



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“ESPUMAS DE MAGNESIO PURO CON POROSIDAD INTERCONECTADA COMO CAPTORES QUÍMICOS
ESTRUCTURALES DE CO₂”

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

IQM. MAURO VELASCO CASTRO

TUTOR PRINCIPAL

DR. IGNACIO ALEJANDRO FIGUEROA VARGAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

DR. MIGUEL ANGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS
FACULTAD DE INGENIERÍA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO, 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.

“Por mi raza hablará el espíritu”

José Vasconcelos Calderón (1882 - 1959)

DEDICATORIAS

Primeramente, a ti Jehová Dios, te agradezco me sigas otorgando la oportunidad de progresar con mi formación académica.

Respetuosamente, reconozco a todas ellas y ellos que antes de mis padres hicieron el esfuerzo y sacrificio para progresar en la vida frente a cualquier adversidad y contratiempo del momento. Para todos ustedes, hago dedicación del empeño y logros alcanzados en mi crecimiento como persona y futuro profesionista.

Junto al tiempo, la naturaleza del ser humano limitó tu compañía con nuestra familia. Me aflige no haber disfrutado contigo este trayecto. Afortunadamente, jamás caminé solo. A ti, don Francisco Velasco Cruz, te dedico todo aquello que alguna vez me motivaste a conseguir y que, hasta el día de hoy, he logrado alcanzar provechosamente.

A mi Madre y Padre, María Guadalupe Castro Girón y Mauro Velasco Hernández, dedico con amor todo mi esfuerzo y logros conseguidos en este trayecto. A ustedes, agradezco respetuosamente todas las cualidades y virtudes que poseo como ser humano; pero principalmente, por el amor y vida plena que me han otorgado para culminar esta etapa de mi formación que, más que mía, es con amor para ustedes.

A mi Hermana y mi Hermano, Andrea Velasco Castro y Emilio Velasco Castro, dedico con la culminación exitosa de mis estudios de maestría con el único anhelo de motivarlos a perseguir y alcanzar sus metas profesionales. Aseguro que jamás dejaré de creer en ustedes.

A ti, que desde un principio confiaste en mi persona, con afecto te dedico la culminación exitosa de mis estudios de maestría. Te agradezco me sigas apoyando para cumplir mis objetivos y aspiraciones profesionales.

A mis apreciados e incondicionales amigos y parentela: Edith Estefany Delgado Rosales, Marcela Velasco Zúñiga, Montserrat Velasco Zuñiga, Nayeli Vidal Freyre, Rubén Darío Benítez Abrica, Eduardo Francisco Díaz López, Erick González Gómez, Cristian German Machuca Silva, Ismael Jaramillo Cajica, Daniel Medina Romero, Luis Fernando Neri Flores, Paris Páez Castro, Diego Alexis Salazar Delgado y Aldo Gonzalo Valle Vega, dedico indiscutiblemente la culminación exitosa de mi trayecto por la maestría, agradeciendo su invaluable afecto, lealtad y fraternidad.

A mis estimados e inseparables amigos y colegas: Evelyn Giovanna Guerrero Cristóbal, Emmanuel Armando García Ramírez, Raúl López Ruíz, Jesús Alejandro Sánchez Díaz y César Valencia García, dedico también la culminación exitosa de mi trayecto por la maestría, agradeciendo su inagotable aprecio, lealtad y fraternidad.

Finalmente, a mis distinguidos y admirables amigos y futuros colegas del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, generación 2016-1 - 2017-2: Linda Giovana Tajonar Barajas, Elizabeth Tenorio García, Karen Valencia García, David Hinojosa Romero, Alberto Mendoza Meléndez, Roberto Ramírez Flores y Javier Su Gallegos, dedico todo el esfuerzo realizado para culminar este trayecto, agradezco todos los comentarios y palabras de buena fe para discernir y dar respuesta a cada una las interrogantes planteadas dentro y fuera de las aulas del Instituto de Investigaciones en Materiales.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la máxima casa de estudios de México, la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por la valiosa educación y formación profesional que recibí durante mis estudios de Maestría.

Agradezco al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM) de la UNAM, por toda la orientación y apoyo brindados durante mi formación académica y profesional como Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia Tecnología (CONACYT) por la Beca Nacional (No. 583061) otorgada para realizar mis estudios de Maestría en el PCeIM de la UNAM; así como la Beca Mixta otorgada para realizar una estancia de investigación en The University of Sheffield, Reino Unido.

Agradezco al Proyecto UNAM - DGAPA - PAPPIT (No. IN101016) por financiar el presente trabajo de investigación.

Agradezco al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) y a su reconocida planta docente: Dra. María Renela Valladares Mc Nellis, Dr. José Gonzalo González Reyes, Dr. Lauro Bucio Galindo, Dr. José Álvaro Chávez Carvayar, Dr. Luis Rodríguez Fernández, Dr. Gabriel Jorge Torres Villaseñor, Dr. Francisco Manuel Sánchez Arévalo, Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas, Dra. Larissa Alexandrova, Dr. Juan Carlos Cheang Wong y al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, por todas las enseñanzas durante mi formación académica y profesional.

Agradezco al Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas, quién me brindó la oportunidad de participar activamente en su grupo de investigación durante mi formación académica como Ingeniero Químico Metalúrgico y posteriormente como Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales. También agradezco su total apoyo para realizar diversos proyectos académicos; los cuales, han contribuido decisivamente en mis aspiraciones profesionales. Sin duda, quedo totalmente agradecido por otorgarme lo necesario para realizar el presente trabajo de investigación. Muchas gracias por su amistad, enseñanza y consejos realizados a mi formación tanto académica como personal.

Agradezco al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea por toda la atención y apoyo brindado como Coordinador del PCeIM, así como su valiosa y esencial contribución académica como primer miembro de mi Comité Tutor para realizar el presente trabajo de investigación.

Agradezco al Dr. Miguel Ángel Suárez Rosales por su valiosa colaboración y contribución al desarrollo del presente trabajo de investigación. Además de todas las enseñanzas realizadas a mi formación tanto académica como personal.

Agradezco al Dr. José Francisco García Gómez por su valiosa colaboración y contribución al desarrollo del presente trabajo de investigación. Así como el tiempo dedicado a la revisión y seguimiento del presente trabajo de investigación.

Agradezco a la Dra. Brenda Alcántar Vázquez por su valiosa colaboración y contribución al desarrollo del presente trabajo de investigación.

Agradezco al Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos, segundo miembro de mi Comité Tutor, por todo el seguimiento realizado al presente trabajo de investigación.

Agradezco a los miembros del sínodo: Dr. Arturo Barba Pingarrón (Presidente), Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas (Primer Vocal), Dr. José Gonzalo González Reyes (Segundo Vocal), Dra. Tatiana Lilia Ávalos Rendón (Tercer Vocal) y a la Dra. Iسس Claudette Romero Ibarra (Secretario), por su amable revisión y evaluación al presente trabajo de investigación.

Agradezco al cuerpo de Técnicos Académicos del IIM por todas las enseñanzas, consejos y adiestramiento brindado durante mi formación académica para realizar el presente trabajo de investigación: M. en C. Adriana Tejeda Cruz por su valiosa contribución y colaboración con la técnica de difracción de rayos X, al Fís. Josué Romero Ibarra por su contribución y colaboración en la operación del microscopio electrónico de barrido y micro-maquinado por haz de iones focalizados, al Ing. Carlos Flores Morales por sus enseñanzas y consejos en el campo de la microscopía electrónica, al M. en C. Eliezer Hernández Mecinas por su valiosa contribución y colaboración en el Laboratorio de Propiedades Mecánicas y al Dr. Gabriel Ángel Lara Rodríguez por su apoyo técnico en el Laboratorio de Materiales Metálicos Avanzados.

Agradezco al Dr. Russell Goodall, quién me brindó la oportunidad de participar activamente en su grupo de trabajo durante mi estancia de investigación en el Department of Materials Science and Engineering en The University of Sheffield, Reino Unido.

Agradezco al Dr. Everth Hernández Nava, por su invaluable apoyo y colaboración durante mi estancia de investigación en The University of Sheffield, Reino Unido.

Al agradezco al Dr. José Luis Pérez Pozo de la Universidad Técnica Federico Santa María, Chile; por la ilustración proporcionada para incluir en el presente trabajo de investigación.

Agradezco a todos mis colegas del Laboratorio de Materiales Metálicos Avanzados: Dr. Carlos Arturo Reyes Ruíz, M. en C. Jonathan Zamora Mendieta, M. en C. Javier Hermenegildo Cadena Franco, M. en C. Octavio Lozada Flores, M. en C. Víctor Antonio Aranda Villada, M. en C. Manuel Alejandro Martínez Villalobos, M. en C. Eliezer Hernández Mecinas, Ing. Mauricio Cristóbal Granados e Ing. José Manuel Hernández Soto, por su valiosa amistad y apoyo brindado dentro y fuera de las instalaciones del IIM.

También agradezco al M. en C. Alberto López Vivas, M. en C. Francisca García López, Ing. Juan Manuel García León, Dr. Omar Novel Peralta y al Fis. Raúl Reyes Ortiz por su apoyo técnico.

Finalmente, agradezco a todas personas que integran a la Dirección del IIM, Secretaría Académica, Secretaría Administrativa, Departamento de Compras, Departamento de Presupuesto, Proyectos CONACYT, Proyectos PAPIIT, Viajes, Departamento de Personal, Secretaría Técnica, Secretaría de Formación de Recursos Humanos, Biblioteca, Posgrado y Departamento de Materiales Metálicos Avanzados, que contribuyeron directa o indirectamente a la conclusión de mis estudios de Maestría.

RESUMEN

En la presente investigación se reportan los resultados obtenidos al evaluar la capacidad de captura de dióxido de carbono (CO_2) en una capa de óxido de magnesio (MgO), derivada de la oxidación controlada que se llevó a cabo en la superficie de espumas de magnesio (Mg) con porosidad interconectada. Para dicho estudio, se fabricaron espumas con tres diferentes tamaños de poro (350, 420 y 490 micras) por el método de fundición - infiltración - replicado. Posterior a la fabricación de los materiales antes mencionados, se realizó su correspondiente caracterización física y estructural. Las mediciones del tamaño de poro, densidad real (ρ_{real}) y área específica superficial (A_s), se realizaron a partir de las técnicas de microscopía óptica, picnometría con atmósfera de helio (He) y adsorción volumétrica de nitrógeno (N_2), respectivamente. La espuma seleccionada para realizar los experimentos dinámicos y cinéticos de captura química de CO_2 (adsorción química de $\text{H}_2\text{O}_{(\text{v})} - \text{CO}_2$), fue aquella con el área superficial más grande, ya que dicho parámetro ofrece una mayor superficie activa para dar lugar a los fenómenos de adsorción química.

Posteriormente, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) en atmósfera de oxígeno (O_2) para establecer los parámetros óptimos de flujo volumétrico, tiempo de permanencia e intervalo de temperatura en los tratamientos térmicos de oxidación superficial. Lo anterior se realizó para formar el espesor adecuado de la capa de MgO ; con la cual se pretende alcanzar la mayor capacidad de adsorción química de $\text{H}_2\text{O}_{(\text{v})} - \text{CO}_2$. Sucesivamente se realizaron los tratamientos térmicos antes mencionados en un horno tubular. La identificación y cuantificación de la fase de MgO presente en la superficie de las espumas de Mg , se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) y un análisis cualitativo (altura relativa de picos), respectivamente. El análisis de la microestructura en la capa de MgO , así como su adherencia a la matriz metálica de Mg , se realizó mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés).

Los experimentos para determinar la capacidad de adsorción química de $H_2O - CO_2$ en la capa superficial de MgO , se realizaron mediante la técnica de TGA. Los experimentos dinámicos se realizaron variando el porcentaje de humedad relativa (%HR) de 0 a 80% y de 80 a 0% con dos temperaturas constantes (40 y 60°C). Posteriormente, se realizaron los experimentos cinéticos con tres diferentes % de HR (40, 60 y 80%) e igualmente con dos temperaturas fijas (40 y 60°C).

Los productos formados en la capa de MgO posterior a los experimentos dinámicos y cinéticos de adsorción química (productos de hidratación y carbonatación, respectivamente), fueron identificados por las técnicas de SEM y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés).

La cuantificación de H_2O y CO_2 adsorbidos químicamente por la capa superficial de MgO , se realizó nuevamente con la técnica de TGA en atmósfera de N_2 . Lo anterior, se logró con la descomposición térmica de las espumas con mayor ganancia en porcentaje peso durante los experimentos cinéticos de adsorción química.

Finalmente, se modificó la superficie de las espumas de Mg al impregnarlas con cationes alcalinos de litio (Li^+), sodio (Na^+) y (K^+) potasio, para evaluar posteriormente su efecto en la capacidad de captura química de CO_2 .

ÍNDICE GENERAL

Introducción.....	XXV
Hipótesis.....	XXVII
Objetivos.....	XXVIII
1. Antecedentes	1
1.1. Efecto invernadero	1
1.2. Cambio climático	4
1.3. Estrategias para combatir el calentamiento global	5
1.4. Captura y almacenaje de carbono	6
1.5. Tecnologías para la captura y separación de CO ₂	8
1.5.1. Destilación criogénica	8
1.5.2. Absorción con líquidos	8
1.5.3. Sólidos adsorbentes	9
1.5.3.1. Adsorbentes en intervalos de temperatura baja (por debajo de los 200°C).....	10
1.5.3.2. Adsorbentes en intervalos de temperatura intermedia (intervalo 200 – 400°C)	10
1.5.3.3. Adsorbentes en intervalos de temperatura alta (por encima de los 400°C).....	11
1.5.4. Purificación con membranas	11
1.6. Óxidos de magnesio como adsorbentes de CO ₂	12
1.7. Materiales sólidos con estructura celular	13
1.7.1. Espumas metálicas	13
1.7.2. Propiedades mecánicas y aplicaciones	14
1.7.3. Métodos de producción	15
1.8. Proceso de infiltración para producir espumas metálicas	16

1.8.1.	Preparación de la preforma.....	17
1.8.2.	Infiltración del metal líquido.....	17
1.8.3.	Remoción del material de sacrificio.....	18
1.9.	Espumas de magnesio.....	18
2.	Metodología experimental	20
2.1.	Producción de espumas de magnesio por el método de infiltración	20
2.1.1.	Sistema de infiltración	20
2.1.2.	Fundición e infiltración.....	22
2.1.3.	Lixiviación del material de sacrificio	23
2.2.	Proceso de impregnación	25
2.2.1.	Impregnación por mojado.....	26
2.3.	Técnicas de caracterización.....	27
2.3.1.	Microscopía óptica.....	27
2.3.2.	Picnometría de gases.....	27
2.3.3.	Adsorción volumétrica de N ₂	28
2.3.4.	Análisis térmicos.....	29
2.3.5.	Difracción de rayos X	30
2.3.6.	Microscopía electrónica de barrido	31
2.3.7.	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier.....	32
3.	Análisis y discusión de resultados	33
3.1.	Estructura celular	33
3.1.1.	Microscopía óptica: medición del tamaño de poro y pared celular	34
3.1.2.	Picnometría con gas helio: medición de la densidad real y porcentaje de porosidad	35

3.1.3.	Adsorción volumétrica de nitrógeno: medición del área específica superficial.....	36
3.2.	Oxidación superficial.....	40
3.2.1.	TGA: Determinación de los parámetros en el proceso de oxidación superficial.....	40
3.2.2.	XRD: Identificación y cuantificación de las fases en la superficie oxidada.....	41
3.2.3.	SEM: caracterización microestructural de la superficie oxidada.....	44
3.3.	Captura de dióxido de carbono.....	53
3.3.1.	TGA: Captura de CO ₂	53
3.3.1.1.	Experimentos dinámicos.....	53
3.3.1.2.	Experimentos cinéticos.....	58
3.3.2.	SEM: Identificación de productos de reacción.....	60
3.3.3.	FTIR: Identificación de productos de reacción.....	62
3.3.4.	TGA - DTA: Cuantificación de productos de reacción.....	65
3.4.	Efecto de cationes litio (Li ⁺), sodio (Na ⁺) y potasio (K ⁺) como agentes dopantes en la captura química de CO ₂	70
3.4.1.	Oxidación en la superficie modificada con impregnación de cationes litio (Li ⁺), sodio (Na ⁺) y potasio (K ⁺).....	70
3.4.1.1.	XRD: Identificación de las fases en la superficie modificada con cationes de Li ⁺ , posterior al proceso de oxidación.....	71
3.4.1.2.	SEM: Caracterización microestructural en la superficie modificada con Li ⁺	74
3.4.2.	Captura de dióxido de carbono en superficie modificada con Li ⁺	75
3.4.2.1.	TGA: Captura de CO ₂ en la superficie modificada con Li ⁺	76
3.4.2.1.1.	Experimentos dinámicos en la superficie modificada con Li ⁺	76
3.4.2.1.2.	Experimentos cinéticos en la superficie modificada con Li ⁺	78
3.4.2.2.	XRD: Identificación de productos de reacción en la superficie modificada con Li ⁺	79

3.4.2.3.	SEM: Identificación de productos de reacción en la superficie modificada con Li ⁺	80
3.4.2.4.	FTIR: Identificación de productos de reacción en la superficie modificada con Li ⁺	83
3.4.2.5.	TGA - DTG: Cuantificación de productos de reacción en la superficie modificada con Li ⁺ 87	
4.	Conclusiones	90
	Referencias	92
Anexo A.	Técnicas de caracterización	XXVIII
A.1.	Microscopía óptica	XXVIII
A.1.1.	Obtención de imágenes	XXVIII
A.2.	Picnometría de gases	XXVIII
A.2.1.	Desplazamiento de volumen	XXVIII
A.3.	Adsorción volumétrica de N ₂	XXX
A.3.1.	Tipos de porosidad	XXX
A.3.2.	Isotermas de adsorción-desorción	XXX
A.3.3.	Medición del área específica superficial	XXXIV
A.4.	Análisis térmicos	XXXV
A.4.1.	Análisis termogravimétrico	XXXVI
A.4.2.	Análisis térmico diferencial	XXXVIII
A.5.	Difracción de rayos X	XXXVIII
A.5.1.	Producción de rayos X	XXXVIII
A.5.2.	Espectro característico	XXXIX
A.5.3.	Ley de Bragg	XL
A.6.	Microscopía electrónica de barrido	XLII
A.6.1.	Obtención de imágenes	XLII

A.7.	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier	XLV
A.7.1.	Fundamento teórico.....	XLV
A.8.	Referencias	XLVI
Anexo B.	Fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)	XLVIII
B.1.	Magnesio: 00-004-0770	XLVIII
B.2.	Óxido de magnesio: 01-089-4248.....	XLIX
B.3.	Carbonato de litio: 00-022-1141	L
Anexo C.	Productividad Científica.....	LI
C.1.	Constancia de Primer Lugar en el Premio Energía Sustentable 2015 con el trabajo de investigación “Manufactura de espumas de magnesio con porosidad abierta para captura de CO ₂ ”, otorgado por Secretaría de Energía (SENER), Asociación Mexicana de Economía Energética (AMEE), Capitulo México del World Energy Council (WEC-MEX), Asociación Mexicana de Energía (AME) y Asociación Mexicana de Gas Natural (AMGN).....	LI
C.2.	Thermochimica Acta, 2015. 621: p. 74 - 80.....	LII
C.3.	Constancia de Primer Lugar en la presentación oral del proyecto “Espumas de poro abierto base magnesio como captore de CO ₂ ”, en el marco del 4to Simposio de Estudiantes Asociados al IIM.	LIX
C.4.	Attendance Certificate of the 14th International Conference on Carbon Dioxide Utilisation (ICCDU). Poster Presentation. Title: Development of pure Mg open-cell foams as structured CO ₂ captor, held from 11th - 15th September 2016, Sheffield, UK.	LX

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Concentración en partes por millón (ppm) y partes por billón (ppb) de los GHG presentes en la atmósfera.....	5
Tabla 1.2. Condición, concentración y composición química asociada a los procesos de postcombustión y precombustión.	7
Tabla 1.3. Diversas rutas de captura implementadas durante los procesos de combustión.....	12
Tabla 1.4. Técnicas de producción de materiales metálicos con estructura celular.....	16
Tabla 3.1. Valor del tamaño de poro y espesor de la pared celular promedio en espumas de Mg con porosidad interconectada.	35
Tabla 3.2. Valor de la densidad real en espumas de Mg con porosidad interconectada.....	35
Tabla 3.3. Valor de la densidad relativa y porcentaje de porosidad en espumas de Mg con porosidad interconectada.	36
Tabla 3.4. Valor del área superficial BET en espumas de Mg con porosidad interconectada.....	39
Tabla 3.5. Condiciones con mayor formación de MgO en espumas de Mg con porosidad interconectada.....	43
Tabla 3.6. Espesor promedio de la capa de MgO en espumas de Mg con porosidad interconectada.	44
Tabla 3.7. Análisis elemental EDS en la capa de MgO.	49
Tabla 3.8. Entalpía de formación ΔH_f° calculada con el software HSC Chemistry ® 5.1 y datos de tablas para cada reacción involucrada en la adsorción química de H ₂ O – CO ₂ en MgO.	56
Tabla 3.9. Energía libre de Gibbs ΔG° calculada con el software HSC Chemistry ® 5.1 y datos de tablas para cada reacción involucrada en la adsorción química de H ₂ O – CO ₂ en MgO.	57
Tabla 3.10. Entalpía de formación ΔH_f° para diversos sistemas de adsorción química de CO ₂	58
Tabla 3.11. Ganancia final en % peso para cada isoterma de adsorción química de H ₂ O – CO ₂ en la capa de MgO durante los experimentos cinéticos de captura.	59
Tabla 3.12. Análisis elemental por EDS en la superficie carbonatada.	61
Tabla 3.13. Pérdidas en % peso durante los fenómenos de deshidratación y descarbonatación.	68
Tabla 3.14 Fichas JCPDS que corresponden a las fases identificadas en la superficie modificada con Li ⁺ . ..	71

Tabla 3.15. Valor de los parámetros implementados en la ecuación de Scherrer.	73
Tabla 3.16. Análisis elemental por EDS en la superficie modificada.	75
Tabla 3.17. Ganancia final en % peso para cada isoterma de adsorción química de H ₂ O – CO ₂ en la superficie modificada durante los experimentos cinéticos de captura.	79
Tabla 3.18. Análisis elemental por EDS en la superficie modificada posterior al proceso de carbonatación.	82
Tabla 3.19. Pérdidas en % peso durante los fenómenos de deshidratación y descarbonatación en muestras con superficie modificada.	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Esquema del balance energético del planeta tierra.....	2
Figura 1.2. Distribución mundial de los GHG en las emisiones provenientes de diferentes sectores energéticos e industriales en el año 2004.	3
Figura 1.3. Esquema de los efectos y consecuencias del cambio climático.	4
Figura 1.4. Esquema de porosidad abierta y cerrada.	13
Figura 1.5. Diversas aplicaciones de materiales porosos en función del tipo de porosidad.	15
Figura 1.6. Esquema del molde y material de sacrificio.....	17
Figura 1.7 . Esquema del proceso de fundición e infiltración.....	18
Figura 1.8. Esquema de una espuma metálica libre de material de sacrificio.....	18
Figura 2.1. Dispositivo de infiltración e instrumentos auxiliares.....	20
Figura 2.2. Diagrama de Pourbaix para el sistema Mg – H ₂ O.	23
Figura 2.3. Esquema de las reacciones anódicas y catódicas involucradas en la corrosión del Mg en solución.	24
Figura 2.4. Microscopio óptico modelo Olympus Microscope XSZ 107 BN.....	27
Figura 2.5. Picnómetro Ultrapyc 1200e.....	28
Figura 2.6. Equipo Bel - Japan Minisorp II.	29
Figura 2.7. Equipo SDT Q600.	29
Figura 2.8. Equipo Q5000 SA.	30
Figura 2.9. Difractómetro D8 Advance - Bruker.	31
Figura 2.10. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM - 7600F.	31
Figura 2.11. Espectrómetro Alpha - Platinum (Bruker).	32
Figura 3.1. Espumas de Mg con porosidad interconectada, fabricadas por el método de fundición - infiltración - replicado. Tamaños de partícula implementados (a) $350 \pm 10 \mu\text{m}$, (b) $420 \pm 10 \mu\text{m}$ y (c) $490 \pm 10 \mu\text{m}$	33

Figura 3.2. Estructura celular en las espumas de Mg con porosidad interconectada: (a) $350 \pm 10 \mu\text{m}$, (b) $420 \pm 10 \mu\text{m}$ y (c) $490 \pm 10 \mu\text{m}$	34
Figura 3.3. Isotherma de adsorción - desorción de N_2 (tipo IV) en espumas de Mg con tamaño de poro de $350 \pm 10 \mu\text{m}$	38
Figura 3.4. Isotherma de adsorción - desorción de N_2 (tipo IV) en espumas de Mg con tamaño de poro de $420 \pm 10 \mu\text{m}$	39
Figura 3.5. Termograma de oxidación en espumas de Mg con porosidad interconectada.	40
Figura 3.6. Difractograma para lotes tratados térmicamente a 450°C	42
Figura 3.7. Difractograma para lotes tratados térmicamente a 480°C	42
Figura 3.8. Difractograma para los lotes tratados térmicamente a 500°C	43
Figura 3.9. Micrografía obtenida por SEM a 1000x de la capa de MgO con espesor de $14 \pm 2 \mu\text{m}$	45
Figura 3.10. Micrografía obtenida por SEM a 500x de la capa de MgO con espesor de $14 \pm 2 \mu\text{m}$	46
Figura 3.11. Micrografía obtenida por SEM a 1000x de la capa de MgO con espesor de $14 \pm 2 \mu\text{m}$	46
Figura 3.12. Micrografía obtenida por SEM a 2500x de la capa de MgO con espesor de $14 \pm 2 \mu\text{m}$	47
Figura 3.13. Micrografía obtenida por SEM de la matriz metálica de Mg.	47
Figura 3.14. Análisis global por EDS sobre la matriz metálica de Mg.....	48
Figura 3.15. Capa superficial de MgO en una muestra tratada térmicamente a 500°C por 1 hora.	48
Figura 3.16. Análisis global por EDS en una muestra tratada térmicamente a 500°C y 1 hora.....	49
Figura 3.17. Sección transversal en una muestra tratada térmicamente a 500°C por 1 hora.	50
Figura 3.18. Sección transversal magnificada en una muestra tratada térmicamente a 500°C por 1 hora. ...	50
Figura 3.19. Isotherma de adsorción - desorción de N_2 para una muestra tratada térmicamente a 500°C por 1 hora.....	51
Figura 3.20. Isotherma de adsorción - desorción de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$	54
Figura 3.21. Datos de ΔH_f° para cada reacción durante la adsorción química de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ en MgO.....	55
Figura 3.22. Datos de ΔG° para cada reacción durante la adsorción química de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ en MgO.	56

Figura 3.23. Experimentos cinéticos de adsorción química de H ₂ O – CO ₂ en la capa de MgO para a) 40°C y b) 60°C.....	58
Figura 3.24. Micrografía de la superficie carbonatada posterior al proceso de adsorción de H ₂ O – CO ₂	60
Figura 3.25. Distribución global de elementos en la superficie carbonatada.....	61
Figura 3.26. Espectro de IR del agua desionizada.	62
Figura 3.27. Espectro de IR en muestra tratada con 60°C y 60 % de HR.....	63
Figura 3.28. Espectro de IR en muestra tratada con 60°C y 80 % de HR.....	63
Figura 3.29. Espectro de IR en una espuma de (a) Mg, una con (b) tratamiento térmico de oxidación y otra muestra tratada con (c) 60°C – 60 %HR.	64
Figura 3.30. Espectro de IR en una espuma de (a) Mg, una con (b) tratamiento térmico de oxidación y otra muestra tratada con (c) 60°C – 80 %HR.	64
Figura 3.31. Espectro de IR en una espuma de (a) Mg, una con (b) tratamiento térmico de oxidación, otra muestra tratada con (c) 60°C – 60 %HR y finalmente la muestra tratada con (d) 60°C – 80 %HR.....	65
Figura 3.32. Curvas TG - DTA para una muestra tratada con 60°C – 60 %HR.	66
Figura 3.33. Curvas TG - DTA para una muestra tratada con 60°C – 80 %HR.	67
Figura 3.34. Curvas TG - DTG para una muestra tratada con 60°C – 60 %HR.	67
Figura 3.35. Curvas TG - DTG para una muestra tratada con 60°C – 80 %HR.	68
Figura 3.36. Difractograma de superficie modificada con Li ⁺	71
Figura 3.37. Patrones de difracción que corresponden a una espuma de Mg con tratamiento térmico de oxidación y una espuma con tratamiento térmico de oxidación e impregnada con Li ⁺	73
Figura 3.38. Micrografía obtenida por SEM a 500x de la superficie modificada con Li ⁺	74
Figura 3.39. Análisis global por EDS sobre la superficie modificada con Li ⁺	75
Figura 3.40. Isotermas de adsorción - desorción de H ₂ O – CO ₂ en superficie modificada.	76
Figura 3.41. Isotermas dinámicas de adsorción - desorción de H ₂ O – CO ₂ en superficie de MgO y superficie modificada.	77

Figura 3.42. Experimentos cinéticos de adsorción química de H ₂ O – CO ₂ en superficie modificada para a) 40°C y b) 60°C.	78
Figura 3.43. Patrones de difracción que corresponden a una espuma con superficie modificada, una espuma tratada con 40°C – 50 %HR y finalmente la muestra tratada a 60°C – 70 %HR.....	79
Figura 3.44. Micrografía obtenida por SEM a 500x de la superficie modificada posterior al proceso de carbonatación.	81
Figura 3.45. Micrografía obtenida por SEM a 1000x de la superficie modificada posterior al proceso de carbonatación.	81
Figura 3.46. Análisis global por EDS sobre la superficie modificada posterior al proceso de carbonatación.	82
Figura 3.47. Curva TGA - DTA para una muestra con superficie modificada posterior al proceso de carbonatación.	83
Figura 3.48. Curva TGA - DTG para una muestra con superficie modificada posterior al proceso de carbonatación.	84
Figura 3.49. Espectro IR en muestra con superficie modificada posterior al proceso de carbonatación, tratadas con 40°C y 50% de HR.....	85
Figura 3.50. Espectro IR en muestra con superficie modificada posterior al proceso de carbonatación, tratada con 60°C y 70% de HR.....	85
Figura 3.51. Espectro de IR de una espuma con superficie modificada previo al proceso cinético de adsorción química, posterior al mismo y a su correspondiente descomposición térmica.	86
Figura 3.52. Espectro de IR de una espuma con superficie modificada previo al proceso cinético de adsorción química, posterior al mismo y a su correspondiente descomposición térmica.	87
Figura 3.53. Curvas TGA - DTG para una muestra con superficie modificada posterior al proceso de carbonatación tratadas con 40°C y 50% de HR.....	88
Figura 3.54. Curvas TGA - DTG para una muestra con superficie modificada posterior al proceso de carbonatación tratadas con 60°C y 70% de HR.....	88

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Ácido sulfhídrico	H_2S
Adsorción por cambio de presión	PSA (por sus siglas en inglés)
Adsorción por cambio de temperatura	TSA (por sus siglas en inglés)
Vapor de agua	$H_2O_{(v)}$
Análisis termogravimétrico	TGA (por sus siglas en inglés)
Angstroms	Å
Área específica superficial	A_s
Argón	Ar
Sociedad Americana para el Ensayo y Materiales	ASTM (por sus siglas en inglés)
Atmósfera (unidad de presión)	atm
Carbono	C
Carbonato de magnesio	$MgCO_3$
Carbonato de litio	Li_2CO_3
Captura y almacenaje de carbono	CCS (por sus siglas en inglés)
Cloruro de sodio	NaCl
Coefficiente de electrones retrodispersados	η
Constante	k
Constante de BET	C_{BET}
Densidad	ρ
Densidad del metal	ρ_{metal}
Densidad real	ρ_{real}
Densidad relativa	$\rho_{relativa}$

Difracción de rayos X	XRD (por sus siglas en inglés)
Dióxido de carbono	CO ₂
Electrón	e ⁻
Electronvoltio	eV
Energía libre de Gibbs	ΔG°
Entalpía de formación	ΔH _f °
Entropía	ΔS°
Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier	FTIR (por sus siglas en inglés)
Espectroscopía de rayos X por dispersión de onda	WDS (por sus siglas en inglés)
Espectroscopía de rayos X por dispersión de energías	EDS (por sus siglas en inglés)
Etanolamina	ETA
Monoetanolamina	MEA
Gas antropogénico de efecto invernadero	GHG (por sus siglas en inglés)
Giga-toneladas	Gt.
Grados Centígrados	°C
Grafito	C
Gramo	g
Hidrógeno	H ₂
Hidróxido doble laminado	LDHs (por sus siglas en inglés)
Hidróxido de litio	LiOH
Hidróxido de magnesio	Mg(OH) ₂
Hidróxido de potasio	KOH
Hidróxido de sodio	NaOH

Helio	He
Humedad relativa	HR
Infrarrojo	IR
Ion carbonato	CO_3^{2-}
Ion cloro	Cl^-
Ion hidrógeno	H^+
Ion hidroxilo	OH^-
Ion litio	Li^+
Ion magnesio	Mg^{2+}
Ion potasio	K^+
Ion sodio	Na^+
Joint Committee on Powder Diffraction Standards	JCDPS
Kelvin	K
Kilo Joule	kJ
Kilo Pascal	kPa
Litio	Li
Longitud de onda	λ
Magnesio	Mg
Masa	m
Metano	CH_4
Metal organic framework	MOFs (por sus siglas en inglés)
Metro cuadrado	m^2
Micromaquinado por haz de iones focalizados	FIB (por sus siglas en inglés)

Micrómetros o micras	μm
Microscopía electrónica de barrido	SEM (por sus siglas en inglés)
Minuto	min
Mililitros	mL
Milímetros	mm
Milimol	mmol
Mol	mol
Molaridad	M
Moles adsorbidas	n_{ad}
Monóxido de carbono	CO
Nanómetro	nm
Nitrógeno	N_2
Nitruro de Boro	BN
Número atómico	Z
Número atómico promedio	\bar{Z}
Número de Avogadro	N_A
Óxidos de azufre	SO_x
Óxido de calcio	CaO
Óxido de litio	Li_2O
Óxido de magnesio	MgO
Óxidos de nitrógeno	NO_x
Óxido de potasio	K_2O
Óxido de sodio	Na_2O

Óxido nitroso	N_2O
Oxígeno	O_2
Ozono	O_3
Panel Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático	IPCC por sus siglas en inglés
Partes por billón	ppb
Partes por millón	ppm
Picómetro	pm
Porcentaje	%
Porosidad	Pr
Potasio	K
Potencial hidrógeno	pH
Presión	P
Presión de vapor	P_0
Presión relativa	(P/P_0)
Silicato de litio	Li_4SiO_4
Sodio	Na
Temperatura	T
Tiempo	t
Unión Internacional de Química Pura y Aplicada	IUPAC por sus siglas en inglés
Watt por metro cuadrado	W/m^2
Volumen	V
Zirconato de litio	Li_2ZrO_3

INTRODUCCIÓN

Fue a partir del año de 1750 durante los albores de la revolución industrial, particularmente con la invención de las máquinas de combustión interna, cuando dieron inicio las ininterrumpidas y desmesuradas emisiones de dióxido de carbono (CO_2) a la atmósfera terrestre; siendo éste mismo, el principal gas antropogénico de efecto invernadero (GHG por sus siglas en inglés). Desde entonces y al año 2010, se registró un aumento considerable en la concentración natural de CO_2 de aproximadamente 280 a 388 partes por millón (ppm), lo que es equivalente a un incremento del 40% en las cantidades netas emitidas por los fenómenos de combustión al medio ambiente [1, 2]. El incremento en las emisiones de CO_2 , ha modificado el balance energético que involucra la energía radiante que proviene del espacio y aquella que es reemitida de la misma manera; con lo cual, se altera y perjudica el sistema atmosférico de la Tierra. Lo anterior, trae como consecuencia un fenómeno de sobrecalentamiento global, generando así un abrupto cambio climático que ya es perceptible en la actualidad [3-5].

