticas, promoviendo los procesos difusivos durante la captura de CO_2 y de tal manera aumentar su eficiencia como captor de dióxido de carbono.

2.2. Objetivos

2.2.1. General

Determinar los efectos de la adición mecánica de carbonatos de sodio y potasio en el cuprato de litio, sobre sus propiedades fisicoquímicas, así como su comportamiento durante la sorción de dióxido de carbono (CO_2) a distintas temperaturas.

2.2.2. Particulares

- Determinar las condiciones de síntesis de cuprato de litio (Li_2CuO_2) por reacción química en estado sólido a partir de óxido de litio (Li_2O) y óxido de cobre (CuO).
- Estudiar el efecto de agregar 10 % en masa de carbonatos de sodio (Na_2CO_3) y/o potasio (K_2CO_3) al Li_2CuO_2 , posterior a la síntesis, sobre sus características fisicoquímicas.
- Caracterizar los materiales preparados con y sin la adición de carbonatos mediante difracción de rayos X (XRD), fisisorción de N_2 y microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Someter los materiales preparados con y sin la adición de carbonatos a análisis termogravimétricos (TGA) dinámicos (30 a 900 °C) e isotérmicos (400, 500, 600, 650 y 700 °C) en atmósfera de CO_2 , para comparar el comportamiento en la captura de dióxido de carbono.
- Estudiar el comportamiento en la captura de CO_2 del Li_2CuO_2 y comparar éste con el comportamiento de los materiales modificados con carbonatos.

Desarrollo experimental

En la figura 3.1 se presenta, de manera general, la metodología experimental que se siguió en este trabajo.

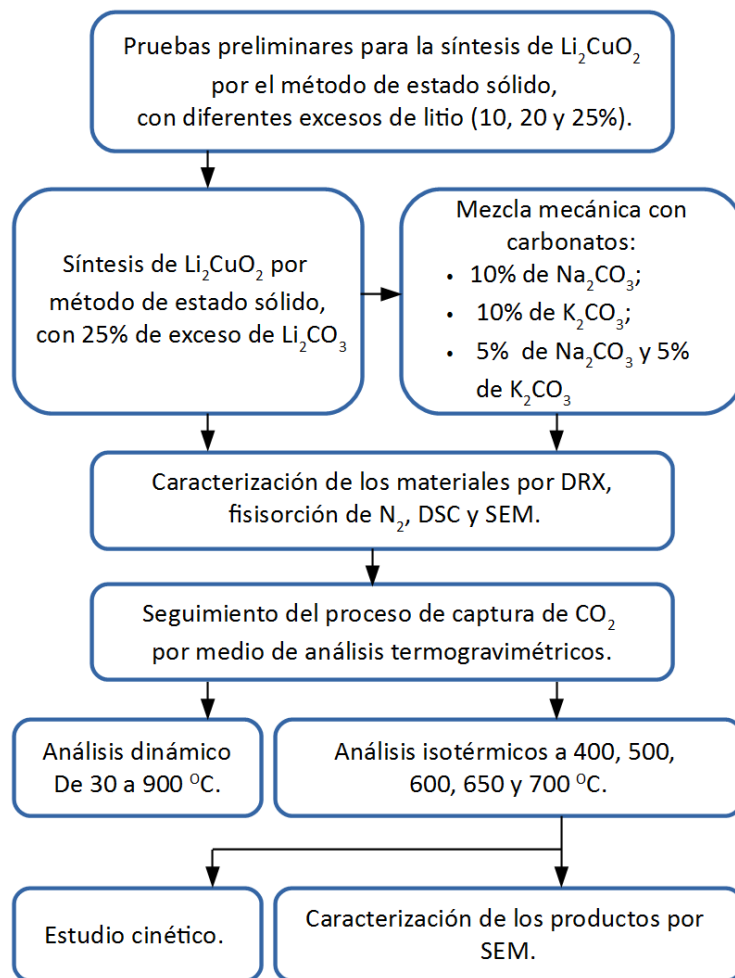


Figura 3.1: Diagrama general del desarrollo experimental.

3.1. Síntesis

La síntesis del cuprato de litio (Li_2CuO_2) se realizó por reacción en estado sólido. Este método consistió en incorporar los reactivos óxido de cobre (CuO , Meyer, 99 %) y óxido de litio (Li_2O , Aldrich, 97 %) para obtener Li_2CuO_2 , mediante molienda mecánica en un mortero de ágata hasta obtener una mezcla homogénea y polvos finos; después ser calcinada en una atmósfera predeterminada. Posteriormente, se calcinó la mezcla a a 800 °C por 12 h, utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min en atmósfera de aire, ocasionando que reaccionen estos sólidos y así obtener el cerámico deseado.

Se realizaron dos pruebas preliminares en la síntesis del Li_2CuO_2 antes de obtener una fase sin exceso de CuO .

Primero, se buscó sintetizar el Li_2CuO_2 a partir de reacción en estado sólido de los precursores Li_2O y CuO mencionados anteriormente y con diferentes excesos de litio, del 10, 20 y 25 % en masa. Después de realizar la molienda mecánica, se separó equivalentemente la mezcla correspondiente en dos crisoles. Estos se calcinaron a la temperatura y bajo las condiciones previamente mencionadas. Trás este periodo, las muestras con distintos excesos de litio fueron sometidas a difracción de rayos X.

Los cálculos estequiométricos realizados para obtener la cantidad necesaria de cada uno de los reactivos se presentan en las ecuaciones 3.1 y 3.2.

$$2 \text{ g Li}_2\text{CuO}_2 \times \left(\frac{1 \text{ mol Li}_2\text{CuO}_2}{109.41 \text{ g Li}_2\text{CuO}_2} \right) \times \left(\frac{(1+x) 2 \text{ mol Li}_2\text{CuO}_2}{1 \text{ mol Li}_2\text{CuO}_2} \right) \dots \quad (3.1)$$

$$\dots \times \left(\frac{1 \text{ mol Li}_2\text{O}}{2 \text{ mol Li}_2\text{CuO}_2} \right) \times \left(\frac{29.88 \text{ g Li}_2\text{O}}{1 \text{ mol Li}_2\text{O}} \right) \times \left(\frac{1}{0.97} \right) = y \text{ Li}_2\text{O}$$

$$2 \text{ g Li}_2\text{CuO}_2 \times \left(\frac{1 \text{ mol Li}_2\text{CuO}_2}{109.41 \text{ g Li}_2\text{CuO}_2} \right) \times \left(\frac{1 \text{ mol Cu}}{1 \text{ mol Li}_2\text{CuO}_2} \right) \times \left(\frac{1 \text{ mol CuO}}{1 \text{ mol Cu}} \right) \dots$$

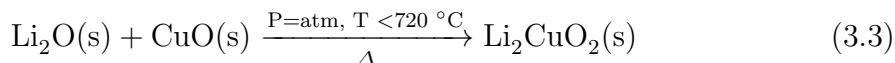
$$\dots \times \left(\frac{79.55 \text{ g CuO}}{1 \text{ mol CuO}} \right) \times \left(\frac{1}{0.99} \right) = z \text{ CuO} \quad (3.2)$$

Donde en la ecuación 3.1, x es la cantidad de exceso de litio utilizado (0.10, 0.15 y 0.25 para 10, 15 y 25 %, respectivamente), 109.41 g es el peso molecular del Li_2CuO_2 ,

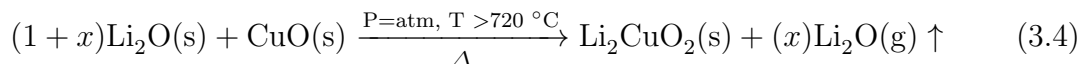
29.88 g es el peso molecular del reactivo Li_2O , 0.97 corresponde al 97 % de pureza del reactivo Li_2O y y es la cantidad en gramos de reactivo Li_2O necesario para obtener 2 g de Li_2CuO_2 . En la ecuación 3.2, 109.41 g es el peso molecular del Li_2CuO_2 , 79.55 g es el peso molecular del reactivo CuO , 0.99 corresponde al 99 % de pureza del reactivo CuO y z es la cantidad en gramos de reactivo CuO necesario para obtener 2 g de Li_2CuO_2 .

La cantidad de reactivos necesarios en la síntesis de Li_2CuO_2 obtenida fue de $y = 0.6194$, 0.6757 y 0.7039 g de Li_2O para 10, 20 y 25 % de exceso de litio, respectivamente; mientras que la cantidad de CuO necesario fue de $z = 1.4688$ g.

La reacción química estequiométrica correspondiente a la síntesis de Li_2CuO_2 se muestra en la ecuación 3.3.



Mientras que la correspondiente a a distintos excesos de litio está dada por la ecuación 3.4; donde x es 0.10, 0.20 ó 0.25 de acuerdo al porcentaje de exceso de litio.



Se sintetizaron cuatro lotes de cuprato de litio con 25 % de exceso de Li_2CO_3 bajo las mismas condiciones mencionadas anteriormente, para después mezclarlos en un solo lote y caracterizarlo por difracción de rayos X (XRD) y fisisorción de N_2 . Estos resultados se presentan en el Capítulo 4.

El cuprato de litio obtenido, se separó en cuatro muestras. A una de estas, se le adicionó 10 % en masa de carbonato de sodio (Na_2CO_3 , Aldrich, 100 %) por mezcla mecánica. A este material se le denotará como Na- Li_2CuO_2 . De la misma manera, en una segunda muestra se mezcló 10 % en masa de carbonato de potasio (K_2CO_3 , Sigma-Aldrich, 99 %) a la que se referirá como K- Li_2CuO_2 . Otra fue mezclada con una combinación de 5 % en masa de Na_2CO_3 y 5 % en masa de K_2CO_3 , a la que referirá como Na-K- Li_2CuO_2 . La última muestra se utilizó como referencia, ya que no fue modificada con algún carbonato. La forma en la que se referirá a cada muestra se resume en el cuadro 3.1.

Cuadro 3.1: Forma en la que se nombró cada una de las muestras de Li_2CuO_2 según el carbonato adicionado.

Muestras	Carbonatos	Porcentaje en masa (%)	Nombre
1	Ninguno	N/A	Li_2CuO_2
2	Na_2CO_3	10	Na- Li_2CuO_2
3	K_2CO_3	10	K- Li_2CuO_2
4	Na_2CO_3 y K_2CO_3	5 y 5	Na-K- Li_2CuO_2

3.2. Caracterización

Los materiales sintetizados fueron caracterizados utilizando las siguientes técnicas: difracción de rayos X, fisisorción de N_2 y microscopía electrónica de barrido (SEM). Para evaluar la captura de CO_2 , se hicieron distintos análisis termogravimétricos -dinámicos e isotérmicos-, en atmósfera saturada de CO_2 .

3.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X de polvos (XRD) es una técnica analítica utilizada para identificar la estructura cristalina de un material. El material que se analiza es previamente molido de manera fina y homogeneizada.

Esta técnica se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. Estos rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para producir radiación monocromática, colimados para concentrarlos, y dirigidos hacia la muestra. La interacción del haz incidente con la muestra produce interferencia constructiva (y un haz difractado) cuando se cumple la ley de Bragg [58], que se muestra en la ecuación (3.5).

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (3.5)$$

donde θ es el ángulo que forma el haz difractado y plano de dispersión, d_{hkl} indica la distancia interplanar entre los planos cristalográficos que producen la difracción (figura 3.2 [59]) y λ es la longitud de onda del haz que incide. Estos rayos X difractados son detectados, procesados y contados 3.2. La conversión de los picos de difracción a espaciamentos d_{hkl} permite la identificación del cristal, puesto que cada cristal tiene un conjunto único de d_{hkl} . Esto se logra comparando las distancias d_{hkl} con patrones

de referencia estándar.

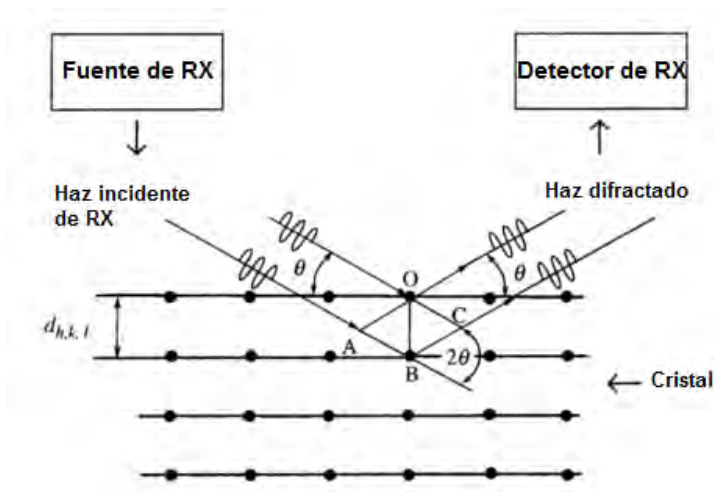


Figura 3.2: Condiciones en las que se produce difracción de rayos X en planos cristalográficos.

Un difractómetro de rayos X consiste en tres elementos básicos: un tubo de rayos X, un soporte para la muestra y un detector de rayos X. Los rayos X son generados en un tubo de rayos catódicos al calentar un filamento para producir electrones, acelerándolos hacia un blanco al aplicar un voltaje, y bombardeando el material con estos electrones. Cuando los electrones tienen suficiente energía para dislocar electrones de la capa interna del blanco, se produce un espectro característico de rayos X. Este espectro consiste en varios componentes, los más comunes son K_{α} y K_{β} . La componente K_{α} a su vez consiste de $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$; donde la primera tiene una longitud de onda ligeramente más corta y el doble de intensidad que la segunda. Las longitudes de onda específicas son características del blanco de metal (Cu, Fe, Mo, Cr). Es necesario filtrar estos rayos X para producir radiación monocromática, que generalmente se logra utilizando cristales monocromadores. El cobre es el material del blanco más comúnmente utilizado, con una radiación α de longitud de onda $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Estos rayos X son colimados y dirigidos hacia la muestra a identificar. Conforme la muestra y el detector son rotados, se registra la intensidad de los rayos X reflejados. Cuando la geometría de los rayos X incidentes en la muestra satisface la ley de Bragg, se produce interferencia constructiva y ocurre un pico en la intensidad. Un detector registra y procesa la señal de rayos X, después la convierte a una tasa de cuentas (cuentas por segundo).

La geometría del difractómetro de rayos X consiste en que la muestra se rota dentro del camino del haz colimado de rayos X en ángulos θ , mientras que el detector de rayos X rota en ángulos 2θ .

Esta técnica tiene las ventajas de ser rápida en la identificación de materiales desconocidos, requiere un pretratamiento mínimo de las muestras y la interpretación de los datos es bastante directa. Sin embargo, también tiene ciertas limitaciones, entre ellas: se requiere tener acceso a una base de datos con patrones de referencia estándar y además pueden ocurrir superposición de picos.

En este proyecto se utilizó XRD para corroborar la presencia de las fases cristalinas del Li_2CuO_2 en cada material que se sintetizó. Esto se realizó utilizando el difractómetro BRUKER D8 Advance con ánodo de cobre, con longitud de onda $\lambda \approx 1.54060 \text{ \AA}$. Las fases cristalinas fueron identificadas utilizando la base de datos Joint Committee on Powder Diffraction-International Center for Diffraction Data (JCPDS-ICDD).

3.2.2. Determinación del área superficial

Los métodos de adsorción de gases se utilizan para determinar el área superficial de polvos finos y superficies porosas [60]. El fenómeno de adsorción de gases se divide en dos tipos: adsorción física y adsorción química.

La adsorción física o fisisorción se refiere al mecanismo en el que las moléculas de gas se adhieren a una superficie a presión menor a la presión en la que se evapora el material, i.e., presión de vapor, donde los enlaces que se forman entre las moléculas adsorbidas y la superficie son débiles; como fuerzas de London, Van der Waals y puentes de hidrógeno. En cambio, en el proceso de quimisorción se forman enlaces covalentes o iónicos [61].

En un experimento de fisisorción, generalmente, se busca obtener una isoterma de adsorción-desorción. La sección de adsorción consta de las mediciones de la cantidad de gas adsorbido contra la presión de adsorción, a una temperatura constante. Si se conoce la cantidad de gas adsorbido en una monocapa (adsorbato), se puede calcular el área superficial del material (adsorbente) y determinar el área transversal promedio (a) de la molécula de adsorbato. Así, el área superficial (A_s) se calcula de acuerdo a

la ecuación 3.6.

$$A_s = n_m N_A a \quad (3.6)$$

donde N_A es el número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas/mol) y n_m es el número de moles de adsorbato en la monocapa.

3.2.2.1. Fisorción de N_2

El gas que se utiliza en este proyecto como adsorbato, para la determinación del área superficial de los materiales obtenidos, es nitrógeno (N_2). Por debajo de cierta presión, la cantidad de gas fisorbido incrementa conforme decrece la temperatura. La medición de la adsorción se realiza a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77 K = -196 °C). Midiendo el volumen de nitrógeno adsorbido a través del cambio de presión resultante, se determina el área superficial debajo de la monocapa de gas.

El equipo utilizado en este trabajo para determinar esta propiedad de textura es el Belsorp-mini II de BEL Japan. Donde 15 mg de cada muestra fueron previamente desgasificados en el Belprep-vacil de BEL Japan, Inc.; a temperatura ambiente (20 °C) por 12 h al vacío, para posteriormente determinar su capacidad para adsorber y desorber N_2 a 77 K. El Belsorp-mini II posee una sensibilidad de medición del diámetro de poro de 0.35 nm a 200 nm y un área mínima de detección de 0.01 m²/g.

El principio teórico de la adsorción de gases se basa en el modelo propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (BET) en los años cuarenta del siglo XX [62]. El modelo BET propone que se puede determinar el área superficial a partir del volumen (V_m) requerido para formar una monocapa de gas adsorbido, que se toma como el primer punto en el que cambia la pendiente de la isoterma. Esta relación se muestra en la ecuación 3.7

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{c \cdot V_m} + \frac{c - 1}{V_m \cdot c} \cdot \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (3.7)$$

donde V (cm³) es el volumen de gas adsorbido a presión p , p_0 es la presión de vapor del gas a temperatura T y c es un factor constante relacionado con la energía de adsorción.

De la gráfica de $\frac{p}{(p_0 - p)} \cdot \frac{1}{V}$ contra $\frac{p}{p_0}$ resulta en una línea recta con ordenada en el origen en $\frac{1}{c \cdot V_m}$ y pendiente $\frac{(c-1)}{V_m \cdot c}$; de donde es posible calcular V_m y c ; cuya linealidad se mantiene si $0.05 < p/p_0 < 0.5$. Posteriormente, se calcula el área superficial A_s a

través de la ecuación 3.8, donde se considera que el gas de absorción es N_2 :

$$A_s = \frac{V_m \cdot N_A \cdot 16.2 \text{ \AA}^2}{22.414 \text{ L}} \quad (3.8)$$

donde N_A es el número de Avogadro (6.022×10^{23}), 16.2 \AA^2 es el área ocupada por una molécula de N_2 y 22.414 L es el volumen ocupado por un mol de N_2 .

3.2.2.2. Modelo BJH

Uno de los métodos más comunes para la evaluación de la distribución de tamaños de poros es el modelo de Barrett, Joyner y Halenda (BJH). El modelo BJH se basa en la ecuación de Kelvin, que describe la relación entre el cambio en la presión de vapor y el radio de una interfaz curva líquido-gas. Sin embargo, este método se basa en que se suponen que los poros son cilíndricos; por lo que se puede subestimar el tamaño de poros no-cilíndricos [63].

3.2.2.3. Isotermas de adsorción

Se han hecho numerosos estudios sobre el comportamiento de las curvas de adsorción de distintos materiales distinguiendo seis tipos de isotermas de adsorción (figura 3.3), de acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés).