El Panel Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC por sus siglas en inglés) evaluó en su informe del año 2007 que la temperatura global promedio de la superficie terrestre había incrementado $0.74 \pm 0.18^\circ\text{C}$ a lo largo del siglo XX, atribuyéndolo como causa principal al constante crecimiento del consumo energético que generan las modernas economías del mundo [2]. En la actualidad, la energía derivada de los combustibles fósiles abastece aproximadamente el 86% de la demanda energética a nivel mundial y, está previsto, que mantenga su dominio como fuente principal de energía eléctrica durante el actual siglo XXI [1, 6].

De no emprender estrategias para mitigar las excesivas emisiones de CO_2 al sistema atmosférico de la Tierra, se podrían generar daños irreparables para el futuro próximo. Actualmente, existen varias iniciativas tecnológicas que tienen como principal objetivo la búsqueda de alternativas energéticas de bajo o nulo contenido de carbono; con las cuales, se permita el continuo uso de los combustibles fósiles para no comprometer la seguridad y suministro de energía eléctrica; de la cual, dependen las principales y modernas actividades del ser humano y su modo de vida vigente [1]. Entre las diversas alternativas, existen las tecnologías de Captura y Almacenaje de Carbono (CCS por sus siglas en inglés) [7-10].

A escala mundial, han sido diversos los informes que estiman que las tecnologías de CCS pueden disminuir potencialmente las emisiones de CO₂ para el año 2030 y, por ende, contrarrestar los efectos del cambio climático [2, 10]. Una gran variedad de materiales sólidos, han sido estudiados e implementados como eficientes captosres químicos y/o físicos de CO₂ en amplios intervalos de temperatura; tales como adsorbentes inorgánicos, zeolitas, carbones activados, compuestos tipo hidrotalcita, cerámicos alcalinos y alcalinotérreos [7-10]. Sin embargo, han sido los cerámicos alcalinos, alcalinotérreos e hidrotalcitas, los materiales con mayor atención y estudio debido a su amplia disposición en la naturaleza y facilidad de producción [11-13]. En estudios recientes, se ha reportado que diversos sistemas de captura química de CO₂ basados en óxido de magnesio (MgO) e hidróxido de magnesio [Mg(OH)₂], han sido eficientes captosres químicos con una moderada capacidad de captura que va de 0.4 a 4 milimoles de CO₂ por gramo de material [8, 14, 15]. Además, su baja energía de regeneración es otro factor crucial para su selección.

Diversas son las aplicaciones estructurales y funcionales que tienen los materiales metálicos con estructura celular. Su estructura inherente, les aporta un conjunto de combinaciones únicas en sus propiedades tanto físicas como mecánicas; con lo cual, se distinguen significativamente del resto de los materiales convencionales carentes de porosidad [16-18]. Esta serie de cualidades físicas y mecánicas, han motivado su estudio por las diversas áreas del conocimiento. Lo anterior, con el objetivo de implementarlos en diversas aplicaciones tanto funcionales como estructurales [19, 20]. Sin embargo, a la fecha no se ha propuesto ni reportado su aplicación con propósitos ambientales; por ejemplo, como captor químico estructural de CO₂.

La principal motivación del presente trabajo de investigación, es proponer una innovadora aplicación para este tipo de materiales. Lo anterior pretende complementar las propiedades estructurales de una espuma con porosidad interconectada de magnesio (Mg), con las propiedades químicas del MgO para lograr el secuestro del principal GHG y, contribuir en este sentido, con el combate a la actual problemática ambiental. Desde el punto de vista ingenieril, estas espumas de Mg, poseen el atractivo de poder conservar sus aplicaciones tanto funcionales como estructurales, al mismo tiempo que puedan desempeñarse como captosres químicos de CO₂.

HIPÓTESIS

La capacidad de captura química de dióxido de carbono (CO_2) en una capa de óxido de magnesio (MgO), derivada de la oxidación superficial controlada en espumas de magnesio (Mg) con porosidad interconectada; puede ser comparable con la de otros sistemas reportados que utilizan MgO e hidróxido de magnesio [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] como captores de CO_2 ; los cuales, se reportan principalmente como tecnología de polvos. Además, la estructura celular inherente en este tipo de materiales, permitirá conservar sus propiedades tanto funcionales como estructurales, al mismo tiempo que puedan desempeñarse como captores químicos de CO_2 . Con ésto se abre la oportunidad de implementarlos como materiales estructurados para realizar la captura del principal gas antropogénico de efecto invernadero.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Evaluar la capacidad de captura química de CO_2 en una capa de MgO , derivada de la oxidación controlada sobre la superficie de espumas de magnesio (Mg) con porosidad interconectada, a bajas temperaturas y variando el porcentaje de humedad relativa de 0 a 80%.

Objetivos particulares

- Fabricar espumas de Mg con porosidad interconectada y tamaño de poro inferior a las 1000 micras por el método de fundición - infiltración - replicado.
- Determinar las condiciones óptimas de flujo volumétrico de oxígeno (O_2), tiempo de permanencia e intervalo de temperatura durante los tratamientos térmicos de oxidación superficial, para formar el espesor adecuado de la capa de MgO que permita alcanzar la mayor capacidad de captura química de CO_2 . Además, estas condiciones deben permitir que los materiales implementados conserven su estabilidad estructural posterior al proceso de captura química.
- Determinar las condiciones de temperatura y porcentaje de humedad relativa que promuevan la mayor adsorción química de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ en este tipo de materiales.
- Evaluar el efecto en la capacidad de captura química CO_2 en este tipo de materiales cuando se adicionan en la superficie cationes alcalinos de litio (Li^+), sodio (Na^+) y potasio (K^+).

CAPÍTULO I

1. Antecedentes

Este capítulo inicia con la descripción general del origen y consecuencias de la actual problemática ambiental; siendo, ésta misma, la principal motivación para el desarrollo del presente trabajo de investigación. Posteriormente, se procede con la explicación de las diversas tecnologías propuestas e implementadas para contrarrestar los efectos del cambio climático; las cuales consisten esencialmente en aminorar o retener las emisiones de gases contaminantes, particularmente al dióxido de carbono (CO_2). Finalmente, se termina con la explicación de las propiedades y virtudes que ofrecen los materiales con estructura celular para llevar a cabo el secuestro del principal gas antropogénico de efecto invernadero (GHG por sus siglas en inglés).

1.1. Efecto invernadero

La atmósfera terrestre se constituye principalmente por nitrógeno (N_2), oxígeno (O_2) y argón (Ar). Además, también existe la presencia de otros gases en concentraciones del orden de partes por millón (ppm) como dióxido de carbono (CO_2), vapor de agua (H_2O), ozono (O_3), metano (CH_4) y óxido nitroso (N_2O), conocidos particularmente como gases de efecto invernadero (GHG por sus siglas en inglés). Asimismo, existe un balance energético que involucra la energía radiante que proviene del espacio ($\sim 341 \text{ W/m}^2$) y que pasa a través de la atmósfera (figura 1.1); de la cual, una parte es reflejada por la atmósfera ($\sim 79 \text{ W/m}^2$) y otra es absorbida por la superficie ($\sim 161 \text{ W/m}^2$). Una vez en la superficie, parte de la radiación absorbida es reflejada de vuelta al espacio ($\sim 23 \text{ W/m}^2$) con una mayor longitud de onda [3-5].

De acuerdo con lo anterior, la temperatura global promedio debería rondar los $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente [3-5]. No obstante, dicha magnitud es mayor debido a la presencia de los GHG; los cuales, absorben y reflejan radiación infrarroja ($\lambda \sim 10^{-5} \text{ m}$) de regreso a la superficie, generando el calentamiento de la misma y favoreciendo así, las condiciones naturales de vida en la Tierra. Por consiguiente, se establece que los GHG desempeñan un papel fundamental como reguladores naturales de temperatura. Ésto al actuar como capa de aislamiento térmico natural.

Todo lo anterior, supone el funcionamiento ideal de dicho equilibrio térmico. Sin embargo, hoy en día las actividades humanas a través de sus fuentes de energía móviles y estacionarias que trabajan a base de combustibles fósiles y que son consecuencia de las actividades industriales, han modificado de manera paulatina la composición química de la atmósfera terrestre, donde actualmente ya predomina la presencia de CO_2 , CH_4 y N_2O . Es importante mencionar que el 60% de la energía eléctrica producida a nivel mundial es atribuida a los procesos de combustión y, por ende, al 30 - 40% del total de los gases contaminantes liberados a la atmósfera terrestre a escala mundial [2].

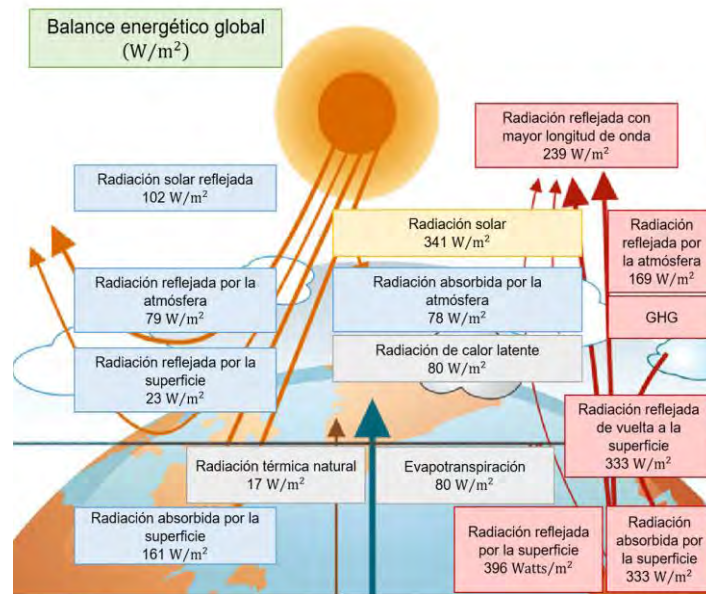


Figura 1.1. Esquema del balance energético del planeta tierra [5].

Siendo punto de partida los albores de la Revolución Industrial, particularmente con la invención de las máquinas de combustión interna, se da inicio a las ininterrumpidas emisiones de CO_2 al medio ambiente; siendo éste mismo, el principal GHG. Desde entonces y al año 2010, se ha registrado un aumento aproximado de 280 a 388 ppm en las concentraciones naturales de CO_2 en la atmósfera terrestre, lo que es equivalente a un incremento del 40% en las cantidades netas emitidas por los fenómenos de combustión [1, 2]. La necesidad urgente de estrategias para reducir y regular las emisiones de gases contaminantes, ha impulsado a gobiernos e industrias alrededor del mundo a trabajar en conjunto para modificar las actuales políticas ambientales, siendo en 1988 cuando se forma el Panel Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC por sus siglas en inglés) [2].

El IPCC evaluó en su informe del año 2007 que la temperatura global promedio de la superficie terrestre había incrementado $0.74 \pm 0.18 \text{ }^\circ\text{C}$ a lo largo del siglo XX, atribuyéndolo como causa principal al incesante consumo energético de las modernas economías del mundo [2]. De lo anterior, se pronostica la continua liberación de gases contaminantes como consecuencia del constante crecimiento económico e industrial de las principales potencias mundiales y países en desarrollo. En la actualidad, la energía derivada de la quema de combustibles fósiles abastece aproximadamente el 86% de la demanda energética a nivel mundial; y se prevé que mantenga su dominio como fuente principal de energía eléctrica durante el siglo XXI [1, 6]. Entre los años de 1970 a 2004, se registró el incremento más importante en las cantidades netas emitidas de gases contaminantes a la atmósfera terrestre; siendo el CO_2 , el de mayor presencia. En la figura 1.2 se muestra de manera gráfica lo siguiente [2]:

- Emisión mundial de los GHG entre los años de 1970 a 2004.
- Emisión proporcional de los GHG con respecto al año 2004.
- Emisión proporcional de los GHG en diferentes sectores energéticos e industriales con respecto al año 2004.

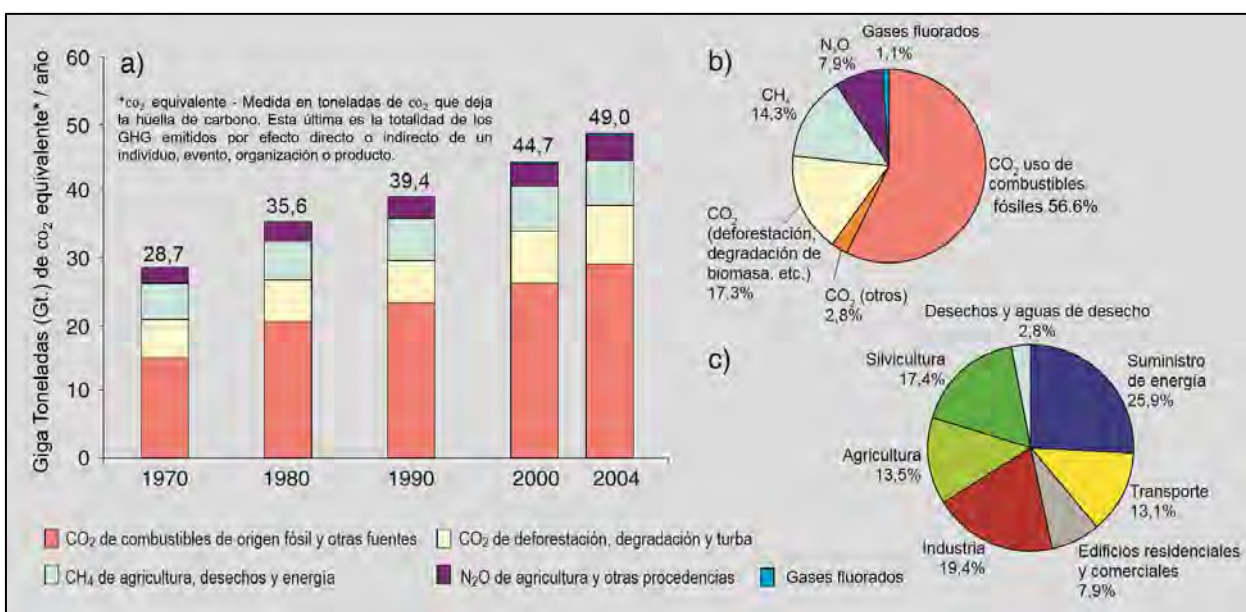


Figura 1.2. Distribución mundial de los GHG en las emisiones provenientes de diferentes sectores energéticos e industriales en el año 2004 [2].

1.2. Cambio climático

Con las grandes emisiones de los GHG, se ha provocado un incremento notable en sus concentraciones atmosféricas naturales; tal excedente, trae como consecuencia una variación significativa en la temperatura global promedio, generando así un fenómeno de sobrecalentamiento que altera y perjudica el equilibrio energético del sistema climático. De no emprender estrategias para mitigar las incesantes y excesivas dispersiones de CO₂ al medio ambiente, se podrían generar daños ecológicamente irreparables para el futuro próximo. En la figura 1.3 se muestra un esquema de la relación que existe entre el calentamiento global y el cambio climático, así como sus efectos y consecuencias [4].

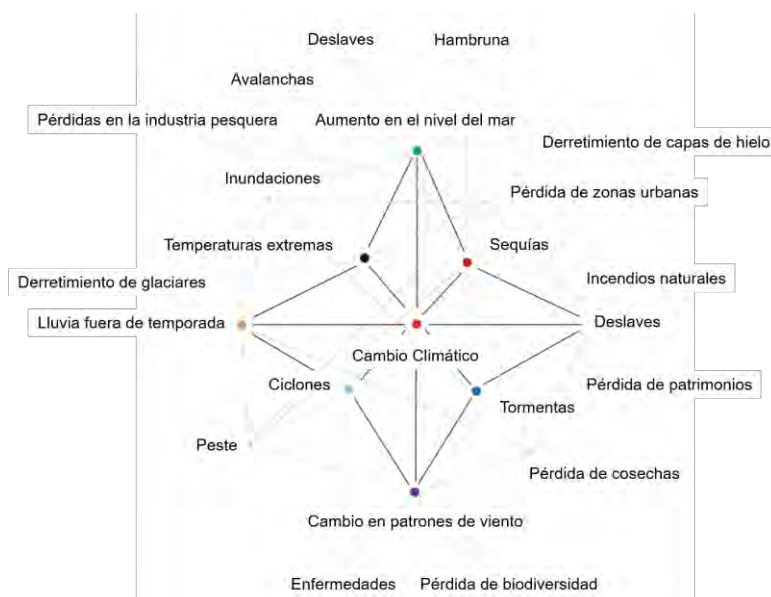


Figura 1.3. Esquema de los efectos y consecuencias del cambio climático [4].

Lo anterior, es considerado entonces la mayor preocupación ambiental que enfrenta la civilización moderna [2]. Por tal motivo, se ha propuesto la búsqueda y desarrollo de alternativas energéticas de bajo o nulo contenido de carbono que, además, permitan el uso continuo de los combustibles fósiles para no comprometer la seguridad y/o suministro de energía eléctrica; de la cual, dependen las modernas actividades del ser humano y su modo de vida vigente. Entre las diversas opciones, existen las tecnologías de Captura y Almacenaje de Carbono (CCS por sus siglas en inglés), las cuales consisten principalmente en el desarrollo de materiales para llevar a cabo los procesos de secuestro, separación, transporte y aislamiento físico y/o químico permanente de los GHG. Esta tecnología se considera la estrategia central para mitigar los efectos del cambio climático alrededor del mundo [7-10].

A escala mundial, un número considerable de reportes estiman que las tecnologías de CCS pueden aminorar potencialmente los efectos del cambio climático, considerando una reducción de 4 a 1.4 giga-toneladas (Gt) de CO₂ para el año 2030. Por lo tanto, se considera que la captura de CO₂ es uno de los retos más importantes de la humanidad para el siglo XXI [2, 10]. En la tabla 1.1 se muestran las concentraciones preindustriales y actuales de los principales GHG con presencia en la atmósfera terrestre [4].

Tabla 1.1. Concentración en partes por millón (ppm) y partes por billón (ppb) de los GHG presentes en la atmósfera [4].

Gases	Período preindustrial	Período actual
CO ₂	280 ppm	387 ppm
CH ₄	700 ppb	1745 ppb
N ₂ O	270 ppb	314 ppb

1.3. Estrategias para combatir el calentamiento global

Con la finalidad de combatir los efectos del cambio climático, se han propuesto tres principales estrategias para desistir de la actual dependencia hacia los combustibles fósiles y optar por el uso de fuentes de energía totalmente sostenibles; las cuales, consisten esencialmente en 3 alternativas [1]:

- Migrar a una economía de bajo o nulo contenido de carbono al implementar fuentes de energía renovable.
- Incrementar la eficiencia de los actuales generadores energéticos que funcionan a partir de los combustibles fósiles.
- Desarrollar e implementar tecnologías de CCS para el secuestro, separación y aislamiento del CO₂.

A pesar de ser ecológicamente amigables, al no generar desechos contaminantes, las fuentes de energía renovable aún presentan obstáculos fundamentales por superar, antes de ser implementados de manera absoluta; como ejemplo, se hace mención a los riesgos de seguridad y ambientales que implican las plantas de energía nuclear [21]; mientras que, fuentes renovables como la solar, eólica, hidráulica y geotérmica, no pueden satisfacer la actual demanda energética para desplazar totalmente a los combustibles fósiles.

Todo lo anterior, no es la principal dificultad lo que impide su completa expansión e implementación a gran escala, sino la disponibilidad de recursos naturales y ubicación geográfica de los diversos sectores de la población mundial lo que las limita. De manera análoga, aun contemplando una mayor eficiencia en las máquinas de combustión interna, se prevé el continuo incremento en las emisiones del principal GHG, siendo consecuencia de la acelerada expansión territorial que genera el ser humano y que, a su vez, exige un mayor suministro de energía eléctrica. Por consiguiente, se tiene proyectado que la transición a una economía de bajo o nulo carbono, sólo será posible cuando los avances científicos logren optimizar la capacidad de rendimiento energético y viabilidad económica de las tecnologías vigentes. Con lo anterior, se podría modificar de manera significativa la actual infraestructura de los sistemas energéticos.

Hasta no lograr dicha transición, la CCS juega un papel fundamental para reducir las emisiones CO₂ a la atmósfera terrestre. La principal ventaja que ofrece dicha estrategia es que permite la continua quema de combustibles fósiles para no suspender la generación de energía eléctrica, al mismo tiempo que contribuye con la captura, separación y aislamiento de gases contaminantes, particularmente CO₂. Con todo lo anterior no se compromete la seguridad y suministro de la misma.

1.4. Captura y almacenaje de carbono

Dentro de la gran diversidad de tecnologías que ofrece la CCS, el desarrollo de nuevos materiales y sus métodos de captura, tanto físicos como químicos, es su mejor propuesta. Independientemente de la ruta de captura, existen dos principales aspectos a considerar sobre si un material es apto o no para tal función, y que debe cumplir para su factible selección e implementación [9]:

- El material propuesto debe tener la cualidad de poder ser regenerado; ya que, al tratarse de una sustancia química, su empleo podría limitarse a un solo ciclo de captura, trayendo como consecuencia el posible agotamiento de su suministro a nivel mundial. Por otro lado, se debe considerar que también se podría alcanzar la pronta saturación del mercado con cualquier producto químico de valor agregado asociado a un proceso de post captura.

- La energía asociada a su proceso regenerativo sea viable económicamente; ya que, esta condición influye como factor clave para su uso eficiente.

Lo anterior, se complementa con los diversos requisitos y limitaciones en las propiedades físicas y/o químicas que debe satisfacer el material propuesto; las cuales, influyen directamente en la selección idónea para su eficiente aplicación en cualquiera de las diferentes etapas que ocurren en los procesos de combustión y separación de gases; siendo en los primeros, donde se ha hecho mayor énfasis [8]. Como ejemplo, se cita el caso que presentan los procesos de postcombustión; donde la mayor complicación son las bajas presiones parciales y bajas concentraciones de CO₂ en las corrientes de salida (< 15% en volumen); lo cual, dificulta su separación de grandes volúmenes. En el mismo caso, también predomina la presencia de N₂, lo cual demanda mayor selectividad por parte del material implementado [9, 10]. En la tabla 1.2 se muestran las condiciones y composiciones químicas asociadas a los procesos de pre y postcombustión, las cuales marcan la pauta de los retos más importantes para llevar a cabo la captura de CO₂, la selectividad química o física durante los procesos de separación y la penalización energética asociada a dichos procesos. Con las tecnologías vigentes, aproximadamente el 70% de los costos generados por la CCS, están asociados a su capacidad de captura selectiva [9, 10].

Tabla 1.2. Condición, concentración y composición química asociada a los procesos de postcombustión y precombustión [9].

Gases	Precombustión	Postcombustión
CO ₂	35.5 %	15 – 16 %
H ₂ O	0.2 %	5 – 7 %
H ₂	61.5 %	-
O ₂	-	3 – 4 %
CO	1.1 %	20 ppm
N ₂	0.25 %	70 – 75 %
SO _x	-	< 800 ppm
NO _x	-	500 ppm
H ₂ S	1.1 %	-
Variable	Precombustión	Postcombustión
Temperatura	40 °C	50 - 75 °C
Presión	30 bar	1 bar

1.5. Tecnologías para la captura y separación de CO₂

Con la gran variedad de innovaciones tecnológicas que se proponen para la remoción y secuestro de gases contaminantes a gran escala, la CCS sugiere 4 principales alternativas: destilación criogénica, absorción con líquidos, adsorción con sólidos y purificación con membranas [8, 22].

1.5.1. Destilación criogénica

Esta técnica, se restringe a la separación previa de todos los componentes diferentes de N₂ y CO₂ en una corriente de gases. Posteriormente, se da inicio con un proceso de enfriamiento criogénico, en el cual se fijan las condiciones adecuadas de presión y temperatura para lograr la licuefacción del CO₂, -56.6°C y ~7.4 atm, respectivamente. Al mismo tiempo, el N₂ permanecerá en estado gaseoso, permitiéndole escapar a través de ductos implementados dentro de la cámara criogénica, dejando en el fondo una solución altamente concentrada de CO₂ [22].

Una de las principales ventajas que ofrece la destilación criogénica, es la obtención de un producto líquido de alta pureza ($\geq 99.95\%$). Lo anterior, facilita su transporte a instalaciones adecuadas para lograr su total aislamiento. Sin embargo, a pesar de ser una tecnología ampliamente utilizada a nivel industrial en la separación específica gases, no se considera como medio práctico para la captura de CO₂, debido a los costos adicionales que implica mantener las condiciones criogénicas necesarias. Además, también influyen los costos adicionales para realizar la separación previa de componentes químicos como: NO_x, SO_x, H₂O y O₂ [22].

1.5.2. Absorción con líquidos

Los procesos de absorción física y/o química, se han implementado a nivel industrial por más de 50 años, principalmente con el objetivo de purificar depósitos de gas natural con presencia de gases ácidos como CO₂ y ácido sulfhídrico (H₂S) [6]. Con base en el concepto de afinidad química entre un disolvente líquido y un soluto determinado, la absorción de gases busca la disolución preferencial de una especie química con respecto a otra, siendo bajas temperaturas y altas presiones las condiciones óptimas que favorecen este proceso.

Actualmente, la absorción con disolventes se toma como punto referencia para el estudio y comparación de nuevos procesos de captura de CO₂. La etanolamina o monoetanolamina (ETA o MEA), es el disolvente tradicional por excelencia que se emplea para la captura de gases, debido a su carácter básico, alto rendimiento y bajo costo. A pesar de ser una técnica ampliamente utilizada, aún existen varios factores por mejorar en la selección y diseño del disolvente apropiado; específicamente, con la búsqueda de las condiciones óptimas que aminoren las penalidades energéticas asociadas a su proceso de regeneración [22].

1.5.3. Sólidos adsorbentes

En contraste a los procesos de absorción, donde el soluto absorbido difunde a lo largo de la masa y/o volumen del disolvente, los átomos y moléculas adsorbidos se limitan a permanecer en la superficie sólida del material adsorbente. Similar a los procesos de absorción, la interacción entre el adsorbato y la superficie del sólido adsorbente se lleva a cabo con la formación de enlaces químicos (adsorción química o quimisorción) o a través de fuerzas atractivas débiles tipo Van der Waals (adsorción física o fisisorción) [6].

Estos materiales sólidos, se emplean generalmente en ciclos de adsorción/desorción, inducidos por cambios de presión (PSA por sus siglas en inglés) o temperatura (TSA por sus siglas en inglés). Cualquiera que sea el caso, la cinética de ambos fenómenos depende de factores como temperatura, presión parcial del CO₂, fuerzas de superficie (energías de interacción entre el material adsorbente y el CO₂), tipo de porosidad (si existe) y el área superficial activa disponible. Además, las propiedades físicas y/o químicas que describen la utilidad y calidad de los materiales propuestos para la adsorción de CO₂ son numerosas. A continuación, se hace mención de aquellos factores que tienen mayor repercusión en su rendimiento y efectividad como sólidos adsorbentes [8, 22]:

- Cinética rápida de adsorción y desorción.
- Gran capacidad de adsorción.
- Capacidad de regeneración y estabilidad química.
- Amplio intervalo de operación (diferentes condiciones de presión y temperatura).

No obstante, de acuerdo al intervalo de temperatura de adsorción/desorción, estos materiales también reciben una clasificación como adsorbentes en baja, intermedia y alta temperatura.

1.5.3.1. Adsorbentes en intervalos de temperatura baja (por debajo de los 200°C)

Este grupo, involucra principalmente materiales a base de carbón, zeolitas, carbonatos de metales alcalinos, MOFs (Enrejados Metal - Orgánicos por sus siglas en inglés) y compuestos tipo amina [11]. En general, los materiales base carbón son viables económicamente por su amplia disponibilidad comercial, facilidad de producción y estabilidad química. Sin embargo, su interacción y selectividad química para adsorber CO₂ es muy deficiente [8, 9].

Por otro lado, los materiales tipo zeolitas y MOFs tienen gran capacidad de adsorción y selectividad, pero su costo de síntesis y producción es demasiado alto. Por último, la estabilidad cíclica de carbonatos de metales alcalinos y aminas, es muy pobre comparada con los materiales previamente mencionados; incluso, estos últimos (aminas), disminuyen su capacidad de adsorción de CO₂ en comparación con su presentación en estado líquido [11].

1.5.3.2. Adsorbentes en intervalos de temperatura intermedia (intervalo 200 – 400°C)

Este grupo lo componen principalmente compuestos tipo hidróxidos doble laminados (LDHs por sus siglas en inglés), también conocidos como hidrotalcitas o arcillas aniónicas. Estos materiales, son ampliamente utilizados como adsorbentes químicos, intercambiadores iónicos, catalizadores y precursores de óxidos metálicos para diversas aplicaciones [11]. En general, los LDHs poseen grandes áreas superficiales; con lo cual, se genera la formación de abundantes sitios básicos, favoreciendo su capacidad de adsorción de CO₂ [8, 11].

Las interacciones químicas entre el CO₂ y los sitios básicos disponibles en este tipo de materiales, son mucho más fuertes cuando se comparan con las interacciones involucradas entre materiales tipo zeolita con el CO₂ (adsorbentes de baja temperatura); pero al mismo tiempo son mucho más débiles cuando se comparan con las interacciones involucradas entre los óxidos de metales alcalinos con el CO₂ (adsorbentes de alta temperatura). Por lo tanto, se determina que su intervalo óptimo de operación para lograr la mayor capacidad de adsorción de CO₂, es en un intervalo de temperatura intermedia [11].

1.5.3.3. Adsorbentes en intervalos de temperatura alta (por encima de los 400°C)

Este grupo lo integran, generalmente, materiales sólidos adsorbentes como óxido de calcio (CaO), zirconato de litio (Li_2ZrO_3) y silicatos de litio (Li_8SiO_6) (Li_4SiO_4). Sin embargo, el costo para producir estos dos últimos, es relativamente alto cuando se compara con aquellos que pueden encontrarse libres en la naturaleza en forma de minerales (CaO). Tienen gran capacidad de adsorción de CO_2 en amplios intervalos de temperatura; los cuales, van desde temperatura ambiente hasta aproximadamente los 700°C [11].

1.5.4. Purificación con membranas

La implementación de membranas ha sido el medio principal para la separación de CO_2 en la industria de los combustibles [22]. Actualmente la producción de membranas se realiza a partir de materiales inorgánicos, metálicos, poliméricos e híbridos como sólido-líquido principalmente. El mayor atractivo que ofrece esta técnica es la relativa facilidad para ejecutarla, ya que solo necesita de la misma membrana y un sistema de venteo [22]. Lo anterior tiene cierta ventaja sobre procesos como destilación criogénica y adsorción con sólidos; los cuales, requieren de equipos auxiliares para alcanzar condiciones de enfriamiento criogénico y/o para realizar un PSA o TSA, respectivamente. Como ya se había mencionado antes, esto genera costos adicionales [8, 11].

Ciertamente debe existir un proceso de compresión en el flujo de gases previo al proceso de separación por membranas (~ 1.01 atm); no obstante, sigue siendo una condición mucho más pequeña comparada con la que es necesaria durante los procesos de adsorción con sólidos. Para lograr la eficiente aplicación de membranas en los procesos captura de CO_2 , se requiere que los materiales implementados posean una elevada selectividad y buena permeabilidad. Durante la práctica, es común que los materiales implementados presenten cierto comportamiento; donde, a modo de potencializar su capacidad selectiva, se debe minimizar su permeabilidad, y viceversa. Como una solución a lo anterior, se ha propuesto la implementación de una etapa de separación secundaria. Aún con todos los requisitos y limitaciones que representa el uso de membranas, se considera una técnica altamente eficiente para la separación de CO_2 en depósitos relativamente concentrados, tales como yacimientos de gas natural [6].

En la tabla 1.3 se muestran las diferentes rutas de captura que se emplean durante los procesos de combustión [9].

Tabla 1.3. Diversas rutas de captura implementadas durante los procesos de combustión [9].

Técnica	Rutas de captura		
	Postcombustión	Precombustión	Oxicombustión
Absorción	*	*	
Adsorción	*	*	*
Destilación criogénica	*	*	*
Membranas	*	*	*
Hidrato de gases	*	*	
Química looping		*	*

1.6. Óxidos de magnesio como adsorbentes de CO₂

Existen varios trabajos científicos que reportan el estudio fisicoquímico de diversos óxidos metálicos alcalinos y/o alcalinotérreos para ser implementados como captoreos eficientes de CO₂; ejemplo de ello, es la carbonatación de óxidos metálicos alcalinos como litio (Li₂O), sodio (Na₂O) y potasio (K₂O); al igual que los óxidos metálicos alcalinotérreos como calcio (CaO) y magnesio (MgO) [8, 11, 13, 23]. Al ser el CO₂ un gas de naturaleza ácida, se favorece su adsorción en sitios básicos [8]. En la literatura, se reporta que, termodinámicamente diversos óxidos alcalinotérreos como el MgO, son capaces adsorber CO₂ a temperatura ambiente [24]; pero experimentalmente, se ha reportado que logran capturar CO₂ de manera moderada (< 3.4 mmol · g⁻¹) en el intervalo de 300 a 450°C por cuestiones cinéticas [8, 25]. También, se reporta que la aplicación del MgO como adsorbente de CO₂, ha sido convincente por la baja energía que se requiere para llevar a cabo su proceso de regeneración, siendo mucho menor cuando se compara con la del CaO y otros sistemas de adsorción [8, 26]. Sin embargo, debido a su moderada capacidad de captura y bajo rendimiento en altas temperaturas, su aplicación como material adsorbente de CO₂ es muy limitada. Actualmente, tiene mayor aplicación y eficiencia como soporte catalítico [8, 9]. No obstante, se ha reportado que la carbonatación del MgO en presencia de vapor de agua, favorece su capacidad de captura química de CO₂ en bajas temperaturas [27, 28]. Por lo anterior, se abre la posibilidad de implementar al MgO como alternativa eficiente para llevar a cabo la captura del CO₂.

1.7. Materiales sólidos con estructura celular

Los componentes sólidos con estructura celular inherente (arreglo estructural compuesto por celdas), han sido materiales ampliamente utilizados por el ser humano a lo largo de la historia como herramienta para diversas aplicaciones funcionales, estructurales y hasta ornamentales. Su vasta disponibilidad en la naturaleza (madera, corcho, corales, huesos, etc.) y la excelente combinación en sus propiedades físicas y mecánicas, han impulsado y motivado su estudio por las diversas áreas del conocimiento [16, 17]. La relación que existe entre proceso, estructura y propiedades, con la respuesta a sollicitaciones externas en este tipo de materiales, es directamente dependiente del tipo de porosidad (abierta o cerrada). Por tal motivo, su caracterización estructural se enfoca principalmente a la medición del tamaño y morfología de poro, topología, pared celular, área superficial, % de porosidad (% Pr), densidad real (ρ_{real}) y densidad relativa (ρ_{relativa}) [17, 18]. En la figura 1.4 se muestra un esquema del tipo de porosidad en este tipo de materiales.