En la figura 3.3, la cantidad adsorbida se grafica contra la presión relativa, que es el cociente de la presión absoluta con la presión de saturación. Estas presiones de saturación han sido obtenidas de manera empírica para distintos gases al incrementar la presión del gas hasta que éste se condense. Conforme la presión absoluta se acerca a la presión de saturación, la adsorción alcanza su máximo. Asimismo, se puede obtener la isoterma de desorción al llegar al máximo de adsorción y después reducir sistemáticamente la presión, graficando la cantidad de moléculas desorbidas contra la presión.

La forma de las isotermas de adsorción-desorción pueden utilizarse para caracterizar la estructura de los poros de un material. Las isotermas de tipo I generalmente representan materiales microporosos (diámetros de poro $< 2\text{nm}$), donde la adsorción ocurre en una sola capa (monocapa).

Las isothermas de adsorción del tipo II y IV son muy similares, excepto que en la tipo IV presenta histéresis, o una curva desviada en la isoterma de desorción que puede estar relacionada con la condensación; y las de tipo II tienen una mayor presión de saturación. Las isothermas de adsorción de tipo II están presentes cuando ocurre adsorción en monocapa o multicapa en superficies sólidas, generalmente se relacionan con materiales macroporosos (diámetros de poro > 50 nm).

Las isothermas de adsorción del tipo III y V son muy similares en forma. Las de tipo V presentan histéresis en la curva de desorción, a diferencia de las tipo III. Las isothermas de tipo III generalmente representan materiales macroporosos, mientras que los tipo V se refieren a materiales mesoporos (diámetros de poro entre 2 nm y 50 nm).

Las de tipo VI corresponden a adsorción multicapa en una superficie uniforme sin poros [64].

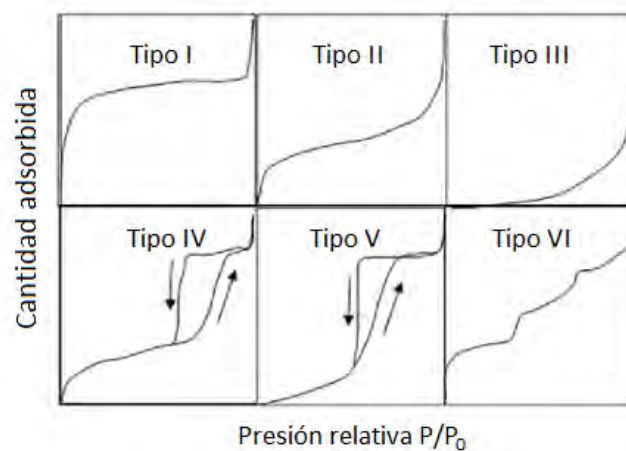


Figura 3.3: Diferentes tipos de isothermas de adsorción.

3.2.2.4. Curvas de histéresis

La IUPAC presenta cuatro tipos de curvas de histéresis (figura 3.4), donde el tipo I representa una distribución uniforme de poros sin canales interconectados.

El tipo II representan canales interconectados entre los poros, y los tipos III y IV representan principalmente poros en forma de rejilla.

Las curvas de histéresis tipo II y IV se diferencian en que las de tipo IV presentan adsorción limitada aún a presiones muy altas [64].

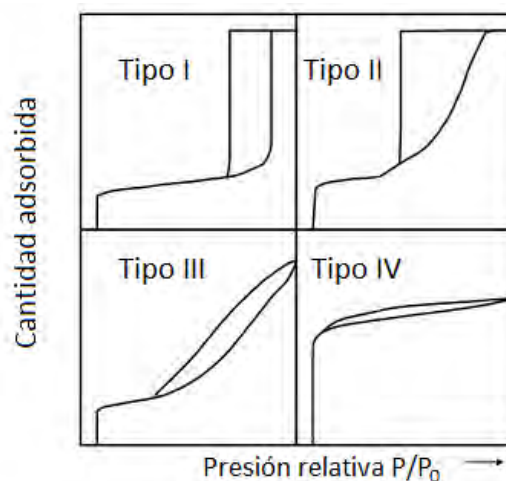


Figura 3.4: Tipos de histéresis.

3.2.3. Microscopía electrónica

Existen dos tipos de microscopía electrónica: de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). En este trabajo se utilizó SEM para caracterizar a los materiales antes y después del proceso de captura de CO_2 .

TEM es una técnica utilizada para observar detalles finos en la microestructura de un material es necesario utilizar técnicas de microscopía electrónica. La estructura de polímeros, cuyas dimensiones tienden a ser menos a un micrón, generalmente se estudian con estas técnicas, así como los defectos en la estructura de metales y materiales cerámicos. El electrón es la partícula más útil para generar la imagen de una superficie. Son fáciles de generar y se aceleran con ayuda de un campo electrostático, como poseen una carga pueden ser refractados, y por consiguiente direccionados utilizando campos magnéticos. Sin embargo, los electrones son absorbidos fácilmente por la materia, por lo que es necesario utilizar muestras extremadamente delgadas ($0.1 \mu\text{m}$ en metales). Para utilizar esta técnica, es necesario pretratar las muestras con ataque electroquímico o bombardeo iónico.

Este pretratamiento no es necesario para SEM, puesto que se utiliza principalmente para caracterizar la estructura superficial de un material.

3.2.3.1. Microscopía electrónica de barrido

Cuando se bombardea una superficie con un haz de electrones, ocurren fenómenos secundarios resultantes de la interacción de la muestra con el haz, como es la emisión de electrones secundarios y de rayos X. Los electrones secundarios pueden ser utilizados para formar una imagen de la superficie con la ayuda de un detector. Este tipo de microscopía recibe el nombre de microscopía electrónica de barrido [59].

En un microscopio electrónico de barrido (SEM), un haz primario de electrones bombardea la muestra barriendo toda su superficie resultando en emisiones que se utilizan para formar una imagen del material. La mayoría de las imágenes del SEM se producen a partir de electrones secundarios, que son los electrones emitidos por los átomos bombardeados por el haz primario de electrones. Los electrones secundarios son recolectados por un detector conforme el haz primario recorre la superficie. Cuando el haz primario incide sobre un punto alto de la muestra, este punto emite más electrones secundarios hacia el detector que los que emite una cavidad. Áreas elevadas se muestran brillantes y las cavidades se muestran oscuras. De esta manera se produce la imagen de la superficie de una muestra utilizando electrones secundarios [65].

En este proyecto el equipo que se utiliza es el FE SEM JEOL JSM-7600F, con un haz de electrones de 1 nA a 200 nA y voltaje de aceleración de 0.1 kV a 30 kV. La fuente de electrones consta de un emisor de ZrO/W que se calienta hasta 1600 °C.

3.2.4. Técnicas de calorimetría

Existen diversas técnicas de análisis térmico que se aplican para comprender el comportamiento de materiales bajo cambios de temperatura. Entre estas se encuentra el análisis diferencial térmico (DTA, por sus siglas en inglés), calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) y análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés). En este proyecto, las técnicas de calorimetría que se utilizan para estudiar el comportamiento de los materiales sintetizados y mezclados con carbonatos, son DSC y TGA [66].

3.2.4.1. Calorimetría diferencial de barrido

El funcionamiento del equipo de calorimetría diferencial de barrido, consta de una pequeña cantidad de muestra (menos de 20 mg) y un material de referencia (figura 3.5 [67]) cuya temperaturas se aumentan a una tasa constante, y el flujo de calor se mide como función de la temperatura o el tiempo. El DSC mide la diferencia de cantidad de calor (energía) requerida para incrementar la temperatura de la muestra y la referencia cuando se calientan o enfrían a la misma velocidad [66].

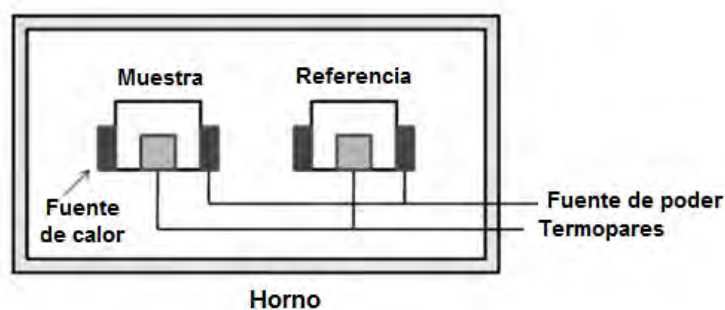


Figura 3.5: Esquema general del horno de un DSC, donde se calienta o enfría la muestra y una referencia a una tasa de calentamiento determinada.

Esta técnica se utiliza para medir las transiciones endotérmicas y exotérmicas en función de la temperatura; como reacciones de cristalización, fusión, descomposición, etc. Es frecuentemente utilizado para caracterizar polímeros, metales, y compuestos orgánicos e inorgánicos [67]. La integración de los picos en el termograma resultante del DSC permite calcular cambio en la entalpía del material de estudio.

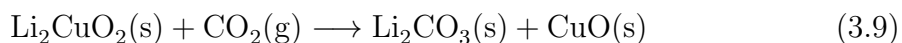
En este trabajo se aplicó esta técnica utilizando el equipo Pressure DSC, de Instrument Specialists Incorporated, para caracterizar los materiales sintetizados, así como los carbonatos de potasio y sodio utilizados como reactivos. Para todas las muestras, se utilizó como temperatura inicial 25 °C y 600 °C como temperatura final, con una rampa de calentamiento de 10 °C por minuto, en atmósfera de N₂, por 1 h.

3.2.4.2. Análisis termogravimétrico

Los análisis termogravimétricos (TGA) se utilizan para determinar la cantidad y la tasa de cambio en el masa de un material como función de la temperatura o tiempo en una atmósfera controlada. Estas mediciones son principalmente utilizadas

para determinar la composición de materiales y observar su estabilidad térmica a temperaturas de hasta 1000 °C. Esta técnica caracteriza materiales que exhiben pérdida o ganancia de masa debido a la descomposición, oxidación, deshidratación y reacción con el gas de la cámara. De esta manera, el TGA provee información acerca de la humedad y contenido volátil de los materiales, estabilidad térmica, cinética de descomposición, composición y efecto reactivo o corrosivo de la atmósfera sobre los materiales [67]. El equipo de TGA utiliza una balanza, donde en un lado de la balanza se coloca la muestra sobre un crisol y el crisol es suspendido dentro del horno, como se observa en la figura 3.6 [68]. El otro brazo de la balanza sostiene pesas adicionales para equilibrar la masa del aparato (figura 3.7 [68]). En el proceso de calentamiento a una tasa específica, el equilibrio se toma como el cero o punto de partida y la muestra en el crisol se calienta conforme al ciclo térmico predeterminado. En el cero, cantidades iguales de luz iluminan los dos fotodiodos. Si no se encuentra en el punto de equilibrio, una cantidad desigual de luz llega a los fotodiodos. Entonces una corriente eléctrica llega al medidor de movimiento para regresar a la posición del equilibrio. La cantidad de corriente que se aplica es proporcional a la pérdida o ganancia de masa.

El avance de la reacción de quimisorción de CO₂ sobre el Li₂CuO₂, fue evaluado a través de diferentes análisis termogravimétricos en función de la temperatura (dinámicos) o del tiempo (isotérmicos). La reacción química correspondiente a este proceso se muestra a continuación, en la ecuación 3.9:



donde el CO₂ es capturado en el sólido, ocasionando la transformación del cerámico Li₂CuO₂ en óxido de cobre (CuO) y carbonato de litio (Li₂CO₃).

El equipo utilizado en este proyecto para realizar los TGA es el Hi-res TGA Q500 de TA Instruments, donde 30-40 mg de los materiales de Li₂CuO₂ mezclados con carbonatos fueron sometidos a análisis termogravimétricos dinámicos, en atmósfera de CO₂ con un flujo saturado de 60 mL/min. Se realizó el análisis dinámico en un intervalo de temperatura de 30 °C hasta 900 °C, con un rampa de calentamiento de 5 °C/min. Después, con este mismo equipo, cada uno de los materiales sintetizados se sometió a diferentes análisis isotérmicos: 400, 500, 600, 650 y 700 °C, durante 3 h.

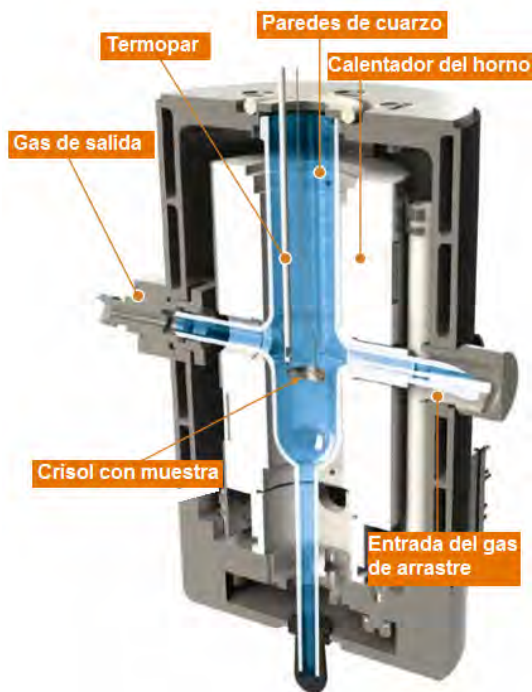


Figura 3.6: Diagrama del horno en el equipo Q500, por TA Instruments.

Para realizar la prueba de captura isotérmica, todas las muestras fueron calentadas primero en flujo N_2 con un rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta alcanzar la temperatura deseada. Una vez en esta temperatura, se cambió el gas a un flujo saturado de $60\text{ mL}/\text{min}$ de CO_2 , condición bajo la que se determinó la capacidad de captura de cada material a una temperatura específica.

Los productos que se obtuvieron después de las pruebas de captura de CO_2 fueron analizados por SEM, con el objetivo de determinar cambios morfológicos en el material como resultado de la quimisorción de CO_2 en las muestras de Li_2CuO_2 y las modificadas con carbonatos.

De manera adicional, el comportamiento de las isotermas de adsorción de CO_2 fue ajustado a un modelo de pseudo-primer orden; de acuerdo a la ecuación 3.10

$$\ln \left\{ \left(\frac{L}{mol} \right) [cerámico] \right\} = -kt \quad (3.10)$$

donde [cerámico] es la concentración molar del cerámico en mol/L , k es la constante de velocidad de la reacción en s^{-1} y t es el tiempo en s .

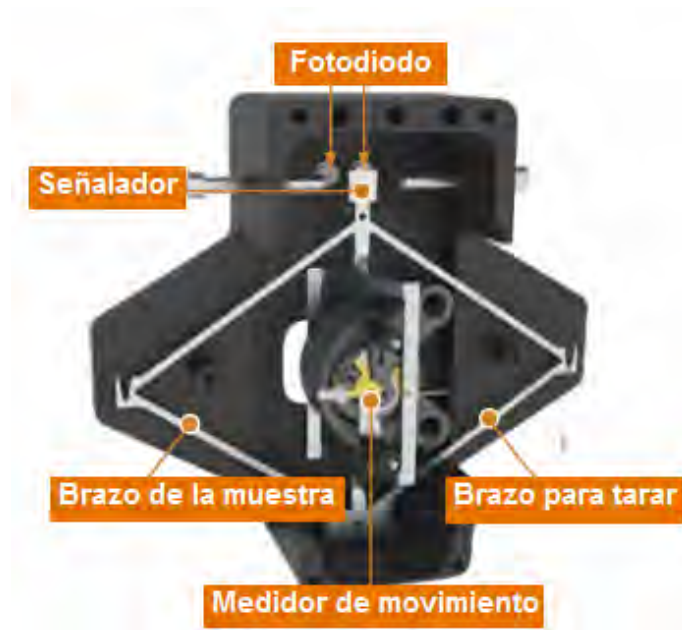


Figura 3.7: Diagrama de la parte interna de la termobalanza del equipo Q500, por TA Instruments.

Resultados y análisis de resultados

En este capítulo se presentan los resultados de las distintas técnicas utilizadas en la caracterización del Li_2CuO_2 ; los carbonatos utilizados: K_2CO_3 , Na_2CO_3 ; y las muestras modificadas con carbonatos: $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$, $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$ y $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$. Asimismo, se presentan los resultados de captura de CO_2 en el Li_2CuO_2 y se comparan con los obtenidos para las muestras modificadas con carbonatos mediante un análisis cinético.

4.1. Síntesis y caracterización del Li_2CuO_2

La síntesis del Li_2CuO_2 se realizó a partir del método de reacción en estado sólido, en atmósfera de aire. Los polvos obtenidos de la síntesis fueron de color café oscuro. De la misma manera, la mezcla de Li_2CuO_2 con los carbonatos de sodio y potasio se realizó a partir de una mezcla mecánica. De esta forma se adicionó K_2CO_3 en 10 % de exceso de masa a una muestra de Li_2CuO_2 , a la que se denominó $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$; 10 % en exceso de masa de Na_2CO_3 a una segunda muestra de Li_2CuO_2 , a la que se denominó $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$; y una mezcla de 5 % en exceso de masa de ambos carbonatos con una tercera muestra de Li_2CuO_2 , a la que se denominó $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$. Estos polvos permanecieron del color café oscuro, igual al de la muestra Li_2CuO_2 original.

4.2. Difracción de rayos X

Las muestras de Li_2CuO_2 sintetizadas con diferentes excesos de litio, fueron sometidas a difracción de rayos X (figura 4.1). En el difractograma correspondiente al Li_2CuO_2 con 10 % en exceso, se observa la presencia de CuO (ficha ICDD 00-065-2309, ver Apéndice A) en gran cantidad, por lo que se prosiguió a buscar la síntesis de la misma cantidad de Li_2CuO_2 con ahora un exceso del 20 % en masa de litio. Dicha síntesis se realizó de la misma manera que el correspondiente al 10 % en exceso y bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo, descritas en la sección 3.1.1. En el difractograma de esta muestra, se observa que la presencia de CuO disminuye con respecto al difractograma del material sintetizado con 10 % de exceso. A partir de este resultado, se decidió realizar una síntesis con mayor cantidad de litio en exceso de masa siguiendo el mismo procedimiento de síntesis, alterando así la mínima cantidad posible de variables en el experimento. El difractograma obtenido para la muestra de Li_2CuO_2 , sintetizada con 25 % de exceso de carbonato de litio, se ajustó de acuerdo a la ficha 00-084-1971 (ver Apéndice A) de la base de datos ICDD (Centro Internacional de Datos de Difracción, por sus siglas en Inglés), correspondiente a la fase Li_2CuO_2 con estructura cristalina ortorrómbica; con los parámetros de celda: $a = 3.65447 \text{ \AA}$, $b = 2.86022 \text{ \AA}$ y $c = 9.3774 \text{ \AA}$. Los datos de la ficha se ajustan a los obtenidos, descartando así la existencia de fases no deseadas; con una presencia mínima de CuO de acuerdo a la ficha ICDD 00-065-2309 (ver Apéndice A).

En la figura 4.2 se presentan los difractogramas obtenidos para los materiales: Li_2CuO_2 con 25 % en exceso de litio, $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$, $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$ y $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$. Donde existen diferencias considerables entre los difractogramas correspondientes a las muestras de cuprato de litio mezcladas con carbonatos y el difractograma del Li_2CuO_2 . En los de las muestras mezcladas con carbonatos, se observa la presencia de la fase de Li_2CuO_2 así como la de los carbonatos correspondientes; lo que indica que se realizó la mezcla mecánica de los sólidos de manera adecuada.

La presencia del K_2CO_3 se identificó a partir de la ficha 99-101-1961 (ver Apéndice A) de la base de datos AMCSD (Base de Datos de Estructuras Cristalinas Mineralogista Americana, por sus siglas en Inglés), mientras que para el Na_2CO_3 se utilizó la ficha ICDD-00-037-0451 (ver Apéndice A) como referencia.