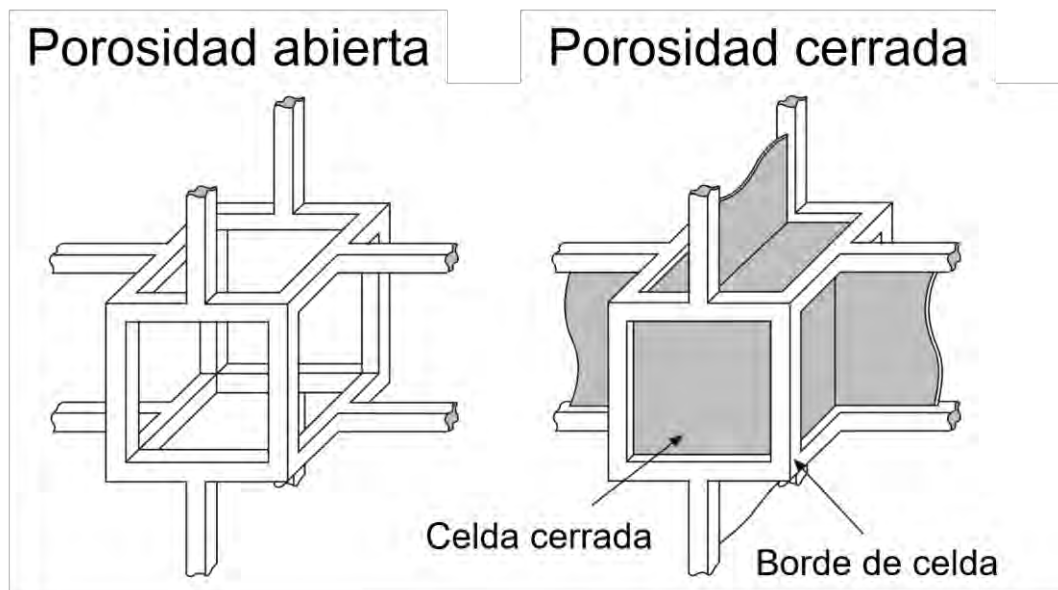


Figura 1.4. Esquema de porosidad abierta y cerrada [18].

1.7.1. Espumas metálicas

Dentro de la gran familia de materiales con estructura celular, tanto naturales como hechos por el hombre, las espumas metálicas destacan especialmente por sus extraordinarias características físicas y mecánicas; ejemplo de ello, es su densidad extremadamente baja (comparada con su presentación en bulto) y la excelente combinación en sus diversas propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y acústicas [16-20].

Lo anterior ha motivado su aplicación con diversos propósitos estructurales y funcionales, donde más de una propiedad puede ser considerada al mismo tiempo. Su alta resistencia a la compresión o elevada rigidez, combinado con su bajo peso específico, son algunas de las características y particularidades que distinguen a estos materiales de los convencionales carentes de porosidad [20].

1.7.2. Propiedades mecánicas y aplicaciones

Ya sea porosidad interconectada o cerrada, en este tipo de materiales se puede observar un conjunto de comportamientos inusuales que les da cierta utilidad y ventaja para diversas aplicaciones estructurales [16-20]:

- Altamente deformables.
- Exhibir un módulo en forma de *plateau* al aplicar un esfuerzo de compresión.
- Cambios en su coeficiente de Poisson al ser deformados.

Ciertamente, las propiedades mecánicas que exhiben las espumas metálicas, pueden ser menos efectivas en comparación con otros materiales sólidos carentes de porosidad. No obstante, las espumas pueden ofrecer una gran variedad de combinaciones únicas en su comportamiento mecánico como [16-20]:

- Baja densidad.
- Alta rigidez.
- Absorción de elevadas energías de impacto.
- Baja conductividad térmica.
- Baja permeabilidad magnética.
- Buen amortiguador vibracional.

Al destacar todo este conjunto de cualidades, es preciso mencionar que su origen es resultado del tipo de porosidad (morfología, tamaño, distribución, etc.). Esta influencia, sigue siendo un amplio tema de estudio; ya que, al entender por completo la estrecha relación que existe entre el comportamiento mecánico y la estructura celular en este tipo de materiales, se podría lograr la total manipulación de los conceptos anteriores, para posteriormente poder adaptarlos en diferentes aplicaciones tanto estructurales como funcionales.

En la figura 1.5 se muestra un esquema gráfico de la variación que existe entre diversas aplicaciones (estructural y/o funcional) que pueden adoptar los materiales con estructura celular, en función del tipo de porosidad.

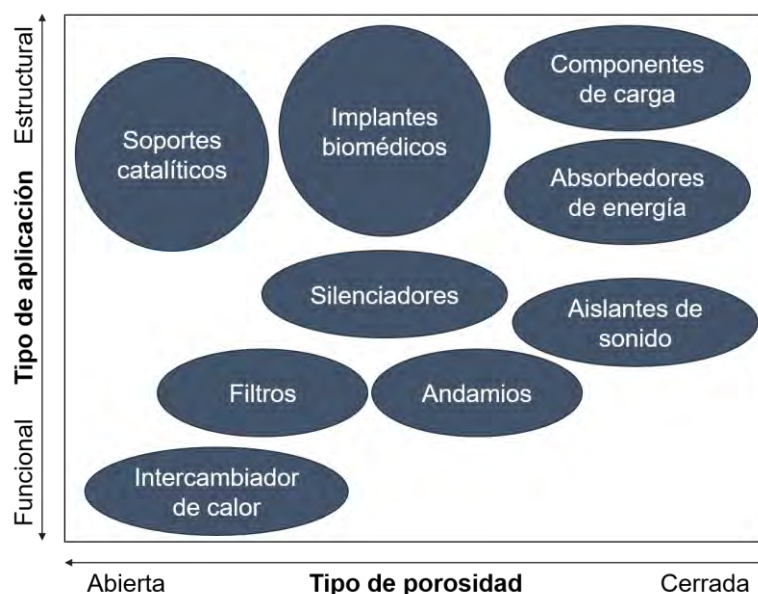


Figura 1.5. Diversas aplicaciones de materiales porosos en función del tipo de porosidad [19].

1.7.3. Métodos de producción

Actualmente, existen varias rutas para la producción de materiales metálicos con estructura celular. Su clasificación, generalmente, va de acuerdo con el estado de agregación en que el metal es procesado [20]. Cada técnica de producción puede tener como resultado un amplio intervalo de propiedades mecánicas, características físicas y/o estructurales e incluso defectos e imperfecciones en el producto terminado. Siendo importante establecer primero, el propósito estructural y/o funcional para el cual se desea su mejor desempeño; con lo cual, es posible fijar las condiciones óptimas de diseño estructural y proceso de manufactura.

En la tabla 1.4 se muestra la clasificación general de las cuatro principales rutas para producir materiales metálicos con estructura celular. Además, se hace mención de las diversas técnicas utilizadas y reportadas en la literatura para cada una de ellas [19, 20].

Tabla 1.4. Técnicas de producción de materiales metálicos con estructura celular [20].

Materiales con estructura celular	
Ruta	Descripción
Vapores/Gases	Depósito con vapor Espumado directo Fundición Formación con rociado Espumado directo con gases
Polvos metálicos	Sinterización de esferas huecas Gas atrapado Prensado con materiales de relleno Sinterización de polvos o fibras Reacciones de sinterización
Soluciones iónicas	Deposición electroquímica

1.8. Proceso de infiltración para producir espumas metálicas

Conocido como proceso de replicado, esta técnica se entiende de manera general como la acción de producir el negativo de un recipiente o molde refractario a partir de un metal en estado líquido; éste posteriormente, sufrirá un proceso de solidificación. El enfoque principal de la técnica, es producir materiales con estructura celular interconectada o abierta. Durante la práctica, la selección apropiada del material de sacrificio es de suma trascendencia, debido a que, con este mismo, se determina la porosidad y arquitectura final de la espuma metálica [19]. El proceso de replicado consiste básicamente en 3 pasos:

- Preparación de la preforma (Material de sacrificio + metal).
- Fundición e infiltración.
- Remoción del material de sacrificio (Proceso de lixiviación).

1.8.1. Preparación de la preforma

En la figura 1.6 se muestra un esquema de los componentes involucrados en la preparación de la preforma. Además del recipiente o molde refractario apropiado para la fundición, el material de sacrificio debe satisfacer las siguientes condiciones:

- Su punto de fusión debe ser lo suficientemente elevado para soportar las condiciones de temperatura y no sufrir una descomposición química y/o física durante el proceso de fundición.
- Debe ser químicamente estable al estar en contacto con el metal fundido; con lo cual, no se generan compuestos indeseables que modifiquen y alteren el producto esperado.
- Su fácil remoción o eliminación de la preforma, es indispensable para ser un proceso viable económicamente y no genere costos adicionales.

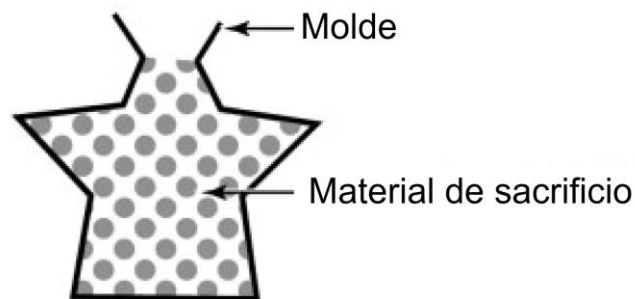


Figura 1.6. Esquema del molde y material de sacrificio [19].

1.8.2. Infiltración del metal líquido

Idealmente, se espera que el proceso de infiltración suceda simplemente por efecto de gravedad, para no requerir equipos y procedimientos adicionales que puedan encarecer los costos de producción. Sin embargo, la infiltración por efecto de gravedad sólo es posible cuando el tamaño de partícula del material de sacrificio es mayor a 4 mm [19]. Por consiguiente, se ha determinado que una fuerza adicional debe ser aplicada para lograr la completa infiltración y distribución uniforme del metal fundido; con lo cual, es posible generar arquitecturas con tamaño de poro por debajo del valor límite (incluso del orden de unas cuantas micras) [19]. En la figura 1.7 se muestra el esquema del proceso anterior.

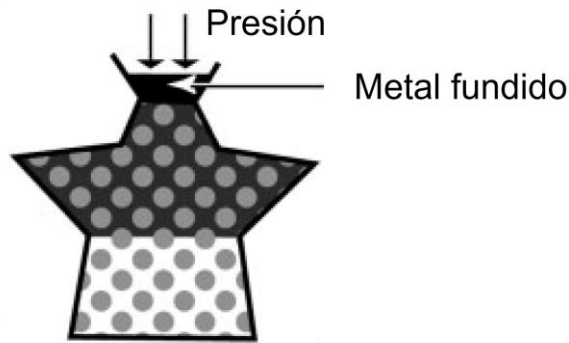


Figura 1.7 . Esquema del proceso de fundición e infiltración [19].

1.8.3. Remoción del material de sacrificio

La remoción del material de sacrificio depende básicamente y exclusivamente de sus propiedades físicas y/o químicas. El cloruro de sodio (NaCl), es el material de sacrificio por excelencia que comúnmente se utiliza para generar la porosidad en este tipo de materiales. Sin embargo, pudiera no ser el más adecuado para ciertos metales; ejemplo de ello, son el magnesio y sus respectivas aleaciones [29]. En la figura 1.8 se muestra el esquema de una espuma metálica totalmente libre de material de sacrificio.

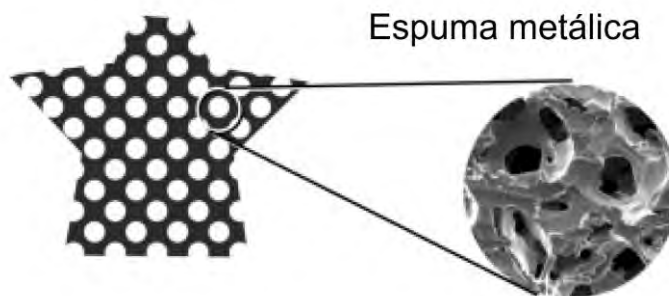


Figura 1.8. Esquema de una espuma metálica libre de material de sacrificio [19].

1.9. Espumas de magnesio

Los estudios e investigaciones realizados en espumas de Mg y sus respectivas aleaciones, han atraído el gran interés por parte de la comunidad científica, debido a la estrecha semejanza que existe entre sus propiedades mecánicas, con aquellas de materiales fabricados a partir de aluminio y/o diversas aleaciones metálicas. Sin embargo, se destaca como principal atractivo, el hecho de tener un menor peso específico que los antes mencionados. Incluso, ciertas investigaciones sugieren que estos materiales pueden utilizarse provechosamente como potenciales biomateriales para implantes óseos [30, 31].

El principal atractivo de las espumas metálicas de Mg, con aplicaciones biotecnológicas, reside favorablemente en su biocompatibilidad, bioestabilidad y buenas propiedades mecánicas. Se ha reportado que una espuma base Mg ofrece un mejor desempeño cuando se compara con otros biomateriales metálicos, principalmente con aleaciones de titanio y acero inoxidable [30].

En el presente trabajo de investigación, se pretende complementar las propiedades estructurales de una espuma con porosidad interconectada de Mg, con las propiedades químicas del MgO para lograr el secuestro del principal GHG. Con lo anterior, se propone una aplicación novedosa para los materiales con estructura celular, además de una nueva alternativa para combatir los efectos del cambio climático, ya que no existen trabajos que reporten la aplicación de este tipo de materiales con propósitos ambientales.

CAPÍTULO II

2. Metodología experimental

Este segundo capítulo hace la explicación del proceso, componentes y herramientas necesarias para fabricar una espuma metálica de magnesio (Mg) con porosidad interconectada. Posteriormente, se describen las técnicas implementadas para realizar la caracterización estructural, física y química de los materiales implementados y productos de reacción obtenidos posterior al proceso de captura química de dióxido de carbono (CO₂).

2.1. Producción de espumas de magnesio por el método de infiltración

A continuación, se hace una explicación general del proceso, equipos y materiales implementados para fabricar una espuma de Mg con porosidad interconectada por el método de fundición - infiltración - replicado en condiciones de atmósfera controlada.

2.1.1. Sistema de infiltración

En la figura 2.1 se muestra el dispositivo completo de infiltración e instrumentos auxiliares para llevar a cabo la producción de este tipo de materiales.

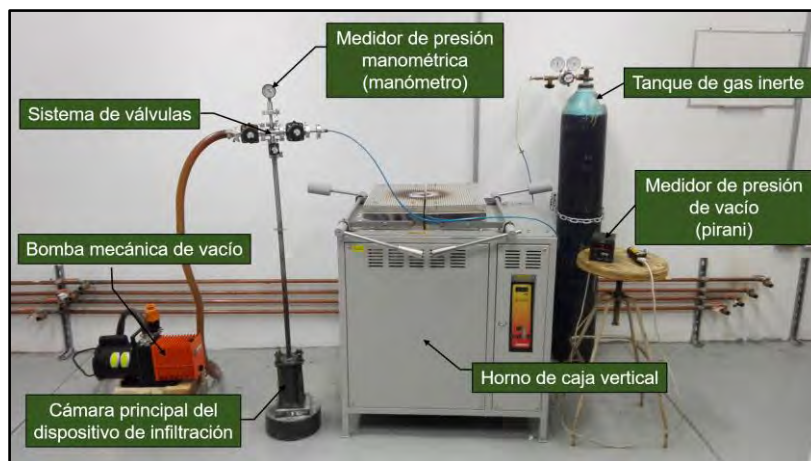


Figura 2.1. Dispositivo de infiltración e instrumentos auxiliares.

Lo siguiente, es una breve descripción de las funciones que desempeña cada componente del sistema:

- Cámara principal: Es el espacio designado para llevar a cabo los procesos de fundición e infiltración.

- Horno de caja vertical: Su diseño permite manipular de manera adecuada el sistema completo de infiltración durante todo el proceso.
- Sistema de válvulas: Permite controlar de manera eficiente la entrada y salida de gases dentro de la cámara principal del dispositivo.
- Bomba mecánica de vacío: Se emplea para extraer la mayor cantidad de aire y/o gases dentro de la cámara principal del dispositivo, con el objetivo de evitar cualquier tipo de interacción química entre la atmósfera y el Mg a elevadas temperaturas. Además, se utiliza para detectar la posible ausencia y/o presencia de fugas o ventanas de ventilación en la interfaz de los componentes metálicos que integran la cámara principal.
- Cilindro de Gas Inerte: El gas ejerce la presión adecuada sobre el metal fundido con el fin de promover su infiltración a través de los huecos generados por el material de sacrificio. Se opta por un gas inerte con el propósito de formar una atmósfera protectora que evite cualquier tipo de interacción química entre el Mg y su entorno dentro de la cámara principal.
- Medidor de presión de vacío (Pirani): Instrumento auxiliar que da registro de la presión de vacío dentro de la cámara principal. Además, se utiliza para registrar el nivel de vacío alcanzado por efecto de la bomba mecánica. Con lo anterior, se confirma también la posible ausencia o presencia de fugas que puedan generar caídas de presión o incidentes experimentales.
- Medidor de presión manométrica (Manómetro): Instrumento auxiliar que permite monitorear la presión manométrica dentro de la cámara principal durante todo el proceso de fundición e infiltración.

Ahora, se hace la descripción de los materiales que complementan al proceso:

- Magnesio (Mg): Metal de pureza comercial (99.5 %, Alfa Aesar) a partir del cual se producen las espumas con porosidad interconectada.

- Nitruro de boro (BN): Su impregnación en las paredes de la cámara principal, protege y reduce los efectos de corrosión por picadura generados por el material de sacrificio a elevadas temperaturas; alargando así, su periodo de vida útil.
- Cloruro de sodio (NaCl): Sus características físicas como elevado punto de fusión y buena solubilidad, favorecen su selección como material de sacrificio. Sin embargo, más adelante se hace una descripción detallada de las razones por las cuales no siempre es conveniente utilizarlo cuando se trata de fabricar espumas de Mg. Se utilizaron partículas irregulares de alta pureza (< 99.99%) previamente clasificadas por tamaño.
- Grafito (C): Su elevado punto de fusión y baja permeabilidad, permite utilizarlo como refuerzo del sello mecánico en la interfaz de cada componente metálico, con el fin de evitar incidentes experimentales como caídas de presión, filtración de gases o derrame de material fundido.

2.1.2. Fundición e infiltración

Para la fabricación de las espumas de Mg con porosidad interconectada, se siguió la metodología propuesta en la literatura para la producción de este tipo de materiales [19, 31]. Se inicia con el calentamiento de la preforma a una temperatura por debajo del punto de fusión del material de sacrificio; en este caso, se utilizaron partículas irregulares de NaCl (punto de fusión 801°C). Por lo tanto, durante la etapa de fundición e infiltración, la preforma fue calentada a una temperatura de 750 °C por 1 hora y 0.5 bar de presión. Estas condiciones aseguran la completa fundición del Mg, que una vez en estado líquido y por efecto de la presión ejercida, se promueve de manera progresiva su infiltración a través de las aberturas disponibles entre cada partícula de NaCl. Además, estos parámetros evitan la presencia de situaciones adversas durante la etapa experimental; ejemplo de lo anterior, se hace mención a la posible evaporación y solidificación del Mg en la tubería y/o sistema de válvulas que integran al sistema completo de infiltración; otra, es la pronta compactación y/o sinterización de las partículas de NaCl; lo cual, podría dificultar e impedir el libre movimiento del metal fundido a través de las aberturas disponibles.

2.1.3. Lixiviación del material de sacrificio

Como producto final al proceso de fundición e infiltración, se obtiene un compuesto de Mg – NaCl que, de acuerdo a la literatura, éste debe ser tratado en solución acuosa para remover el NaCl de manera efectiva y obtener finalmente una espuma metálica de Mg totalmente libre de NaCl. Por lo tanto, es preciso conocer la estabilidad química del Mg en solución. El diagrama de Pourbaix para el sistema Mg – H₂O [29, 32], se utiliza como herramienta para conocer las condiciones de equilibrio y la posible zona de protección y/o pasivación del Mg. En la figura 2.2 se puede observar que el Mg se puede disolver como Mg²⁺ en un amplio intervalo de potencial y pH a 25 °C, con la condición de que el medio acuoso, esté ausente de impurezas o sustancias químicas; con las cuales, el Mg pueda formar complejos solubles (tartratos o metafosfatos) o sales insolubles (oxalatos, carbonatos, fosfatos y fluoruros), debido a que la corrosión del Mg es directamente dependiente de la presencia o ausencia de dichas impurezas. Existen reportes que señalan ciertos niveles de tolerancia en la concentración de tales impurezas; por encima de los cuales, la resistencia a la corrosión del Mg disminuye drásticamente [29].

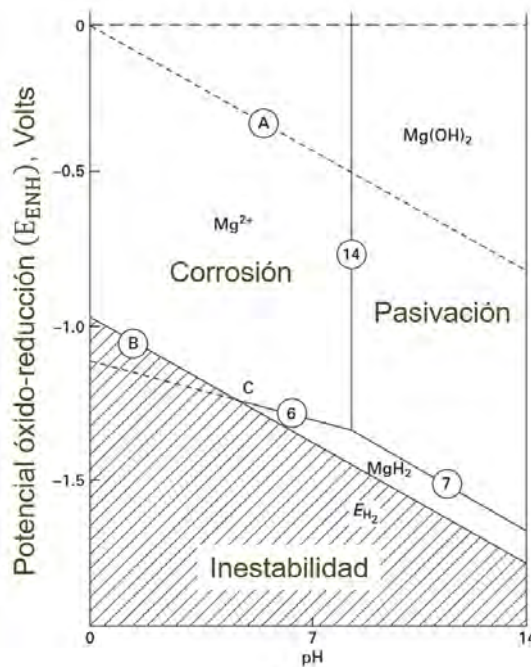
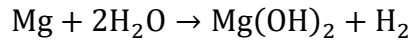


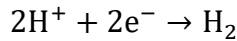
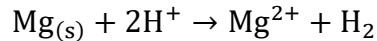
Figura 2.2. Diagrama de Pourbaix para el sistema Mg – H₂O [32].

A continuación, se describen las reacciones que gobiernan el comportamiento corrosivo del Mg en solución [32, 33]:

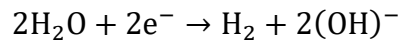
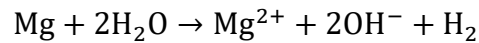
- Reacción global de corrosión para el Mg en solución acuosa:



- Reacción anódica y catódica en solución ácida, que corresponde a la disolución del Mg y formación de hidrógeno (H_2), respectivamente:



- Reacción anódica y catódica en solución neutra o básica, que corresponde a la disolución del Mg y formación de H_2 , respectivamente:



En la misma figura 2.2, se puede observar que es a partir de pH 8.5 (ambientes alcalinos) cuando tiene lugar una posible zona de protección y/o pasivación del Mg; lo cual sucede, con la formación de un precipitado blancuzco en forma de película superficial; cuya composición química, es a base de un hidróxido de magnesio [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] [29]. En la figura 2.3 se muestra un esquema de las reacciones anódicas y catódicas que gobiernan el comportamiento corrosivo del Mg en solución.

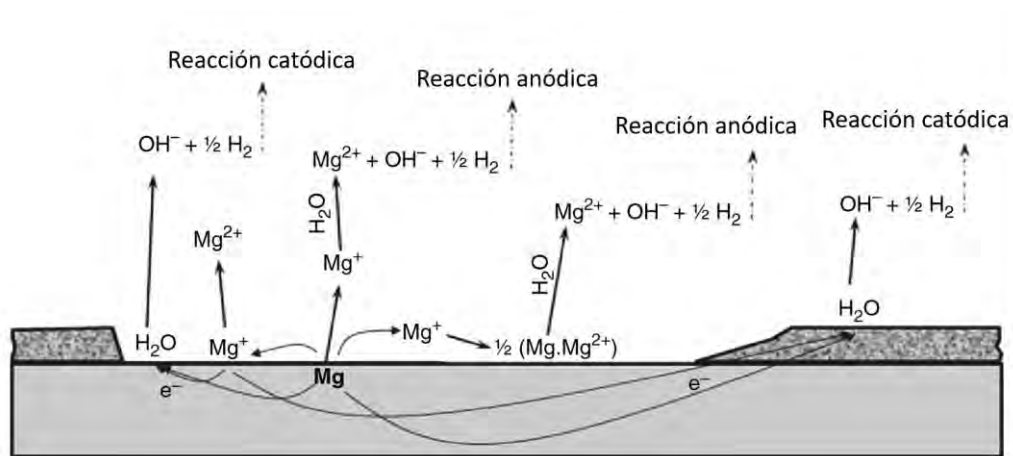


Figura 2.3. Esquema de las reacciones anódicas y catódicas involucradas en la corrosión del Mg en solución [32].

La película semiprotectora, comprende un intervalo de pH de 8.5 a 11.5. Sin embargo, es por encima de 11.5 cuando el $Mg(OH)_2$ domina totalmente el comportamiento electroquímico del sistema $Mg - H_2O$. Es importante mencionar que la zona de pasividad es muy sensible a la presencia de iones; principalmente cloruros, sulfatos y nitratos. Los cloruros, incluso en pequeñas concentraciones, pueden llegar a romper esta barrera semiprotectora y promover la pronta corrosión por picadura del Mg y sus aleaciones [29]. Además de conocer el comportamiento electroquímico del Mg en solución y, su respectiva zona de pasivación, también es importante conocer que existen otros factores que pueden influir considerablemente en su corrosión durante la lixiviación del material de sacrificio (NaCl). Al ser el $Mg(OH)_2$, solamente una película semiprotectora, la velocidad de disolución del NaCl y el tiempo de permanencia en solución, también serán factores importantes a considerar.

En el presente trabajo de investigación, se fabricaron espumas con tamaño de poro de 350, 420 y 490 μm ; lo cual, también es un factor importante, ya que la lixiviación del material de sacrificio se dificulta con tamaños de poro pequeño, particularmente si existe la presencia de burbujas de gas atrapado dentro del compuesto $Mg - NaCl$ [29]. Ésto puede llegar a dificultar e impedir la completa penetración de la solución acuosa dentro de la red estructural, interrumpiendo así, la libre disolución de las partículas de NaCl. Además, al tratarse de un material con área superficial grande, también se podría alcanzar la pronta saturación del medio acuoso con el NaCl previamente diluido, retardando así el proceso de disolución y acelerando el proceso de corrosión; este último proceso, debido a la presencia de los iones cloro (Cl^-) [29]. Por todo lo anterior, en la presente investigación, se disolvieron los compósitos de $Mg - NaCl$ en solución alcalina de hidróxido de sodio (NaOH) con pH 13. Además, se utilizaron de manera auxiliar vibraciones ultrasónicas para acelerar la velocidad de disolución del material de sacrificio, liberar las burbujas de gas atrapado y disminuir el tiempo de permanencia en solución. Con las medidas ante mencionadas, fue posible producir espumas de Mg totalmente libres de NaCl.

2.2. Proceso de impregnación

El proceso de impregnación radica en el contacto directo entre la superficie de un material sólido y un disolvente líquido [34]. Este último con la composición pertinente y/o agentes químicos adecuados a depositar sobre la superficie del primero.

Durante la impregnación diversos fenómenos pueden ocurrir [34]:

- Adsorción selectiva por fuerzas de Coulomb, Van der Waals o puentes de hidrógeno.
- Intercambio iónico entre la superficie cargada y los electrolitos presentes.
- Polimerización o despolimerización de compuestos moleculares o iónicos.
- Disolución parcial de la superficie del sólido.

Igualmente, los productos generados por el proceso de impregnación dependen de lo siguiente [34]:

- La naturaleza química tanto del sólido como del disolvente líquido.
- Condiciones experimentales como pH y concentración de las sustancias disueltas.

Estas condiciones afectan principalmente la ionización y solvatación de compuestos en solución. En el caso del sólido, sus propiedades texturales, grupos funcionales, presencia de iones y comportamiento electroquímico, son algunos de los principales factores que deben considerarse durante este proceso [34]. Asimismo, se debe considerar que la impregnación varía significativamente cuando se trata de un material en bulto y/o uno con presencia de poros.

2.2.1. Impregnación por mojado

En este caso, la cantidad de materia impregnada esta función de la relación sólido/líquido, con posibles fenómenos de reestructuración en la superficie del sólido (aumento y/o disminución del área superficial) [34]. No obstante, el método permite una distribución controlada y homogénea de especies. Por consiguiente, con el objetivo de prevenir igualmente fenómenos de corrosión en las espumas de Mg, éstas fueron impregnadas con cationes de litio (Li^+), sodio (Na^+) y (K^+) potasio por inmersión en soluciones alcalinas con concentración 1 Molar (M) de sus respectivos hidróxidos (LiOH , NaOH y KOH). El procedimiento consistió en el mojado de las muestras por 30 min en agitación.

2.3. Técnicas de caracterización

A continuación, se hace una descripción general de las técnicas implementadas para realizar la caracterización estructural, física y química de los materiales fabricados e implementados para realizar la captura química de CO₂, así como a los productos de reacción obtenidos posterior al mismo proceso. Igualmente, se mencionan los detalles del procedimiento implementado para cada técnica, haciendo énfasis en la preparación de las muestras para su respectivo análisis y las condiciones a las cuales fueron analizadas.

2.3.1. Microscopía óptica

En la presente investigación se utilizó un microscopio metalúrgico modelo Olympus Microscope XSZ 107 BN (figura 2.4) para captura de imágenes (fotografías). Posteriormente, se utilizó el software Image-Pro para medir el tamaño de poro y espesor de la pared celular promedio en las espumas de Mg con porosidad interconectada.



Figura 2.4. Microscopio óptico modelo Olympus Microscope XSZ 107 BN.

2.3.2. Picnometría de gases

En la presente investigación, se utilizó un equipo Ultrapyc 1200e (figura 2.5) con atmósfera de He para medir la densidad real en las espumas de Mg. Para dicho procedimiento, se utilizó la calibración estándar del equipo para realizar análisis en una celda cilíndrica (tamaño mediano) con dimensiones de 39 mm x 40 mm (largo x ancho) y un volumen nominal de 50 cm³ (capacidad volumétrica real de 58.4668 cm³). La celda se seleccionó en base a las dimensiones de las probetas fabricadas (espumas maquinadas), ya que las muestras deben ocupar al menos el 75% del volumen nominal.

Igualmente, se tomó en cuenta la norma ASTM D6226¹ para realizar dicho procedimiento experimental, el cual implica determinar la porosidad en materiales plásticos con estructura celular abierta, a partir de cambios volumétricos en su contenido con picnometría de gases. Dicha norma, indica se debe hacer una secuencia de purgas con al menos 2 ciclos por técnica de pulsos (aumentando la presión progresivamente hasta 20 kPa). Cabe mencionar, que la norma ASTM implementada no corresponde propiamente para realizar mediciones en materiales metálicos porosos. Sin embargo, al ser la técnica de pulsos un método para remover aire y/o vapores (proceso de desgasificación) dentro de una estructura celular abierta, se dio continuidad con la misma considerando las especificaciones correspondientes.



Figura 2.5. Picnómetro Ultrapyc 1200e.

2.3.3. Adsorción volumétrica de N₂

En la presente investigación se utilizó un equipo Bel Japan Minisorp II (figura 2.6) para medir el área específica superficial en espumas de Mg con porosidad interconectada. Lo anterior se realizó con la técnica de adsorción - desorción de N₂ en condiciones criogénicas (77 K) y el modelo matemático de BET. Las muestras analizadas fueron previamente activadas y/o desgasificadas a 80°C por un tiempo de 24 horas con el objetivo de remover humedad y moléculas de gas adsorbidas en la superficie (proceso de desgasificación) en un equipo Belprep II.

¹ ASTM D6226 (American Society for Testing Materials): Standard Test Method for Open Cell Content of Rigid Cellular Plastics.



Figura 2.6. Equipo Bel - Japan Minisorp II.

2.3.4. Análisis térmicos

En la presente investigación, se utilizó un equipo SDT Q600 (figura 2.7) para realizar un TGA con flujo de oxígeno (O_2) en espumas de Mg con porosidad interconectada. Esto se hizo para establecer los parámetros óptimos de flujo volumétrico de O_2 , tiempo de permanencia e intervalo de temperatura en los tratamientos térmicos de oxidación superficial. Estas condiciones permitirán formar el espesor adecuado de la capa de MgO , con la cual se pretende alcanzar la mayor capacidad de captura química de CO_2 . Sucesivamente se realizaron los diferentes tratamientos térmicos con un flujo volumétrico de 40 mL/min de O_2 en el intervalo de temperatura que va de 475 a 500°C y con cinco diferentes tiempos de permanencia (15, 30, 45, 60 y 120 minutos).



Figura 2.7. Equipo SDT Q600.

Los experimentos de captura química de CO₂, dinámicos y cinéticos, se realizaron a bajas temperaturas (40 y 60°C) y variando el % de humedad relativa (HR) de 0 a 80%. Estos experimentos, se realizaron en una termobalanza con controlador de temperatura TA Instruments modelo Q5000 SA (figura 2.8).



Figura 2.8. Equipo Q5000 SA.

Posteriormente, se utilizó el equipo SDT Q600 para realizar diversas descomposiciones térmicas en un intervalo de temperatura que va de 30 a 450°C en atmósfera de N₂. Ésto se realizó con el objetivo de cuantificar los productos de reacción formados posterior al proceso de captura química de CO₂.

2.3.5. Difracción de rayos X

En la presente investigación, se utilizó un difractómetro D8 Advance - Bruker (figura 2.9) con ánodo de cobre ($\lambda_{Cu} = 0.15406 \text{ nm}$) en el intervalo que va de 30 a 80° en 2θ . Con la técnica de difracción de polvos, se identificó la fase de óxido formada en la superficie de las espumas de Mg con porosidad interconectada con base a la ficha JCPDS (por sus siglas en inglés, Joint Committee on Powder Diffraction Standards) correspondiente. Con los difractogramas obtenidos, se utilizó un método cualitativo (altura relativa de picos) para determinar la cantidad de MgO formado en la superficie de los materiales implementados. Es importante mencionar que no se implementó la técnica de XRD para identificar a los productos de reacción obtenidos posterior a los procesos de captura química de CO₂, debido a que su concentración en la superficie, estaba por debajo del valor mínimo detectable (< 3% en volumen).



Figura 2.9. Difractómetro D8 Advance - Bruker.

2.3.6. Microscopía electrónica de barrido

En la presente investigación se utilizó un equipo JEOL JSM - 7600F (figura 2.10), para realizar un análisis con electrones secundarios y obtener imágenes de la microestructura (morfología) de la capa de MgO formada en la superficie de las espumas de Mg con porosidad interconectada. Las muestras analizadas, fueron previamente preparadas por micromaquinado por haz de iones focalizados (FIB por sus siglas en inglés) en un equipo JEM - 9320. Asimismo, la superficie de los materiales fue analizada con electrones retrodispersados para distinguir las posibles fases presentes e identificarlas por criterio de contraste \bar{Z} . Las muestras fueron montadas en baquelita conductora para realizar la correspondiente metalografía y obtener imágenes transversales de las espumas. Igualmente, se realizó un análisis por EDS para identificar a los elementos presentes en la superficie oxidada previo y posterior a los experimentos dinámicos y cinéticos de captura química de CO₂.



Figura 2.10. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM - 7600F.

2.3.7. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

Se utilizó un espectrómetro Alpha - Platinum Bruker (figura 2.11) para caracterizar a los productos formados en la capa de MgO previo y posterior a los experimentos dinámicos y cinéticos de captura química de CO₂. La medición de transmitancia se realizó en el intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹. Para realizar dicho análisis, no fue necesario realizar alguna preparación especial en las muestras.



Figura 2.11. Espectrómetro Alpha - Platinum (Bruker).

CAPÍTULO III

3. Análisis y discusión de resultados

Este tercer capítulo inicia con la caracterización física y estructural realizada en las espumas de magnesio (Mg) con porosidad interconectada. Posteriormente, se describen las condiciones implementadas para formar la capa superficial de óxido de magnesio (MgO). Finalmente, se analizan los resultados obtenidos en la capacidad de captura química de dióxido de carbono (CO₂) en este tipo de materiales.