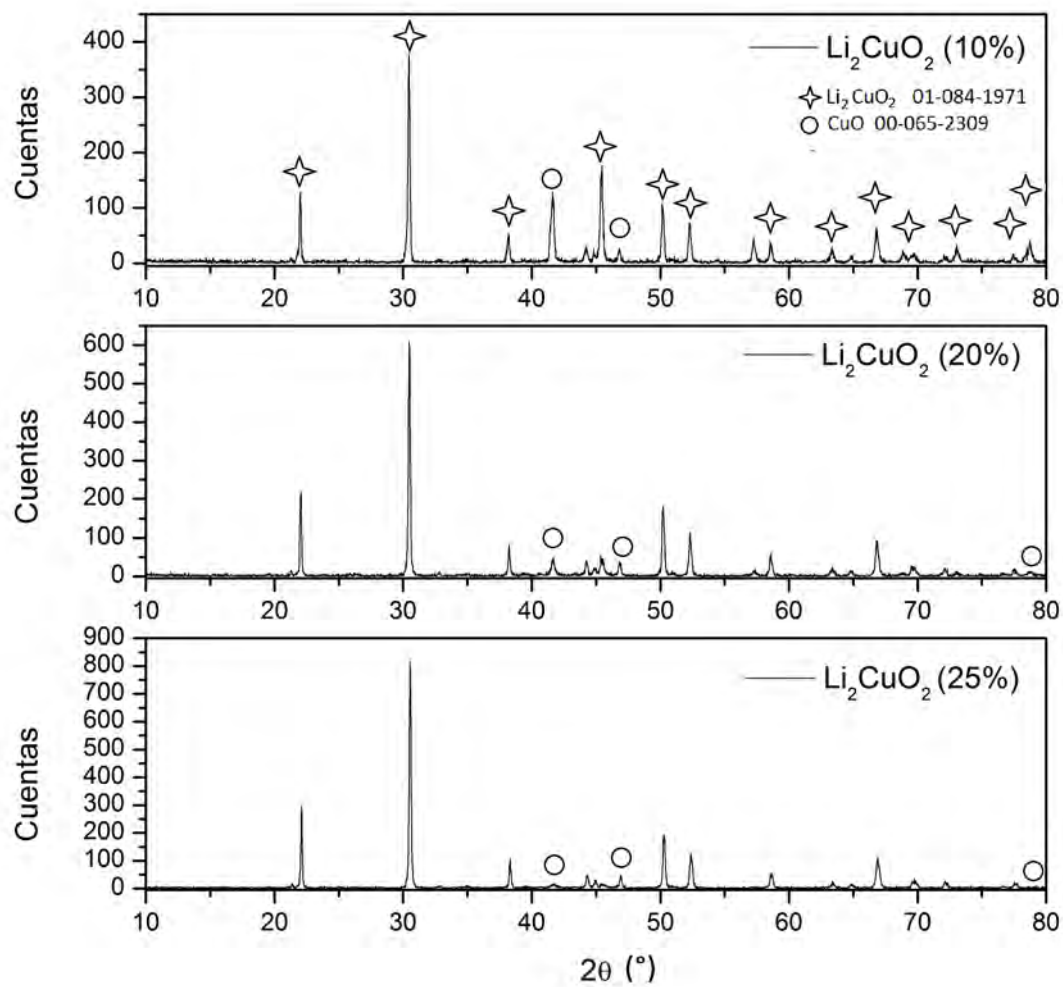


Figura 4.1: Difractogramas de Li_2CuO_2 sintetizados con 10, 20 y 15% de exceso de litio; comparado con las reflexiones correspondientes a la ficha ICDD-00-084-1971 de Li_2CuO_2 y la ficha ICDD-00-065-2309 de CuO .

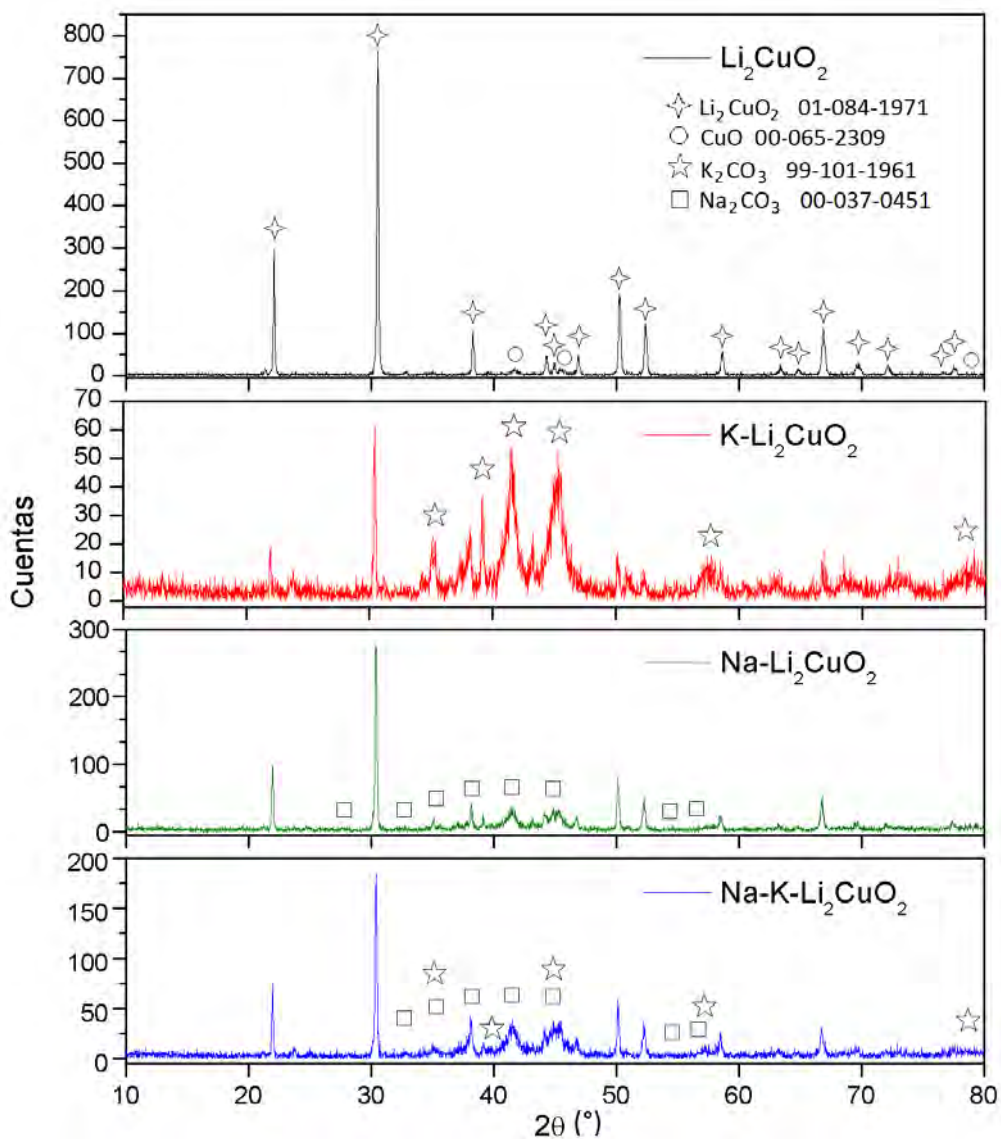


Figura 4.2: Difractograma del lote de Li_2CuO_2 utilizado como referencia (sintetizado con 25% de exceso de litio) y los modificados con carbonatos de potasio y sodio; indicando las señales correspondientes a Li_2CuO_2 , CuO , K_2CO_3 y Na_2CO_3 de acuerdo a las fichas de datos de difracción utilizados como referencia.

4.3. Determinación del área superficial

4.3.1. Fisisorción de N_2

En la figura 4.3 se muestran las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno obtenidas para cada uno de los materiales sintetizados.

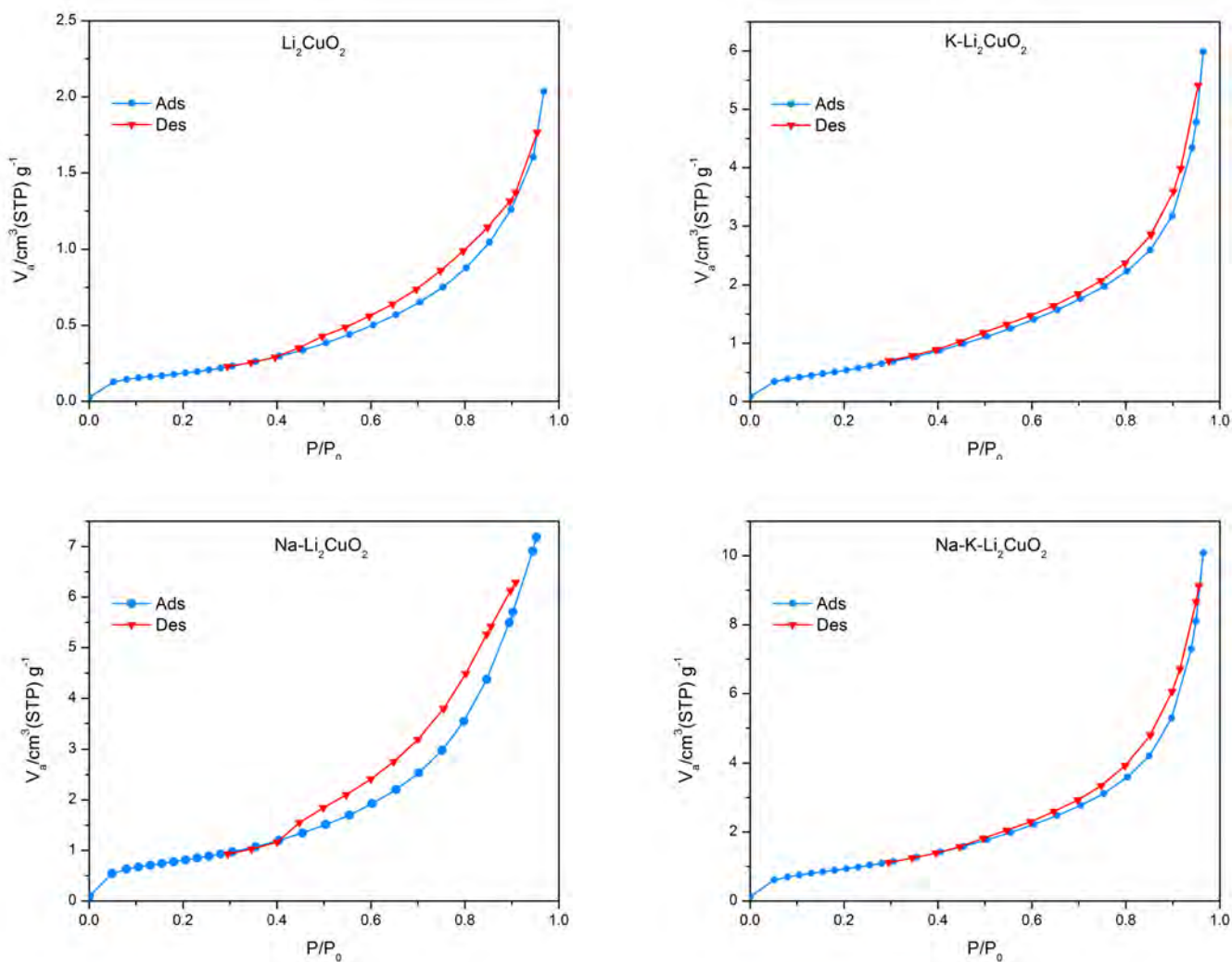


Figura 4.3: Curvas de adsorción y desorción de N_2 correspondientes a Li_2CuO_2 , $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$, $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$ y $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$.

De acuerdo a la clasificación de la IUPAC [69], los materiales sintetizados pre-

sentan isoterma de tipo II. Estas isoterma son asociada a sólidos macroporosa. Asimismo, todas presentan histéresis del tipo IV. Este tipo de histéresis generalmente se asocia a poros en forma de rejilla.

En la figura 4.4 se presenta la distribución de radii de poro (r_p) obtenida a través del modelo BJH para el material de partida y los mezclados con carbonatos.

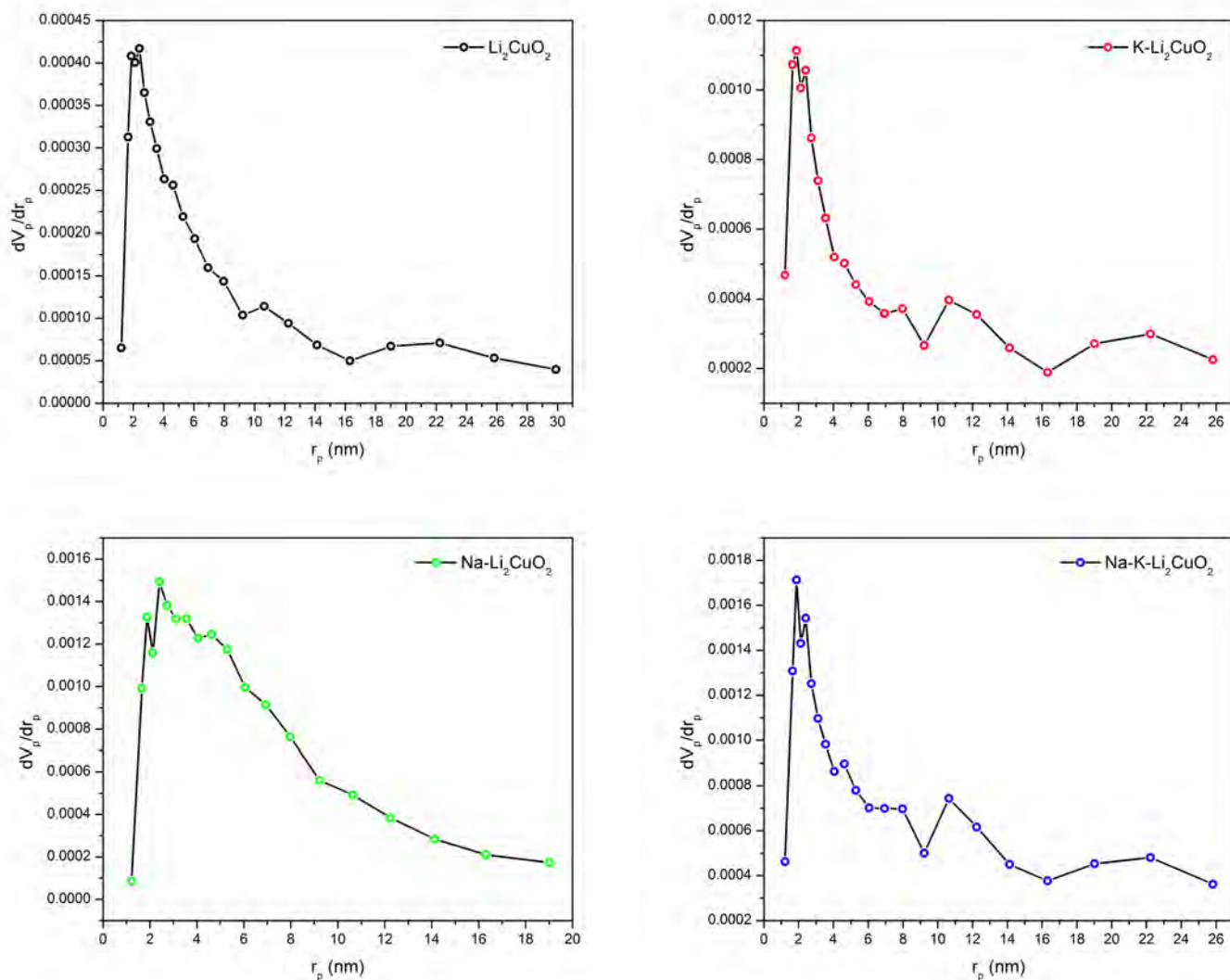


Figura 4.4: Distribución de tamaño de poros (r_p) obtenida a través del modelo BJH correspondientes a Li_2CuO_2 , $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$, $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$ y $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$.

En general, todos los materiales tienen radii de poro entre 2 y 4 nm, y no hay

un cambio considerable en el tamaño después de haber agregado mecánicamente los carbonatos.

4.3.2. Áreas superficiales

En el cuadro 4.1 se presenta el área superficial, obtenida a partir del método BET (como se muestra en el Apéndice B), radio y diámetro de poro máximo obtenido a partir del modelo BJH, de cada una de las muestras sintetizadas. El área superficial del Li_2CuO_2 que se obtuvo en este trabajo ($0.8 \text{ m}^2/\text{g}$) es la misma con la obtenida a través del método de coprecipitación, reportada por Palacios Romero L. et al. [53]. Sin embargo, es más grande que la obtenida por reacción en estado sólido, reportado por Lara García H. et al. [54], de $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$. Esto se atribuye a las diferencias en las condiciones de síntesis del Li_2CuO_2 . En el caso de Lara García, se calcinó la muestra a 800°C por 6 h utilizando un exceso de litio del 10% en masa, mientras que en este caso la calcinación se realizó a la misma temperatura por 12 h con un exceso de litio del 25% en masa.

El volumen de gas absorbido por monocapa (V_m) por los materiales mezclados con carbonatos se ve multiplicado con respecto al material de partida. Para el $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$ el V_m corresponde a aproximadamente tres veces el del Li_2CuO_2 ; mientras que para el $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$ y $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$ es 3.6 y 4.5 veces mayor. Análogamente, el área superficial (A_s) del $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$, $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$ y $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$ es mayor que la del material de partida en las mismas proporciones que el V_m . El aumento en las propiedades de textura del material (V_m y A_s) se atribuye a la presencia de los carbonatos. Por lo tanto, la adición de carbonatos al material cerámico causa un incremento en el A_s de al menos 300% con respecto al material de partida.

Cuadro 4.1: Gas adsorbido por la monocapa (V_m) y área superficial (A_s) obtenida del modelo BET para las muestras sintetizadas y radios de poro ($r_{p,max}$) máximos obtenidos del modelo BJH.

Material	V_m (cm^3/g)	A_s (m^2/g)	C	$r_{p,max}$ (nm)
Li_2CuO_2	0.19	0.8	15.16	29.90
$\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$	0.53	2.3	17.29	25.82
$\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$	0.70	3.0	47.54	19.00
$\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$	0.85	3.7	29.77	25.82

4.3.3. Diámetros de poro

En cuanto al diámetro de poro de los materiales, se observa que tanto el Li_2CuO_2 , $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$ y $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$ poseen diámetros mayores a 50 nm; indicando que son materiales macroporosos. Esto coincide con las isothermas de adsorción y desorción, donde los materiales macroporosos presentan isothermas de tipo II. En particular, el $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$ posee una isoterma de adsorción tipo II, pero presenta un diámetro de poro máximo mayor a 2 nm pero menor a 50 nm, lo que indicaría que se trata de un material mesoporoso, de acuerdo al modelo BJH que supone que los poros son cilíndricos. Sin embargo, la histéresis tipo IV que presentan los materiales sintetizados, se asocia a poros en forma de rejillas, por lo que el tamaño de poro obtenido por BJH es menor que el diámetro real de los poros del material; i.e., no es un material mesoporoso, sino que es macroporoso.

4.4. Calorimetría diferencial de barrido

Con el objetivo de comprender la formación de los fundidos parciales debido a la presencia de las mezclas eutécticas de Li_2CuO_2 con K_2CO_3 y Na_2CO_3 , se sometieron los carbonatos, el material de partida y los mezclados con carbonatos, a experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC); donde se calentaron las muestras desde 20 °C hasta 600 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de N_2 . Las curvas DSC obtenidas para K_2CO_3 y Na_2CO_3 se muestran en la figura 4.5. Mientras que las de los materiales sintetizados se presentan en la figura 4.6; donde en la figura 4.6(a) se muestran las curvas correspondientes a cada uno de estos, en todo el intervalo de temperaturas estudiado, en una sola gráfica a manera comparativa.

En la figura 4.5 se observa un primer pico endotérmico para el K_2CO_3 y Na_2CO_3 alrededor de los 100 °C, que se encuentra asociado a la deshidratación de los carbonatos; y un segundo en la curva DSC del Na_2CO_3 en 150 °C, correspondiente de la deshidroxilación del carbonato. Después de los correspondientes picos endotérmicos, ambas curvas presentan una tendencia decreciente del flujo de calor con respecto a la temperatura con un ligero cambio de inflexión cercano a los 450 °C, que se puede atribuir a un proceso de fusión.

Se observa un primer pico endotérmico entre 50 y 60 °C en las curvas corres-

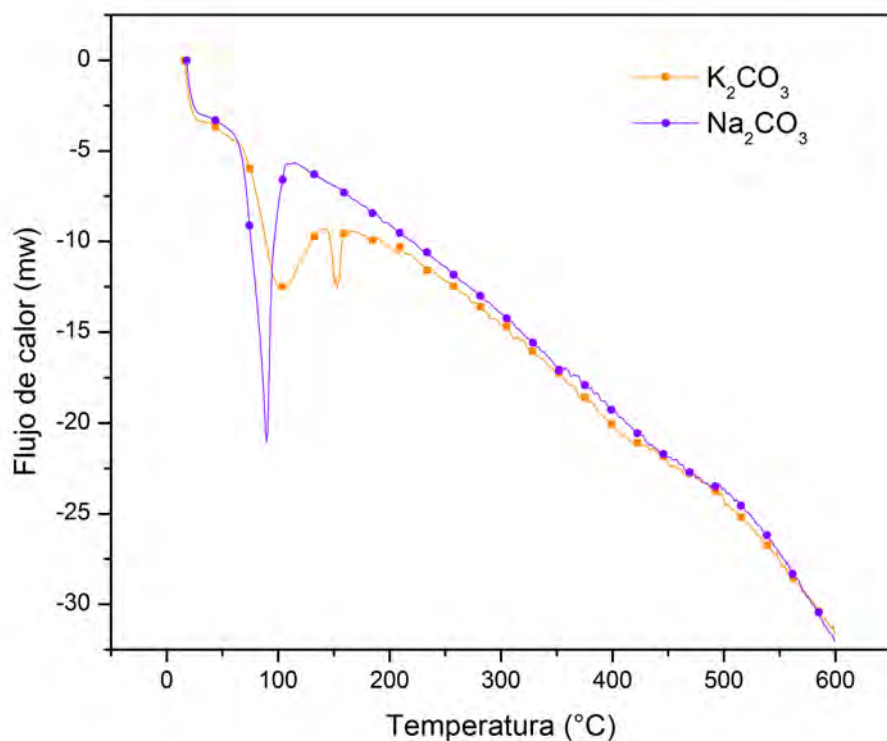


Figura 4.5: Curvas DSC obtenidas para K_2CO_3 y Na_2CO_3 .

pondientes al Li_2CuO_2 , $K-Li_2CuO_2$ y $Na-K-Li_2CuO_2$; el cual corresponde a la deshidratación de las muestras. Posteriormente, se tiene un segundo pico endotérmico para el Li_2CuO_2 en 110 °C, en 95 °C para el $K-Li_2CuO_2$ y en 82 °C para el $Na-K-Li_2CuO_2$; que corresponden al proceso de deshidroxilación de las muestras o a la pérdida de moléculas de agua inter cristalinas, las cuales requieren mayor energía para salir de la estructura que las desplazadas en el proceso de deshidratación inicial. Este resultado muestra que la adición de carbonato de potasio al Li_2CuO_2 desplaza la eliminación del agua inter cristalina, a temperatura menor. Mientras que para el $Na-Li_2CuO_2$ el primer pico endotérmico ocurre a 78 °C, que se encuentra dentro del intervalo de temperaturas correspondientes al proceso de deshidroxilación. Ambos procesos se observan con mayor detalle en la figura 4.6(b). La presencia de estos dos primeros picos endotérmicos en las curvas DSC del material mezclado únicamente con

carbonato de potasio $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$ se deben a la deshidratación y deshidroxilación de este carbonato, como se puede observar en la curva DSC del K_2CO_3 (figura 4.5); pero estos procesos comienzan aproximadamente $50\text{ }^\circ\text{C}$ antes en el $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$ debido a la presencia mayoritaria de Li_2CuO_2 . Un fenómeno similar ocurre en el caso de la curva DSC del $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$ y Na_2CO_3 , donde se observa un único pico endotérmico antes de los $100\text{ }^\circ\text{C}$. Para el $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$, los procesos de deshidratación y deshidroxilación requieren mayor energía que los del Li_2CuO_2 debido a la presencia de los carbonatos, siendo que el proceso de deshidratación del K_2CO_3 ocurre con -12.4 mw y el de deshidroxilación con -12.2 mw , así como el deshidroxilación del Na_2CO_3 ocurre con -20.9 mw ; mientras que los del material original requieren -11.9 mw y -5.5 mw , respectivamente.

En el intervalo de temperatura de 300 a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (figura 4.6(c)), ocurre el proceso de fusión, donde se observa un segundo pico endotérmico para el $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$ y un tercero para los otros materiales entre 360 y $400\text{ }^\circ\text{C}$, dependiendo del carbonato adicionado. Es posible notar, que independientemente del carbonato adicionado, este proceso de fusión inicia a menor temperatura en comparación con el material Li_2CuO_2 original, indicando que la adición de los carbonatos es benéfica para disminuir la cantidad de energía necesaria para llevar este proceso de fusión en la superficie del cerámico. Es posible notar que el material que requiere menor flujo de calor para llevar a cabo este proceso es el $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$. Sin embargo, el proceso de fusión en el $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$ inicia a menor temperatura que los otros materiales y su correspondiente pico endotérmico posee un ancho de $70\text{ }^\circ\text{C}$ (de 320 a $390\text{ }^\circ\text{C}$); siendo la mayor entre los cuatro materiales.

Por otro lado, se observa un cuarto pico endotérmico para $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$ y un tercero para $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$ a $480\text{ }^\circ\text{C}$. Esto se puede atribuir a un segundo proceso de fusión que ocurre a partir del fundido parcial de los carbonatos de sodio o potasio que no intervinieron en el primer proceso de fusión y el Li_2CO_3 que se formó después del primer proceso de captura difusiva. Este pico endotérmico no se observó para el $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$ debido a que los carbonatos se mezclaron en menor proporción (5% en masa de cada uno) que los otros dos materiales modificados con carbonatos (10%).

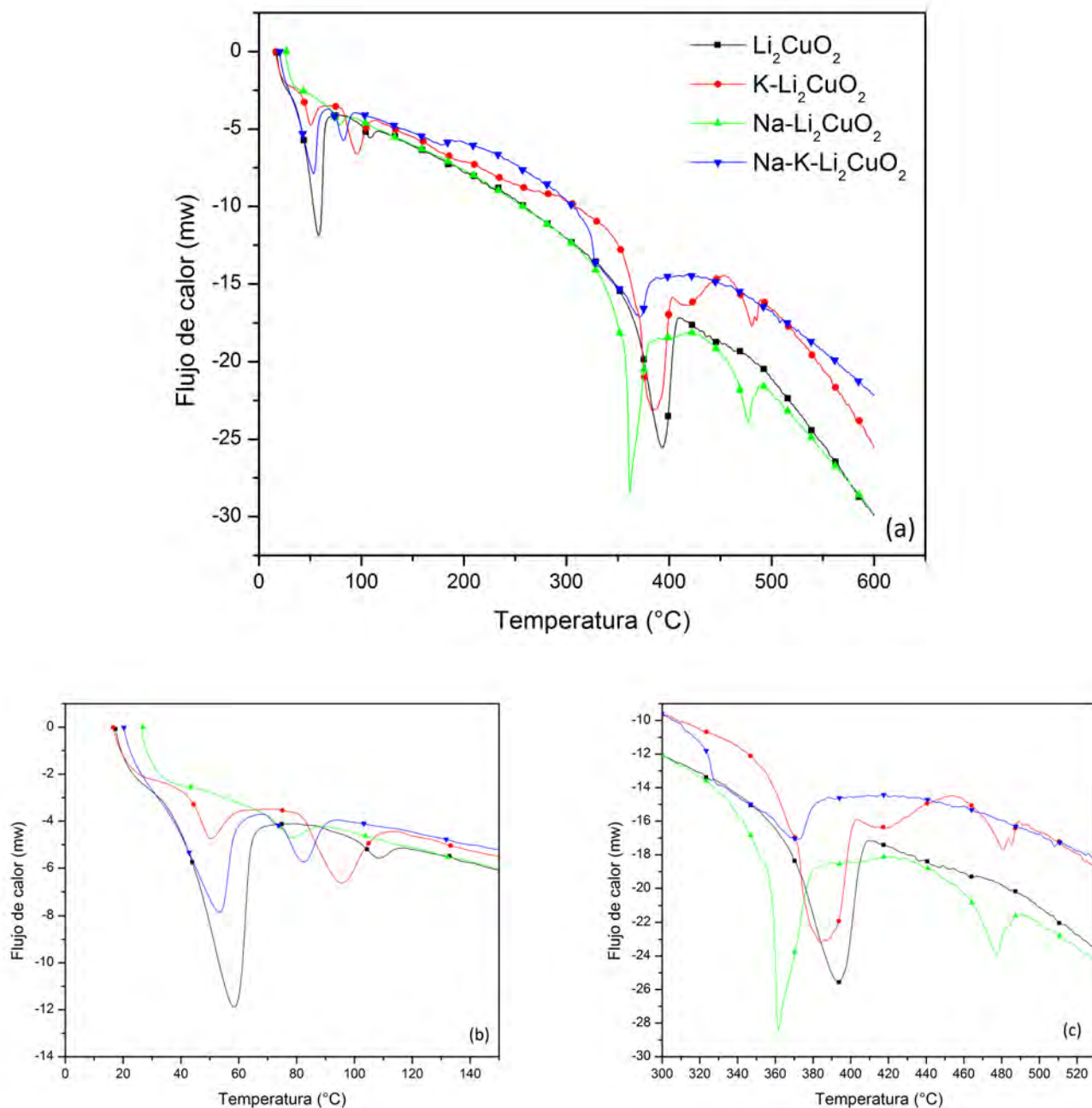


Figura 4.6: (a) Curvas DSC obtenidas para Li_2CuO_2 , $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$, $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$ y $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$. En (b) se observa el comportamiento de las curvas DSC de los materiales sin y con carbonatos a temperaturas menores a $150\text{ }^\circ\text{C}$, donde se aprecian los procesos de (b) deshidratación, deshidroxilación; y en (c), a temperaturas entre 300 y $500\text{ }^\circ\text{C}$, se observa el proceso fusión.

4.5. Análisis termogravimétrico

4.5.1. Análisis termogravimétrico dinámico

Para estudiar el comportamiento de los cuatro materiales durante la captura de CO_2 , se realizaron análisis termogravimétricos dinámicos en atmósfera seca y saturada de CO_2 a 60 mL/min; desde temperatura ambiente (30 °C) hasta 900 °C. Estos resultados se muestran en la figura 4.7(a), donde también se presentan las derivadas (figura 4.7(b)) correspondientes con el objetivo de observar la temperatura en la que ocurren los cambios en las pendientes de las curvas.

El perfil de captura de CO_2 del Li_2CuO_2 presenta 4 etapas: 1) entre 30 y 300 °C se lleva a cabo la deshidratación y deshidroxilación del material cerámico, por lo que ocurre una pérdida del 1% de masa de la muestra; 2) a partir de 300 °C comienza la captura superficial de CO_2 , que es evidente por la ganancia en masa hasta alcanzar un incremento del 12% en masa a 550 °C; 3) posteriormente, entre 550 y 700 °C ocurre la captura volumétrica de CO_2 , donde a 730 °C se alcanza la captura máxima de CO_2 del 25.3%; que corresponde a una eficiencia del 62.9% con respecto al valor teórico de captura máxima de 40.2% en masa $\{ \text{masa molecular}(\text{CO}_2)/\text{masa molecular}(\text{Li}_2\text{CuO}_2)=0.402 \}$ [70], que se calculó considerando la reacción 3.9 de la sección 3.2.4.2. de este trabajo. Finalmente, a temperaturas mayores de 700 °C no se observan incrementos en la masa del material y, a partir de 800 °C, ocurre un decremento en el porcentaje de masa, que se atribuye al proceso de desorción de CO_2 , a través de la descomposición del Li_2CO_3 formado durante la captura de CO_2 .

En el segundo proceso (proceso II) ocurren dos subprocesos indicados por el cambio de pendiente en la curva (figura 4.7(b)). El primero de los subprocesos ocurre a 390 °C, donde la captura ocurre en la superficie del material formando una capa externa de Li_2CO_3 y una fase secundaria de CuO , como se ilustró en la figura 1.12. A 510 °C, donde se ocurre el segundo subproceso, la capa externa se satura y comienza a fracturarse; así después de los 550 °C la ganancia en masa incrementa drásticamente hasta alcanzar un máximo en 720 °C para la fase pura de Li_2CuO_2 . En esta etapa, de 550 a 700 °C, la captura de CO_2 se realiza mediante procesos difusivos dentro de la estructura cristalina del material y constituye el proceso III. Este proceso inicia una vez formada la capa de Li_2CO_3 sobre la superficie del cerámico, que obstruye la subsecuente adsorción superficial del CO_2 , por lo que posteriormente el mecanismo de

captura cambia y se realiza por medio de procesos difusivos en el bulto del material. Para el Li_2CuO_2 , los procesos difusivos ocasionaron un aumento del 6% en la masa del cerámico.

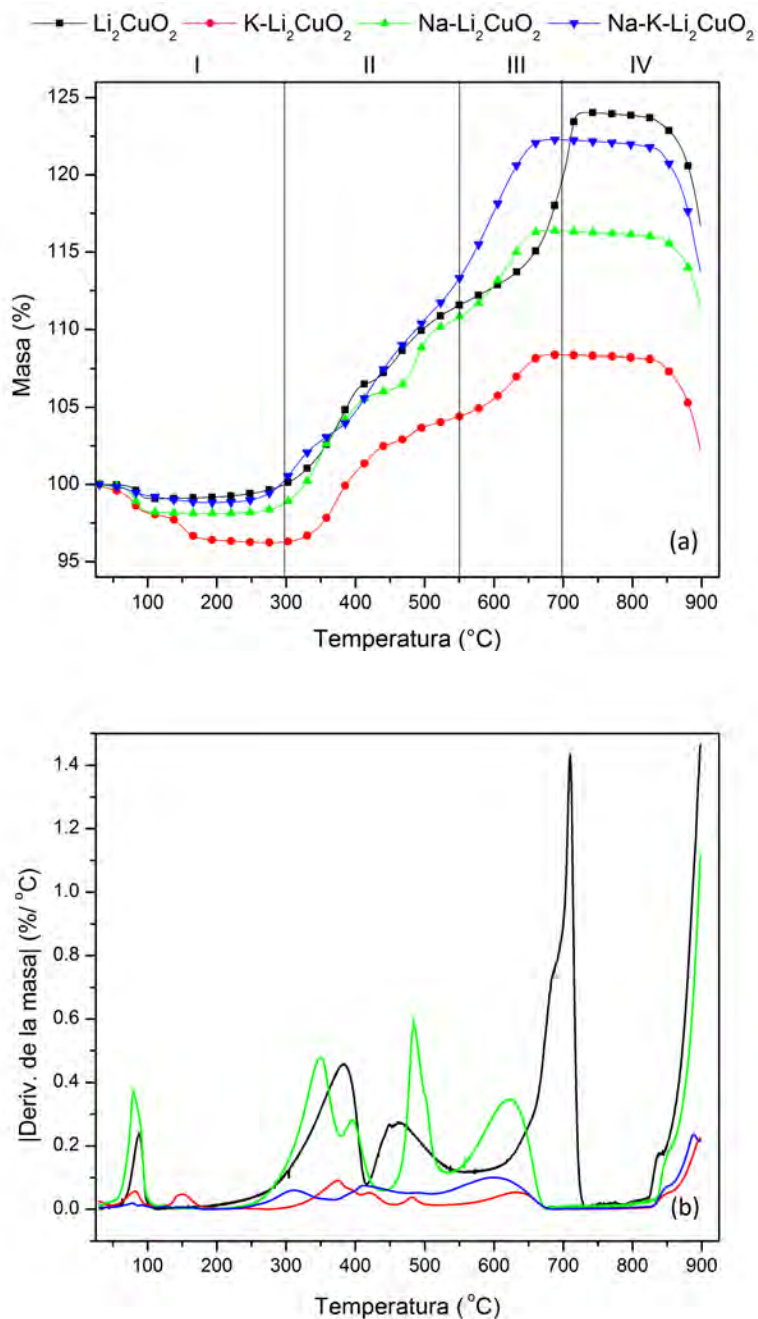


Figura 4.7: (a) Análisis termogravimétrico dinámico de 30 a 900 °C, para la muestra de Li_2CuO_2 y las modificadas con carbonatos; distinguiendo cuatro procesos y (b) el valor absoluto de sus derivadas del porcentaje de masa.

Los perfiles de captura para los materiales mezclados con carbonatos muestran las 4 etapas descritas para el material de partida Li_2CuO_2 , con ciertas diferencias en cuanto a la temperatura en las que ocurren y las cantidades de CO_2 capturado.

En general, la presencia de los carbonatos en el Li_2CuO_2 ocasiona que, en el proceso I, se presente un decremento en la masa del material (1 a 4%); donde el mezclado con K_2CO_3 , presenta la mayor pérdida de masa, entre las muestras analizadas. Esta pérdida se debe a la deshidroxilación de la superficie del cerámico de partida y a la evaporación del agua presente en los carbonatos que fueron mezclados mecánicamente.

Asimismo, se presenta un decremento en la captura total de CO_2 , ya que ninguno de los materiales modificados con carbonatos superó o alcanzó el 25.3% correspondiente al material de partida Li_2CuO_2 . El material más afectado durante la captura de CO_2 fue el $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$; que mostró los menores incrementos de masa en todo el intervalo de temperatura evaluado.

Después del proceso de deshidratación y deshidroxilación de las muestras, se ajustó la línea base de los TGA a $300\text{ }^\circ\text{C}$ (figura 4.8), que corresponde al inicio del proceso II, para comparar los valores de incremento en masa debidos únicamente a la captura de CO_2 en los materiales.

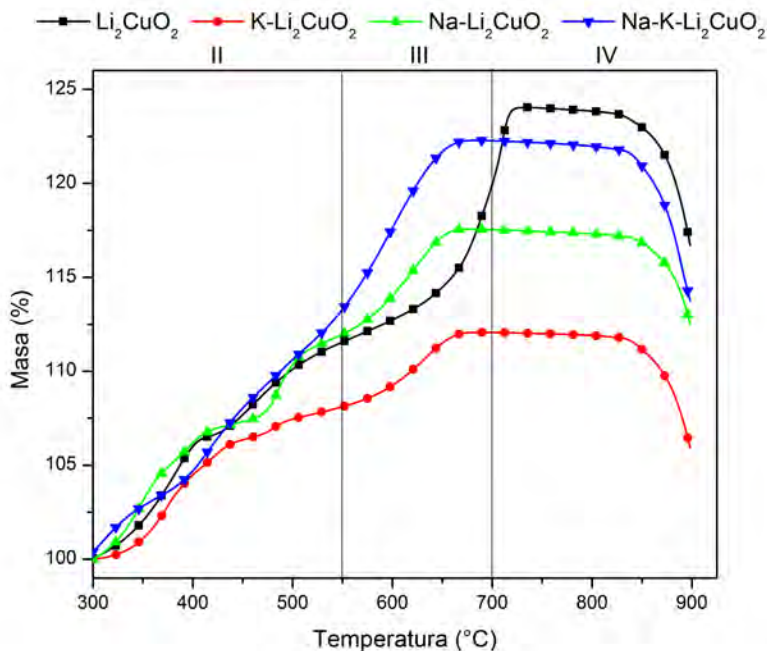


Figura 4.8: Curvas de análisis termogravimétrico dinámico normalizadas al proceso II, para considerar únicamente el aumento en masa debido a la captura de CO_2 .

En el proceso II, los materiales mezclados con carbonatos presentan el mismo comportamiento que Li_2CuO_2 donde de la misma manera se observan dos subprocesos, correspondientes a la captura superficial y la saturación de la capa externa. En particular, a $500\text{ }^\circ\text{C}$ la captura superficial no se vio afectada por la adición de carbonatos, puesto que todas las muestras alcanzaron el 11 % en incremento de masa; excepto el $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$ que, bajo estas mismas condiciones, capturó 32 % menos de CO_2 (7.5 %).