3.1. Estructura celular

Para la fabricación de las espumas de Mg con porosidad interconectada por el método de fundición - infiltración - replicado, se utilizaron tres diferentes tamaños de partícula de cloruro de sodio (NaCl) como material de sacrificio; las cuales, fueron previamente clasificadas (tamizadas) en 350 ± 10 , 420 ± 10 y 490 ± 10 μm , respectivamente. Ésto se realizó con el objetivo de fabricar y seleccionar aquella espuma con la mayor área superficial; ya que, entre mayor sea este parámetro, mayor será la superficie activa disponible para dar lugar a los fenómenos de captura química. Las espumas fabricadas, fueron maquinadas mecánicamente en probetas cilíndricas de 25 mm de diámetro por 20 mm de alto. En la figura 3.1 se muestra la sección transversal de las mismas totalmente libres de NaCl.

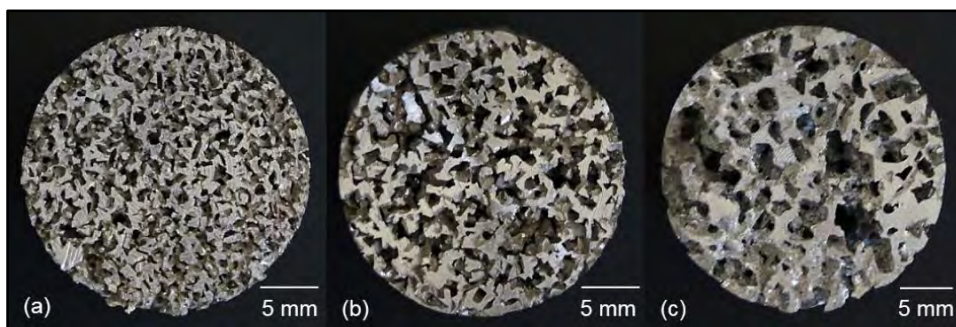


Figura 3.1. Espumas de Mg con porosidad interconectada, fabricadas por el método de fundición - infiltración - replicado. Tamaños de partícula implementados (a) 350 ± 10 μm , (b) 420 ± 10 μm y (c) 490 ± 10 μm .

A estos materiales se les realizó su correspondiente caracterización física y estructural con técnicas de microscopía óptica, picnometría de gases y adsorción de nitrógeno (N₂), con el objetivo de medir el tamaño de poro promedio, densidad real (ρ_{real}) y área superficial (A_s), respectivamente.

3.1.1. Microscopía óptica: medición del tamaño de poro y pared celular

En la figura 3.2 se muestra la micrografía que corresponde a la red estructural (estructura celular) de las espumas fabricadas. En esta imagen se confirma la completa interconectividad y distribución homogénea de la porosidad en el volumen completo de las espumas, lo cual es completamente favorable para los objetivos planteados inicialmente en el presente trabajo de investigación:

- Generación de mayor A_s disponible para dar lugar a los fenómenos de captura química (adsorción química de $H_2O - CO_2$).
- Se promueve la completa difusión de oxígeno (O_2) en toda la red estructural de las espumas de Mg durante los tratamientos térmicos de oxidación superficial, así como vapor de agua (H_2O) y CO_2 durante experimentos dinámicos y cinéticos de captura química de CO_2 .

De acuerdo con lo anterior, estas condiciones ofrecerán a las espumas de Mg un mejor rendimiento como captadores químicos estructurales de CO_2 .

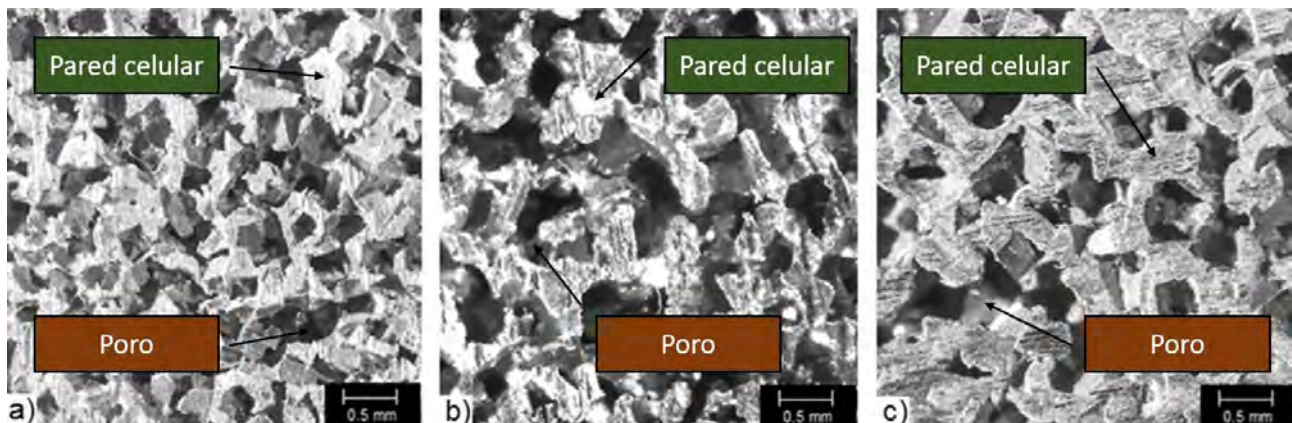


Figura 3.2. Estructura celular en las espumas de Mg con porosidad interconectada: (a) $350 \pm 10 \mu m$, (b) $420 \pm 10 \mu m$ y (c) $490 \pm 10 \mu m$.

Para determinar el tamaño de poro y espesor de la pared celular promedio, se realizaron al menos 100 mediciones en las imágenes obtenidas por microscopía óptica. Dicho análisis, se realizó en las caras planas de cada espuma fabricada. Con esto se determinó que la geometría y tamaño poro, son equivalentes a la morfología estructural de las partículas de NaCl implementadas como material de sacrificio. En la tabla 3.1 se muestra el valor promedio de las mediciones realizadas.

Tabla 3.1. Valor del tamaño de poro y espesor de la pared celular promedio en espumas de Mg con porosidad interconectada.

Muestra	Tamaño de Poro (μm)	Espesor de Pared (μm)
A	350 ± 10	320 ± 10
B	420 ± 10	370 ± 10
C	490 ± 10	450 ± 10

3.1.2. Pícnometría con gas helio: medición de la densidad real y porcentaje de porosidad

En la tabla 3.2, se muestra el valor de los resultados obtenidos al medir la densidad real (ρ_{real}) en espumas de Mg con porosidad interconectada, utilizando la técnica de pícnometría de gases en atmósfera de helio (He).

Tabla 3.2. Valor de la densidad real en espumas de Mg con porosidad interconectada.

Muestra	Tamaño de Poro (μm)	ρ_{real} (g/cm^3)
A	350 ± 10	0.57
B	420 ± 10	0.47
C	490 ± 10	0.42

El comportamiento inverso de la ρ_{real} con respecto al tamaño de poro es razonable, ya que, a mayor magnitud de este último, existe menor espacio ocupado por el Mg y, por ende, menor cantidad del mismo presente en el volumen de la probeta. Al ser la masa directamente proporcional a la densidad de un cuerpo, se respalda que la muestra A, donde existe mayor cantidad de Mg, obtenga una ρ_{real} más grande cuando se compara con aquella de la muestra C. Con este mismo parámetro se calculó la densidad relativa (ρ_{relativa}) de cada uno de los anteriores:

$$\rho_{\text{relativa}} = \frac{\rho_{\text{real}}}{\rho_{\text{metal}}}$$

La densidad del Mg (ρ_{Mg}) se consideró con un valor de $1.74 \text{ g}/\text{cm}^3$ [35]. Posterior a la determinación de la variable anterior, se calculó el % de porosidad (%Pr), utilizando la ecuación propuesta en la literatura para materiales con estructura celular abierta [16]:

$$\%Pr = (1 - \rho_{\text{relativa}}) \times 100$$

En la tabla 3.3 se muestra el resultado de los cálculos realizados para determinar el %Pr y

ρ_{relativa} .

Tabla 3.3. Valor de la densidad relativa y porcentaje de porosidad en espumas de Mg con porosidad interconectada.

Muestra	Tamaño de Poro (μm)	ρ_{Real} (g/cm^3)	ρ_{relativa}	%Pr
A	350 ± 10	0.57	0.33	67
B	420 ± 10	0.47	0.27	73
C	490 ± 10	0.42	0.24	76

El comportamiento inverso de la ρ_{relativa} con respecto al %Pr concuerda con lo establecido previamente, ya que la ρ_{relativa} de un cuerpo es directamente proporcional a su ρ_{real} y, por ende, a la masa del mismo; la probeta entonces con menor cantidad de Mg y/o menor ρ_{relativa} , debe presentar mayor espacio vacío dentro de su volumen, lo cual implica un mayor %Pr.

3.1.3. Adsorción volumétrica de nitrógeno: medición del área específica superficial

Anteriormente se mencionó que los materiales con estructura celular, particularmente aquellos con porosidad interconectada, pueden alcanzar un valor elevado en su área superficial [16, 19]. Esta característica, se considera como una de las principales virtudes físicas que ofrecen este tipo de materiales para los objetivos del presente trabajo de investigación. En las figuras 3.3 y 3.4 se muestran las isotermas de adsorción - desorción de N_2 para las muestras con tamaño de poro de $350 \pm 10 \mu\text{m}$ y $420 \pm 10 \mu\text{m}$, respectivamente. En ambos casos, se observa que las isotermas tienen un comportamiento tipo IV que, de acuerdo con la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés), corresponde a materiales con baja energía de adsorción y presencia de mesoporos [36, 37]. Ésta última afirmación, se justifica con la formación de ciclos de histéresis en las curvas de adsorción - desorción; los cuales, se producen por efecto de condensación capilar en el interior de los poros [36, 37].

En la literatura se ha descrito el efecto que tiene la geometría y arreglo de la porosidad con respecto al ciclo de histéresis durante la desorción de gases; esencialmente, arreglos regulares tipo cilindros abiertos y/o cerrados, placas paralelas, etc. [36, 37]. Ejemplo de lo anterior, se hace mención a materiales mesoporosos con estructura hexagonal tipo SBA-15 (diámetros del mismo de 74 a 78 angstroms) y arreglos de poro cilíndricos [38, 39], los cuales presentan ciclos de histéresis tipo H1 de acuerdo con la IUPAC [36, 37].

Sin embargo, es importante ratificar que la porosidad de las espumas de Mg fabricadas en la presente investigación (350 ± 10 , 420 ± 10 y 490 ± 10 μm), está demasiado lejos del intervalo para considerarse mesoporosa, ya que, de acuerdo con la IUPAC, el diámetro de un mesoporo es del orden de 2 a 50 nm [36, 37]. Por lo tanto, los ciclos de histéresis en las figuras 3.3 y 3.4, se atribuyen a las cavidades y/o hendiduras formados en los entrecruzamientos de cada viga en la red estructural porosa (secciones más angostas). De acuerdo con la IUPAC, éstos ciclos de histéresis reciben la clasificación tipo H3 y H1, respectivamente [36, 37]. Además de las consideraciones hechas por la IUPAC para clasificar los tipos de histéresis, se ha reportado un comportamiento híbrido entre los antes mencionados (comportamientos H1 y H3) [40], coincidiendo en que ambos, H1 y H3, corresponden a materiales con distribuciones de poro angostas, uniformes e interconectadas. Es preciso mencionar que la morfología del poro y arreglo estocástico de la porosidad en las espumas fabricadas, son totalmente irregulares y no adoptan ninguna de las consideraciones geométricas hechas en la literatura [36, 37]. Sin embargo, hay trabajos que señalan la formación de ciclos de histéresis en materiales mesoporosos tipo SBA-16 (diámetro de poro de 60 a 65 angstroms) con porosidad interconectada, periódica y un arreglo estructural cúbico centrado en el cuerpo, más no precisamente un arreglo cilíndrico o de placas paralelas [41, 42].

Por último, se destaca la diferencia notoria entre los ciclos de histéresis para las figuras 3.3 y 3.4, que corresponden a espumas con tamaños de poro de 350 ± 10 μm y 420 ± 10 μm , respectivamente. Tal variación se atribuye a la diferencia en las dimensiones del poro y no tanto a la geometría del mismo, ya que, al ser un poro más pequeño se debe dificultar su proceso de desgasificación. Este fenómeno se confirma con la histéresis que corresponde a la porosidad con tamaño de 350 ± 10 μm (figura 3.3), donde el proceso de desorción es claramente más prolongado con respecto al de 420 ± 10 μm (figura 3.4). Se dio continuidad con el análisis de superficie utilizando las mismas curvas de adsorción - desorción y el modelo matemático BET; con las cuales, fue posible determinar el área superficial (A_s) en las espumas de Mg, obteniendo como resultado un A_s de 5.1 y 4.4 m^2/g para las muestras con tamaño de poro de 350 ± 10 μm y 420 ± 10 μm , respectivamente. Sin embargo, se destaca la ausencia de una curva para la muestra con tamaño de poro de 490 ± 10 μm .

Ésto se atribuye a que la dimensión del poro en esta última, debe exceder la capacidad de medición y/o límite de detección del equipo utilizado para la determinación de dicho parámetro. No obstante, es importante destacar que los resultados en A_s obtenidos para las muestras de $350 \pm 10 \mu\text{m}$ y $420 \pm 10 \mu\text{m}$, son totalmente coherentes con su respectivo tamaño de poro. Este argumento se justifica con lo calculado previamente en la sección 3.1.2, donde se mostró de manera indirecta con el parámetro de ρ_{real} , que un menor tamaño de poro implica menos espacio vacío (%Pr) en el volumen de las espumas con porosidad interconectada; en consecuencia, se genera mayor superficie de contacto, contrario a las espumas con tamaño de poro más grande donde existe mayor %Pr y, por ende, menor área superficial. A pesar de ser una diferencia de $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ entre el A_s de una espuma con tamaño de poro de 350 ± 10 y otra de $420 \pm 10 \mu\text{m}$, no se considera totalmente despreciable, ya que, tomando en cuenta el volumen de los anteriores, esta diferencia podría tener un efecto significativo para los objetivos del presente trabajo de investigación. Claramente los materiales fabricados no se presentan como tecnología de polvos mesoporosos; los cuales, logran alcanzar experimentalmente un A_s de hasta de $7140 \text{ m}^2/\text{g}$ [43] y teóricamente hasta $14600 \text{ m}^2/\text{g}$ [43]; aun así, el área superficial que alcanza una espuma con tamaño de poro de $350 \pm 10 \mu\text{m}$ ($5.1 \text{ m}^2/\text{g}$), puede ser comparable con la de otros sistemas reportados en polvos (sin mesoporos) con valores de A_s de 0.5 [44] y $3.6 \text{ m}^2/\text{g}$ [45].

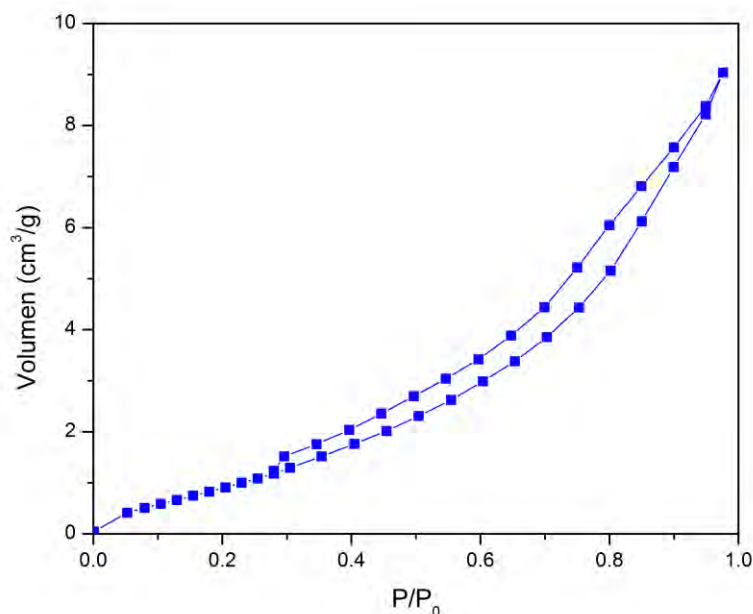


Figura 3.3. Isotherma de adsorción - desorción de N_2 (tipo IV) en espumas de Mg con tamaño de poro de $350 \pm 10 \mu\text{m}$.

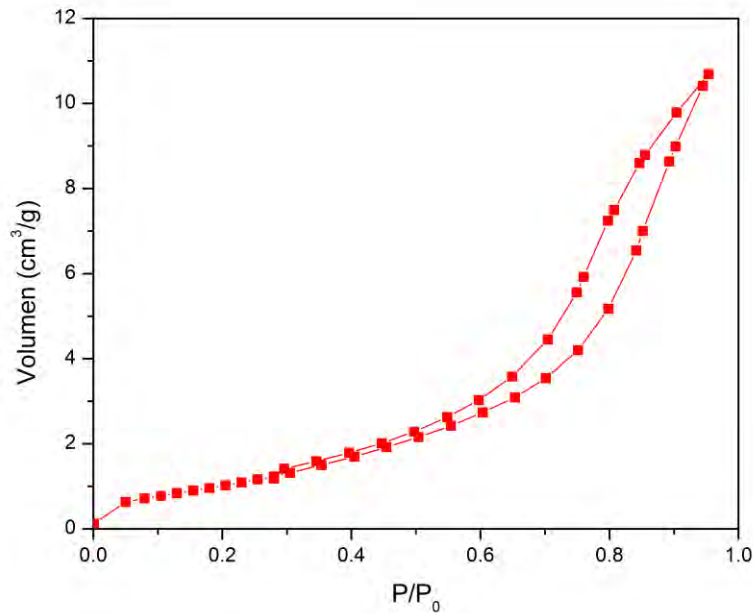


Figura 3.4. Isoterma de adsorción - desorción de N₂ (tipo IV) en espumas de Mg con tamaño de poro de $420 \pm 10 \mu\text{m}$.

En la tabla 3.4, se muestra el valor del A_s calculado para cada una de las curvas.

Tabla 3.4. Valor del área superficial BET en espumas de Mg con porosidad interconectada.

Muestra	Tamaño de Poro (μm)	Área Superficial BET (m^2/g)	Coefficiente de Correlación lineal (r)
A	350 ± 10	5.1	0.992
B	420 ± 10	4.4	0.998
C	490 ± 10	-	-

Con todos los resultados obtenidos, se derivan las siguientes aseveraciones:

- El %Pr es directamente proporcional al tamaño de poro, pero inversamente proporcional a la ρ_{real} en espumas de Mg; lo cual, es un comportamiento característico en este tipo de materiales [31].
- El %Pr es inversamente proporcional al A_s en espumas con porosidad interconectada.

Por lo tanto, las espumas seleccionadas para llevar a cabo los experimentos de captura química de CO₂, fueron aquellas con tamaño de poro de $350 \pm 10 \mu\text{m}$ y un A_s de $5.1 \text{ m}^2/\text{g}$.

3.2. Oxidación superficial.

Con el objetivo de implementar a los materiales seleccionados (tamaño de poro de $350 \pm 10 \mu\text{m}$) como captadores químicos estructurales de CO_2 , es indispensable que su arreglo estructural esté compuesto por una matriz metálica de Mg y una delgada capa superficial de óxido de magnesio (MgO). Dicha capa deberá formarse con ciertas condiciones (flujo, tiempo y temperatura) durante los tratamientos térmicos de oxidación superficial. Con esto se pretende formar el espesor adecuado de la capa MgO para conservar la estabilidad estructural de la espuma y lograr la mayor capacidad de captura química de CO_2 .

3.2.1. TGA: Determinación de los parámetros en el proceso de oxidación superficial

Para formar el espesor adecuado de la capa de MgO , fue necesario realizar un análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) en atmósfera de O_2 para determinar primero la cinética de oxidación en espumas Mg; lo cual se realizó para cierto intervalo de temperatura (25 a $550 \text{ }^\circ\text{C}$), tres diferentes flujos volumétricos de O_2 (20, 40 y 80 mL/min) y una rampa de calentamiento de 5°C/min . En la figura 3.5 se muestra el termograma de oxidación en las espumas de Mg con las condiciones previamente establecidas.

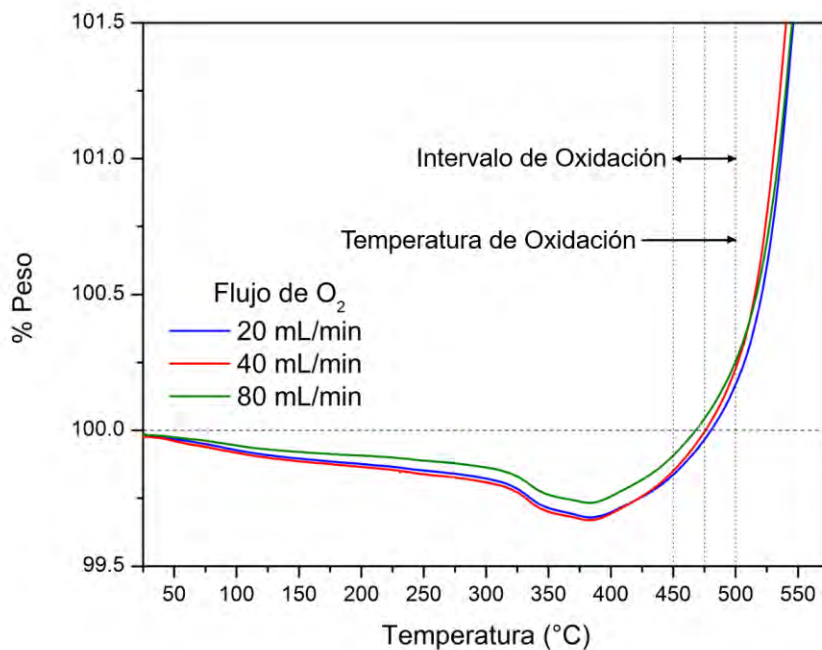


Figura 3.5. Termograma de oxidación en espumas de Mg con porosidad interconectada.

Del termograma (figura 3.5) se destaca primero que no existe ninguna variación significativa por efecto de la variable flujo. Ésto se atribuye a un posible fenómeno de saturación en la interfaz sólido - gas. Por tal motivo se descarta cualquier efecto producido por esta misma variable en la oxidación del Mg. Con respecto a la temperatura, se observa una ligera pérdida en % peso (~0.3%) durante el intervalo que va de 25 a 375°C; la cual, se atribuye a los fenómenos de deshidratación y deshidroxilación que sufre la superficie del material al ser calentado. Posterior a los 375°C, se observa que da inicio la reacción de oxidación (3.1) del Mg (se confirma la naturaleza de la misma con XRD):



Otro fenómeno importante es el cambio de pendiente que sufren las curvas a medida que aumenta la temperatura; lo cual, es indicio del incremento notable en la reactividad y/o cinética de oxidación del Mg. Por consiguiente, se fijó el intervalo que va de 450 a 500°C para realizar los tratamientos térmicos de oxidación superficial. Estos tratamientos, se realizaron dentro de un horno tubular para cinco diferentes tiempos (15, 30, 45, 60 y 120 min), tres diferentes temperaturas (450, 480 y 500°C) y un flujo volumétrico de O₂ de 40 mL/min. (con base al TGA). Con este diseño experimental, se buscó establecer las condiciones óptimas de tiempo y temperatura que permitan formar el espesor adecuado de la capa de MgO.

3.2.2. XRD: Identificación y cuantificación de las fases en la superficie oxidada

Cada una de las muestras oxidadas durante los tratamientos térmicos se analizó por la técnica de difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés). Lo anterior, se realizó para identificar la fase de óxido formada en la superficie de las espumas de Mg. En las figuras 3.6, 3.7 y 3.8, se muestran los difractogramas obtenidos con dicha técnica durante los tratamientos térmicos realizados a temperaturas de 450, 480 y 500°C, respectivamente. En cada uno de éstos, también se anexan las señales que corresponden a los cinco diferentes tiempos de permanencia implementados. Las señales identificadas, coinciden con las fichas JCPDS 00-004-0770 y 01-089-4248 (por sus siglas en inglés, Joint Committee on Powder Diffraction Standards) que pertenecen a los patrones de difracción del Mg y la fase de MgO tipo periclase, respectivamente.

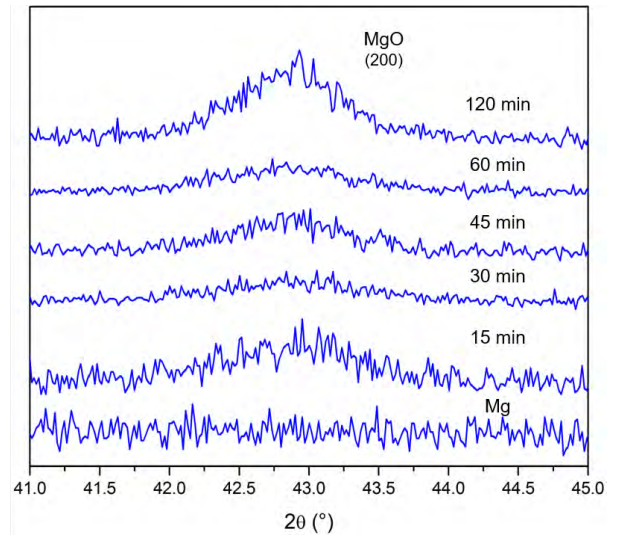
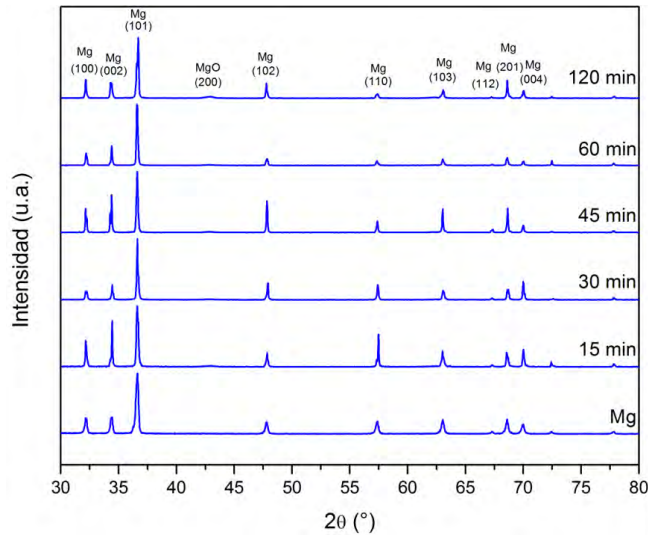


Figura 3.6. Difractograma para lotes tratados térmicamente a 450°C.

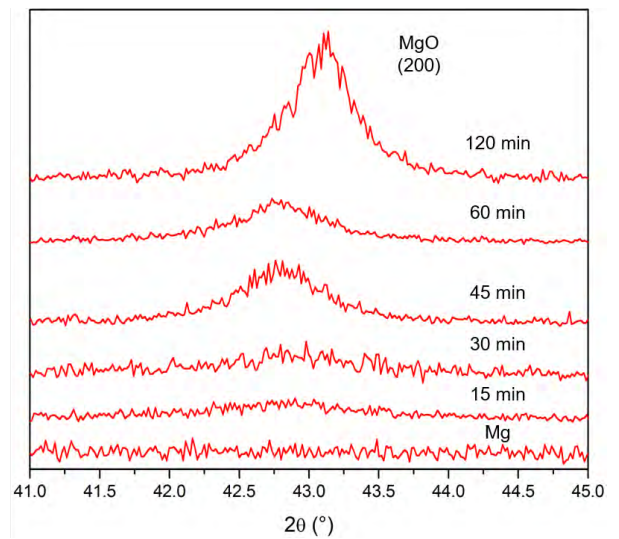
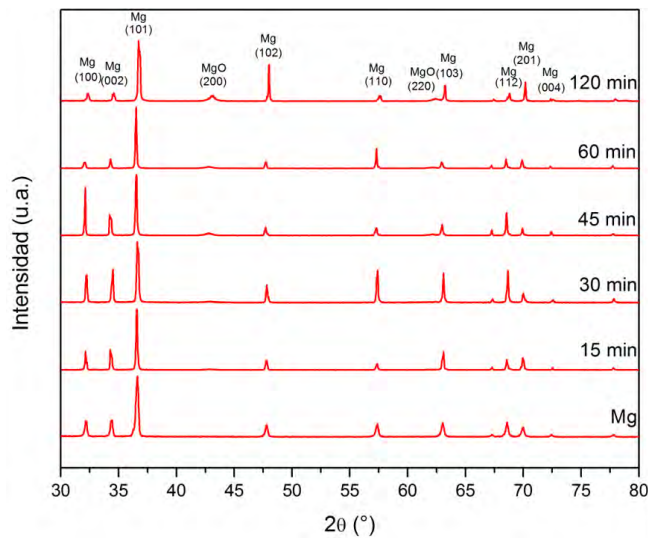


Figura 3.7. Difractograma para lotes tratados térmicamente a 480°C.

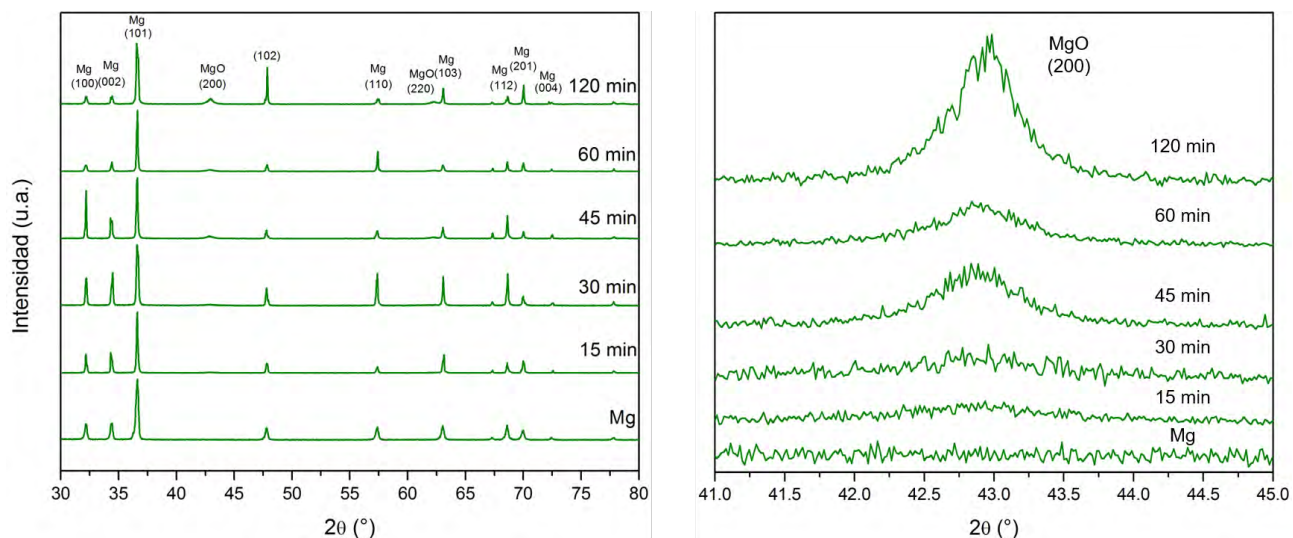


Figura 3.8. Difractograma para los lotes tratados térmicamente a 500°C.

Además, estos patrones de difracción, respaldan y confirman la formación de una sola fase cristalina (MgO) durante los tratamientos térmicos de oxidación superficial. También se observa cómo evoluciona la formación de la misma con respecto al tiempo y temperatura constante. Posteriormente, se realizó un análisis cualitativo (altura relativa de picos) para determinar la cantidad en % de MgO formado en la superficie de las espumas. En la tabla 3.5 se muestran las condiciones experimentales que presentaron la mayor formación de MgO.

Tabla 3.5. Condiciones con mayor formación de MgO en espumas de Mg con porosidad interconectada.

Temperatura	Tiempo (min)	% MgO
500°C	30	3
	60	5.5
	120	8.9

A pesar de que la muestra tratada térmicamente a 500°C por 120 minutos, tuvo la mayor formación de MgO en la superficie, no se considera un argumento suficiente para establecer un tiempo de permanencia adecuado durante los tratamientos térmicos. Por tal motivo, fue necesario realizar el análisis estructural de la capa de MgO por microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés).

3.2.3. SEM: caracterización microestructural de la superficie oxidada

Anteriormente, se mencionó que la interconectividad de los poros favorece la libre difusión del O_2 a través de los mismos, contribuyendo así con la formación homogénea de la capa de MgO en todos los cuellos y paredes de la estructura celular. Por tal motivo, se obtuvieron imágenes por SEM para realizar el análisis estructural de la capa de MgO y determinar el espesor promedio de la misma al hacer diversas mediciones. En la tabla 3.6, se muestra el valor de las mediciones realizadas en las muestras que, posterior a los tratamientos térmicos de oxidación superficial, obtuvieron la mayor formación en % de MgO.

Tabla 3.6. Espesor promedio de la capa de MgO en espumas de Mg con porosidad interconectada.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Espesor ($\pm 2 \mu\text{m}$)
500 °C	30	1
	60	6
	120	14

En la figura 3.9 se observa la presencia de ciertos defectos (grietas) y discontinuidades en la microestructura de la capa de MgO con espesor de $14 \pm 2 \mu\text{m}$. Estas grietas, se atribuyen principalmente a la naturaleza frágil del MgO. Es importante señalar que al ser una micrografía (figura 3.9) obtenida por electrones retrodispersados, exhibe diversos contrastes (brillantez) en la superficie; los cuales, son resultado de diferentes fases presentes en la misma [46]. De lo antes mencionado, es posible argumentar la formación de MgO en los bordes externos del material. Esto se respalda con la relación que existe entre el contraste (brillo) de una determinada región o zona superficial y el denominado coeficiente de electrones retrodispersados (η) (valor no mayor a 1); el cual, está en función del número atómico promedio (\bar{Z}) del compuesto y/o fases presentes (posiblemente con múltiples elementos) [46]:

$$\eta = f(\bar{Z})$$

Dicha correlación, también se conoce como criterio de contraste \bar{Z} . Las características del detector implementado LABE (Low-Angle Backscattered Electron por sus siglas en inglés) satisfacen las condiciones que permiten relacionar de manera directa \bar{Z} con η , de otra forma es necesario recurrir a las ecuaciones de Reuter y Heinrich para realizar los cálculos pertinentes[46]. Al ser directamente proporcionales \bar{Z} y η , la relación entre ambas indica que habrá mayor brillo en aquella zona y/o región con el valor de \bar{Z} más elevado.

Por consiguiente, tomando en cuenta el número de fases formadas posterior al proceso de oxidación superficial, se realizó un análisis comparativo entre sus valores de \bar{Z} . Lo anterior se realizó con el objetivo de complementar el análisis cualitativo de la superficie que, sucesivamente, se analizó mediante un estudio por espectroscopía de rayos X por dispersión de energías (EDS por sus siglas en inglés). En la sección 3.2.2 se determinó mediante la técnica de XRD la formación única de dos fases, Mg ($Z = 12$) y MgO ($Z = 20$) (tipo periclasa). En consecuencia, se designó que la zona más oscura (menos brillo) formada en las orillas de la superficie del material, debe pertenecer a la fase de MgO y que, la zona con mayor extensión en escala de gris claro (más brillo) (zona interna), corresponde a la matriz metálica de Mg. Los valores de \bar{Z} calculados para ambas fases cristalinas, Mg y MgO, fueron de $\bar{Z}_{Mg} = 12$ y $\bar{Z}_{MgO} = 10$, respectivamente. Ambos resultados concuerdan con la designación propuesta por adelantado, ya que, con base al criterio de contraste \bar{Z} , es razonable anticipar que la zona designada como MgO debe tener un valor de \bar{Z} menor con relación al de Mg y, por ende, poseer un contraste más opaco con respecto a su contraparte. En las figuras 3.10, 3.11 y 3.12 se muestra cómo incluso esta fragilidad, puede llegar fragmentar y separar totalmente al MgO de la matriz metálica de Mg.