Por otro lado, se produce un corrimiento de la temperatura de captura volumétrica a menor valor (proceso III) en todas las muestras modificadas con carbonatos. Esto se observa de manera más evidente en el caso del material modificado con ambos carbonatos ($\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$). Asimismo, es este material el que presenta mayor captura de CO_2 entre 500 y $670\text{ }^\circ\text{C}$; siendo 5.5 % mayor que la correspondiente al material original Li_2CuO_2 a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Este fenómeno puede deberse a la formación de una fase eutéctica entre el carbonato Li_2CO_3 , formado durante la captura de CO_2 , y los carbonatos agregados mecánicamente. Además, la presencia de los carbonatos en los materiales aumentan al menos $50\text{ }^\circ\text{C}$ el intervalo de temperatura donde no se registró captura de CO_2 debido al equilibrio de absorción-desorción de CO_2 sobre el cerámico, en comparación con el mismo proceso para el Li_2CuO_2 que inició a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

En la última etapa no se observan cambios significativos entre las muestras analizadas, puesto que todas presentan desorción de CO_2 a partir de $800\text{ }^\circ\text{C}$, debido a la descomposición del Li_2CO_3 formado como consecuencia de la quimisorción de CO_2 en el Li_2CuO_2 .

Las muestras adicionadas con carbonatos de sodio y potasio alcanzan el máximo en ganancia de masa en una temperatura alrededor de los $660\text{ }^\circ\text{C}$. En el caso del $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$ se tiene un máximo de 12 % en ganancia de masa, 17.5 % para el $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$ y 22.3 % para el caso de $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$; que, respectivamente, corresponden al 33.6 %, 47.7 % y 61.9 % de eficiencia en la captura de CO_2 con respecto a la teórica.

En resumen, la adición de carbonatos resultó benéfica en el proceso de captura de CO_2 en el Li_2CuO_2 . La adición de Na_2CO_3 beneficia el proceso de captura entre 500 y $600\text{ }^\circ\text{C}$ ó a $700\text{ }^\circ\text{C}$, donde a esta última temperatura es donde presenta la mayor mejora. En el caso del material con adición de K_2CO_3 , se observa que posee mejor desempeño en el proceso de captura sobre el Li_2CuO_2 , en un intervalo de temperatura

(400 a 650 °C) más amplio que el Na–Li₂CuO₂. Por otro lado, al mezclar la misma cantidad de ambos carbonatos con el Li₂CuO₂ se obtiene el mayor incremento en porcentaje de masa durante la captura de CO₂ con respecto al material original entre 440 y 710 °C.

4.5.2. Análisis termogravimétrico isotérmico

De acuerdo a los resultados obtenidos de los análisis termogravimétricos dinámicos para la captura de CO₂, se escogieron las temperaturas de 400, 500, 600, 650 y 700 °C para realizar análisis termogravimétricos isotérmicos en los cuatro materiales. Estos se ejecutaron por 180 minutos en una atmósfera seca y saturada de CO₂ (60 mL/min).

En la figura 4.9 se muestran las isotermas de adsorción de CO₂ para el material de partida Li₂CuO₂ y los modificados con carbonatos; donde se observa que, para todos los casos, presentan aumento en la masa como función del tiempo debido a quimisorción de CO₂ en el correspondiente material.

A 400 °C (figura 4.9(a)) la ganancia de masa del material de partida Li₂CuO₂, así como del K–Li₂CuO₂ y Na–Li₂CuO₂ es mínima con un comportamiento similar entre las tres curvas de adsorción; la ganancia de masa corresponde al 1.6 %, 2.3 % y 0.6 % respectivamente. En contraste, después de 180 min se obtiene que la ganancia en masa del Na–K–Li₂CuO₂ supera drásticamente a las obtenidas en los otros tres materiales mencionados anteriormente con 13.2 %.

A 500 °C (figura 4.9(b)) la ganancia en masa del Na–K–Li₂CuO₂ sigue siendo la mayor con 16.9 %, seguida por el K–Li₂CuO₂ con 15.0 %, el Na–Li₂CuO₂ con 11.8 % y Li₂CuO₂ con 5.8 %. Esta misma tendencia se observó en las pruebas de captura de CO₂ a 600 °C (figura 4.9(c)). Estos resultados indican que la adición de carbonatos al Li₂CuO₂, así como realizar el proceso de captura entre 500 y 600 °C a tiempos menores de 80 min, son las condiciones idóneas para obtener la mayor captura de CO₂ con respecto al Li₂CuO₂, sin importar cuál carbonato fue adicionado al material.

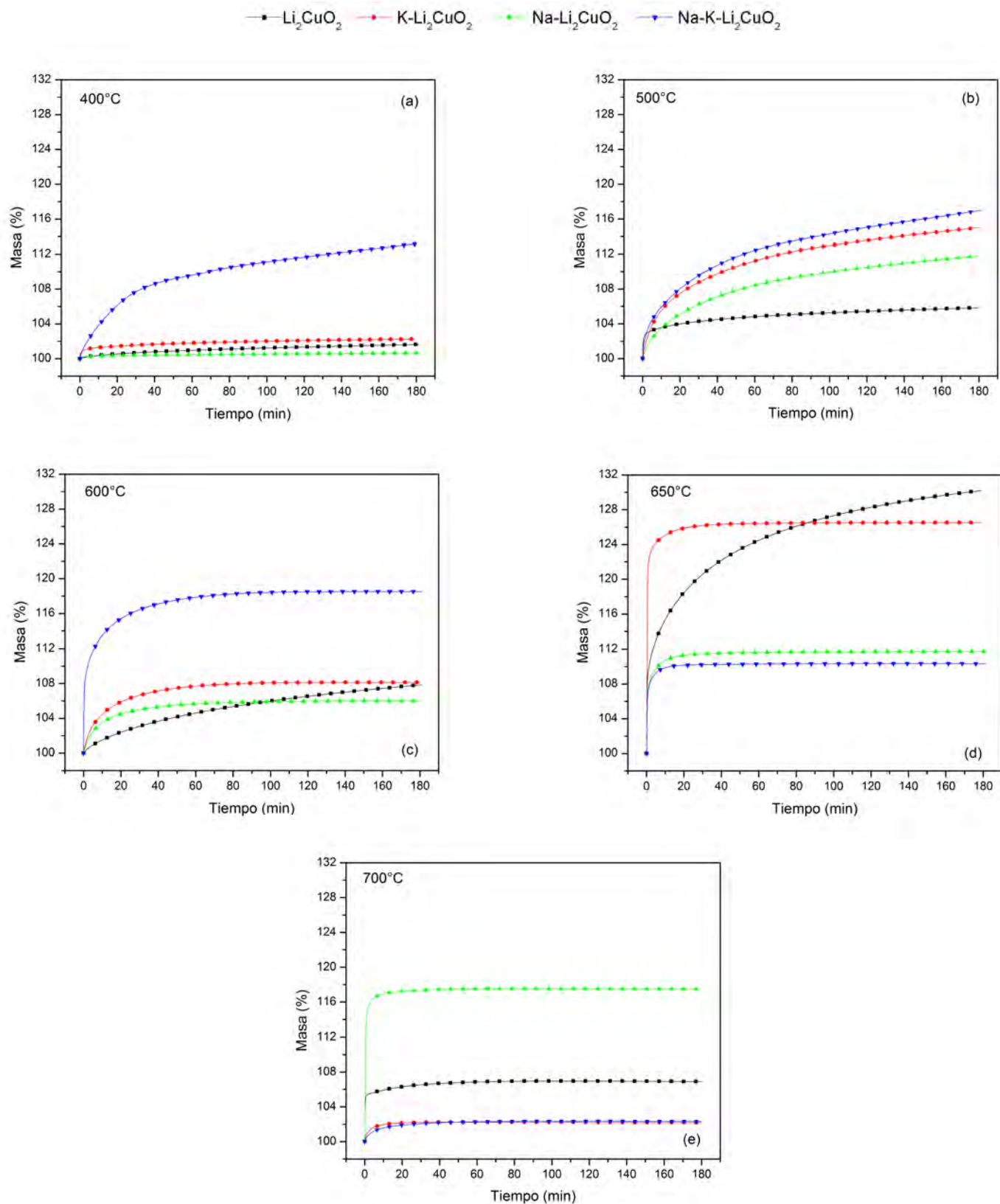


Figura 4.9: Análisis termogravimétricos isotérmicos, en atmósfera saturada de CO_2 , para Li_2CuO_2 , $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$, $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$ y $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$, de 400 a 700 °C.

A 600 °C (figura 4.9(c)), como se mencionó en el párrafo anterior, se tiene una tendencia similar a las isotermas en 500 °C, excepto que después de 95 min el Li_2CuO_2 supera al $\text{Na}-\text{Li}_2\text{CuO}_2$. La ganancia en masa del $\text{Na}-\text{K}-\text{Li}_2\text{CuO}_2$ es la mayor con 18.5 %, seguida por el $\text{K}-\text{Li}_2\text{CuO}_2$ con 8.2 %, el Li_2CuO_2 con 7.8 % y $\text{Na}-\text{Li}_2\text{CuO}_2$ con 5.9 %.

A 650 °C (figura 4.9(d)) la ganancia en masa del $\text{Na}-\text{K}-\text{Li}_2\text{CuO}_2$, contrario a las isotermas anteriores, es la menor con 10.3 %. En un principio, el material que presenta mayor ganancia en masa es el $\text{K}-\text{Li}_2\text{CuO}_2$. Sin embargo, se estabiliza rápidamente al alcanzar una ganancia del 26.6 %. El comportamiento de las isotermas de adsorción del $\text{Na}-\text{K}-\text{Li}_2\text{CuO}_2$ y $\text{Na}-\text{Li}_2\text{CuO}_2$ es el mismo que el del $\text{K}-\text{Li}_2\text{CuO}_2$. En el caso del $\text{Na}-\text{Li}_2\text{CuO}_2$, alcanza un máximo de 11.7 % en ganancia de masa. Se observa que en los primeros 80 min la ganancia en masa del Li_2CuO_2 permanece por debajo de la correspondiente al $\text{K}-\text{Li}_2\text{CuO}_2$, pero después de este tiempo, el Li_2CuO_2 sigue capturando CO_2 de manera creciente hasta alcanzar una ganancia de 30.2 % después de 180 min.

A 700 °C (figura 4.9(e)), el $\text{Na}-\text{Li}_2\text{CuO}_2$ es el material que presenta mayor ganancia en masa, que después de 180 min su masa incrementa en 17.5 %; seguido del Li_2CuO_2 con 6.9 %, el $\text{Na}-\text{K}-\text{Li}_2\text{CuO}_2$ con 2.3 % y el $\text{K}-\text{Li}_2\text{CuO}_2$ con 2.2 %.

En la figura 4.10 se muestra el porcentaje en incremento de masa que alcanza cada material después de 180 min, en las distintas temperaturas en las que se realizaron los análisis isotérmicos. Se observa que la fase pura de Li_2CuO_2 tiene una tendencia positiva en el incremento de masa conforme aumenta la temperatura de 400 a 600 °C, para posteriormente crecer rápidamente en el intervalo de 600 a 650 °C; después de esta temperatura, el porcentaje de masa adquirida disminuye. En el caso de $\text{K}-\text{Li}_2\text{CuO}_2$ el porcentaje de masa incrementa entre la temperatura de 400 a 500 °C, decae después de ésta y adquiere la misma tendencia de la fase pura en el intervalo de temperatura de 600 a 700 °C; donde incrementa rápidamente de 600 a 650 °C y disminuye conforme incrementa la temperatura, debido a la descomposición de los carbonatos.

Para el $\text{Na}-\text{Li}_2\text{CuO}_2$ es posible notar que entre las temperaturas de 400 a 600 °C se comporta igual que el $\text{K}-\text{Li}_2\text{CuO}_2$; pero después de los 600 °C el porcentaje en masa aumenta de manera lineal conforme el aumento en la temperatura. El porcentaje en incremento de masa decae después de los 500 °C que coincide con la

temperatura en la que termina el proceso II (figura 4.7(a)), de acuerdo al análisis termogravimétrico dinámico. La disminución en el porcentaje de masa adquirida después de los 500 °C se encuentra asociada a la sinterización del cerámico, formando Li_2CO_3 , inhibiendo así el proceso de captura superficial. Sin embargo, a 600 °C el porcentaje de incremento de masa se ve beneficiado por la presencia de una fase de fundidos parciales debido a la mezcla eutéctica del Li_2CO_3 , que se formó en el proceso anterior (quimisorción superficial), y el carbonato correspondiente (K_2CO_3 o Na_2CO_3) que se adicionó durante la síntesis del material.

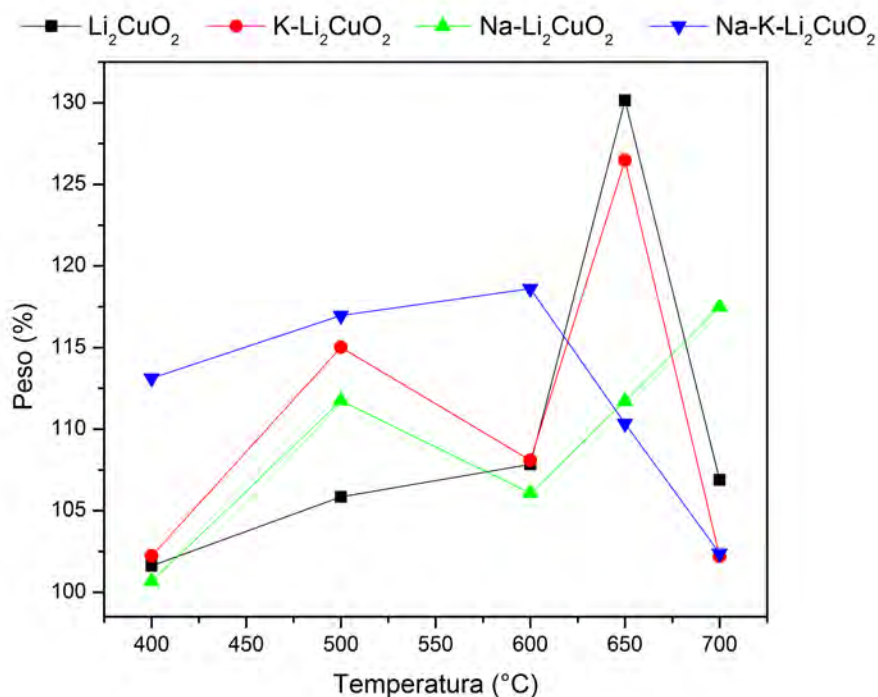


Figura 4.10: Máximos de captura de CO_2 para el material de partida Li_2CuO_2 y los adicionados con carbonatos, de 400 a 700 °C.

Asimismo, se observa que entre 400 y 600 °C el $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$ tiene la misma tendencia en incremento de masa que la fase pura de Li_2CuO_2 . A temperaturas mayores a los 600 °C el porcentaje en masa adquirida decae de manera lineal. El decaimiento en la cantidad de masa adquirida se encuentra relacionado con la sinterización en la capa externa del material, que cierra los poros externos del cerámico. Este comportamiento se ha reportado previamente en otros cerámicos de litio como

el Li_8SiO_6 [47, 71] y en el $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ [49, 50]. También se observa que a temperaturas bajas (400 a 600 °C) el $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$ es el que presenta mayor porcentaje en incremento de masa; la presencia de K_2CO_3 y Na_2CO_3 en la misma proporción, añadidos durante la etapa de síntesis, propician un aumento en la captura y difusión de CO_2 a través de una mezcla eutéctica entre estos dos carbonatos y el Li_2CO_3 que se forma durante el proceso de captura de CO_2 .

Todos los materiales sintetizados en este trabajo con base en Li_2CuO_2 son una opción viable para capturar CO_2 ; sin embargo, la selección del material depende fuertemente de las condiciones de temperatura que se deseen utilizar durante el proceso de captura de dióxido de carbono, como se observa en la figura 4.10.

Entre 400 y 600 °C, la mejor opción para capturar CO_2 es el cerámico modificado con ambos carbonatos ($\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$), mientras que a 600 °C los materiales ideales son el material original y el modificado $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$. Por otro lado, a mayores valores de T (700 °C), el material modificado $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$ muestra el mejor desempeño para la captura de CO_2 .

4.5.3. Análisis cinético

Para obtener las constantes de reacción, se buscó ajustar las isotermas obtenidas a un modelo matemático. Como se reportó anteriormente [41], el ajuste de doble exponencial no resulta ser satisfactorio para las curvas de adsorción de CO_2 en el Li_2CuO_2 . Por lo tanto, se realizó un ajuste cinético de primer orden; considerando que los análisis isotérmicos se realizaron en una atmósfera saturada de CO_2 (60 mL/min), se puede suponer que en los primeros instantes se lleva a cabo una reacción de primer orden [69, 72, 73], con respecto a la transformación del Li_2CuO_2 durante la reacción de quimisorción de CO_2 .

La expresión que se utilizó para obtener las constantes de reacción está dada por la ecuación 4.1,

$$\ln \left\{ \left(\frac{L}{mol} \right) [\text{Li}_2\text{CuO}_2] \right\} = -kt \quad (4.1)$$

donde $[\text{Li}_2\text{CuO}_2]$ es la concentración molar del cerámico en mol/L , k es la constante de rapidez de la reacción en s^{-1} y t es el tiempo en s . En las figuras 4.11 a 4.14, se presentan los ajustes de primer orden realizados para la fase pura de Li_2CuO_2 y las adicionadas con carbonatos.

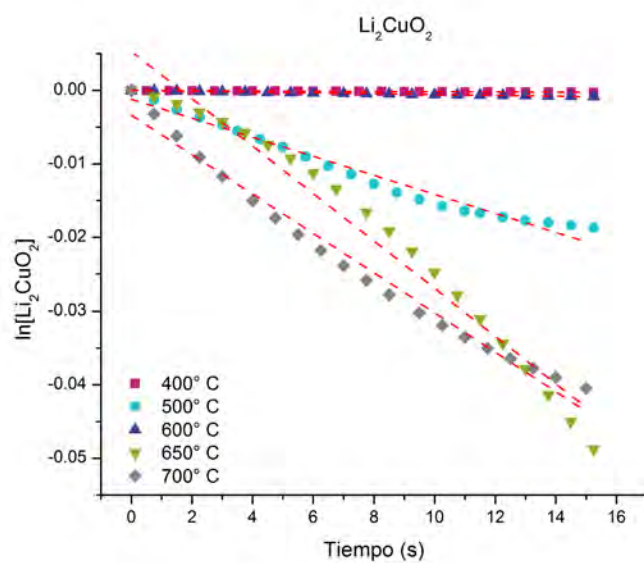
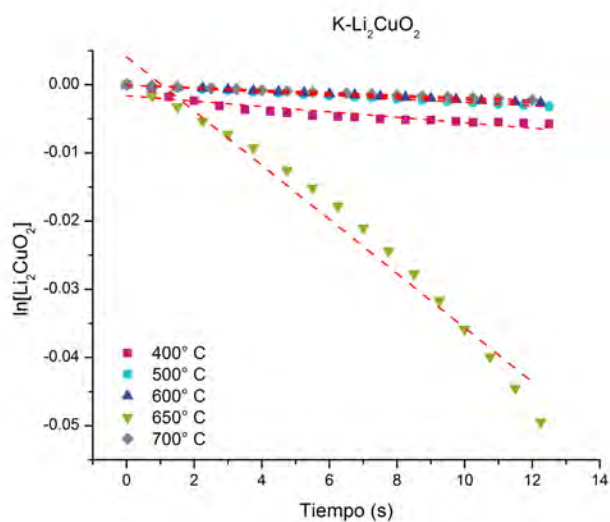
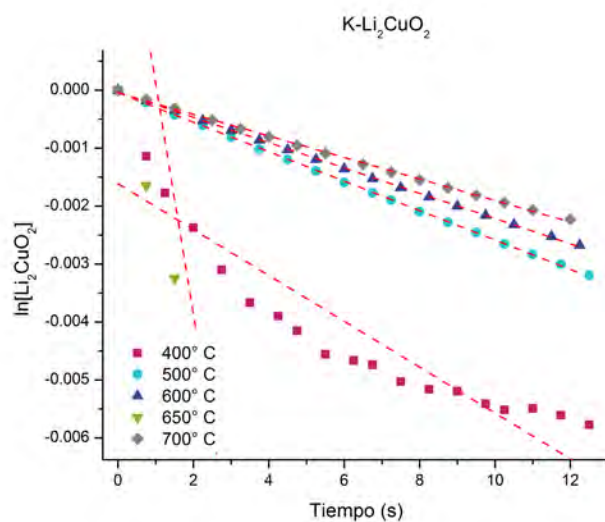


Figura 4.11: Ajustes lineales a tiempos cortos para Li_2CuO_2 .

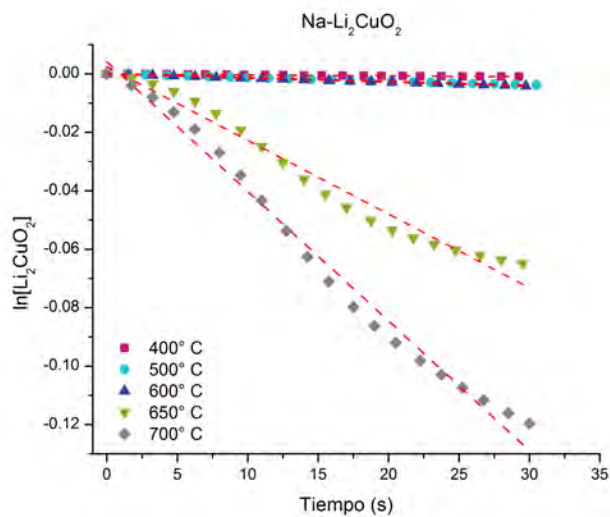


(a) Ajustes lineales de 0 a 12 segundos

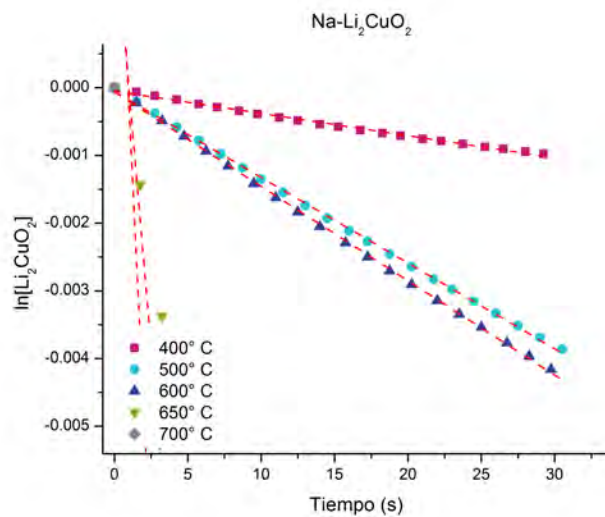


(b) Ampliación

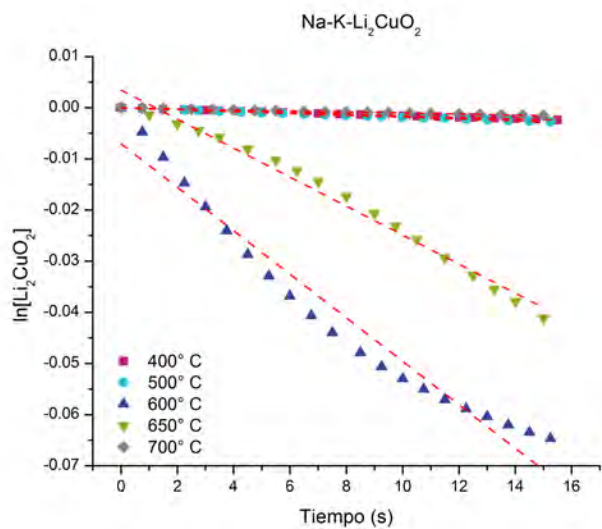
Figura 4.12: Ajustes lineales a tiempos cortos para $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$.



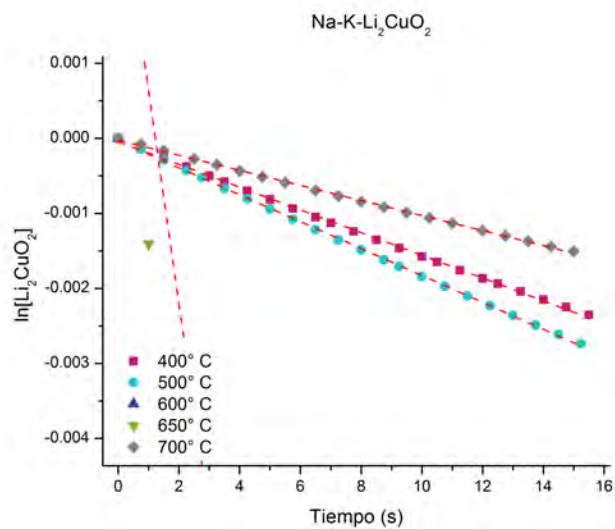
(a) Ajustes lineales de 0 a 30 segundos



(b) Ampliación

Figura 4.13: Ajustes lineales a tiempos cortos para Na–Li₂CuO₂.

(a) Ajustes lineales de 0 a 15 segundos



(b) Ampliación

Figura 4.14: Ajustes lineales a tiempos cortos para Na–K–Li₂CuO₂.

En el cuadro 4.2 se presentan las constantes de rapidez de reacción obtenidas de los ajustes lineales para cada material, a tiempos menores a 30 s, así como el coeficiente de correlación correspondiente a cada ajuste. Mientras que en la figura 4.15 se muestran los valores de las constantes de rapidez de reacción como función de la temperatura para cada material, sintetizado con o sin la adición de carbonatos.

Los valores calculados corroboran los resultados obtenidos de captura, en donde el material que tiene los valores mayores de k es el sintetizado con ambos carbonatos Na–K–Li₂CuO₂ y que además es más grande en 77.3 veces con respecto al material de partida, a 600 °C. Asimismo, la constante k del K–Li₂CuO₂, a 650 °C, es 1.2 veces mayor que la del material de partida Li₂CuO₂; mientras que el de Na–Li₂CuO₂ es 1.6 veces mayor con respecto al original a 700 °C.

Cuadro 4.2: Constantes de rapidez de reacción (k) y coeficientes de correlación (R^2) obtenidos de los ajustes de primer orden realizados para los materiales Li₂CuO₂, K–Li₂CuO₂, Na–Li₂CuO₂ y Na–K–Li₂CuO₂.

Temperatura (°C)	Li ₂ CuO ₂		K–Li ₂ CuO ₂	
	k ($\times 10^{-4} s^{-1}$)	R^2	k ($\times 10^{-4} s^{-1}$)	R^2
400	0.16	0.99786	3.96	0.84315
500	12.9	0.97232	2.54	0.99962
600	0.55	0.99947	2.18	0.9996
650	32.3	0.96729	39.7	0.97262
700	28.2	0.98179	1.86	0.99876

Temperatura (°C)	Na–Li ₂ CuO ₂		Na–K–Li ₂ CuO ₂	
	k ($\times 10^{-4} s^{-1}$)	R^2	k ($\times 10^{-4} s^{-1}$)	R^2
400	0.33	0.99402	1.51	0.99912
500	1.27	0.99935	1.79	0.9996
600	1.39	0.9994	42.5	0.95827
650	25.2	0.9725	28.4	0.98389
700	44.3	0.98805	1.00	0.99909

A partir de estas constantes de rapidez de reacción se buscó obtener los valores de la entalpía de activación ΔH , correspondientes a cada material, utilizando el modelo de Eyring (ec. 4.2):

$$\ln \left[\frac{k}{T} \right] = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln \left[\frac{k_B}{h} \right] \quad (4.2)$$

donde k es la constante de rapidez de reacción en s^{-1} , T es la temperatura en

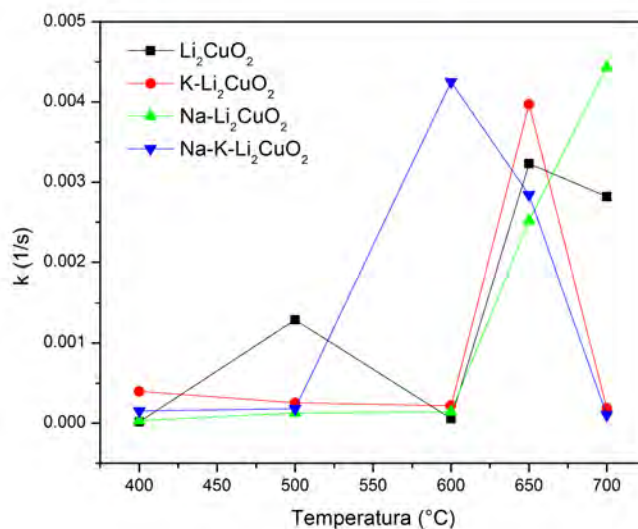


Figura 4.15: Comparación de las constantes de rapidez de reacción para cada material en función de la temperatura.

K , ΔH^\ddagger es la entalpía de reacción en J/mol , ΔS^\ddagger es la entropía de activación en $J/mol \cdot K$, R es la constante de gas ideal ($8.314 J/mol \cdot K$), k_B es la constante de Boltzmann ($1.381 \times 10^{-23} J/K$) y h es la constante de Planck ($6.62610 \times 10^{-34} J/s$). De manera que se puede obtener el valor de ΔH^\ddagger determinando la pendiente si el gráfico de $\ln(k/T)$ en función de $1/T$ presenta un comportamiento lineal. Los gráficos de Eyring obtenidos se muestran en la figura 4.16.

Como se observa en los gráficos de Eyring (4.16), no se presenta un comportamiento lineal; de manera que las constantes de rapidez de reacción obtenidas a partir del ajuste de primer orden realizado para los cuatro materiales no son linealmente dependientes de la temperatura. Los puntos correspondientes a la temperatura de $650 \text{ }^\circ\text{C}$ salen de la tendencia, este fenómeno en el Li_2CuO_2 se ha estudiado con anterioridad y se le atribuye a la existencia de variaciones causadas por factores como la capacidad calorífica del material [53].

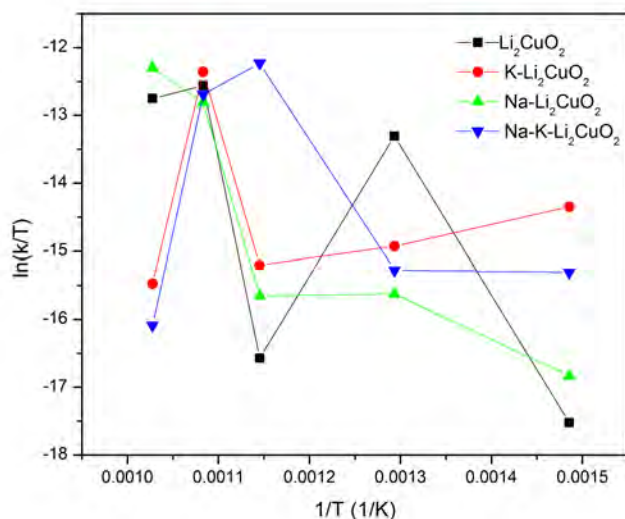


Figura 4.16: Gráficos de Eyring obtenidos a partir del ajuste de primer orden para el material de partida Li_2CuO_2 y los mezclados con carbonatos.

4.6. Microscopía electrónica de barrido

A través de microscopía electrónica de barrido, se observaron las características microestructurales de las muestras de Li_2CuO_2 antes y después de la captura de CO_2 . Antes de la captura, el Li_2CuO_2 presenta una estructura redondeada y sólida con un tamaño de grano promedio de $0.65 \mu\text{m}$ a $1.1 \mu\text{m}$ (figura 4.17 a) y b)). Después de capturar CO_2 ((figura 4.17 c) y d)), se pueden observar dos fases definidas por el contraste: una fase oscura y una brillante. La oscura presenta una estructura hojuelas con un tamaño de partícula de $0.70 \mu\text{m}$ a $2.39 \mu\text{m}$, también se observa que estas hojuelas tienen a aglomerarse de manera densa. Mientras que la fase brillante consta de pequeñas partículas redondas con un tamaño de $0.22 \mu\text{m}$ a $0.38 \mu\text{m}$. La diferencia de contraste depende del número atómico promedio (\bar{Z}) de los compuestos presentes, de manera que los de menor \bar{Z} presenta menor retrodispersión de electrones. En este caso son los productos de la reacción entre Li_2CuO_2 y CO_2 (reacción 3.9): Li_2CO_3 y CuO con números atómicos promedio de 10.2 y 18.5, respectivamente. Por lo tanto, la fase oscura corresponde al Li_2CO_3 , mientras que la fase brillante al CuO .

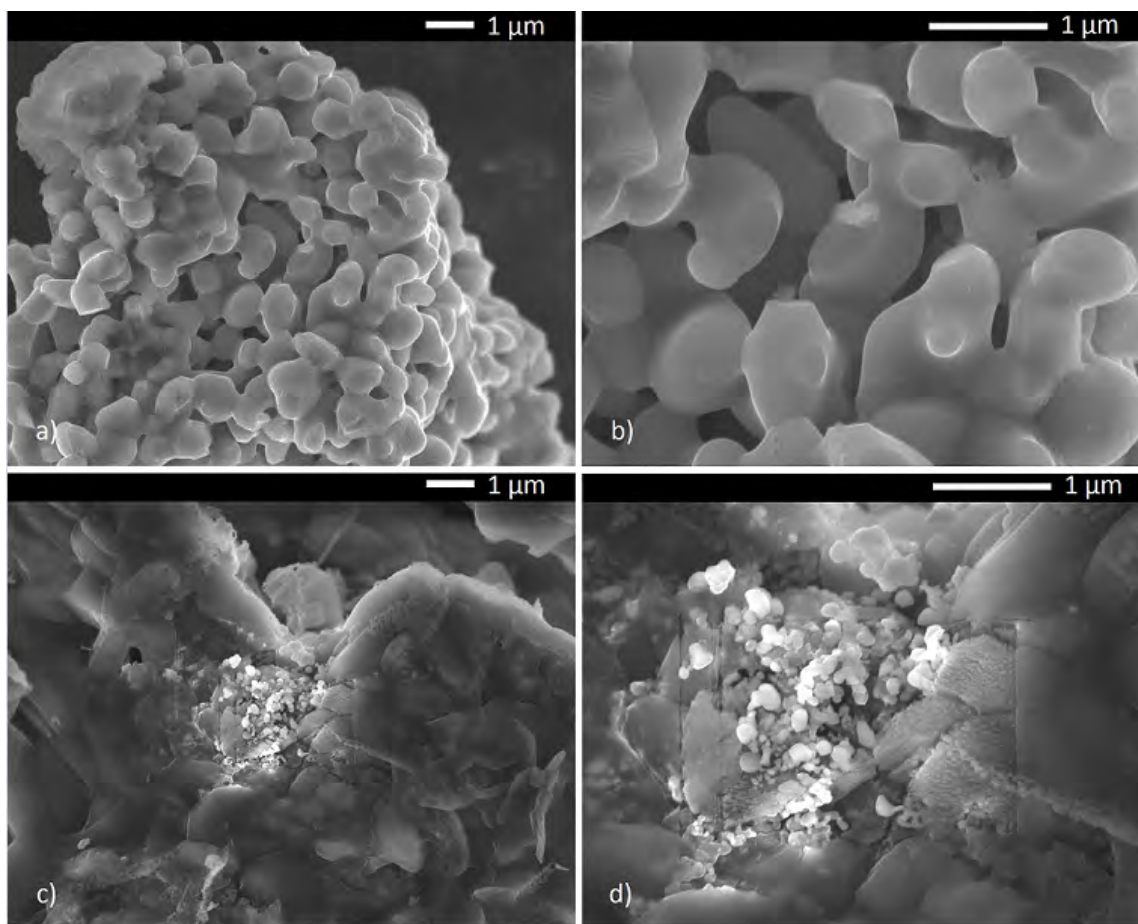


Figura 4.17: a,b) Micrografías de electrones secundarios del Li_2CuO_2 antes del proceso de captura de CO_2 y c,d) Li_2CuO_2 después de exponerse a una atmósfera saturada CO_2 a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h.

También, se utilizó esta técnica para observar la microestructura en la superficie, post-captura de CO_2 , de las muestras de Li_2CuO_2 modificadas con carbonatos. Después de la captura de CO_2 , las muestras adicionadas con carbonatos y la fase pura tienen una estructura muy similar; como se presenta en las figura 4.18. De la misma manera, las muestras se encuentran conformadas por dos fases: la fase oscura se trata de Li_2CO_3 y los carbonatos correspondientes, mientras que la fase brillante se trata de los óxidos formados durante la reacción de quimisorción de CO_2 . Por lo que la presencia de Li_2CO_3 en las muestras analizadas después del proceso de captura evidencian la quimisorción de CO_2 en los materiales estudiados.

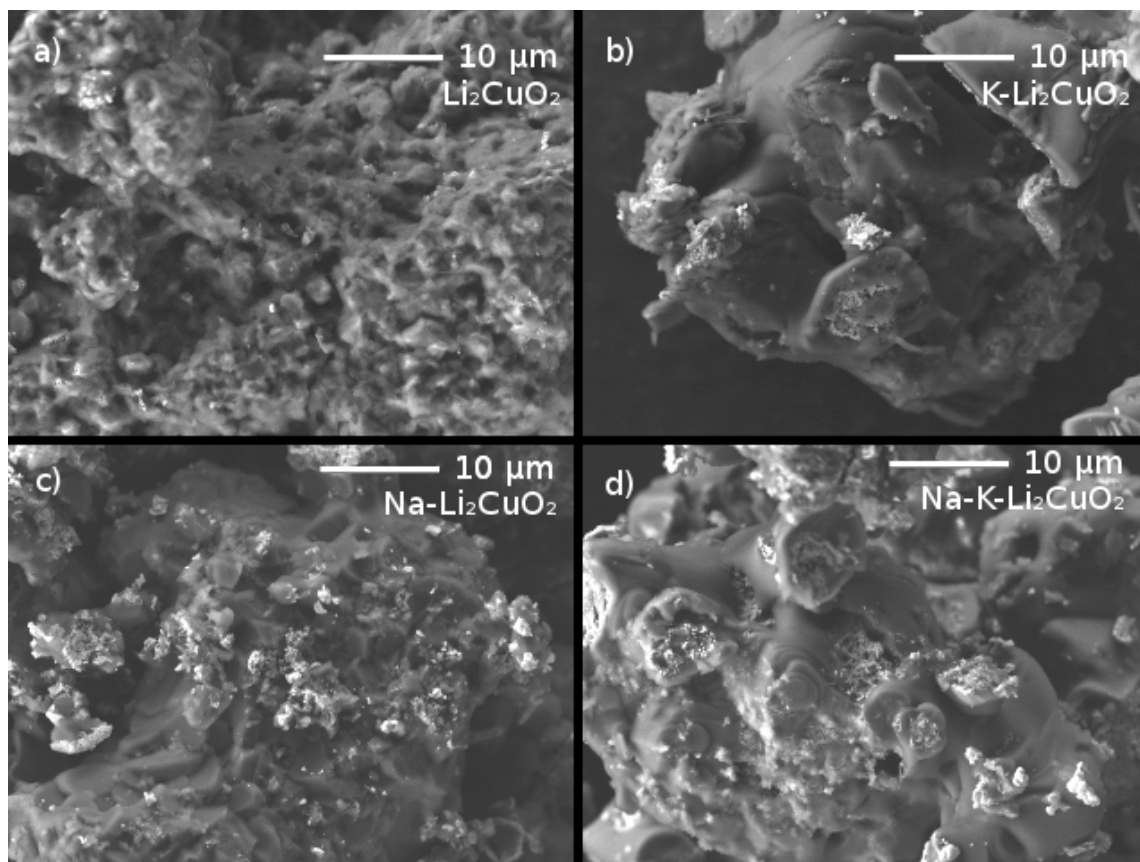


Figura 4.18: Micrografías de electrones secundarios de la fase pura de Li_2CuO_2 y las tres fases adicionadas con carbonatos después de exponerse a una atmósfera saturada CO_2 a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h: a) Li_2CuO_2 , b) $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$, c) $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$ y d) $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$.