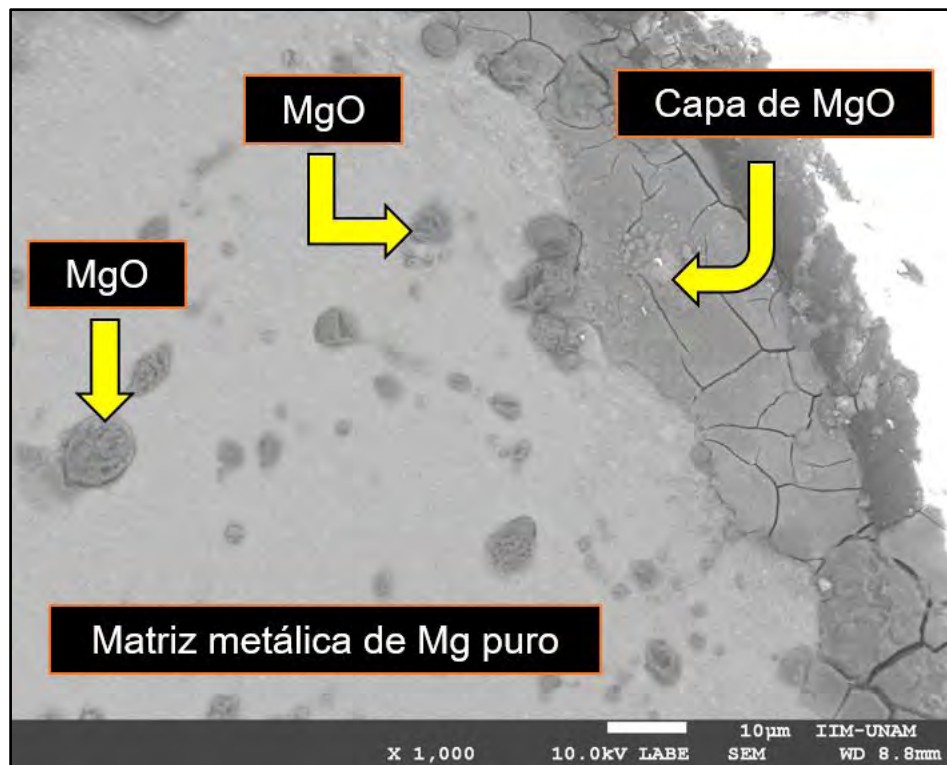


Figura 3.9. Micrografía obtenida por SEM a 1000x de la capa de MgO con espesor de $14 \pm 2 \mu\text{m}$.

Por tal motivo, se limitó el espesor de la capa de MgO a un valor de $6 \pm 2 \mu\text{m}$. Ésto con el objetivo de conservar su integridad estructural y adherencia a la matriz metálica de Mg.

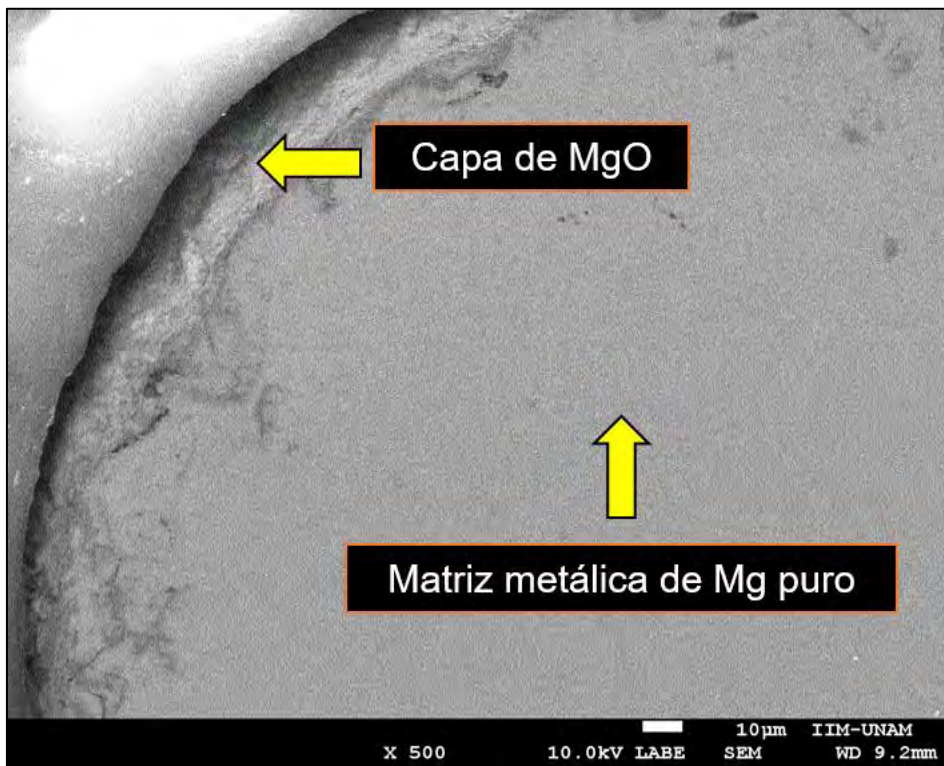


Figura 3.10. Micrografía obtenida por SEM a 500x de la capa de MgO con espesor de $14 \pm 2 \mu\text{m}$.

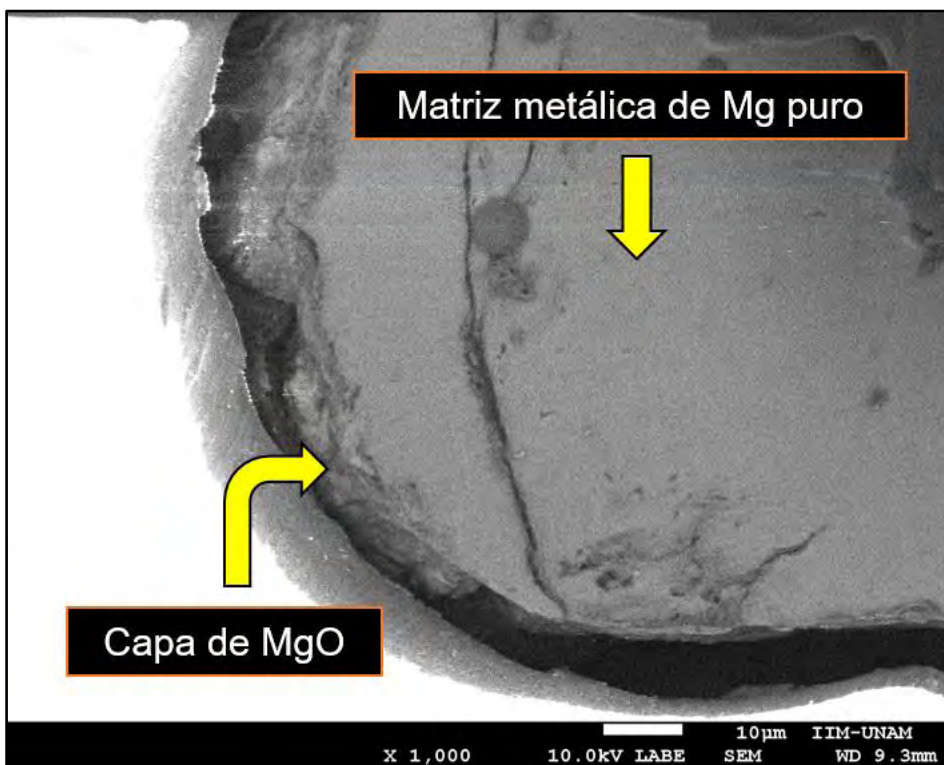


Figura 3.11. Micrografía obtenida por SEM a 1000x de la capa de MgO con espesor de $14 \pm 2 \mu\text{m}$.

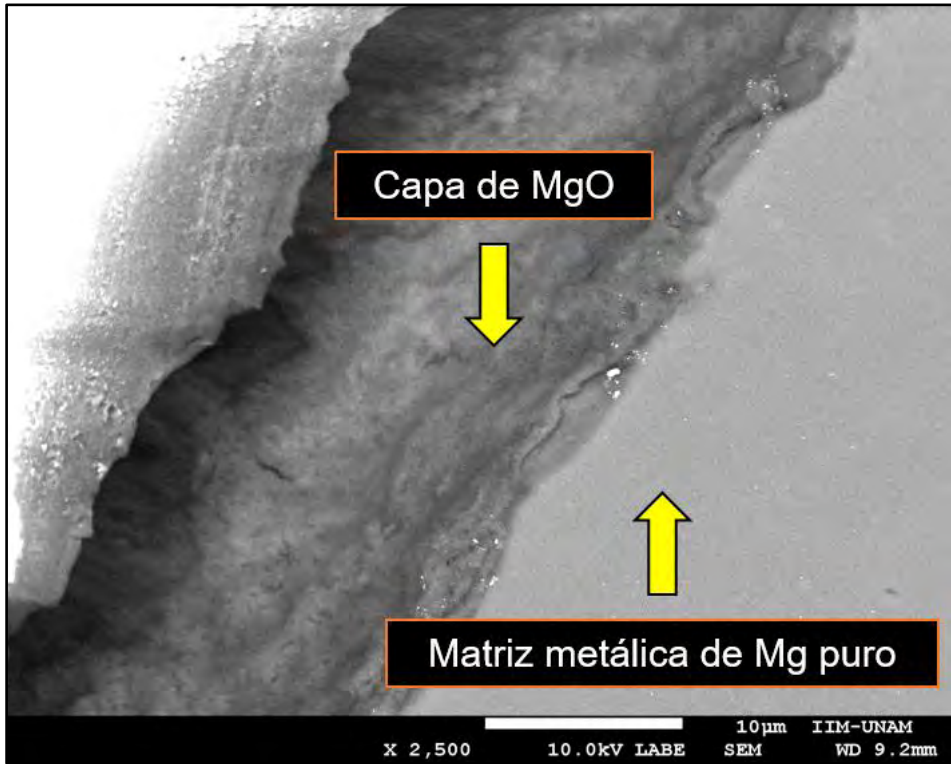


Figura 3.12. Micrografía obtenida por SEM a 2500x de la capa de MgO con espesor de $14 \pm 2 \mu\text{m}$.

En la figura 3.13 se muestra la superficie de la matriz metálica de Mg, donde también se observa la presencia de algunas impurezas como partículas de MgO.

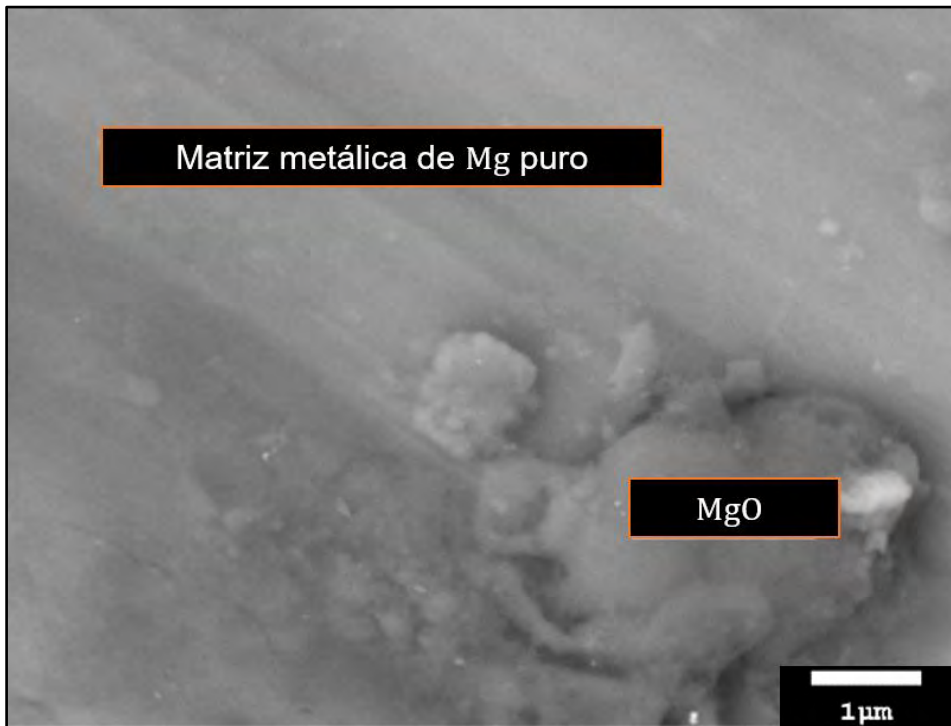


Figura 3.13. Micrografía obtenida por SEM de la matriz metálica de Mg.

En la misma, se realizó un análisis global de espectroscopía de rayos X por dispersión de energías (EDS por sus siglas en inglés) para confirmar la composición química de la superficie. En la figura 3.14, se muestra el resultado del análisis EDS que corrobora la presencia del Mg y trazas de oxígeno.

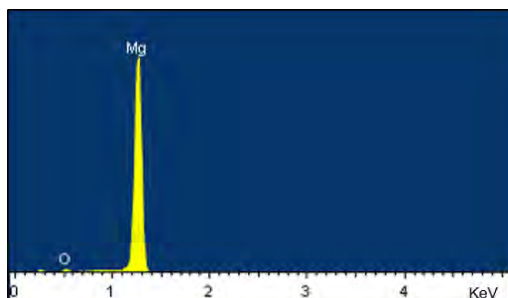


Figura 3.14. Análisis global por EDS sobre la matriz metálica de Mg.

En la figura 3.15 se muestra la micrografía que corresponde a la capa de MgO para una muestra tratada térmicamente a 500°C por 1 hora. En su microestructura se observa la presencia de ciertos defectos como mesoporosidad y microgrietas.

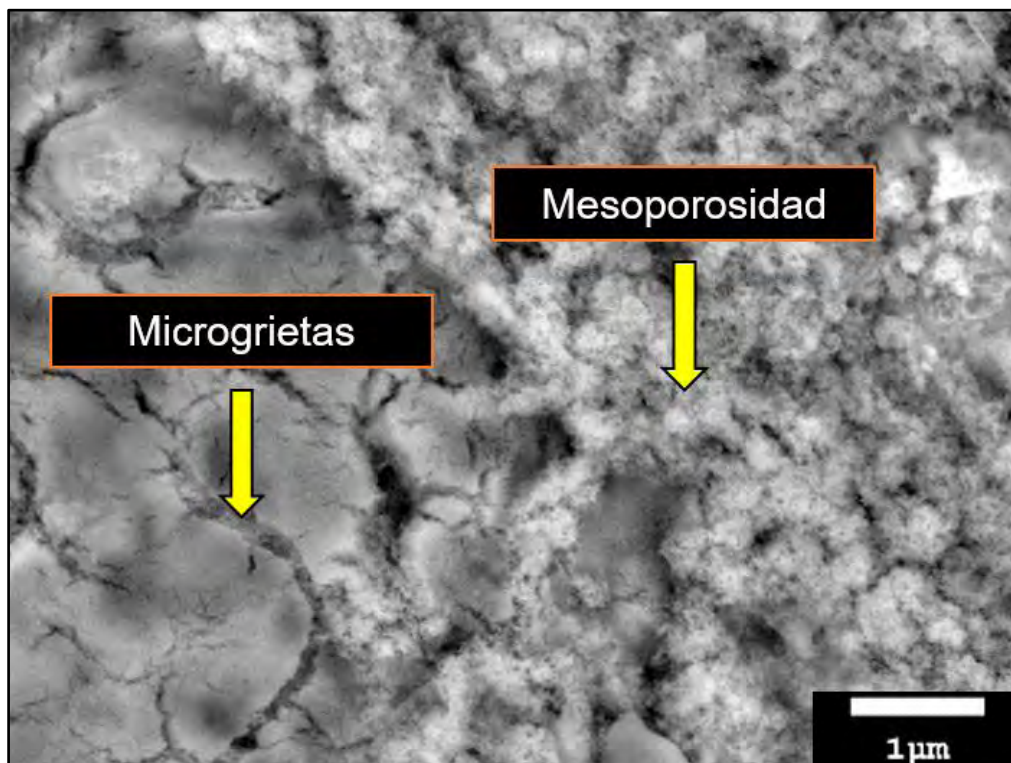


Figura 3.15. Capa superficial de MgO en una muestra tratada térmicamente a 500°C por 1 hora.

El primero de ellos (mesoporosidad), no se considera un defecto superficial adverso, debido a que la presencia de mesoporos, genera nuevamente una mayor área superficial activa para dar lugar a los fenómenos de captura química de CO_2 (adsorción química de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$). Además, permite la completa difusión del H_2O y CO_2 en todo el volumen de la capa de MgO . Por otro lado, las microgrietas, que son características en este tipo de óxidos, si se consideran defectos desfavorables, ya que reducen las propiedades mecánicas de la capa de MgO y, por ende, su adherencia a la matriz metálica de Mg . En esta misma imagen (figura 3.15), se realizó nuevamente un análisis EDS para confirmar la composición química de la capa MgO . En la figura 3.16 se muestra el resultado de dicho análisis; el cual, ratifica la presencia de los elementos Mg y oxígeno.

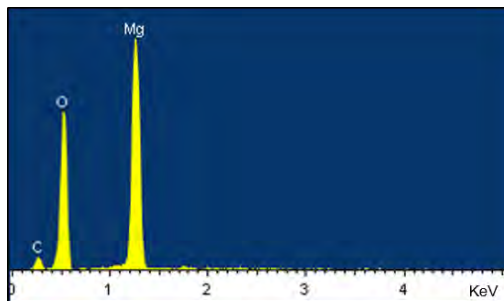


Figura 3.16. Análisis global por EDS en una muestra tratada térmicamente a 500°C y 1 hora.

En la tabla 3.7 se muestran los valores en % masa y % atómico de cada elemento presente (incluyendo trazas) en la muestra tratada térmicamente a 500°C por 1 hora. Cabe destacar que los valores en % atómico del Mg y oxígeno, coinciden con la composición estequiométrica 1:1 del MgO ; lo cual, también corrobora la formación del MgO tipo periclase.

Tabla 3.7. Análisis elemental EDS en la capa de MgO .

Elemento	% Peso Masa	% Peso Atómico
Mg	58	47
O	38	46.5
C	3.7	5.8
Cl	0.3	0.2

En la figura 3.17 se muestra la sección transversal de una muestra tratada térmicamente a 500°C por 1 hora; la cual se preparó y obtuvo a partir de un micromaquinado por haz de iones focalizados (FIB por sus siglas en inglés). En esta imagen se puede observar el espesor y morfología de la capa oxidada, así como la interfaz entre la matriz metálica de Mg y la capa de MgO .

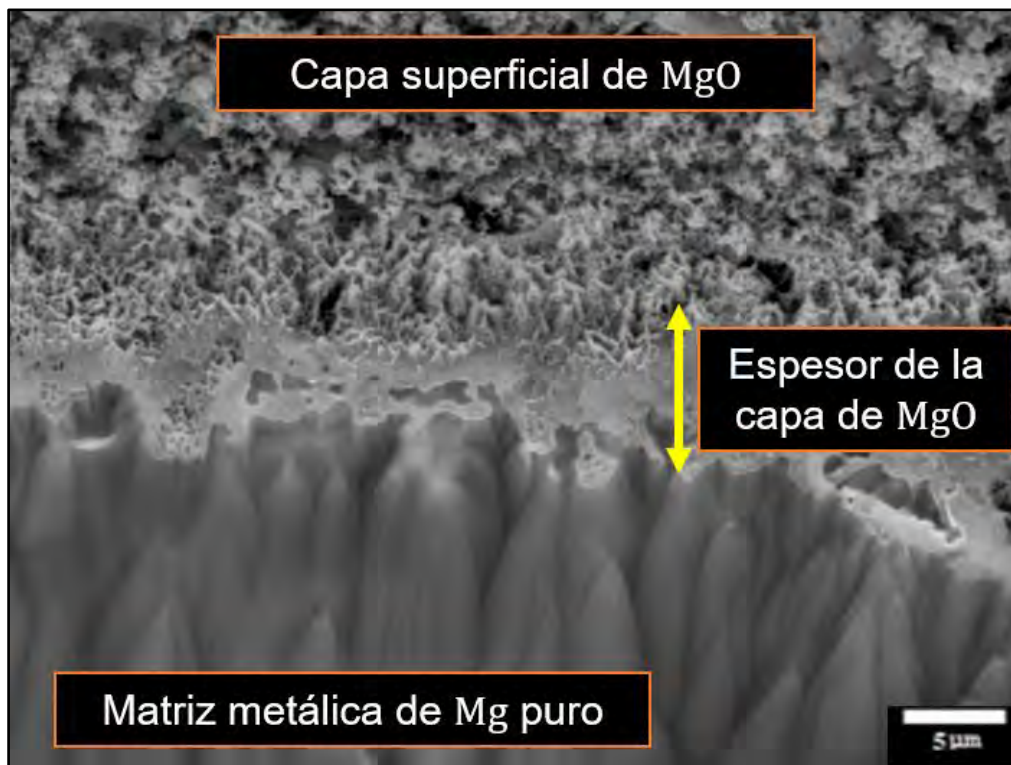


Figura 3.17. Sección transversal en una muestra tratada térmicamente a 500°C por 1 hora.

En la figura 3.18, se muestra una micrografía magnificada de la sección transversal.

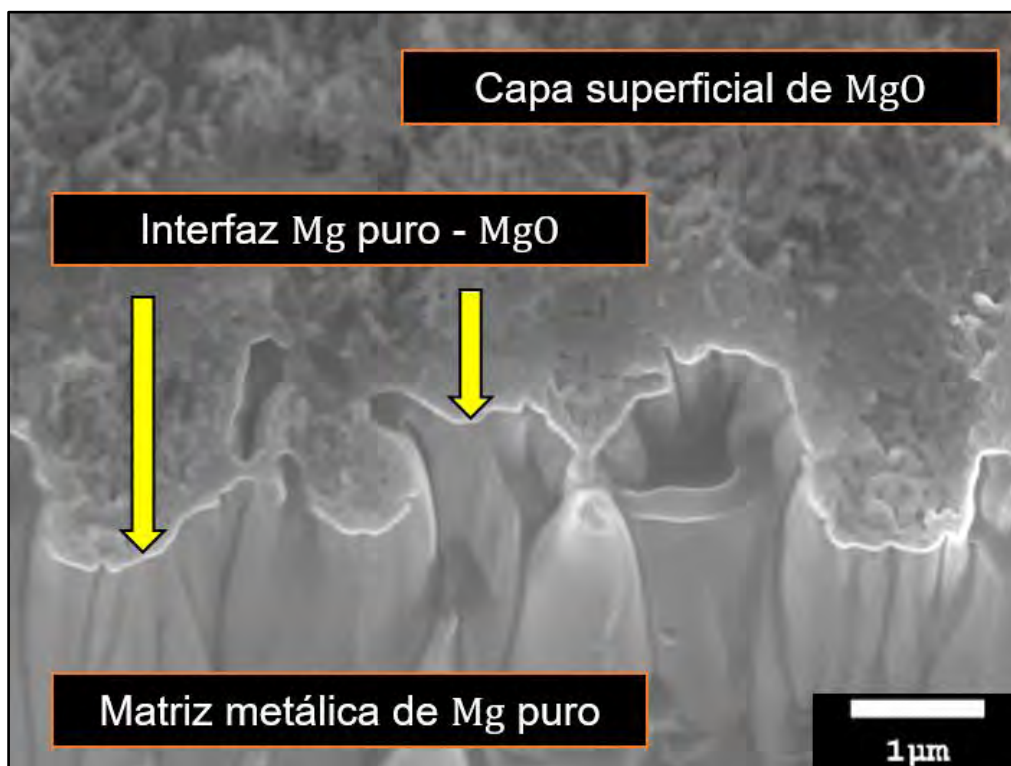


Figura 3.18. Sección transversal magnificada en una muestra tratada térmicamente a 500°C por 1 hora.

Con todo el análisis físico y estructural realizado en la capa de MgO por TGA, XRD y SEM, se derivan las siguientes aseveraciones.

- Se determinó que las condiciones óptimas de tiempo y temperatura para formar el espesor adecuado de la capa de MgO son 1 hora y 500°C, respectivamente.
- Estas condiciones no reducen las propiedades mecánicas de la capa de MgO. Por consiguiente, se previenen posibles fenómenos de fragmentación en la misma y su completa separación de la matriz metálica de Mg.
- Las mismas condiciones permiten la formación de una capa de MgO con la presencia de mesoporos. Este defecto genera nuevamente una mayor área superficial disponible; la cual, incrementa ligeramente a 5.5 m²/g. Lo anterior se determinó con la técnica de adsorción - desorción de N₂ y el modelo matemático BET. En la figura 3.19 se muestra la isoterma de adsorción - desorción de N₂ en una espuma tratada térmicamente a 500°C por 1 hora. Esta curva presenta un comportamiento tipo IV; lo cual, sugiere la presencia de mesoporos en la capa de MgO.

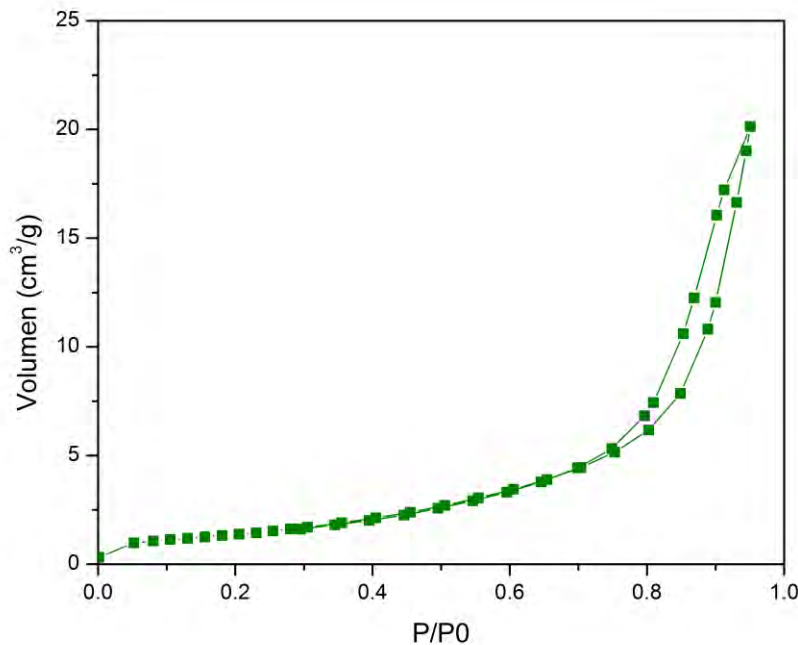


Figura 3.19. Isotherma de adsorción - desorción de N₂ para una muestra tratada térmicamente a 500°C por 1 hora.

Además, es evidente que la cantidad de gas adsorbido ($\sim 21 \text{ cm}^3/\text{g}$) en la nueva superficie (capa de MgO), es mayor cuando se compara con aquellos volúmenes alcanzados previamente en la sección 3.1.3, donde se adsorbió aproximadamente $9 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $11 \text{ cm}^3/\text{g}$ de gas N_2 en espumas de Mg con tamaño de poro de $350 \pm 10 \mu\text{m}$ y $420 \pm 10 \mu\text{m}$, respectivamente. Tal incremento coincide completamente con la formación de mayor área superficial posterior a los tratamientos térmicos de oxidación.

Por otro lado, su comportamiento tipo IV y ciclo de histéresis, contrario al que corresponde a una espuma con tamaño de poro de $350 \pm 10 \mu\text{m}$ (sin tratamiento térmico), se atribuye plenamente a la formación de mesoporos en la superficie modificada (oxidada). Esto último se confirmó con las imágenes obtenidas por SEM (figura 3.15). Sin embargo, es importante destacar la notable diferencia que ocurre durante la desorción de N_2 para ambos casos. La histéresis que corresponde a la espuma con superficie modificada (figura 3.19) es menos prolongada en comparación con aquellas que pertenecen a espumas con tamaño de poro de $350 \pm 10 \mu\text{m}$ y $420 \pm 10 \mu\text{m}$ (ambas sin tratamiento térmico). Tal fenómeno se atribuye a que, durante el proceso de desgasificación, aunque con mayor cantidad de gas adsorbido, se debe facilitar la desorción de las moléculas de N_2 de poros con menor volumen dimensional, contrario a lo que puede suceder en macroporos, donde ciertamente debe existir mayor cantidad de moléculas del gas en cuestión, pero no propiamente adsorbidas.

- Independientemente de la contribución que corresponda con la mayor formación de área superficial ($5.5 \text{ m}^2/\text{g}$), ya sea por efecto de la porosidad inherente de las espumas de Mg fabricadas o como consecuencia de la mesoporosidad formada en la capa de MgO posterior a los tratamientos térmicos de oxidación superficial; la generación de mayor superficie activa se considera favorable para la sucesiva etapa experimental, donde se pretende evaluar propiamente la capacidad de captura química de CO_2 .

- La porosidad interconectada permite la formación de una capa homogénea de MgO en toda la red estructural de la espuma.

Por consiguiente, las espumas tratadas térmicamente a 500°C por 1 hora, fueron seleccionadas para realizar los experimentos de captura química de CO₂.

3.3. Captura de dióxido de carbono

Anteriormente se mencionó que el MgO es un material adsorbente con moderada capacidad de captura (0.43 – 2.36 mmol · g⁻¹) [8, 25]. Sin embargo, investigaciones recientes confirman un mejor rendimiento en la adsorción de CO₂ con presencia de vapor de H₂O a bajas temperaturas (adsorción química de H₂O – CO₂), debido a la solubilidad del CO₂ en H₂O [27, 28]. En la misma referencia, también se reportó exclusivamente el efecto de la adsorción de H₂O en MgO, utilizando N₂ como gas de arrastre; lo cual, confirmó un proceso de hidratación superficial en el MgO. Además, en el mismo trabajo, se concluye que la adsorción de H₂O decrece en función de la temperatura, consecuencia de su evaporación.

3.3.1. TGA: Captura de CO₂

Para evaluar la capacidad de captura química de CO₂ en la capa de MgO, se realizaron experimentos dinámicos de adsorción - desorción de H₂O – CO₂. Estos experimentos, se realizaron a temperatura constante (40 y 60°C) y variando el % de humedad relativa (HR) de 0 a 80% y de 80 a 0%. En estos mismos, se utilizó un flujo volumétrico de 100 mL/min de CO₂ como gas de arrastre. Además, se utilizaron espumas tratadas térmicamente en atmósfera de O₂ con geometría cúbica (volumen y peso promedio de 0.064 cm³ y 36.5 miligramos, respectivamente) y un peso aproximado de 1.06 miligramos de MgO; el cual, se determinó mediante un TGA realizado a una temperatura de 500°C por tiempo de 1 hora y con un flujo volumétrico de O₂ de 40 mL/min.

3.3.1.1. Experimentos dinámicos

En la figura 3.20 se muestran las isotermas de adsorción - desorción de H₂O – CO₂ en la capa superficial de MgO para dos temperaturas (40 y 60°C) y variando el % de HR de 0 a 80% y viceversa (experimentos dinámicos). Los experimentos dinámicos, se realizaron con el objetivo de analizar y corroborar la adsorción química de H₂O – CO₂ en la capa de MgO.

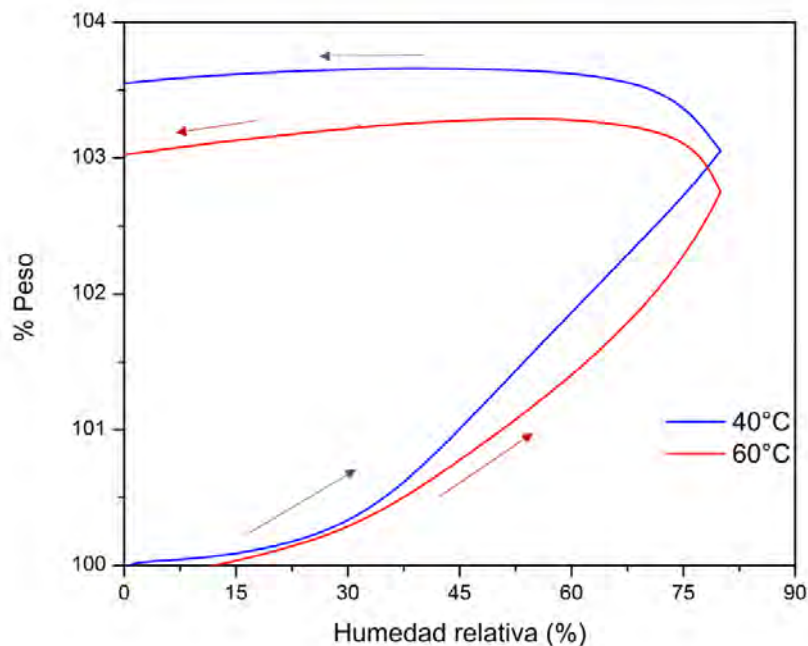
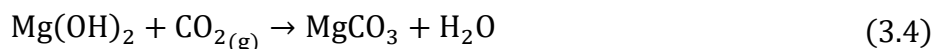


Figura 3.20. Isotherma de adsorción - desorción de H₂O – CO₂.

En ambas curvas se presenta claramente un ciclo de histéresis no cerrado, consecuencia de la ganancia en peso que sufre la capa de MgO posterior al proceso de adsorción - desorción de H₂O – CO₂. Esta ganancia en peso se atribuye a la formación de enlaces químicos irreversibles en el sistema MgO – H₂O – CO₂, que son resultado de la hidratación y carbonatación que sufre la capa de MgO. Lo anterior se confirma más adelante con las técnicas de SEM, FTIR y TGA. En esta misma figura se observa que la ganancia en % peso para 40 y 60°C, fue de aproximadamente 3.5% y 3%, respectivamente. Estos resultados, muestran de manera evidente que la ganancia en peso disminuye conforme aumenta la temperatura (consecuencia de la evaporación del H₂O); lo cual, coincide con lo reportado previamente para este mismo sistema (MgO – H₂O – CO₂). En la literatura se ha reportado que la adsorción química de H₂O – CO₂ en MgO está gobernada por la siguiente secuencia de reacciones [26]:



La siguiente ecuación indica la carbonatación directa del MgO:



La entalpía de formación (ΔH_f°) que corresponde a cada reacción involucrada en la adsorción química de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ en MgO, se calculó con el software HSC Chemistry ® 5.1 [47]. En la figura 3.21 se muestra el gráfico que corresponde al resultado de dichos cálculos (se incluye la carbonatación directa del MgO).

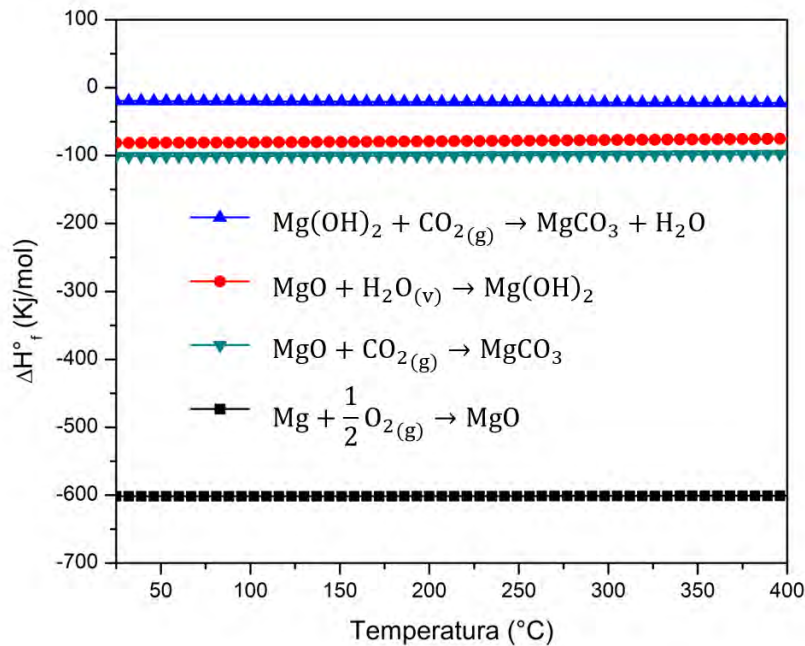


Figura 3.21. Datos de ΔH_f° para cada reacción durante la adsorción química de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ en MgO.

Igualmente, se realizaron los cálculos con datos de tablas [48] y las ecuaciones que asocian las entalpías de formación de productos menos la de reactivos, según sus coeficientes estequiométricos (N) (Ley de Hess):

$$\Delta H^\circ_{\text{Reacción}} = \sum N_{\text{Productos}} \cdot \Delta H^\circ_{f\text{Productos}} - \sum N_{\text{Reactivos}} \cdot \Delta H^\circ_{f\text{Reactivos}}$$

En la tabla 3.8 se muestra la entalpía ΔH_f° calculada para las reacciones de oxidación (3.2), hidroxilación (3.3), carbonatación (3.4) y carbonatación directa del MgO (3.5) a temperatura ambiente (25°C), utilizando el software HSC Chemistry ® 5.1 [47] y los que corresponden a datos de tablas en la literatura [48].

Tabla 3.8. Entalpía de formación (ΔH_f°) calculada con el software HSC Chemistry® 5.1 y datos de tablas para cada reacción involucrada en la adsorción química de $H_2O - CO_2$ en MgO.

Reacción	ΔH_f° (kJ/mol) - HSC [47]	ΔH_f° (kJ/mol) [48]
$Mg + 1/2 O_{2(g)} \rightarrow MgO$	-601.6	-601.7
$MgO + H_2O_{(v)} \rightarrow Mg(OH)_2$	-81.2	-81.2
$Mg(OH)_2 + CO_{2(g)} \rightarrow MgCO_3 + H_2O$	-19.7	-19.4
$MgO + CO_{2(g)} \rightarrow MgCO_3$	-100.9	-100.6

En ambos casos, no se observa diferencia significativa en el resultado final de ΔH . Con el mismo software se realizaron los cálculos para determinar la energía libre de Gibbs (ΔG°) para cada una de las mismas reacciones [47]. En la figura 3.22 se muestra el gráfico que corresponde al resultado de dichos cálculos (También se incluye la carbonatación directa del MgO).

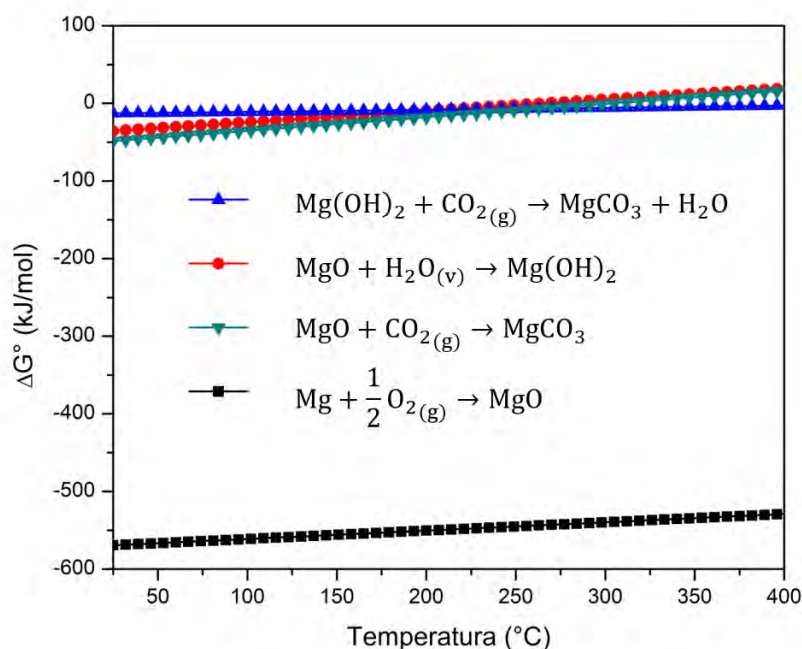


Figura 3.22. Datos de ΔG° para cada reacción durante la adsorción química de $H_2O - CO_2$ en MgO.

De la misma forma, se corroboró lo anterior con datos de tablas y las ecuaciones correspondientes para calcular entropía (ΔS°) y energía libre de Gibbs (ΔG°):

$$\Delta S^\circ_{\text{Reacción}} = \sum N_{\text{Productos}} \cdot \Delta S^\circ_{f_{\text{Productos}}} - \sum N_{\text{Reactivos}} \cdot \Delta S^\circ_{f_{\text{Reactivos}}}$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{Reacción}} = \Delta H^{\circ}_{\text{Reacción}} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{Reacción}}$$

En la tabla 3.9 se muestra la energía ΔG° calculada para las reacciones de oxidación (3.2), hidroxilación (3.3), carbonatación (3.4) y carbonatación directa del MgO (3.5) a temperatura ambiente (25°C) utilizando el software HSC Chemistry ® 5.1 [47] y los que corresponden a datos de tablas en la literatura [48].

Tabla 3.9. Energía libre de Gibbs (ΔG°) calculada con el software HSC Chemistry ® 5.1 y datos de tablas para cada reacción involucrada en la adsorción química de H₂O – CO₂ en MgO.

Reacción	ΔG° (kJ/mol) - HSC [47]	ΔG° (kJ/mol) [48]
$\text{Mg} + 1/2 \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{MgO}$	-569.4	-569.5
$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{v})} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$	-35.7	-35.7
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-12.8	-12.7
$\text{MgO} + \text{CO}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{MgCO}_3$	-48.5	-48.4

De igual modo, no se observa diferencia significativa en el resultado final de ΔG° . Una vez formado el compuesto de MgO (3.2), la secuencia inicia a partir de la reacción química entre el vapor de H₂O y el mismo óxido (3.3) para formar el hidróxido de magnesio [Mg(OH)₂]. Posteriormente, el Mg(OH)₂ reaccionará con el CO₂ para formar un carbonato de magnesio (MgCO₃) y H₂O (3.4). Es importante mencionar que todas las anteriores son de carácter exotérmico. Sin embargo, se debe señalar que mientras la carbonatación directa del MgO involucra un ΔH_f° de $-100.895 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; la hidroxilación del MgO y subsecuente carbonatación del Mg(OH)₂, presentan valores ΔH_f° de -81.238 y $-19.657 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. Al sumar estos dos últimos, el resultado es prácticamente similar al de la reacción directa (3.5). No obstante, de acuerdo con el criterio de ΔG° , las reacciones de hidroxilación (3.3) y carbonatación (3.4) son menos espontáneas que la reacción de carbonatación directa. Sin embargo, ésta última es nula experimentalmente a bajas temperaturas y en ausencia de agua por limitaciones cinéticas. Por consiguiente, se puede argumentar que el vapor de H₂O actúa como especie química intermediaria en el sistema MgO – H₂O – CO₂ para modificar y/o disminuir la energía de activación de todo el proceso de adsorción. Por otro lado, se han reportado diversos sistemas de adsorción química de CO₂ con su respectiva entalpía de reacción ΔH_f° en condiciones estándar de presión y temperatura [26]. En la tabla 3.10 se enlistan varios de los mencionados.

Tabla 3.10. Entalpía de formación (ΔH_f°) para diversos sistemas de adsorción química de CO_2 [26].

Sistema	Reacción	ΔH_f° (kJ/mol CO_2)
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-19.7
NaOH	$\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-127.5
KOH	$\text{KOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{KHCO}_3$	-146.8
Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaHCO}_3$	-135.5
K_2CO_3	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KHCO}_3$	-142.9
MgO	$\text{MgO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3$	-100.9
CaO	$\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$	-178.2
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-69
Li_2ZrO_3	$\text{Li}_2\text{ZrO}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2$	-162.6

Este valor ΔH para el sistema $\text{Mg}(\text{OH})_2$, indica que la energía necesaria para llevar a cabo su sentido inverso, es significativamente menor cuando se compara con la de otros sistemas [26]; lo cual, le atribuye cierta ventaja como material adsorbente de CO_2 , ya que la energía de regeneración es un factor crítico durante los estudios de captura química de CO_2 . Ésto abre la posibilidad de realizar la reacción de carbonatación por varios ciclos.

3.3.1.2. Experimentos cinéticos

Posterior al estudio y análisis de adsorción química de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ en MgO (experimentos dinámicos), se procedió con los experimentos cinéticos de captura. Ésto con el objetivo de evaluar propiamente la capacidad de quimisorción de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ en la capa de MgO a una temperatura fija (40 y 60°C) y %HR constante (40, 60 y 80%). En la figura 3.23a y 3.23b se muestran las diferentes isotermas de adsorción realizadas a 40 y 60°C, respectivamente.

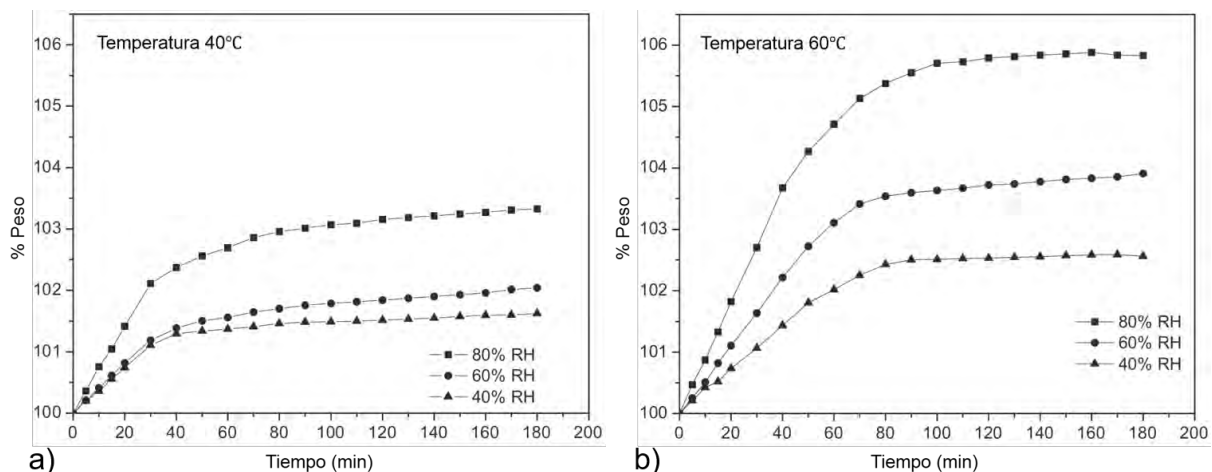


Figura 3.23. Experimentos cinéticos de adsorción química de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ en la capa de MgO para a) 40°C y b) 60°C.

En ambas figuras, se observa que la quimisorción de $H_2O - CO_2$ incrementa como función de la temperatura y %HR. El mayor incremento en % peso se observó para un 80% de HR en ambas condiciones de temperatura, 3.4 y 5.8% para 40 y 60°C, respectivamente. En la tabla 3.11, se muestra la ganancia final en % peso para cada isoterma de adsorción.

Tabla 3.11. Ganancia final en % peso para cada isoterma de adsorción química de $H_2O - CO_2$ en la capa de MgO durante los experimentos cinéticos de captura.

Temperatura (°C)	%HR	% Peso
40	40	1.5
40	60	1.8
40	80	3.4
60	40	2.2
60	60	3.6
60	80	5.8

Este comportamiento se atribuye primero al aumento de temperatura, ya que debe favorecer térmicamente la formación de carbonatos (reacción 3.4). Asimismo, se debe tomar en cuenta que la presencia de mesoporos en la capa de MgO, puede originar un proceso condensación capilar de H_2O durante la saturación y/o llenado de los mismos. En la literatura, se ha reportado que dicho fenómeno favorece la interacción y/o reactividad química entre las diversas especies involucradas durante la quimisorción de $H_2O - CO_2$ en MgO [27]. La saturación de H_2O , además de promover la formación de carbonatos, ésta tiene la capacidad adsorberse sobre la superficie carbonatada, generando así un posible efecto significativo sobre la ganancia en % peso final.

Por otro lado, vale la pena mencionar que la cinética de adsorción en la capa de MgO es ligeramente más lenta cuando se compara con otros sistemas de captura de CO_2 reportados en la literatura (principalmente en tecnología de polvos) [45, 49]. Este comportamiento se atribuye a lo siguiente:

- El proceso de condensación capilar de H_2O durante la saturación y/o llenado de los mesoporos en la capa de MgO.
- La estructura celular en espumas de Mg (porosidad interconectada y área superficial).

Los experimentos cinéticos de captura, coinciden con trabajos que reportan un mejor rendimiento en la capacidad de captura química de CO_2 para diferentes cerámicos alcalinos y/o alcalinotérreos en presencia de vapor de H_2O [27, 28, 44, 45, 50-55].

3.3.2. SEM: Identificación de productos de reacción

Posterior a los experimentos cinéticos de captura química, se realizaron diversos análisis por SEM con el objetivo de caracterizar la superficie carbonatada e identificar a los productos de reacción formados en la misma. Este análisis se realizó en la muestra con la mayor ganancia en % peso ($\sim 5.8\%$). En la figura 3.24 se observa la micrografía que corresponde a la superficie carbonatada posterior al proceso de quimisorción de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$. Sucesivamente, se realizó en ésta misma superficie un mapeo global de elementos, así como un análisis por EDS. Con ésto, se pretende confirmar la homogeneidad de la superficie carbonatada, así como la formación del MgCO_3 .

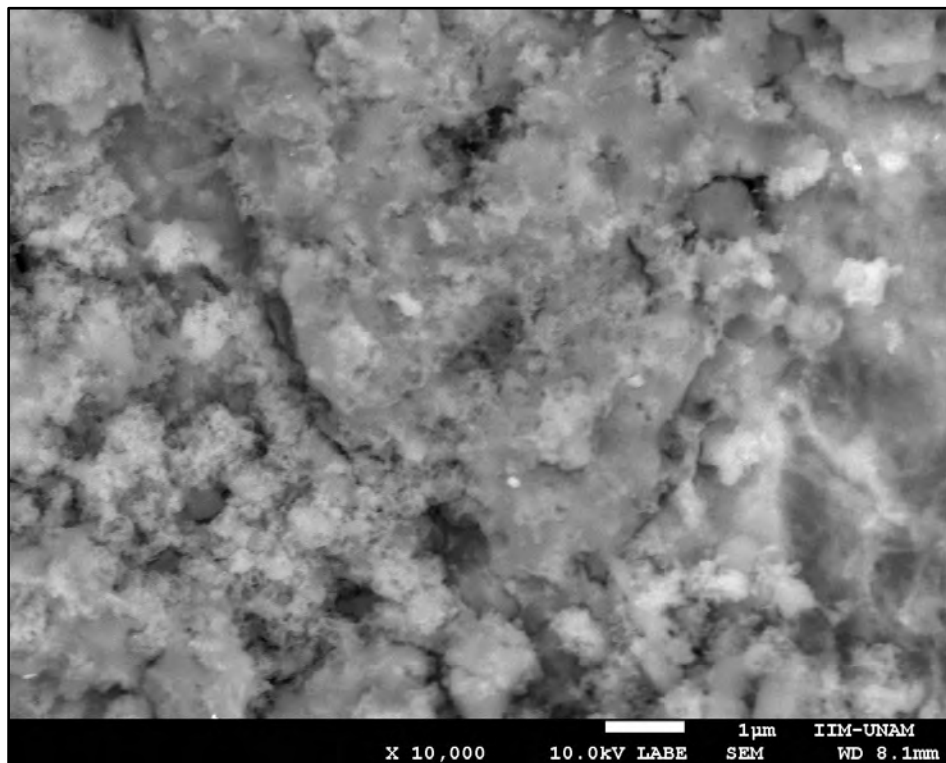


Figura 3.24. Micrografía de la superficie carbonatada posterior al proceso de adsorción de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$. Con el mapeo global de elementos (figura 2.35), se confirmó presencia de los elementos Mg, carbono (C) y oxígeno (O) en la superficie carbonatada.

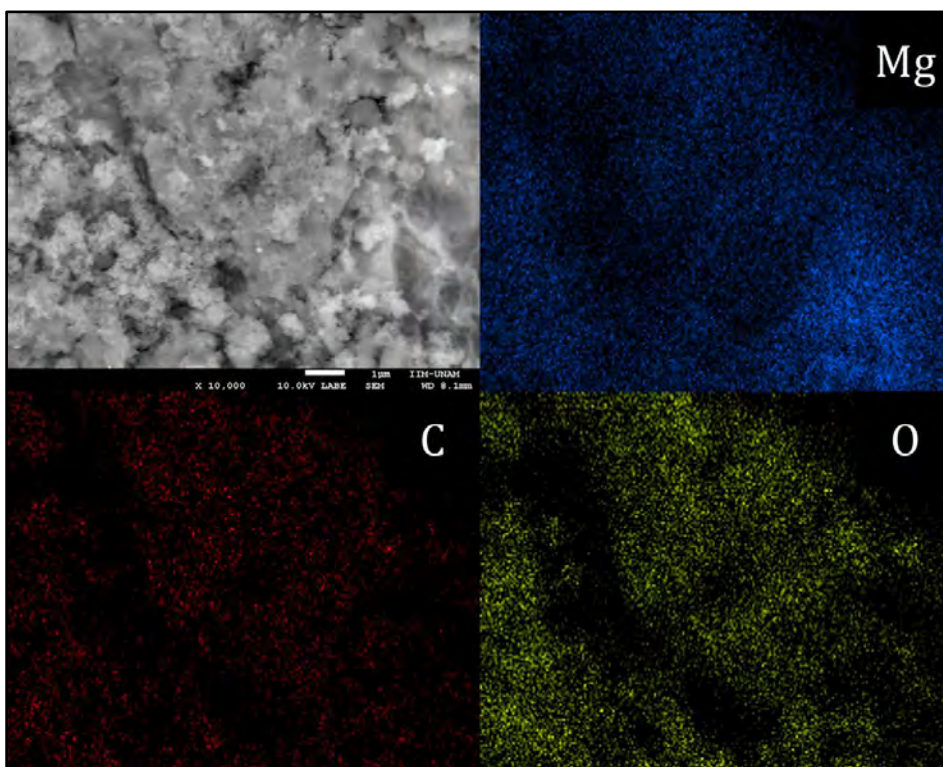


Figura 3.25. Distribución global de elementos en la superficie carbonatada.

De igual forma se corroboró la distribución homogénea de cada uno de los anteriores. Finalmente, estos resultados confirman favorablemente la completa carbonatación de la capa de MgO. En la tabla 3.12, se muestran los valores en % masa y % atómico de cada elemento presente (incluyendo trazas) en la superficie carbonatada.

Tabla 3.12. Análisis elemental por EDS en la superficie carbonatada.

Elemento	% Masa	% Atómico
Mg	32	22
C	15	21
O	52	56
Trazas	1	1

Se debe destacar que los valores porcentuales en % atómico del Mg, oxígeno y carbono, se asemejan a la composición estequiométrica 1:3 del $MgCO_3$; con lo cual, es posible afirmar por ésta técnica la formación de éste mismo carbonato.

3.3.3. FTIR: Identificación de productos de reacción

Se implementó la técnica de FTIR para determinar y corroborar la formación de los productos formados posterior al proceso de captura química de CO_2 , ya que no fue posible implementar la técnica de XRD para identificar a los mismos (debido a su baja concentración en la superficie carbonatada). Además, es importante mencionar que no es posible identificar por este medio el enlace $\text{Mg} - \text{O}$, ya que éste último es de carácter iónico (criterio de diferencia en electronegatividades) [56]. Asimismo, con la misma técnica, se generó el espectro de infrarrojo (IR) del agua desionizada para confirmar o descartar la presencia de la misma, al comparar sus bandas de vibración con las obtenidas en la superficie carbonatada. En la figura 3.26 se observa el espectro generado.

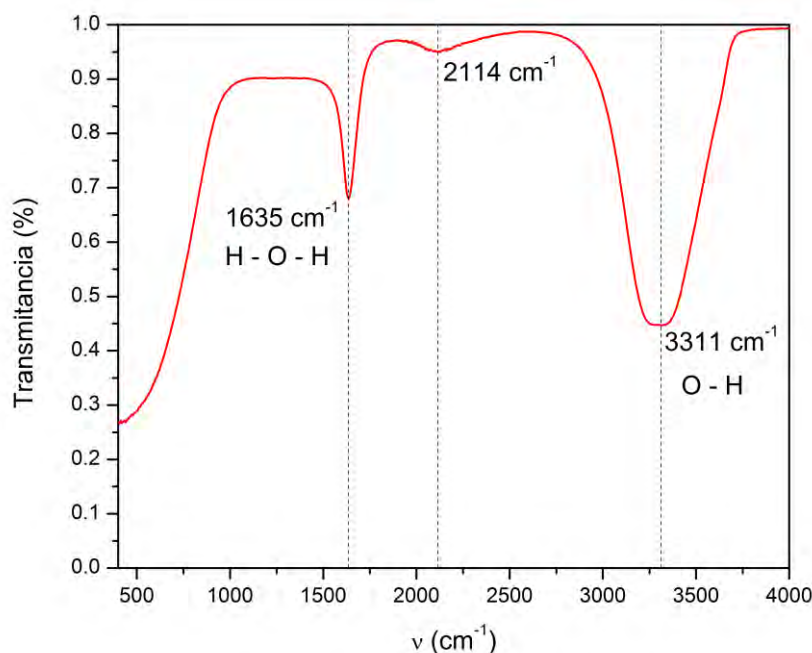


Figura 3.26. Espectro de IR del agua desionizada.

En las figuras 3.27 y 3.28 se muestran los espectros de IR que corresponden a las muestras con mayor ganancia en % peso posterior a los experimentos de adsorción química de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ en la capa de MgO , que fueron aquellas tratadas a $60^\circ\text{C} - 60\% \text{HR}$ y $60^\circ\text{C} - 80\% \text{HR}$, con una ganancia en % peso de $\sim 3.4\%$ y $\sim 5.8\%$, respectivamente. En ambos espectros, se puede observar una banda de vibración centrada en 1421 cm^{-1} ; la cual corresponde al ion carbonato (CO_3^{2-}) [57, 58]. Igualmente, se confirma la ausencia de H_2O en la superficie, ya que no existe la presencia de las bandas más intensas que se observan en la figura 3.26.

Asimismo, estos espectros respaldan la secuencia de reacción propuesta para el proceso de adsorción química de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ en la capa de MgO (sección 3.3.1.1).

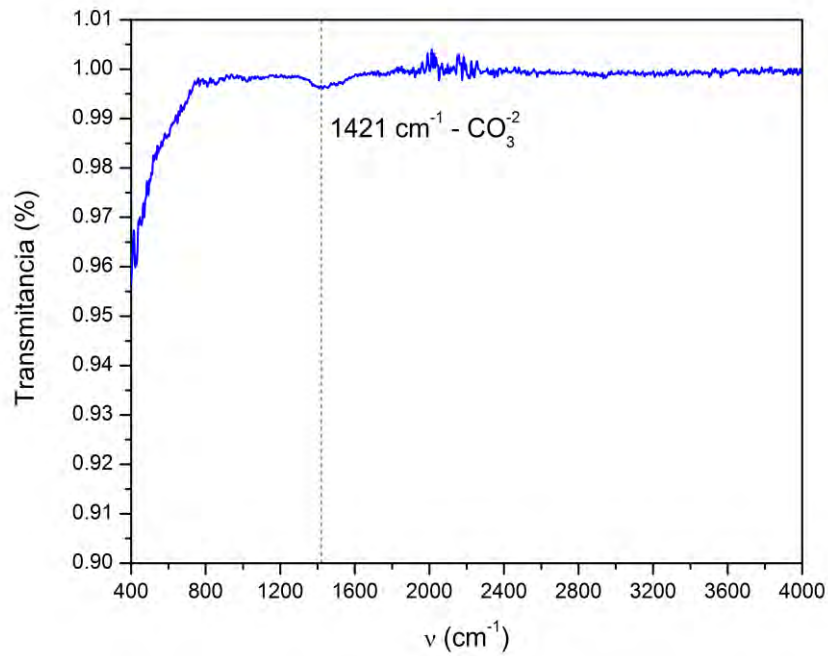


Figura 3.27. Espectro de IR en muestra tratada con 60°C y 60 % de HR.

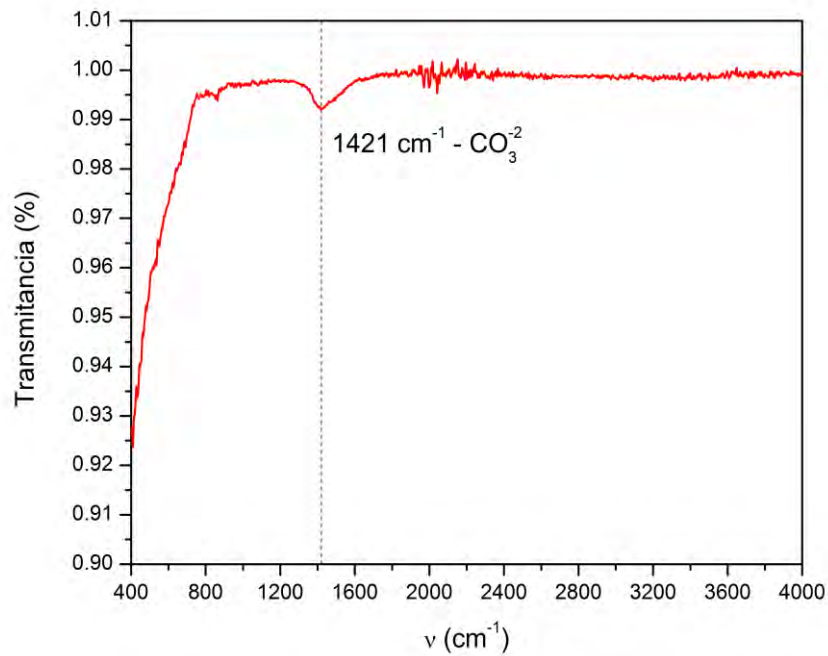


Figura 3.28. Espectro de IR en muestra tratada con 60°C y 80 % de HR.

Por otro lado, para fines comparativos se obtuvieron los espectros de una espuma de Mg, otra con tratamiento térmico y, por último, una posterior a los experimentos de captura. En las figuras 3.29 y 3.30, se muestran los espectros IR de los antes mencionados.

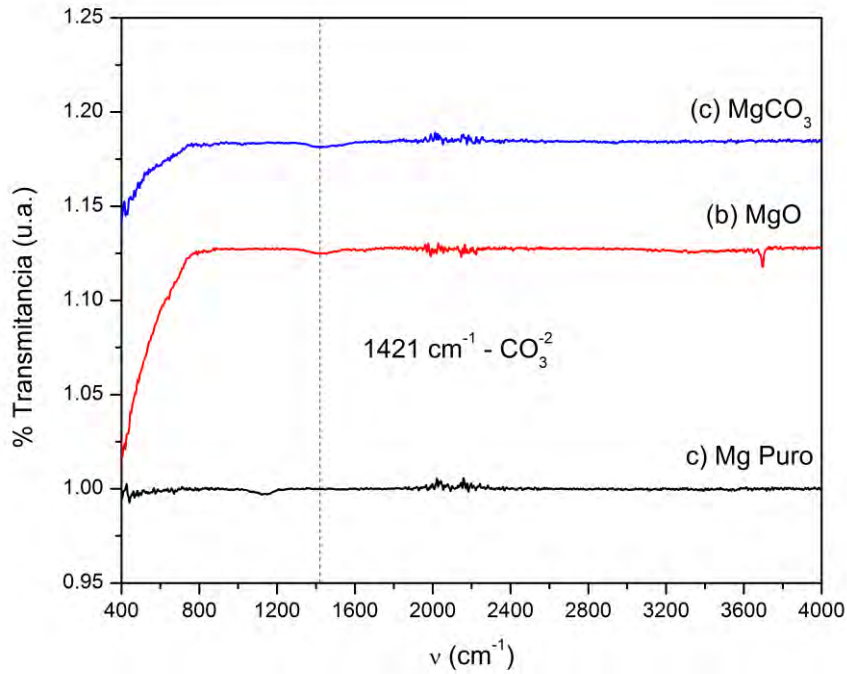


Figura 3.29. Espectro de IR en una espuma de (a) Mg, una con (b) tratamiento térmico de oxidación y otra muestra tratada con (c) 60°C – 60 %HR.

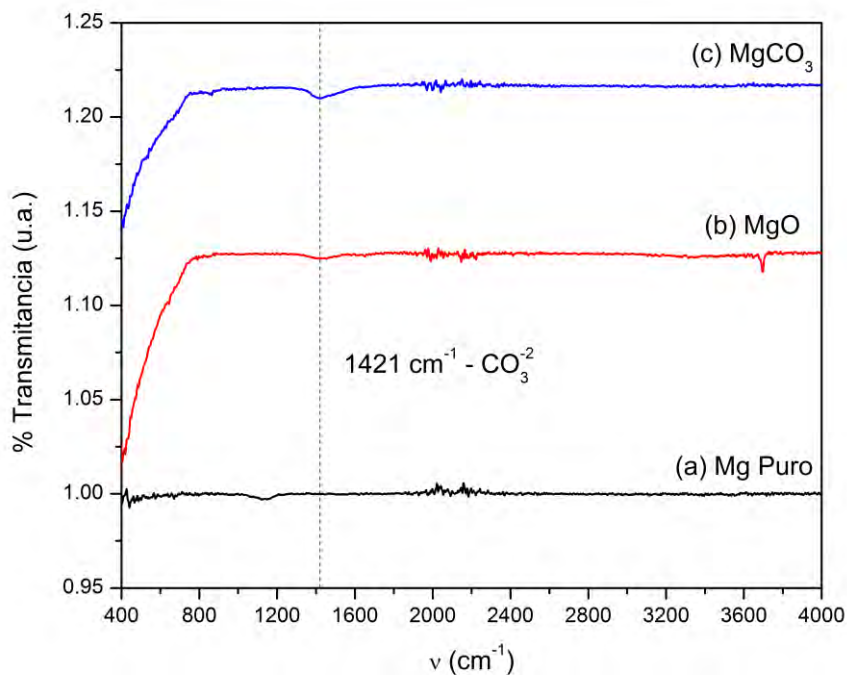


Figura 3.30. Espectro de IR en una espuma de (a) Mg, una con (b) tratamiento térmico de oxidación y otra muestra tratada con (c) 60°C – 80 %HR.

En ambas figuras, se destaca primero la presencia del ion carbonato (1421 cm^{-1}) en los espectros que generan las muestras tratadas térmicamente (oxidación superficial). Éste último, es consecuencia de la naturaleza higroscópica del MgO y su carbonatación espontánea a temperatura ambiente. Lo anterior, coincide con la ligera pérdida en % peso que sufre una espuma de Mg en la figura 3.5 (TGA de oxidación). Por último, los espectros que corresponden a la superficie carbonatada, presentan ligeramente una banda de vibración más intensa del ion carbonato (1421 cm^{-1}). Estos dos fenómenos confirman en primera instancia la interacción del MgO para adsorber químicamente CO_2 en presencia de humedad (H_2O). Además, respaldan de manera contundente el proceso de carbonatación propuesto.

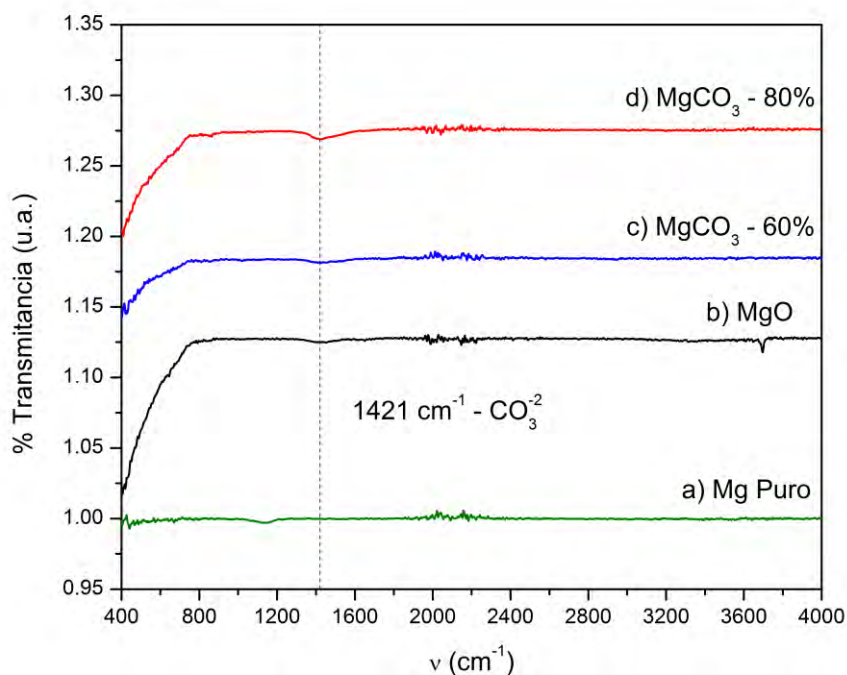


Figura 3.31. Espectro de IR en una espuma de (a) Mg, una con (b) tratamiento térmico de oxidación, otra muestra tratada con (c) $60^\circ\text{C} - 60\% \text{HR}$ y finalmente la muestra tratada con (d) $60^\circ\text{C} - 80\% \text{HR}$.

3.3.4. TGA - DTA: Cuantificación de productos de reacción

Con el objetivo de cuantificar la cantidad de H_2O y CO_2 adsorbidos químicamente en la capa de MgO, se realizó un TGA para descomponer térmicamente los compuestos formados en la superficie. Además, se realizó igualmente un DTA para confirmar la naturaleza química de las reacciones involucradas. Ésto se realizó en el intervalo de temperatura que va de 25 a 450°C y con una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de N_2 .

En las figuras 3.32 y 3.33 se muestran las curvas TGA - DTA que corresponden a muestras tratadas a 60°C – 60 %HR y 60°C – 80 %HR, respectivamente. En estas figuras se observa la presencia de dos eventos importantes. El primero de ellos, se atribuye a los fenómenos de deshidratación y deshidroxilación que sufre la superficie carbonatada en el intervalo de temperatura que va de 25 a 200°C, consecuencia del agua adsorbida y grupos hidroxilos presentes en la misma.

El segundo evento, se observó en el intervalo de temperatura que va de 250 a 375°C. En la literatura, se ha reportado que el $MgCO_3$ sufre descomposición térmica en el intervalo que va de 375 a 400°C, liberando CO_2 [59]. Por consiguiente, se determina que la segunda pérdida en % peso, corresponde a la capacidad de captura química de CO_2 por la capa superficial de MgO en espumas de Mg con porosidad interconectada.

Por otro lado, el estudio de ambas descomposiciones, se complementó con un análisis térmico diferencial (DTA por sus siglas inglés). Ambas curvas DTA confirman la naturaleza exotérmica de las mismas.