Conclusiones

Se sintetizó Li_2CuO_2 por medio de reacción en estado sólido utilizando como precursores el óxido de litio y óxido de cobre, con un exceso del 10, 15 y 25 % en masa de litio. Se caracterizaron por medio de difracción de rayos X, obteniendo que el correspondiente a 25 % en exceso de Li_2CO_3 fue sintetizado de manera satisfactoria, con una mínima cantidad de CuO . Éste se utilizó como material de partida, del cual se obtuvieron los materiales mezclados con Na_2CO_3 y K_2CO_3 : $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$, $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$ y $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$.

La estructura de los materiales fue caracterizada por distintos métodos. Los difractogramas obtenidos por XRD muestran que en los materiales mezclados con carbonatos, es posible distinguir la presencia de los carbonatos correspondientes, indicando que se hizo la mezcla de manera adecuada.

De la fisisorción de N_2 se obtuvo que tanto el material de partida como los mezclados con carbonatos presentan isotermas de tipo II; que se asocian a sólidos no porosos o macroporosos. Asimismo, presentan histéresis del tipo IV; que generalmente se asocia a poros en forma de rejillas. Por otro lado, de la distribución de tamaños de poro, todos los materiales tienen mayormente radios de poro entre 2 y 4 nm, y no hay un cambio considerable en el tamaño después de haber agregado mecánicamente los carbonatos. Sin embargo, las muestras mezcladas con carbonatos presentaron áreas superficiales de 2.8 a 4.5 veces mayores que el material original Li_2CuO_2 , dependiendo de los carbonatos que se agregaron.

Los cuatro materiales fueron evaluados en su captura de CO_2 a través de análisis termogravimétricos dinámicos e isotérmicos. En estos se obtuvo que los cuatro son

capaces de capturar CO_2 en un intervalo de temperaturas de $300\text{ }^\circ\text{C}$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$, a través de dos procesos. En el primer proceso se realiza una captura superficial, mientras que en el segundo se presentan fenómenos de difusión y captura volumétrica en el bulto del material. Se observó que el gráfico del TGA dinámico correspondiente a $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$ se encuentra desfasado en aproximadamente $50\text{ }^\circ\text{C}$ hacia valores de menor temperatura con respecto a las otras tres muestras, es decir, este material comienza el proceso II y III a $50\text{ }^\circ\text{C}$ menos que los otros tres materiales estudiados.

De manera que a temperaturas menores a los $660\text{ }^\circ\text{C}$ el $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$ presenta el mayor porcentaje en ganancia de masa por captura de CO_2 , alcanzando hasta 23.4% en ganancia de masa. Sin embargo, a temperaturas mayores, el material que presenta mayor ganancia de masa es la fase pura de Li_2CuO_2 con 25.3% a $730\text{ }^\circ\text{C}$.

Los análisis termogravimétricos isotérmicos presentaron resultados que comprueban lo obtenido de manera dinámica. Efectivamente el $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$ presenta el mayor porcentaje en ganancia de masa antes de los $650\text{ }^\circ\text{C}$. Pero además, a partir del análisis isotérmico es posible notar que los materiales con un sólo tipo de carbonato se comportan de una manera similar antes de $650\text{ }^\circ\text{C}$; después de esta temperatura, la ganancia de masa del $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$ sigue aumentando, mientras que la del $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$ decae. El contenido de sodio propicia la captura de CO_2 a altas temperaturas (arriba de 700 °), así como entre 500 y $600\text{ }^\circ\text{C}$; mientras que el contenido de potasio beneficia drásticamente la captura de CO_2 entre 600 y $650\text{ }^\circ\text{C}$.

Los resultados de DSC coinciden con lo obtenido de los análisis termogravimétricos; donde se observa que, después del proceso de deshidroxilación, el $\text{K-Li}_2\text{CuO}_2$ y $\text{Na-Li}_2\text{CuO}_2$ tienen el mismo comportamiento, así como el del $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$ se asemeja al del Li_2CuO_2 . Asimismo, se verificó que el proceso de fusión para el $\text{Na-K-Li}_2\text{CuO}_2$ comienza a menor temperatura que los demás materiales sintetizados y que a, temperaturas bajas, es el que posee mayor porcentaje en incremento de masa debido a que presenta un intervalo de temperatura más amplio en el que existe una fase de fundido parcial.

Mientras que en las micrografías obtenidas por SEM no se observaron diferencias considerables entre las estructuras de las cuatro muestras después de realizar la captura de CO_2 . Sin embargo, evidencian la quimisorción de CO_2 en el material cerámico por la presencia de Li_2CO_3 en las muestras analizadas después del proceso de captura.

Así, la formación de una mezcla eutéctica entre los carbonatos K_2CO_3 y Na_2CO_3 del $Na-K-Li_2CuO_2$ propician el inicio de procesos difusivos dentro del material, que beneficia la captura a temperaturas bajas. Pero de la misma manera, éste se sinteriza más rápidamente perdiendo su capacidad de captura a temperaturas altas.

Lo anterior fue confirmado con las constantes de rapidez de reacción que se obtuvieron a través de ajustes de primer orden aplicados a los datos obtenidos por análisis isotérmicos. Los resultados mostraron que no hay una dependencia lineal entre los valores de k y la temperatura para ninguno de los materiales estudiados, lo que indica que existen otros factores involucrados en el proceso de captura de CO_2 , como lo son la capacidad calorífica de los cerámicos y la formación de la fases eutécticas con los carbonatos adicionados.

Estos resultados muestran que la adición de carbonatos de sodio y potasio al Li_2CuO_2 benefician la captura de CO_2 bajo distintas condiciones de temperatura. Y de manera particular, el $Na-K-Li_2CuO_2$ presenta la mayor ventaja sobre el Li_2CuO_2 al capturar casi el mismo porcentaje que éste pero a una temperatura menor y por ende, más accesible.

Fichas cristalográficas

A.1. Li_2CuO_2 00-084-19711

Grupo espacial: Immm (71); sistema cristalino: ortorrómbico; parámetros de celda: $a=3.654 \text{ \AA}$ $b=2.857 \text{ \AA}$ $c=9.372 \text{ \AA}$; volumen de celda: 97.84 \AA^3 ; Z: 2.

Cuadro A.1: Índices de difracción publicados para Li_2CuO_2

d [Å]	Int.	hkl	d [Å]	Int.	hkl	d [Å]	Int.	hkl
4.686	371	0 0 2	1.56722	41	0 1 5	1.21234	8	0 1 7
3.4044	999	1 0 1	1.562	42	0 0 6	1.20784	21	3 0 1
2.73284	120	0 1 1	1.51884	36	2 1 1	1.18953	25	2 1 5
2.37448	82	1 0 3	1.44075	15	2 0 4	1.18724	26	2 0 6
2.343	37	0 0 4	1.4285	35	0 2 0	1.1715	9	0 0 8
2.25069	70	1 1 0	1.3807	106	2 1 3	1.1348	6	3 0 3
2.10829	313	0 1 3	1.36642	15	0 2 2	1.12535	24	2 2 0
2.02881	217	1 1 2	1.31724	59	1 2 1	1.12043	6	3 1 0
1.827	101	2 0 0	1.28324	20	1 1 6	1.09424	12	2 2 2
1.7022	35	2 0 2	1.25713	38	1 0 7	1.08971	17	3 1 2
1.66777	31	1 0 5	1.22406	16	1 2 3			
1.62313	214	1 1 4	1.21968	9	0 2 4			

A.2. CuO 00-065-2309

Grupo espacial: C2/c (15); sistema cristalino: monoclinico; parámetros de celda:
 $a=4.662 \text{ \AA}$ $b=3.416 \text{ \AA}$ $c=5.118 \text{ \AA}$ $\beta=99.49^\circ$; volumen de celda: 80.39 \AA^3 ; Z: 4.

Cuadro A.2: Índices de difracción publicados para CuO

d [Å]	Int.	h k l	d [Å]	Int.	hkl	d [Å]	Int.	h k l
2.74212	51	1 1 0	1.19231	12	-2 0 4	0.918586	10	1 1 5
2.52398	271	0 0 2	1.19231	12	-1 1 4	0.915331	19	-3 3 1
2.51553	999	-1 1 1	1.16508	39	-3 1 3	0.835811	8	-2 0 6
2.31594	416	1 1 1	1.15797	25	2 2 2	0.83358	4	3 3 2
2.2991	160	2 0 0	1.15196	2	3 1 2	0.827458	1	-1 1 6
1.95533	13	-1 1 2	1.14955	22	4 0 0	0.816464	8	-4 2 4
1.85909	189	-2 0 2	1.11799	9	-2 2 3	0.808949	12	0 4 2
1.77226	8	1 1 2	1.11799	9	-4 0 2	0.800556	12	2 4 0
1.708	69	0 2 0	1.10586	1	1 1 4	0.798816	6	5 1 2
1.6179	6	0 2 1	1.10586	1	1 3 0	0.907451	8	1 3 3
1.57527	95	2 0 2	1.08876	14	-1 3 1	0.899366	14	-5 1 1
1.50148	80	-1 1 3	1.07087	31	1 3 1	0.888022	1	5 1 0
1.41455	95	0 2 2	1.03654	6	2 0 4	0.888022	1	-3 3 2
1.40305	60	-3 1 1	1.01499	15	2 2 3	0.88613	14	2 2 4
1.39842	32	3 1 0	1.01499	15	0 2 4	0.884106	20	3 3 1
1.37516	86	1 1 3	1.00382	13	3 1 3	0.884106	20	-3 1 5
1.37106	110	2 2 0	0.986594	5	4 0 2	0.873793	1	3 1 4
1.35731	3	-2 2 1	0.979146	19	-1 1 5	0.869113	1	0 2 5
1.30957	2	-3 1 2	0.977663	20	-2 2 4	0.854311	15	4 2 2
1.29835	64	3 1 1	0.961387	1	-4 2 1	0.854311	15	0 4 0
1.2914	3	2 2 1	0.953669	11	4 2 0	0.851759	13	5 1 1
1.26199	34	0 0 4	0.941079	19	-1 3 3	0.842692	8	-5 1 3
1.25777	41	-2 2 2	0.935419	16	-4 2 2	0.841326	4	0 0 6
1.19868	1	0 2 3	0.929546	9	-4 0 4	0.838511	7	-3 3 3

A.3. K_2CO_3 99-101-1961

Grupo espacial: P 1 21/c 1 (14); sistema cristalino: monoclinico; parámetros de celda: $a=5.6396 \text{ \AA}$, $b=9.8391 \text{ \AA}$, $c=6.8741 \text{ \AA}$, $\hat{V}=98.703 \text{ \AA}^3$

Cuadro A.3: Índices de difracción publicados para K_2CO_3

d [\AA]	Int.	d [\AA]	Int.	d [\AA]	Int.	d [\AA]	Int.
5.5912	37	1.5959	3.3	1.2657	3.9	1.1078	0.1
5.5747	0.2	1.5951	8.9	1.2632	1	1.107	9.6
4.9196	16.6	1.5941	22.6	1.2601	1.3	1.1036	2.7
4.8503	24.4	1.5732	0.4	1.2593	0.9	1.1033	25.6
4.2191	9.3	1.5605	0.7	1.2583	6.3	1.1024	1.1
3.9848	1.4	1.5592	24	1.2578	2	1.101	10.4
3.7228	16.9	1.5568	43.1	1.2567	29.8	1.0999	1.1
3.6886	0	1.5563	1.4	1.2555	0.9	1.0998	1.7
3.3975	297.3	1.5498	12	1.255	0	1.0993	0.9
3.3871	16.1	1.5472	4.2	1.2495	1	1.0993	0.4
3.2114	2.8	1.5412	0.2	1.2491	25	1.0972	4.2
3.1184	24.8	1.5407	1.2	1.2427	1.1	1.0947	20.1
3.1137	6.3	1.54	12.6	1.2409	3	1.0902	0.2
2.9727	474.5	1.5376	5.4	1.2357	0.7	1.0891	3.1
2.9536	37.5	1.5354	3.2	1.2354	0.9	1.0882	22.3
2.8268	1000	1.5347	10.5	1.2317	1	1.0874	0.8
2.7956	594.9	1.5282	13.3	1.2299	0.7	1.0866	3.4
2.7873	513.2	1.5185	1.3	1.2296	0.2	1.0856	6.1
2.7238	84.5	1.5171	17.3	1.2295	0.1	1.0831	0
2.684	4.5	1.5084	5.4	1.2259	0	1.0829	3.9
2.6818	5.9	1.508	41.9	1.2227	6.3	1.0828	0.2
2.6338	7.2	1.5059	6.6	1.2221	18.7	1.0822	5.3
2.6286	1.8	1.5048	1.3	1.2219	9.6	1.0808	0.8
2.625	675.2	1.4874	10.4	1.2209	2.6	1.0803	0.1
2.5417	14.7	1.4865	0.4	1.2194	0.3	1.0794	2.5
2.4598	2	1.4863	0.1	1.2165	1.8	1.0784	11.3

2.4251	2	1.4855	0.1	1.2126	3.9	1.0757	0
2.3856	294.1	1.4842	1.7	1.2105	23.3	1.0728	23.5
2.3829	29.8	1.4827	0.9	1.2102	8.6	1.072	4
2.3791	25.8	1.4768	0.3	1.2098	0.1	1.071	1
2.3596	143.8	1.4722	5.6	1.2043	0.1	1.0708	0.1
2.3351	2	1.4672	1	1.201	0.4	1.0705	23.4
2.3129	196.1	1.4657	3.2	1.1961	0.1	1.0682	0.2
2.272	1.6	1.4514	11	1.1951	1.1	1.0682	0.4
2.2599	1.1	1.4234	0	1.1943	11.4	1.0681	0.8
2.2504	0.7	1.4135	0.7	1.1928	21.7	1.0674	7.3
2.2072	56.1	1.4134	100.8	1.1915	0	1.0665	0.4
2.1944	107.7	1.4091	45	1.1905	6.1	1.0645	0.2
2.1764	7.4	1.4082	1	1.1897	2.1	1.062	27.3
2.1644	23.1	1.4064	0	1.1895	20.5	1.0601	0
2.1239	0.3	1.4064	4.2	1.1895	0	1.0557	7.5
2.1095	360.4	1.4054	0	1.1894	0	1.0556	23.6
2.0984	0	1.4049	6.8	1.1893	3	1.055	0.2
2.0972	3.2	1.4012	0.9	1.1892	0	1.0549	0.5
2.0954	6.5	1.3978	1.3	1.1874	1.1	1.0548	0
2.0574	2.2	1.3975	12.2	1.1798	16.1	1.0534	2.8
2.0225	10.2	1.3937	42	1.1796	1.4	1.0517	0.3
2.0109	9.2	1.3936	0	1.1772	0.1	1.0509	18.2
1.9924	226.8	1.3906	0.3	1.1771	1.7	1.0508	0.4
1.9701	0.7	1.3799	1.9	1.1761	7.3	1.0501	3
1.9637	4.9	1.3764	0.1	1.1688	0.7	1.0498	0.3
1.9559	1	1.3685	0.4	1.1676	26.6	1.0492	10.3
1.9313	0.1	1.3648	8.9	1.1674	2.7	1.0486	0.1
1.9022	22.2	1.3639	4.3	1.1606	1.3	1.0477	8.7
1.8902	9.4	1.3631	1.4	1.1598	0.1	1.0471	0.1
1.8698	47.6	1.3629	0	1.1594	6.8	1.047	2.2
1.8637	2.1	1.3619	23.6	1.1564	13.3	1.0464	0.2
1.8614	149.6	1.3605	0.1	1.1527	2.5	1.0452	0
1.8582	2.1	1.3558	2.8	1.152	2	1.0444	0.3

1.8556	55.1	1.3539	9.8	1.1504	0	1.044	1.7
1.8493	0.5	1.3535	9.5	1.1492	10.2	1.0433	1
1.8443	42.9	1.351	0	1.1483	12.6	1.0421	0
1.8377	16.5	1.351	0.1	1.1468	4.7	1.0407	1
1.833	24.9	1.349	31.7	1.145	1.6	1.0405	0.4
1.8268	22.9	1.3477	3.4	1.1441	0.6	1.0395	6.8
1.8259	54.1	1.3462	15.7	1.1441	3.5	1.0379	3.4
1.8255	1.3	1.346	5	1.1373	2.1	1.0374	1.9
1.8134	27.9	1.342	6.7	1.1371	6.8	1.0368	12.7
1.776	76.2	1.3409	0	1.1364	1.8	1.0337	7
1.7676	20.2	1.3283	3.6	1.136	0.9	1.0332	0.4
1.7453	1	1.3283	0.6	1.1331	1.9	1.0326	0
1.7444	1.1	1.3269	10.6	1.1329	8	1.0317	2
1.7383	2.7	1.3188	4.5	1.1325	0.2	1.0312	0.1
1.7365	20.2	1.3187	14.5	1.1309	3.7	1.0287	1.8
1.7184	45.4	1.3177	33	1.1304	0.1	1.0268	2.2
1.7143	47.7	1.3169	10.3	1.13	29.8	1.0256	0.4
1.7049	4.1	1.3154	3.6	1.129	3.2	1.0252	0.3
1.7028	0.2	1.3144	3.9	1.1252	0.1	1.0245	0
1.7011	18	1.3143	40.7	1.1251	1.5	1.0211	0.2
1.6987	66.3	1.3125	0.9	1.1241	0.1	1.02	0
1.6982	4.6	1.3113	3.4	1.1237	2.2	1.0195	0.1
1.6935	20.2	1.3099	1.5	1.1226	0	1.0178	0
1.674	49.9	1.3057	33.7	1.1212	0	1.017	2
1.6734	20.2	1.3025	1.8	1.121	0	1.0156	1.1
1.6662	35.6	1.2988	0.5	1.121	0.1	1.0155	2.4
1.6642	58.2	1.2981	9.2	1.1209	0.5	1.0149	1.1
1.6475	3.7	1.2937	0.5	1.1208	9.8	1.0148	3.2
1.6469	1.6	1.2934	4.9	1.1205	0	1.0148	2.4
1.6448	0.7	1.2903	16.8	1.1199	9	1.0146	0
1.6399	44.5	1.2859	17.4	1.1191	1.5	1.014	0.5
1.6296	10.2	1.2856	0	1.1182	4.5	1.012	0
1.6217	21.8	1.2827	0.1	1.1151	0.2	1.0113	2.7

1.6182	23.1	1.2814	31.1	1.1149	0	1.0095	8.2
1.6168	79.8	1.2806	14.6	1.1144	1.6	1.0074	0.3
1.6076	2.5	1.2708	1	1.1103	0	1.0072	1
1.6057	2.3	1.267	1.3	1.1094	0.3		
1.6052	17.6	1.266	0.1	1.1079	0.3		

A.4. Na_2CO_3 00-037-0451

Grupo espacial:—; sistema cristalino: monoclinico; parámetros de celda: $a=8.906$ Å, $b=5.238$ Å, $c=6.045$ Å, $\beta=101.35^\circ$; volumen de celda: 276.48 Å³; Z: 4.