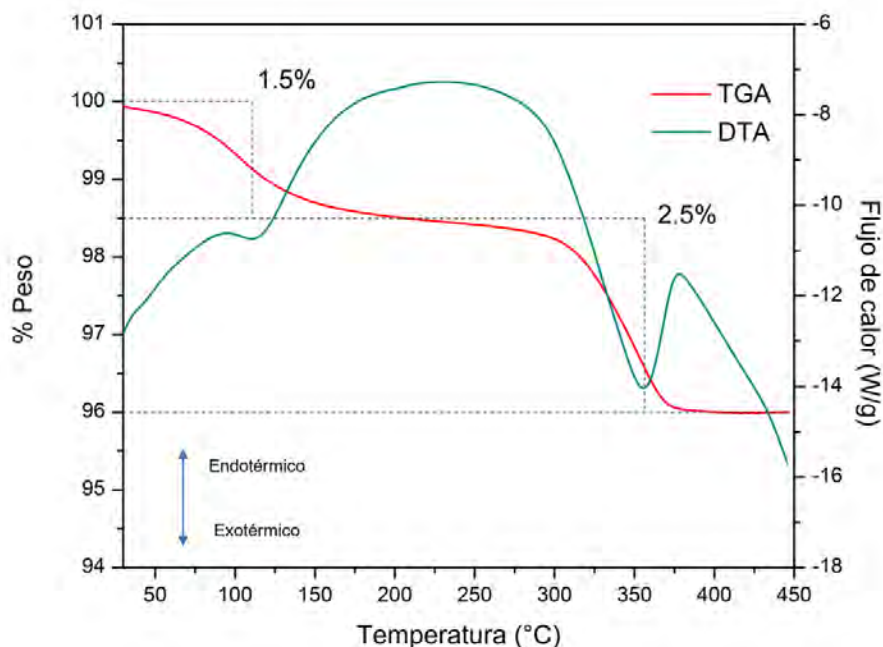


Figura 3.32. Curvas TG - DTA para una muestra tratada con 60°C – 60 %HR.

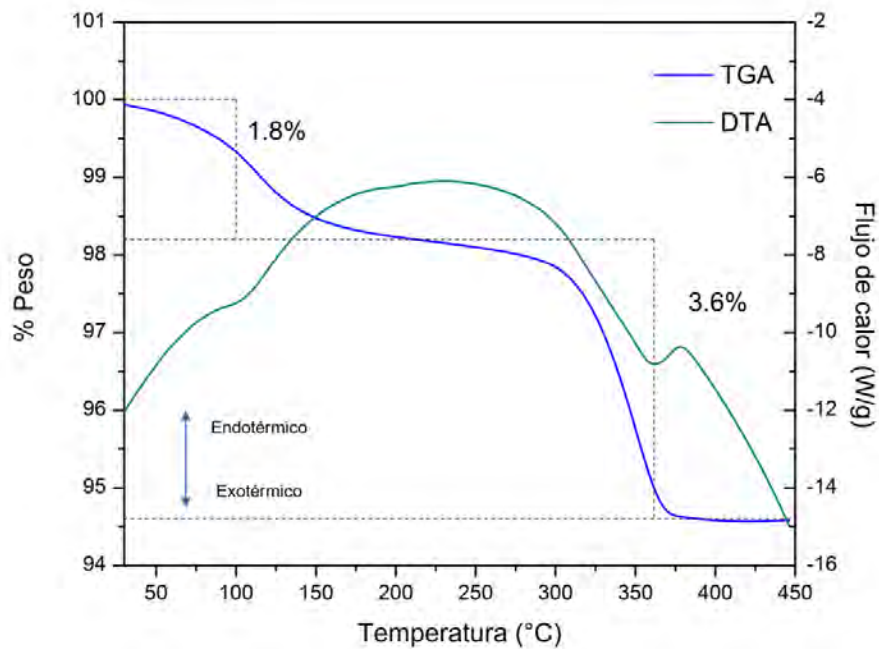


Figura 3.33. Curvas TG - DTA para una muestra tratada con 60°C – 80 %HR.

Mediante curvas TGA - DTG (figura 3.34 y 3.35), se confirmó que los fenómenos antes mencionados, corresponden efectivamente a cambios en masa por pérdida de la misma.

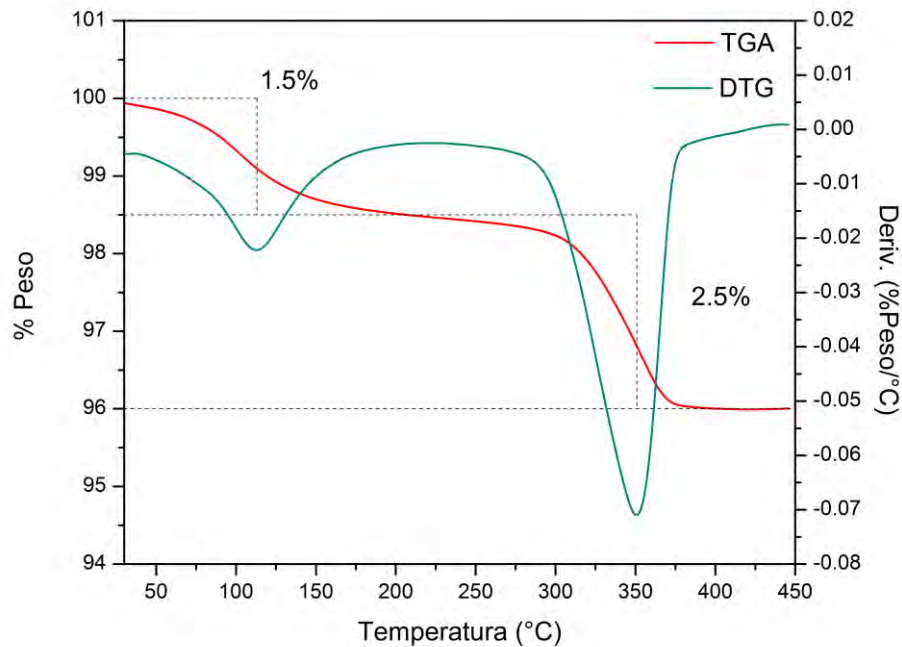


Figura 3.34. Curvas TG - DTG para una muestra tratada con 60°C – 60 %HR.

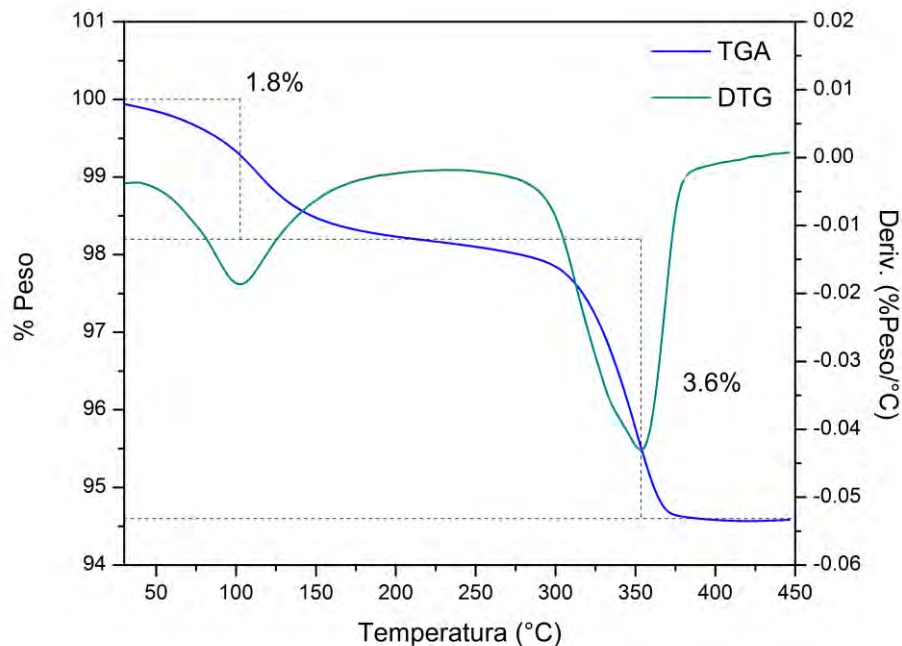


Figura 3.35. Curvas TG - DTG para una muestra tratada con 60°C – 80 %HR.

En la tabla 3.9 se resumen las pérdidas registradas en % peso por los fenómenos de deshidratación y descarbonatación.

Tabla 3.13. Pérdidas en % peso durante los fenómenos de deshidratación y descarbonatación.

Muestra	Deshidratación (%)	Descarbonatación (%)
60°C – 60 %HR	1.5	2.5
60°C – 80 %HR	1.8	3.6

Con estos datos, se realizaron los cálculos pertinentes para determinar la capacidad de captura química de CO₂ en la capa de MgO. Por consiguiente, se determinó que los valores porcentuales de 2.5 y 3.6%, son equivalentes a 0.58 y 0.87 mmol CO₂/gr MgO, respectivamente. Estos resultados en la capacidad de captura química de CO₂, son favorablemente comparables con los reportados por otros sistemas de captura (en polvos) base de MgO (0.9 – 2.09 mmol CO₂/gr MgO) [14, 15]. Esta capacidad de captura química abre la posibilidad de implementar a las espumas de Mg con porosidad interconectada como eficientes captosres químicos estructurales de CO₂.

Con todo el análisis realizado en la presente investigación para evaluar la capacidad de captura química de CO_2 en espumas de Mg con porosidad interconectada, se derivan las siguientes aseveraciones importantes:

Primero, es importante puntualizar que la morfología ramificada de la superficie carbonatada en la capa de MgO (Figura 3.24) genera poca adherencia a la matriz metálica. Esto es favorable para trabajos futuros, ya que puede facilitar su remoción de manera química o mecánica para posteriormente, dar lugar a la formación de una nueva capa de MgO ; siempre y cuando, decrezca considerablemente su capacidad de adsorción química y/o captura cíclica de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$.

Segundo, considerando el espesor tanto de la pared celular ($\sim 320 \mu\text{m}$) como de la capa de MgO (~ 6 a $8 \mu\text{m}$), se pronostica que las espumas de Mg con porosidad interconectada, podrían ser utilizadas al menos en 10 ciclos de captura y, al mismo tiempo, conservar su integridad estructural. Lo anterior es de suma importancia, ya que los materiales implementados podrían resistir fácilmente los esfuerzos de tensión - compresión producidos por el cambio de volumen que involucra la formación de una nueva capa cerámica de MgO . Con este argumento se justifica el hecho de no implementar directamente una espuma de MgO , ya que una vez realizado el proceso de adsorción química de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$, el cambio de volumen generado por la formación del MgCO_3 , fracturaría inmediatamente la red estructural de la superficie, promoviendo así la formación de grietas y, por ende, su completa fragmentación (figuras 3.9, 3.10, 3.11 y 3.12). Asimismo, la implementación de una espuma base MgO o cualquier otro material cerámico, limitaría radicalmente cualquier tipo de aplicación estructural y/o ingenieril.

Por último, las espumas de Mg con porosidad interconectada, son materiales que pueden llegar a producirse desde pequeñas muestras como las implementadas en el presente trabajo de investigación, hasta ejemplares con varias decenas de milímetros. Esta facilidad de producción, abre un amplio campo de aplicaciones para este tipo de materiales capaces de capturar químicamente CO_2 y conservar al mismo sus propiedades tanto estructurales como funcionales.

3.4. Efecto de cationes litio (Li^+), sodio (Na^+) y potasio (K^+) como agentes dopantes en la captura química de CO_2

Investigaciones recientes reportan una excelente capacidad de captura química de CO_2 con la aplicación de compuestos binarios de óxidos metálicos, con al menos un metal alcalino en amplios intervalos de temperatura [13]. Además, debido a las propiedades catalíticas que ofrecen este tipo de compuestos, su aplicación no se ha limitado exclusivamente para llevar a cabo la captura de gases, sino también para realizar procesos de reformado de gas metano (CH_4) y conversión de monóxido de carbono (CO) a CO_2 [25]. También se ha reportado que la impregnación con elementos alcalinos por vía húmeda sobre diversos materiales adsorbentes como compuestos tipo hidrotalcita (LDHs por sus siglas en inglés) [60, 61] u óxidos metálicos [62], modifican notablemente sus propiedades texturales y por ende su capacidad de captura química de CO_2 . Por consiguiente, se determinó modificar la superficie en espumas de Mg al impregnarlas con cationes de litio (Li^+), sodio (Na^+) y potasio (K^+), para evaluar posteriormente su efecto en la capacidad de adsorción química de CO_2 .

3.4.1. Oxidación en la superficie modificada con impregnación de cationes litio (Li^+), sodio (Na^+) y potasio (K^+)

Posterior a la inmersión de las espumas de Mg en soluciones alcalinas de hidróxido de litio (LiOH) (CALEDON), sodio (NaOH) (MEYER) y potasio (KOH) (SIGMA - ALDRICH), se procedió a realizar nuevamente un tratamiento térmico de oxidación superficial para remover el exceso de agua (evaporación-deshidroxilación) y formar en la superficie una combinación de MgO con óxidos de litio (Li_2O), sodio (Na_2O) y potasio (K_2O), respectivamente. En esta sección se implementaron las mismas condiciones de tiempo, temperatura y flujo volumétrico previamente establecidas en la sección 3.2 (1 hora, 500°C y 40 mL/min), con el objetivo de formar un espesor promedio de $6 \pm 2 \mu\text{m}$.

Durante los tratamientos térmicos de oxidación superficial sucedió que las espumas impregnadas con cationes de Na^+ y K^+ sufrieron un proceso de fundición. Es importante mencionar que un proceso de impregnación por vía húmeda, no implica la formación de soluciones sólidas. Sin embargo, con base al diagrama de fases binario para cada sistema en cuestión: Mg – Li, Mg – Na y Mg – K, se presenta la formación de fases líquidas con temperaturas de ~ 650 , ~ 97.8 y $\sim 63.2^\circ\text{C}$, respectivamente [63].

Los datos anteriores justifican entonces la repentina fundición de los materiales impregnados con cationes de Na^+ y K^+ . Por consiguiente, la espuma impregnada con Li^+ , fue la única seleccionada para continuar con los estudios de captura química de CO_2 .

3.4.1.1. XRD: Identificación de las fases en la superficie modificada con cationes de Li^+ , posterior al proceso de oxidación

La muestra con superficie modificada se analizó por la técnica de XRD para identificar las fases de óxido formadas en la misma. En la figura 3.36 se muestra el difractograma correspondiente.

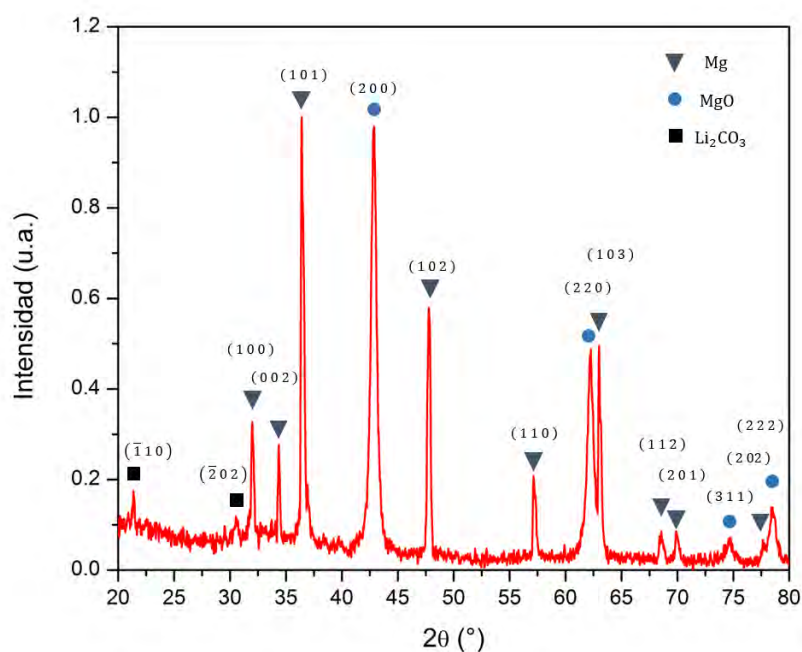


Figura 3.36. Difractograma de superficie modificada con Li^+ .

Las señales identificadas coinciden con las fichas JCPDS que se presentan en la tabla 3.14.

Tabla 3.14 Fichas JCPDS que corresponden a las fases identificadas en la superficie modificada con Li^+ .

Ficha JPDS	Fase
00 - 004 - 0770	Mg
01 - 089 - 4248	MgO (Periclusa)
00 - 022 -1141	Li_2CO_3 (Zabuyelite por su traducción del inglés)

En el difractograma (figura 3.36) se destaca primero que no hay reflexiones que confirmen la formación del Li_2O . Además, cabe mencionar que no se observa ninguna otra fase diferente del Li_2CO_3 asociada al Li como por ejemplo el LiOH . Sin embargo, la presencia de señales asociadas al Li_2CO_3 pueden confirmar de manera indirecta la formación previa del Li_2O . Este argumento se justifica y coincide con lo reportado en la literatura. En un estudio realizado con Li_2O como material adsorbente de CO_2 , se confirma la pronta carbonatación del mismo a temperatura ambiente, debido a su alta reactividad con el CO_2 presente en el aire [23]. En otros trabajos, se reporta la síntesis y caracterizaron de catalizadores de MgO dopados con Li^+ por dos rutas, la primera por impregnación en vía húmeda y la segunda utilizando el método sol - gel [64, 65]. En sus patrones de difracción reportan la presencia de reflexiones asociadas al MgO y al Li_2CO_3 , haciendo énfasis en la ausencia de cualquier otra reflexión ligada al Li, incluyendo su material precursor (LiNO_3). Asimismo, señalan al MgO como fase mayoritaria y justifican la presencia de Li_2CO_3 como consecuencia del aumento en la concentración de Li^+ durante la síntesis de dichos materiales y su elevada afinidad química por el CO_2 . Por lo tanto, se determina que cualquier fase asociada a un Li^+ debe ser minoritaria en la superficie modificada. Igualmente, se respalda la presencia de reflexiones asociadas al Li_2CO_3 como consecuencia de la gran reactividad química entre su mismo óxido (Li_2O) y el CO_2 presente en el aire.

Por otro lado, en la figura 3.37 se observa una diferencia importante entre los patrones de difracción que genera una espuma impregnada con Li^+ y otra que no lo fue. Cuando se comparan estos dos últimos, se confirma la completa modificación de la superficie oxidada. El primer cambio importante tiene que ver con una variación en el ancho de pico, asociado a una modificación en el tamaño del cristalito (D) (dominio cristalino) [66]. Por consiguiente, se realizó un análisis comparativo utilizando la ecuación de Scherrer para determinar la variación del mismo [66, 67], tomando como referencia la reflexión que corresponde al plano (200) del MgO . El criterio de selección se basó en función de su posición (ángulos altos por su mayor sensibilidad), intensidad, definición y ausencia de traslape con otras reflexiones [66, 67].

$$D = \frac{k \cdot \lambda_{\text{Cu}}}{\text{FWHM} \cdot \cos \theta} \quad (\text{Ecuación de Scherrer})$$

En la ecuación anterior, k corresponde al factor de forma del cristalito (valor de 0.9), λ_{Cu} la longitud de onda de la radiación utilizada (0.15406 nm), FWHM (por sus siglas en inglés) el ancho a la altura media de la reflexión seleccionada (radianes) y θ la posición de la misma (radianes) [66].

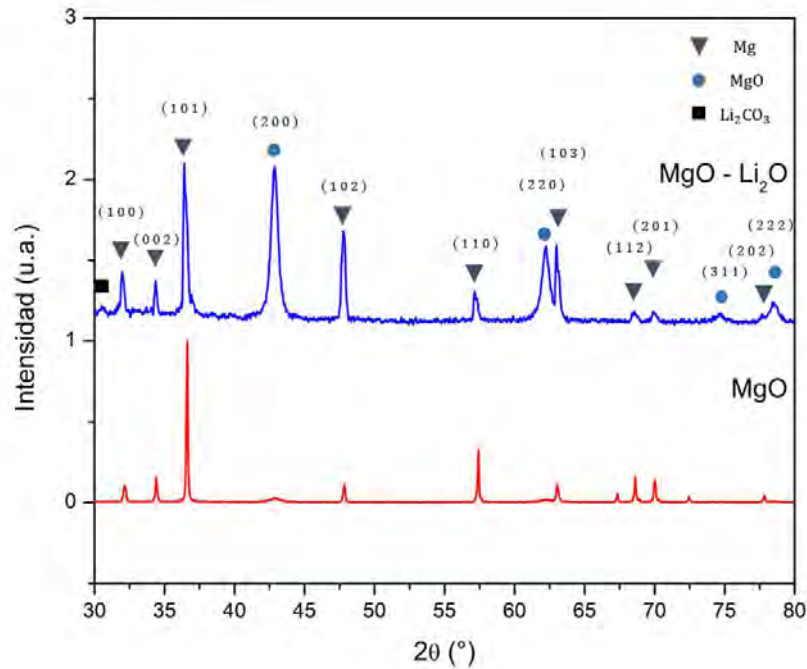


Figura 3.37. Patrones de difracción que corresponden a una espuma de Mg con tratamiento térmico de oxidación y una espuma con tratamiento térmico de oxidación e impregnada con Li^+ .

Los valores de θ y FWHM se determinaron mediante un análisis estadístico pseudo-Voigt (convolución de un perfil Gaussiano - Lorentziano). Con dicho cálculo, se determinó que posterior a la impregnación de Li^+ , hubo un aumento en el tamaño del dominio cristalino para la fase del MgO. Éste mismo aumentó de 12.3 a 15 nm. En la tabla 3.15 se muestra el valor que corresponde a cada uno de los parámetros utilizados en la ecuación de Scherrer.

Tabla 3.15. Valor de los parámetros implementados en la ecuación de Scherrer.

Muestra	(hkl)	θ	FWHM	D (nm)	R^2
MgO	200	21.448	0.694	12.3	0.946
MgO – Li_2O	200	21.430	0.568	15	0.987

El segundo cambio significativo está relacionado con el aumento en la intensidad que sufren las reflexiones ligadas al MgO; el cual, se atribuye a la mayor formación del mismo, ya que se conserva la relación de altura entre sus intensidades, descartando así un efecto de orientación preferencial.

3.4.1.2. SEM: Caracterización microestructural en la superficie modificada con Li^+

En la figura en 3.38 se observa la micrografía obtenida por SEM que corresponde a la superficie modificada posterior al tratamiento térmico de oxidación.

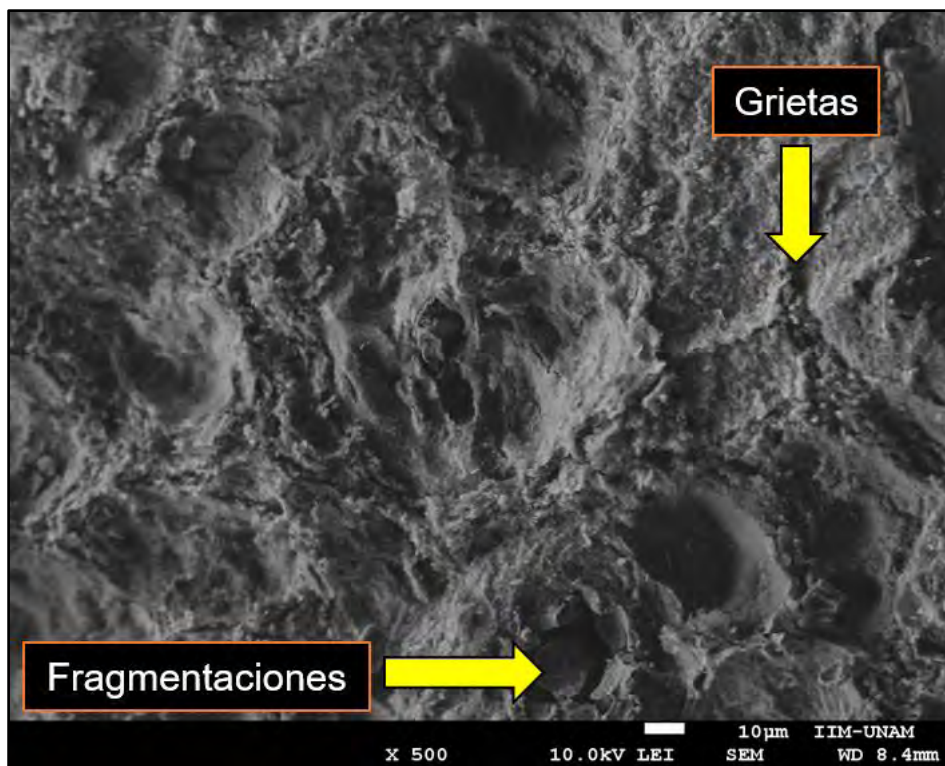


Figura 3.38. Micrografía obtenida por SEM a 500x de la superficie modificada con Li^+ .

En general, se observa una morfología rugosa distribuida de manera uniforme en toda la superficie del material. Además, es posible observar la presencia de ciertos defectos como grietas e incluso fragmentaciones, debido a la naturaleza frágil de los óxidos que componen a la misma. Ciertamente no es posible confirmar y cuantificar la presencia de Li (elemento ligero) mediante un análisis por EDS. Sin embargo, se procedió a realizar el mismo para corroborar la presencia de los elementos oxígeno, carbono y magnesio. Sin embargo, es importante mencionar que los valores obtenidos en el análisis elemental, son normalizados a 100% en función de las especies químicas detectadas e identificadas.

En la figura 3.39 se observa el resultado del análisis global por EDS realizado.

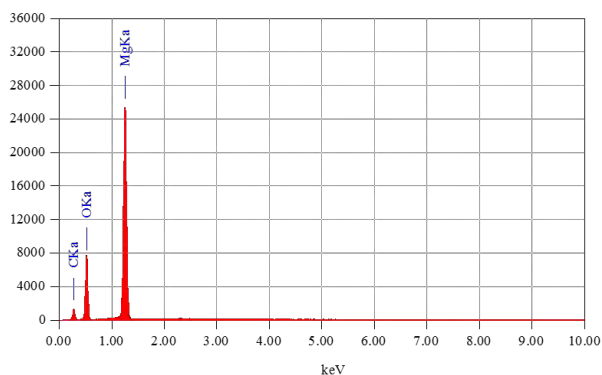


Figura 3.39. Análisis global por EDS sobre la superficie modificada con Li⁺.

Para complementar los resultados obtenidos por EDS, se anexa la tabla 3.16 que corresponde al análisis elemental.

Tabla 3.16. Análisis elemental por EDS en la superficie modificada.

Elemento	% Masa	% Atómico
Mg	5.19	47.51
O	35.91	44.01
C	58.90	8.47

Estos valores en porcentaje atómico sugieren la formación de MgO, ya que se asemejan a la composición estequiométrica el mismo compuesto. Por otra parte, la presencia de carbono se atribuye a la inevitable formación de especies carbonatadas como Li₂CO₃, que previamente se había confirmado por XRD.

3.4.2. Captura de dióxido de carbono en superficie modificada con Li⁺

Diversos trabajos en la literatura han reportado que la incorporación de Li para formar soluciones sólidas con diversos materiales cerámicos, permite alcanzar elevadas capacidades de captura química de CO₂ [68], logrando capturar hasta 19.77 mmol CO₂/g en condiciones secas [69]. Asimismo, se ha reportado un rendimiento eficiente bajo condiciones húmedas y temperaturas moderadas (30 – 80°C); como ejemplo, se hace mención a compuestos tipo aluminatos (α – Li₅AlO₄) [55], cupratos (Li₂CuO₂) [52], ferratos (Li_{1+x}FeO₂) [54], silicatos (Li₈SiO₆) (Li₄SiO₄) [70] y zirconatos (Li₂ZrO₃) [71]. Sin embargo, poco ha sido el estudio realizado en el sistema Li₂O – H₂O – CO₂.

3.4.2.1. TGA: Captura de CO₂ en la superficie modificada con Li⁺

Para evaluar la capacidad de captura química de CO₂ en la superficie modificada, se realizaron experimentos dinámicos de adsorción - desorción de H₂O - CO₂. Estos experimentos se realizaron a temperatura constante (40 y 60°C) y variando el % de HR de 0 a 80% y de 80 a 0%. Posteriormente, se realizaron los experimentos cinéticos con temperatura constante (40 y 60°C) y % de HR constante (30, 50 y 70%).

3.4.2.1.1. Experimentos dinámicos en la superficie modificada con Li⁺

En la figura 3.40 se muestran las isothermas de adsorción - desorción de H₂O - CO₂ en la superficie modificada para dos temperaturas (40 y 60°C) y variando el % de HR de 0 a 80% y viceversa (experimentos dinámicos). Estos experimentos, se realizaron con el objetivo de analizar y corroborar la adsorción química de H₂O - CO₂ en la superficie modificada.

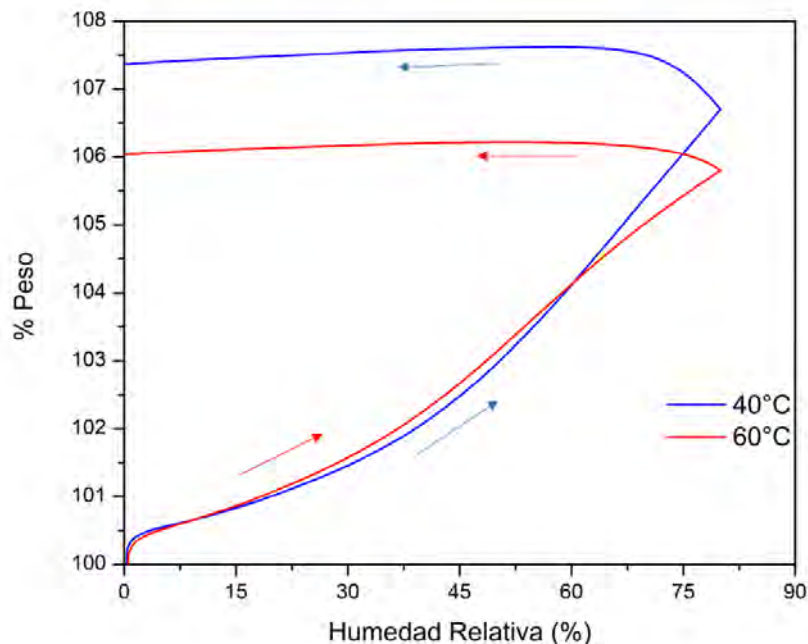


Figura 3.40. Isothermas de adsorción - desorción de H₂O - CO₂ en superficie modificada.

En ambas curvas se presenta un ciclo de histéresis no cerrado, consecuencia de la ganancia en peso que sufre la superficie posterior al proceso de adsorción - desorción de H₂O - CO₂. La ganancia final en peso se atribuye a la formación de enlaces químicos irreversibles en los sistemas MgO - H₂O - CO₂ y en el hipotético sistema Li₂O - H₂O - CO₂, que son resultado de la hidratación y carbonatación que sufren los óxidos.

Se denomina hipotético ya que no existe conocimiento real o preciso de la fase y estructura del Li^+ presente en la superficie modificada u otras especies asociadas al mismo elemento. En la misma figura (3.40), se observa que la ganancia final en % peso para 40 y 60°C corresponde a 7.4% y 6.1%, respectivamente. Estos resultados, coinciden con la tendencia obtenida previamente en la sección 3.3.1.1, donde se mostró que la ganancia en peso disminuye conforme aumenta la temperatura como consecuencia de la evaporación de H_2O . Es importante mencionar que la impregnación con Li^+ mejora significativamente el proceso de adsorción de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ cuando se compara con las curvas dinámicas que corresponden a espumas tratadas exclusivamente con un proceso de oxidación superficial (sección 3.3.1.1). En la figura 3.41 se muestra dicha comparación.

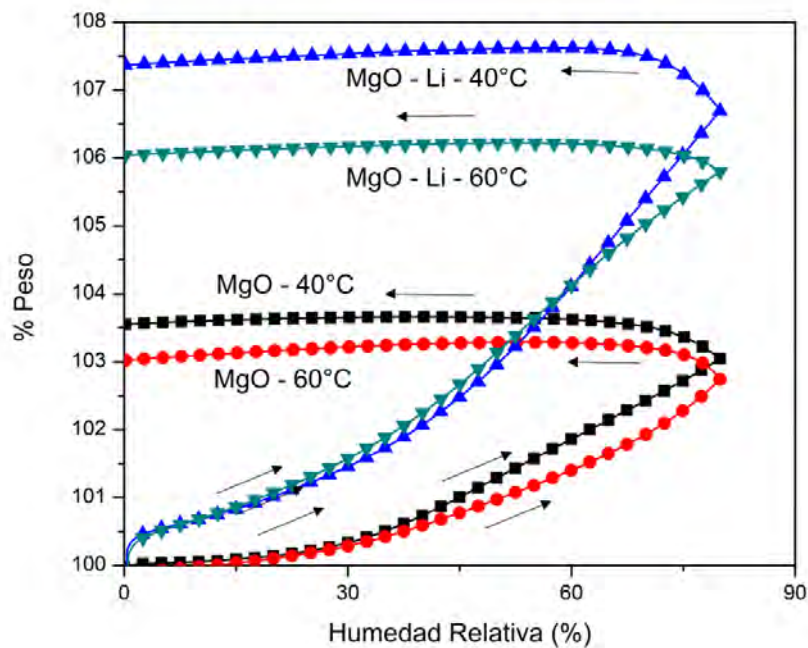


Figura 3.41. Isotermas dinámicas de adsorción - desorción de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ en superficie de MgO y superficie modificada.

Indudablemente, existe un efecto favorable en la capacidad adsorción química de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ en la superficie modificada. Incluso, se puede apreciar ligeramente una mayor cinética al inicio del mismo proceso. En la literatura se ha reportado como reacción intermediaria el proceso adsorción química de CO_2 en LiOH [52]. Sin embargo, no es posible proponer una secuencia de reacciones para describir el fenómeno de quimisorción de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ en la superficie modificada, ya que no existe conocimiento exacto de las especies químicas formadas en la misma.

Previamente, se argumentó la formación indirecta de Li_2O (sección 3.4.1.1), pero su alta reactividad puede promover la formación de diversas especies químicas previo a los experimentos de captura, impidiendo establecer un análisis termodinámico general de todo el proceso de adsorción. En la literatura, se ha reportado que el compuesto de Li_2O logra capturar químicamente CO_2 de manera moderada ($\sim 14.3\%$) en un intervalo de temperatura que va de 190 a 400°C bajo condiciones secas [23]. Por consiguiente, se puede argumentar que el vapor del H_2O debe actuar como especie química intermediaria en el posible sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ para modificar y/o disminuir la energía de activación de todo el proceso de adsorción CO_2 en Li_2O .

3.4.2.1.2. Experimentos cinéticos en la superficie modificada con Li^+

Posterior al estudio dinámico de adsorción química de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ en la superficie modificada, se procedió con los experimentos cinéticos de captura; lo cual se realizó a temperatura fija (40 y 60°C) y % de HR constante (30 , 50 y 70%). En las figuras 3.42a y 3.42b se muestran las isotermas de adsorción realizadas a 40 y 60°C , respetivamente.