Cuadro A.4: Índices de difracción publicados para Na_2CO_3

d [Å]	Int.	h k l	d [Å]	Int.	hkl	d [Å]	Int.	h k l
7.16	<2		2.13	3		1.577	5	0 2 3
5.94	<2	0 0 1	2.119	<2	3 1 -2	1.577	5	5 1 -2
4.49	<2	1 1 0	2.036	8	2 2 1	1.565	6	4 2 -2
3.91	<2	2 0 -1	1.959	6	0 2 2	1.565	6	2 2 -3
3.78	5	1 1 -1	1.952	18	4 0 -2	1.553	<2	4 2 1
3.42	8	1 1 1	1.952	18	2 0 -3	1.53	5	2 3 1
3.23	12	2 0 1	1.93	4	4 0 1	1.525	5	5 1 1
2.962	100	0 0 2	1.884	20	2 2 -2	1.496	6	2 0 -4
2.71	15	-2 0 2	1.849	2	0 1 3	1.481	17	0 0 4
2.621	30	0 2 0	1.796	3	3 1 2	1.455	5	1 3 2
2.602	40	1 1 -2	1.709	10	3 1 -3	1.455	5	6 0 0
2.545	60	3 1 0	1.709	10	2 2 2	1.439	2	3 0 -4
2.366	70	1 1 2	1.68	8	4 2 -1	1.388	5	3 1 -4
2.334	7	-3 0 2	1.68	8	2 0 3	1.353	<2	6 0 1
2.254	35	2 0 2	1.657	3	5 1 0	1.343	2	5 1 2
2.194	20	4 0 -1	1.633	6	4 0 -3	1.315	2	-4 1 4
2.175	35	2 2 -1	1.613	5	4 0 2			

Apéndice **B**

Cálculos

B.1. Cálculo del área superficial de Li_2CuO_2 utilizando el modelo BET

Del modelo BET se tiene que

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{c \cdot V_m} + \frac{c - 1}{V_m \cdot c} \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (\text{B.1})$$

sea

$$z = \frac{P}{P_0} \quad (\text{B.2})$$

Entonces de B.1 se tiene que

$$\frac{z}{1 - z} \cdot \frac{1}{V} = \frac{1}{c \cdot V_m} + \frac{(c - 1)}{V_m \cdot c} \cdot z \quad (\text{B.3})$$

Una gráfica de $\frac{z}{(1-z)} \cdot \frac{1}{V}$ contra z (figura B.1) resulta en una línea recta con ordenada $z = 0$ en $\frac{1}{c \cdot V_m}$ y pendiente $\frac{(c-1)}{V_m \cdot c}$.

Los datos obtenidos experimentalmente se muestran en el cuadro B.1. Por las limitaciones del modelo BET, se tomaron los puntos No. 4 (numerados de acuerdo al cuadro B.1) en adelante para realizar los cálculos.

De donde, la pendiente de la recta corresponde a

$$\text{pendiente} = 4.8936 \text{ cm}^{-3} = \frac{(c - 1)}{V_m \cdot c} \quad (\text{B.4})$$

con ordenada en

$$\frac{1}{c \cdot V_m} = 0.03457 \text{ cm}^{-3} \quad (\text{B.5})$$

Sustituyendo el valor de B.5 en B.4 se obtiene que

$$(c - 1) = \frac{4.8936 \text{ cm}^{-3}}{0.03457 \text{ cm}^{-3}} \quad (\text{B.6})$$

Entonces el factor constante c tiene un valor de

$$c = 15.1556 \quad (\text{B.7})$$

Que de la ecuación (B.5) se obtiene el valor del volumen de monocapa V_m para 1 g de material

$$V_m = \frac{1}{(c)(0.03457)} = 0.1909 \text{ cm}^3/\text{g} \quad (\text{B.8})$$

Sustituyendo en la ecuación de área superficial

$$A_s = \frac{V_m \cdot N_A \cdot 16.2 \text{ \AA}^2}{22.414L} = \frac{0.1909 \text{ cm}^3/\text{g} \cdot 6.022 \times 10^{23} \cdot 16.2 \text{ \AA}^2}{22.414L} \quad (\text{B.9})$$

Se obtiene que el área superficial del Li_2CuO_2 es

$$A_s = 0.83074 \text{ m}^2/\text{g} \quad (\text{B.10})$$

Cuadro B.1: Datos experimentales.

No	1	2	3	4	5	6
p/p0	0.0011612	0.052259	0.080047	0.1052	0.1303	0.1554
p/Va(p0-p)	0.043147	0.43	0.6017	0.7647	0.9271	1.0905
No	7	8	9	10	11	12
p/p0	0.1803	0.2053	0.2305	0.2553	0.2803	0.3053
p/Va(p0-p)	1.2428	1.3818	1.5358	1.6556	1.7809	1.8914
No	13	14	15			
p/p0	0.3549	0.4052	0.4551			
p/Va(p0-p)	2.098	2.2903	2.4789			

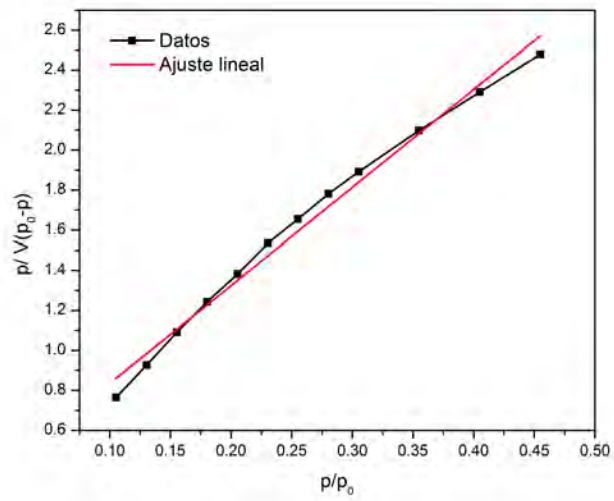


Figura B.1: Gráfica de los datos obtenidos del BELSORP mini II para Li_2CuO_2 .

Referencias bibliográficas

- [1] EDENHOFER, O., J. WALLACHER, H. LOTZE-CAMPEN, M. REDER, B. KNOPF, and J. MÜLLER (2012) Climate Change, Justice and Sustainability: Linking Climate and Development Policy, Springer, New York, EUA.
- [2] FRAUKE URBAN, J. N. R. (2013) Low Carbon Development: Key Issues, Routledge, New York, EUA.
- [3] UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE (1998) Report of the conference of the parties in its third session, held at Kyoto from 1 to 11 December 1997 - Part two: action taken by conference of the parties at its third session, United Nations.
- [4] OF INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR THE EARTH, R. I., “[Scenario A] CO2 and GHG Emission Scenario,” http://www.rite.or.jp/English/lab/syslab/research/alps/baselinescenario_co2ghg/RITEALPS_ScenarioA_CO2-GHG_20110815.xls, accesado: 06-06-2016.
- [5] YAMAGUCHI, M. (2012) Climate Change Mitigation: A Balanced Approach to Climate Change, Springer, Tokyo, JP.
- [6] FUSSEL, H. (2007) “Vulnerability: A generally applicable conceptual framework for climate change research,” Global Environmental Change, **17**, pp. 155–167.
- [7] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (2011) IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge/New York.
- [8] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (2001) Climate Change 2001: Impacts, Adaptation and Vulnerability, Cambridge University Press, Cambridge/New York.

- [9] TREMBLAY, A., L. VARFALVY, C. ROEHM, and M. GARNEAU (2011) Greenhouse Gas Emissions - Fluxes and Processes: Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments, Springer, Berlin/New York.
- [10] PEACH, J. D. (2005) Global Warming: Emission Reductions Possible As Scientific Uncertainties Are Resolved, DIANE Publishing, Washington, D.C.
- [11] CASPER, J. K. (2010) Greenhouse Gases: Worldwide Impacts, Infobase Publishing, New York, EUA.
- [12] BARNOLA, J. M. (1987) "Vostok Ice Core Provides 160,000-year Record of Atmospheric CO₂," Nature, **329**, pp. 408–414.
- [13] SCHLESINGER, M. E., H. S. KHESHGI, J. SMITH, F. C. DE LA CHESNAYE, J. M. REILLY, T. WILSON, and C. KOLSTAD (2007) Human-Induced Climate Change: An Interdisciplinary Assessment, Cambridge University Press, Cambridge.
- [14] ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT (2013) OECD Environmental Performance Reviews OECD Environmental Performance Reviews: Mexico 2013, OECD Publishing.
- [15] UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE, "Clean Development Mechanism (CDM)," http://unfccc.int/kyoto_protocol/mechanisms/clean_development_mechanism/items/2718.php, accesado: 05-06-2016.
- [16] WORLD RESOURCES INSTITUTE, "Climate Data Explorer," <http://cait.wri.org/profile/Mexico>, accesado: 05-06-2016.
- [17] INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA Y CAMBIO CLIMÁTICO (2013) Informe del Inventario Nacional de Gases de Efecto Invernadero 1990-2010, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Ciudad de México, MX.
- [18] INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA Y CAMBIO CLIMÁTICO, "Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero 1990–2010: : Archivo Excel con la serie de tiempo 1990 – 2010 en CO₂ eq," http://www.inecc.gob.mx/descargas/cclimatico/inf_inegei_serie_tiempo_2010.xls, accesado: 06-06-2016.
- [19] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (2015) CO₂ emissions from fuel combustion, OECD/IEA.
- [20] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (2015), "CO₂ Highlights 2015 - Excel tables," <https://www.iea.org/media/freepublications/stats/C02Highlights2015Exceltables.xls>, accesado: 22-02-2016.

- [21] UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO/ PROGRAMA DE INVESTIGACIÓN EN CAMBIO CLIMÁTICO (2015) Reporte Mexicano de Cambio Climático-Grupo III: Emisión y Mitigación de Gases de Efecto Invernadero, Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, Ciudad de México, MX.
- [22] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (2004) Prospects for CO₂ Capture and Storage, OECD/IEA.
- [23] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (2008) CO₂ Capture and Storage: A Key Carbon Abatement Option, OECD/IEA.
- [24] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (2016) Energy Technology Perspectives 2016: Towards Sustainable Urban Energy Systems, OECD/IEA.
- [25] LEUNG, D. Y., G. CARAMANN, and M. M. MAROTO-VALER (2014) “An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies,” Renewable and Sustainable Energy Reviews, **39**, p. 426–443.
- [26] OLAJIRE, A. A. (2010) “CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review,” Energy, **35**, p. 2610–2628.
- [27] BLOMEN, E., C. HENDRIKS, and F. NEELE (2010) “Capture technologies: Improvements and promising developments,” Energy Procedia, **1**, pp. 1505–1512.
- [28] DE VISSERA, E., C. HENDRIKSA, M. BARRIO, M. J. MØLNVIK, G. DE KOEIJER, S. LILJEMARK, and Y. L. GALLOE (2008) “Dynamis CO₂ quality recommendations,” International Journal of Greenhouse Gas Control, **2**, p. 478–484.
- [29] ICF INTERNATIONAL (2009) “Developing a pipeline infrastructure for CO₂ capture and storage; issues and challenges,” Reporte técnico elaborado para INGAA Foundation.
- [30] YAMASAKI, A. (2003) “An Overview of CO₂ Mitigation Options for Global Warming—Emphasizing CO₂ Sequestration Options,” Journal of Chemical Engineering of Japan, **36**, pp. 361–375.
- [31] ADAMS, D. and J. DAVISON (2007) “Capturing CO₂,” Greenhouse Gas R D program, p. 1–17.
- [32] ARSHAD, M. W. (2014) Measuring and Thermodynamic Modeling of De-Mixing CO₂ Capture Systems, Ph.D. thesis, Technical University of Denmark, Center for Energy Resources Engineering Department of Chemical and Biochemical Engineering.
- [33] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (2006) Hydrogen production and storage, OECD/IEA.

- [34] ÁLVAREZ, J. F. G. and J. G. DE GRADO (2016) “Study of a modern industrial low pressure turbine for electricity production employed in oxy-combustion cycles with CO₂ capture purposes,” Energy, **107**, p. 734–747.
- [35] KANNICHE, M., R. GROS-BONNIVARD, P. JAUD, J. VALLE-MARCOS, J.-M. AMANN, and C. BOUALLOUB (2009) “Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture,” Applied Thermal Engineering, **30**, p. 53–62.
- [36] ZAHRA, M. A. (2013) Carbon Capture Technologies Overview, Assessment and Potential Development and Deployment in te ESCWA Region, Masdar Institute, Abu-Dhabi, Emiratos Árabes Unidos.
- [37] RAMÍREZ-MORENO, M. J., I. C. ROMERO-IBARRA, J. ORTIZ-LANDEROS, and H. PFEIFFER (2014) “Alkaline and Alkaline-Earth Ceramic Oxides for CO₂ Capture, Separation and Subsequent Catalytic Chemical Conversion,” CO₂ Sequestration and Valorization, Mr. Victor Esteves (Ed.), InTech, DOI: [10.5772/57444](https://doi.org/10.5772/57444).
- [38] NAKAGAWA, K. and T. OHASHI (1998) Journal of Electrochemistry Society, **145**, pp. 1344–1346.
- [39] NAIR, B. N., R. P. BURWOOD, and V. J. GOH (2009) “Lithium based ceramic materials and membranes for high temperature CO₂ separation,” Progress in Materials Science, **54**, pp. 511–541.
- [40] PFEIFFER, H. (2010) “Advances on Alkaline Ceramics as Possible CO₂ Captors,” Advances in CO₂ Conversion and Utilization, **1056**, pp. 233–253.
- [41] PALACIOS-ROMERO, L. M. and H. PFEIFFER (2008) “Lithium Cuprate Li₂CuO₂: A New Possible Ceramic Material for CO₂ Chemisorption,” Chemistry Letters, **37**, pp. 862–863.
- [42] RATNANI, S. and S. GURJAR Experimental Organic Chemistry, PHI Learning Pvt. Ltd.
- [43] NAKAGAWA, . and T. OHASHI (1999) “A reversible change between lithium zirconate and zirconia in molten carbonate,” Journal of Electrochemistry Society, **67**, pp. 618–621.
- [44] PANNOCCHIA, G., P. M., M. SEGGIANI, and S. VITOLO (2007) “Experimental and modeling studies on high-temperature capture of CO₂ using lithium zirconate based sorbents,” Ind Eng Chem Res, **46**, pp. 6696–6701.
- [45] IDA, J., R. XIONG, and Y. S. LIN (2004) “Synthesis and CO₂ sorption properties of pure and modified lithium zirconate,” Sep Purif Tech, **36**, pp. 41–51.

- [46] MEJÍA-TREJO, V. L., E. FREGOSO-ISRAEL, and H. PFEIFFER (2008) “Textural, structural and CO₂ chemisorption effects produced on the lithium orthosilicate by its doping with sodium (Li_{4-x}Na_xSiO₄),” Chem Mater, **20**, pp. 7171–7176.
- [47] ROMERO-IBARRA, I. C., F. DURÁN-MUÑOZ, and H. PFEIFFER (2014) “Influence of the K-, Na- and K-Na-carbonate additions during the CO₂ chemisorption on lithium oxosilicate (Li₈SiO₆),” Greenhouse Gas Sci Technol., **4**, pp. 145–154.
- [48] SÁNCHEZ-CAMACHO, P., I. C. ROMERO-IBARRA, and H. PFEIFFER (2013) “Thermokinetic and microstructural analyses of the CO₂ chemisorption on K₂CO₃-Na₂ZrO₃,” Journal of CO₂ Utilization, **3–4**, pp. 14–20.
- [49] FLORES-MARTÍNEZ, M. T. and H. PFEIFFER (2015) “CO₂ chemisorption and cyclability analyses in αLi₅AlO₄: effects of Na₂CO₃ and K₂CO₃ addition,” Greenhouse Gas Sci Technol., **5**, pp. 802–811.
- [50] FLORES-MARTÍNEZ, M. T. (2016) Efectos en el proceso de quimisorción de CO₂ en Li₅AlO₄ por la adición de carbonatos de sodio y potasio, Tesis de Doctorado, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [51] EILEL, W. and W. SKALIKS (1929) “Some Double Carbonates of Alkali and Earth Alkali,” Z. Anorg. Allg. Chem., **183**, pp. 263–286.
- [52] XIONG, R., J. IDA, and Y. S. LIN (2003) “Kinetics of Carbon Dioxide Sorption on Potassium-doped Lithium Zirconate,” Chem. Eng. Sci., **58**, pp. 4377–4385.
- [53] PALACIOS ROMERO, L. M. (2008) Cuprato de Litio (Li₂CuO₂): Síntesis, caracterización y evaluación como captor de bióxido de carbono, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, The address of the publisher.
- [54] LARA-GARCÍA, H. A., B. A. VÁZQUEZ, Y. DUAN, and H. PFEIFFER (2015) “Water steam effect during high CO₂ chemisorption in lithium cuprate (Li₂CuO₂) at moderate temperatures: experimental and theoretical evidence,” RSC Advances, **5**, pp. 34157–34165.
- [55] SAPINA, F., J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, M. J. SANCHIS, R. IBANEZ, and A. BELTRÁN (1990) Solid State Community, **74**, pp. 779–784.
- [56] PALACIOS-ROMERO, L. M., E. LIMA, and H. PFEIFFER (2009) J. Phys. Chem. A, **113**, pp. 193–198.

- [57] LARA-GARCÍA, H. A., B. A. VÁZQUEZ, Y. DUAN, and H. PFEIFFER (2016) “CO Chemical Capture on Lithium, Cuprate Through a Consecutive CO Oxidation and Chemisorption Bifunctional Process,” The Journal of Physical Chemistry C, **120**, pp. 3798—3806.
- [58] ASKELAND, D. R. and W. J. WRIGHT (2014) Essentials of Materials Science and Engineering, Cengage Learning, Stamford, CT, EUA.
- [59] MERCIER, P., G. ZAMBELLI, and W. KURZ (2002) Introduction to Materials Science, Elsevier, Paris, Francia.
- [60] ROUQUEROL, F., J. ROUQUEROL, K. SING, P. LLEWELLYN, and G. MAURIN (2014) Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, Elsevier, Oxford, Reino Unido.
- [61] CONDON, J. B. (2006) Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory, Elsevier, Harriman, TN, EUA.
- [62] RIEDER, R. (2012) Ceramics Science and Technology, Synthesis and Processing, Wiley-VCH, Philadelphia, PA, EUA.
- [63] NAKANISHI, T. Supramolecular Soft Matter: Applications in Materials and Organic Electronics, Hoboken, NJ, EUA.
- [64] BELYAD, H., E. FATHI, and F. BELYADI (2016) Hydraulic Fracturing in Unconventional Reservoirs: Theories, Operations, and Economic Analysis, Gulf Professional Publishing, Houston, TX, EUA.
- [65] GILMORE, C. (2015) Materials Science and Engineering Properties, Cengage Learning, Stamford, CT, EUA.
- [66] SAWYER, L. C., D. GRUBB, and G. MEYERS (2015) Polymer Microscopy, Springer, New York, NY, EUA.
- [67] ZHANG, S., L. LI, and A. KUMAR (2008) Materials Characterization Techniques, CRC Press, Boca Raton, FL, EUA.
- [68] TA INSTRUMENTS (2000), “TGA Brochure,” .
URL <http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/2011%20TGA%20Brochure.pdf>
- [69] FAGERLUND, G. (1973) Determination of specific surface by the BET method, Springer, New York, NY, EUA.
- [70] MATSUKURA, Y., T. OKUMURA, R. KOBAYASHI, and K. OH-ISHI (2010) “Synthesis and CO₂ Absorption Properties of Single-phase Li₂CuO₂ as CO₂ Absorbent,” Chem. Lett., **39**, pp. 966–967.

- [71] DURÁN-MUÑOZ, F. (2013) Oxosilicato de litio (Li_8SiO_6); Una nueva opción para la captura de dióxido de carbono (CO_2) a altas temperaturas, Ph.D. thesis, UNAM, Facultad de Química.
- [72] I. ALCÉRRECA-CORTE, E. F.-I. and H. PFEIFFER (2008) “ Na_2ZrO_3 : A Kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes,” J. Phys. Chem. C, **112**, pp. 6520–6525.
- [73] P. SÁNCHEZ-CAMACHO, Y. D., I. C. ROMERO-IBARRA and H. PFEIFFER (2014) “Thermodynamic and kinetic analyses of the CO_2 chemisorption mechanism on Na_2TiO_3 : experimental and theoretical evidences,” J. Phys. Chem. C, **118**, pp. 6919–6923.