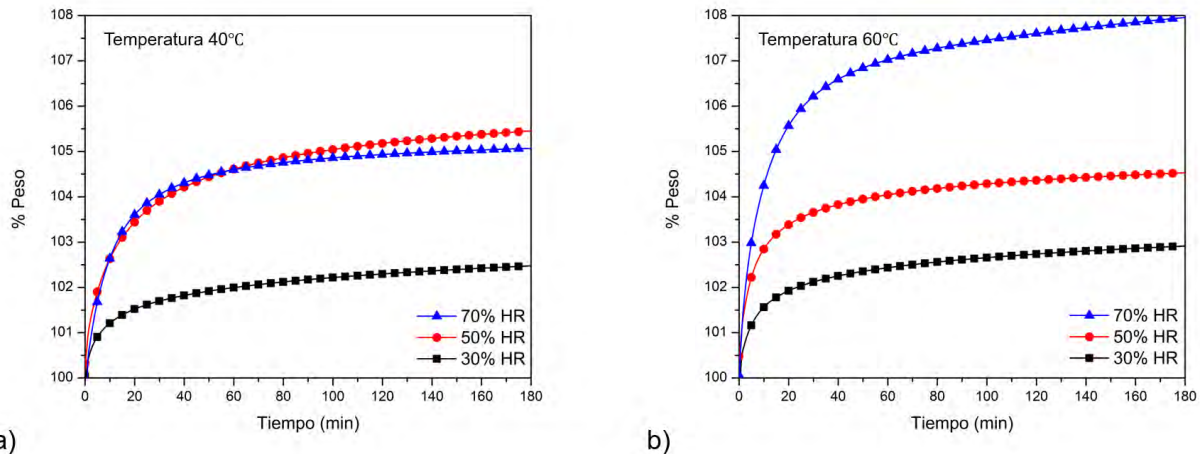


Figura 3.42. Experimentos cinéticos de adsorción química de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ en superficie modificada para a) 40°C y b) 60°C .

En ambas figuras, se observa prácticamente que la quimisorción de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ incrementa como función de la temperatura y %HR. Sin embargo, no se observa la misma tendencia por encima de un 50% en HR a 40°C . Dicho fenómeno se atribuye a la saturación de H_2O (mojado) presente en la superficie modificada; lo cual, debe generar cierta obstrucción entre los hidróxidos formados y el CO_2 . El mayor incremento en % peso se observó para 50 y 70% de HR a 40°C ($\sim 5.5\%$) y 60°C ($\sim 7.9\%$), respectivamente.

En la tabla 3.17 Se muestra la ganancia final en % peso para cada isoterma de adsorción.

Tabla 3.17. Ganancia final en % peso para cada isoterma de adsorción química de H₂O – CO₂ en la superficie modificada durante los experimentos cinéticos de captura.

Temperatura (°C)	%HR	% Peso
40	30	2.5
40	50	5.5
40	70	5.1
60	30	2.9
60	50	4.5
60	70	7.9

El incremento en la capacidad de adsorción química como función de la temperatura, se atribuye a que ésta última variable debe favorecer térmicamente la formación de MgCO₃ y Li₂CO₃. Igualmente, vale la pena mencionar que la cinética de adsorción incrementa a comparación con la observada en la sección 3.3.1.2. Lo anterior se atribuye al efecto que causa la incorporación de Li⁺ y su gran afinidad química por el CO₂.

3.4.2.2. XRD: Identificación de productos de reacción en la superficie modificada con Li⁺

En la figura 3.43 se muestran los patrones de XRD que corresponden a una espuma con superficie modificada y aquellas dos que obtuvieron la mayor ganancia en % peso posterior a los experimentos cinéticos de adsorción química de H₂O – CO₂.

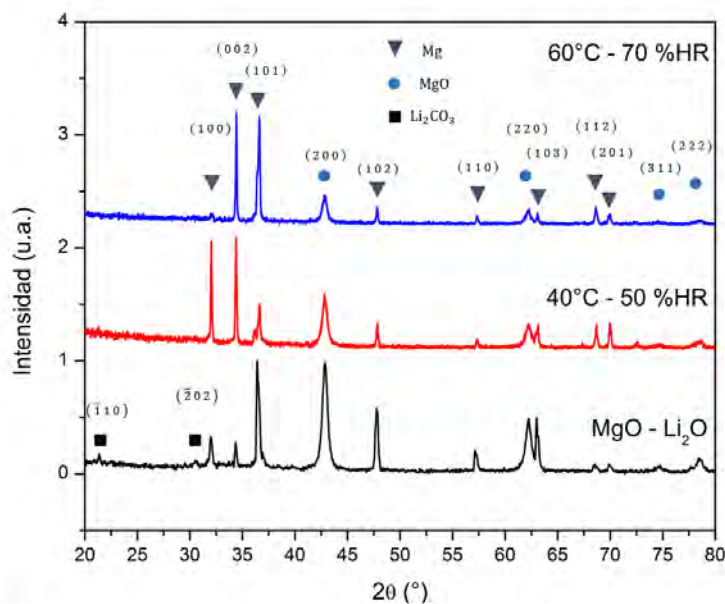


Figura 3.43. Patrones de difracción que corresponden a una espuma con superficie modificada, una espuma tratada con 40°C – 50 %HR y finalmente la muestra tratada a 60°C – 70 %HR.

Es evidente que no existe la presencia de reflexiones asociadas a carbonatos de magnesio y/o litio posterior a los experimentos cinéticos de captura. Anteriormente, se argumentó (sección 3.4.1.1) la mayor formación de MgO con base a la variación en intensidad de sus reflexiones en el patrón de XRD (figura 3.37). Por lo tanto, se argumenta que la reducción en intensidad del plano (200), es consecuencia de la disminución en la concentración de MgO posterior al proceso de captura química y no a un efecto de acomodo u orientación preferencial dentro del equipo de difracción.

Por otro lado, no sucede lo mismo con la fase asociada al Mg. Las reflexiones que corresponden a esta misma no siguen un patrón o tendencia en función del proceso de oxidación y/o carbonatación. Por consiguiente, se atribuye que la variación en la intensidad de sus reflexiones corresponde a su acomodo u orientación preferencial dentro del equipo de difracción (sin intención), ya que las muestras no son previamente pulverizadas antes de ser analizadas por XRD.

Un análisis por TEM complementaría y respaldaría lo antes postulado, ya que por esta técnica sería posible determinar si el proceso y parámetros de operación implementados para fabricar una espuma de Mg, pudieran generar una orientación preferencial en las reflexiones del Mg. Finalmente, se confirma un proceso de carbonatación posterior al proceso de captura; el cual se atribuye al consumo del MgO para formar MgCO_3 . Sin embargo, aún no es posible detallar la contribución del Li^+ por esta técnica.

3.4.2.3. SEM: Identificación de productos de reacción en la superficie modificada con Li^+

En las figuras 3.44 y 3.45 se muestran las micrografías obtenidas por SEM que corresponden a la espuma que obtuvo la mayor ganancia en % peso ($\sim 7.9\%$) posterior a los experimentos cinéticos de adsorción química de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ ($60^\circ\text{C} - 70\% \text{HR}$). En estas micrografías, se observa una morfología completamente modificada, consecuencia de la formación de nuevas especies químicas. Además, se destaca la presencia de microgrietas distribuidas de manera uniforme en toda superficie; las cuales, se atribuyen a los cambios en volumen que involucra la formación de carbonatos y su naturaleza frágil.

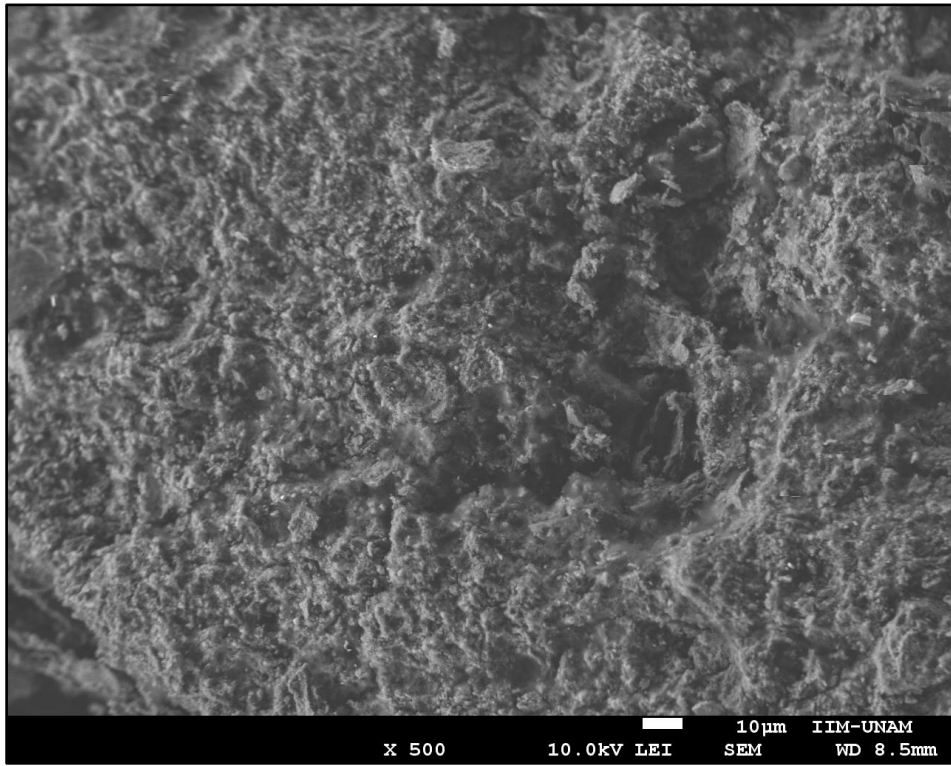


Figura 3.44. Micrografía obtenida por SEM a 500x de la superficie modificada posterior al proceso de carbonatación.

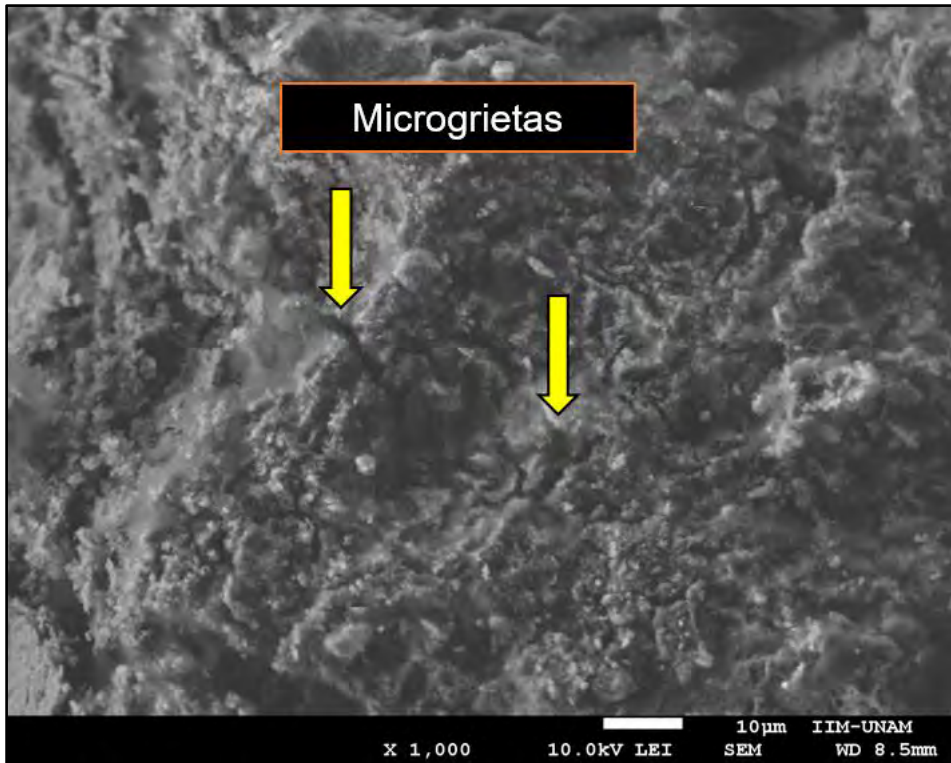


Figura 3.45. Micrografía obtenida por SEM a 1000x de la superficie modificada posterior al proceso de carbonatación.

En ésta misma superficie se realizó un análisis global por EDS. En la figura 3.46 se muestra el resultado de dicho análisis.

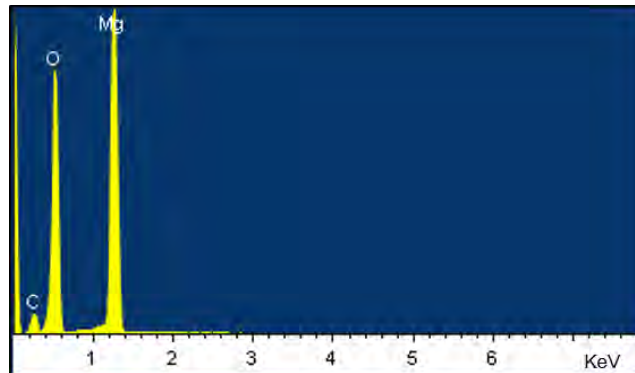


Figura 3.46. Análisis global por EDS sobre la superficie modificada posterior al proceso de carbonatación.

Ésto se realizó con el objetivo de confirmar una variación en los valores porcentuales de magnesio, carbono y oxígeno, previamente determinados en la sección 3.4.1.2 y asociar esta modificación de manera indirecta con la formación de carbonatos. En la tabla 3.18 se muestran los resultados porcentuales del análisis elemental.

Tabla 3.18. Análisis elemental por EDS en la superficie modificada posterior al proceso de carbonatación.

Elemento	% Masa	% Atómico
Mg	38.43	28.11
O	52.16	57.96
C	9.41	13.93

Anteriormente, se mencionó que éste análisis se normaliza en función de los elementos identificados. Efectivamente se presenta una variación en los porcentajes atómicos, aumentando de 44.01% a 57.96% el oxígeno, de 8.47% a 13.93% el carbono y disminuyendo de 47.51% a 28.11% el magnesio. Es evidente que estos porcentajes no se asemejan completamente a la relación estequiométrica del $MgCO_3$. Sin embargo, se atribuye cierta influencia por parte de los Li_2CO_3 presentes en la superficie. Igualmente, aún no es posible detallar la contribución del Li^+ en la capacidad de captura química de CO_2 .

3.4.2.4. FTIR: Identificación de productos de reacción en la superficie modificada con Li^+

A pesar de que hubo una mayor capacidad de captura química de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ en la superficie modificada, no fue posible corroborar la formación de MgCO_3 y Li_2CO_3 por XRD, ya que su concentración aún se encuentra por debajo del valor mínimo detectable. Por consiguiente se determinó analizar por FTIR a las muestras previo a los experimentos cinéticos de captura, posterior a los mismos y a su correspondiente descomposición térmica. Esta técnica permitirá corroborar de manera indirecta la formación de Li_2CO_3 , ya que si persiste la presencia de la banda de vibración asociada al ion carbonato posterior al proceso de descomposición térmica, se podría argumentar que aún existen especies carbonatadas retenidas en la superficie. Éstas últimas estarían vinculadas al compuesto antes mencionado. Es importante mencionar que la descomposición se realizó en un intervalo de 25 a 450°C y considerar que, el punto de fusión del Li_2CO_3 es de 710°C [23]. El intervalo de temperatura para realizar la descomposición térmica, se determinó en función del punto de fusión del Mg, ya que éste último es de 650°C [35]. Para justificar lo anterior, se realizó un estudio de TGA - DTA (figura 3.47) y TGA - DTG (figura 3.48) en una de las muestras con superficie modificada posterior a un proceso cinético de adsorción química de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$.

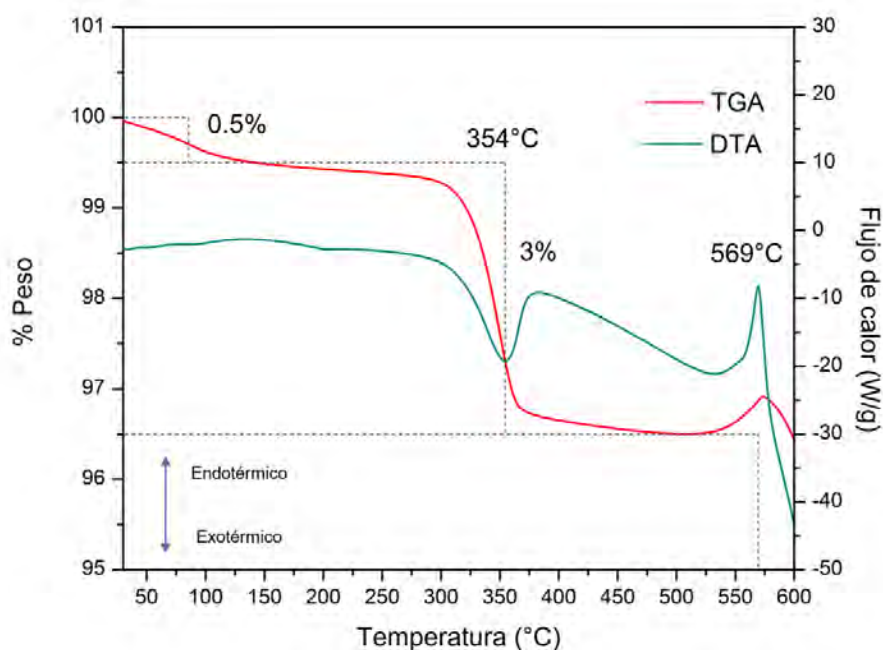


Figura 3.47. Curva TGA - DTA para una muestra con superficie modificada posterior al proceso de carbonatación.

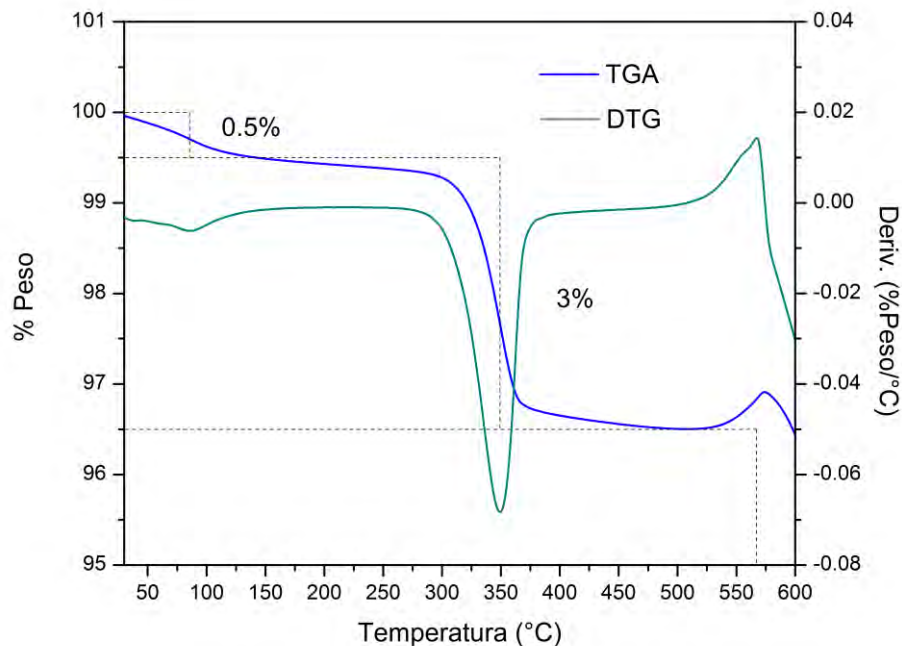


Figura 3.48. Curva TGA - DTG para una muestra con superficie modificada posterior al proceso de carbonatación.

En las curvas TGA - DTA (figura 3.47), se observa la presencia de dos eventos importantes. El primero de ellos de carácter exotérmico (354°C), asociado a la descomposición térmica de carbonatos (posteriormente se hace un análisis más detallado de este fenómeno) y el segundo de carácter endotérmico (569°C); el cual se atribuye al inicio del proceso de fundición de la matriz metálica de Mg. Esto es importante, ya que en el intervalo de 450 a 550°C (a partir del cual inicio la fundición del Mg), no se aprecia una pérdida significativa en peso que pueda atribuirse a la descomposición de fases secundarias u otras especies adsorbidas. Por lo tanto, se justifica el hecho de no realizar este tipo de análisis a temperaturas superiores a los 450°C. Además, se justifica la implementación de FTIR en muestras descompuestas térmicamente. Ésto con el objetivo confirmar la presencia de carbonatos aún retenidos en la superficie; los cuales podrán atribuirse al Li_2CO_3 . Por otro lado, las curvas TGA - DTG (figura 3.48) respaldan los cambios por pérdida en masa como función de la temperatura. Por consiguiente, en las figuras 3.49 y 3.50 se muestran los espectros de IR que corresponden a las muestras con mayor ganancia en % peso posterior a los experimentos cinéticos de adsorción química de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ en la superficie modificada. Las muestras antes mencionadas fueron aquellas tratadas a 40°C – 50 %HR y 60°C – 70 %HR, con una ganancia final en % peso de ~5.5% y ~7.9%, respectivamente.

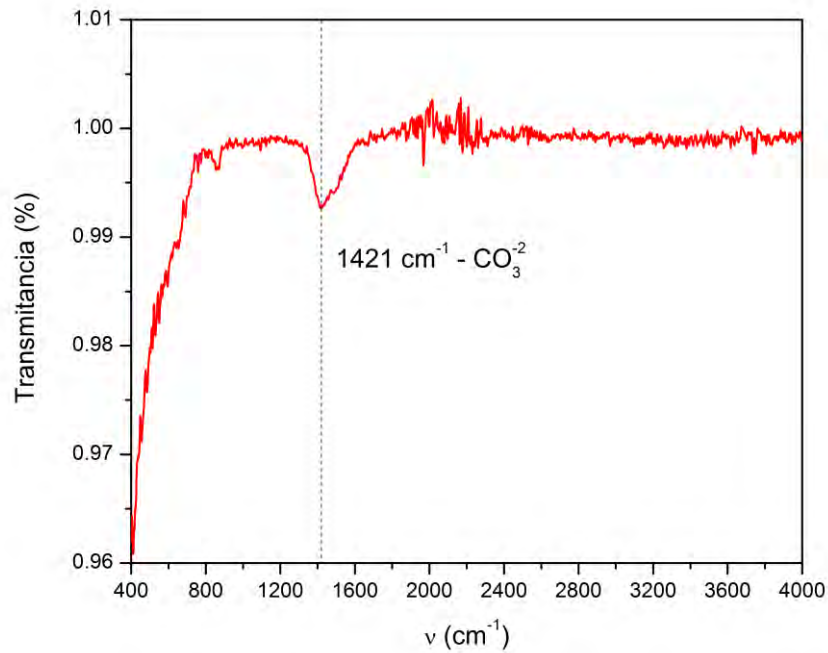


Figura 3.49. Espectro IR en muestra con superficie modificada posterior al proceso de carbonatación, tratadas con 40°C y 50% de HR.

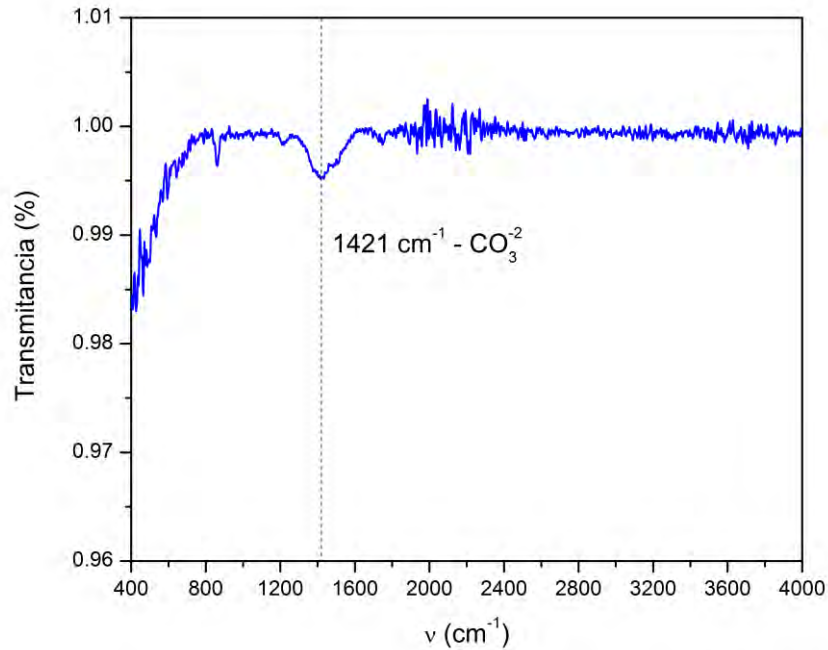


Figura 3.50. Espectro IR en muestra con superficie modificada posterior al proceso de carbonatación, tratada con 60°C y 70% de HR.

En ambos espectros se puede observar la banda de vibración centrada en 1421 cm^{-1} ; la cual corresponde al ion carbonato (CO_3^{2-}) [57, 58]. De la misma forma, se confirma nuevamente la ausencia de H_2O retenida en la superficie, ya que no existe la presencia de las bandas más intensas que se observan en la figura 3.26 (Espectro de IR del agua desionizada). Por otra parte, se presenta a continuación en las figuras 3.51. y 3.52 los espectros de IR que corresponden a las mismas muestras, incluyendo su espectro previo al proceso cinético de adsorción química, posterior al mismo y a su descomposición térmica.

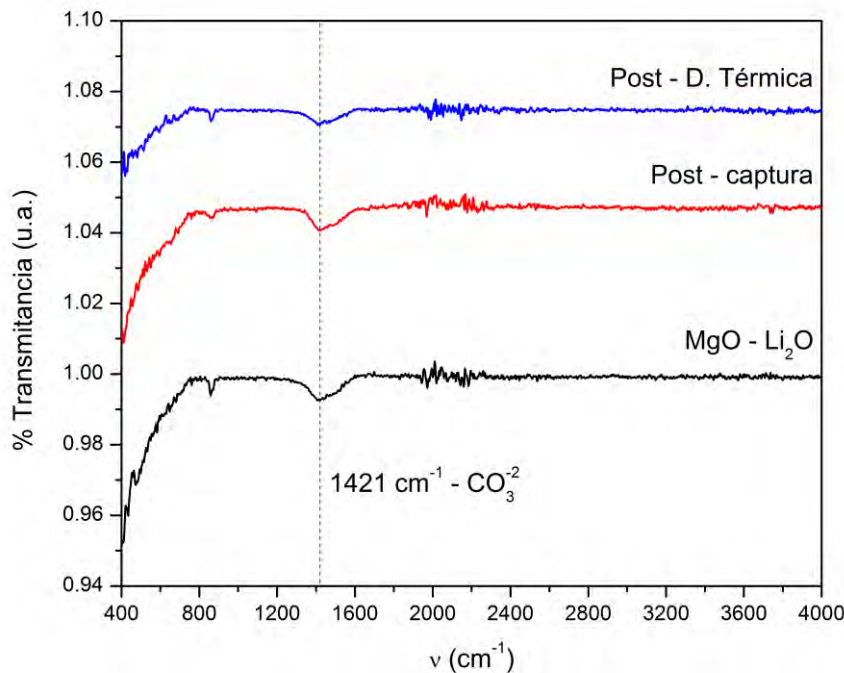


Figura 3.51. Espectro de IR de una espuma con superficie modificada previo al proceso cinético de adsorción química, posterior al mismo y a su correspondiente descomposición térmica.

En ambas figuras, se observa la presencia de la banda del ion carbonato (1421 cm^{-1}) en cada uno de los espectros que generan las muestras con superficie modificada previo proceso cinético de adsorción química, posterior al mismo y a su correspondiente descomposición térmica. En el primero de los antes mencionados, se justifica la presencia del ion carbonato por motivo de la pronta carbonatación que sufre el Li_2O a temperatura ambiente [23]. Además, se le atribuye cierto efecto a la naturaleza higroscópica del MgO y su carbonatación espontánea a temperatura ambiente. En el segundo espectro, no es extraño esperar la existencia del ion carbonato. Sin embargo, el que corresponde a la muestra descompuesta térmicamente, respalda lo anteriormente propuesto y confirma la todavía existencia de carbonatos retenidos en la superficie, que pueden atribuirse al Li_2CO_3 .

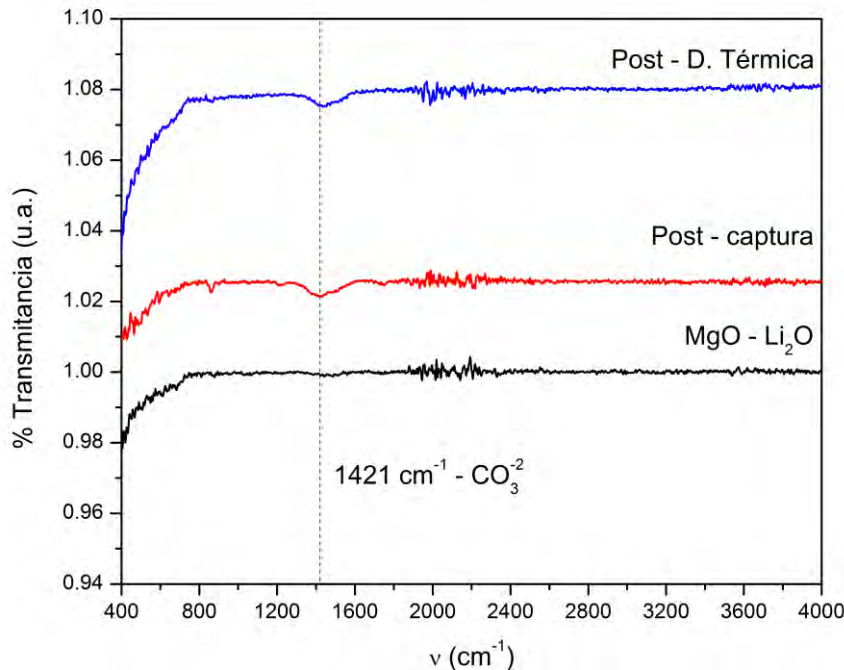


Figura 3.52. Espectro de IR de una espuma con superficie modificada previo al proceso cinético de adsorción química, posterior al mismo y a su correspondiente descomposición térmica.

Finalmente, estos resultados respaldan el proceso de carbonatación propuesto para el sistema de $\text{MgO} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ y el supuesto $\text{Li}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$.

3.4.2.5. TGA - DTG: Cuantificación de productos de reacción en la superficie modificada con Li^+

En las figuras 3.53 y 3.54 se muestran las curvas TGA – DTG que corresponde las muestras tratadas a $40^\circ\text{C} - 50\% \text{HR}$ y $60^\circ\text{C} - 70\% \text{HR}$, respectivamente. Anteriormente se justificó la razón por la cual no se descomponen térmicamente a las espumas implementadas en la presente sección por encima de los 450°C . Sin embargo, se deben considerar dos aspectos importantes. El primero está relacionado con los fenómenos de deshidratación y deshidroxilación que sufre la superficie carbonatada en el intervalo que va de 25 a 200°C . En este intervalo para ambas condiciones, se puede apreciar que no existe una variación significativa en la cantidad de H_2O adsorbida y que, al mismo tiempo, tampoco se observa una diferencia importante con aquellas que corresponden las descomposiciones de la sección 3.3.4 (una superficie exclusivamente oxidada). Por lo tanto, se puede establecer que la cantidad de H_2O retenida en la superficie no varía con respecto a la modificación superficial con Li^+ .

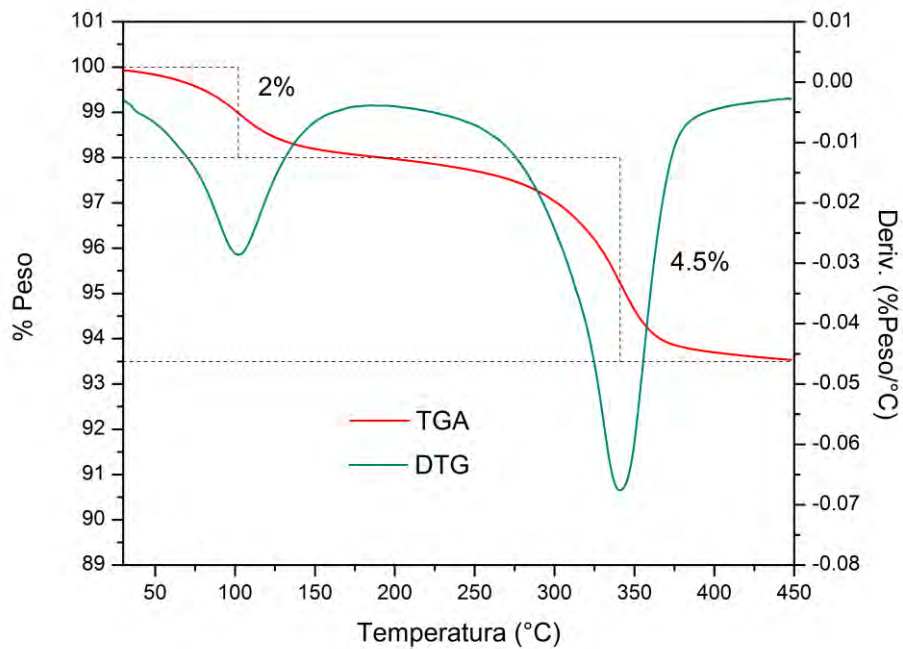


Figura 3.53. Curvas TGA - DTG para una muestra con superficie modificada posterior al proceso de carbonatación tratadas con 40°C y 50% de HR.

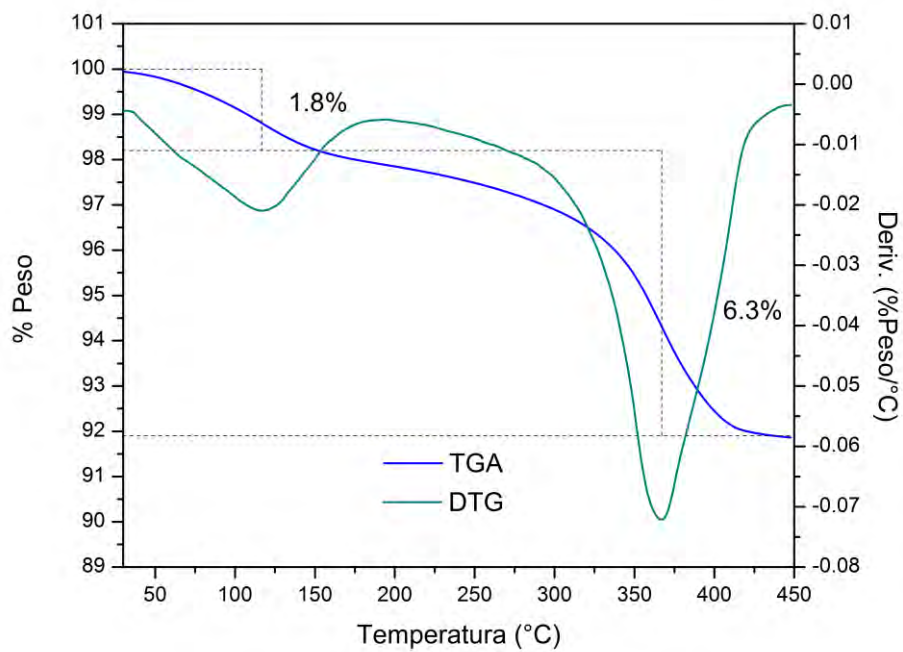


Figura 3.54. Curvas TGA - DTG para una muestra con superficie modificada posterior al proceso de carbonatación tratadas con 60°C y 70% de HR.

Por otra parte, el segundo aspecto importante, tiene lugar en el intervalo de temperatura que va de 250 a 375°C y que corresponde a la descomposición del MgCO_3 [59]. Anteriormente, la pérdida en % peso sufrida en este mismo intervalo, se atribuyó a la capacidad de captura química de CO_2 en los materiales implementados en la presente investigación. No obstante, se observa una variación significativa entre ambas condiciones con superficie modificada y éstas mismas con aquellas de la sección 3.3.4 (una superficie exclusivamente oxidada). En la tabla 3.19 se resumen las pérdidas registradas en % peso por los fenómenos de deshidratación y descarbonatación en muestras con superficie modificada.

Tabla 3.19. Pérdidas en % peso durante los fenómenos de deshidratación y descarbonatación en muestras con superficie modificada.

Muestra	Deshidratación (%)	Descarbonatación (%)
40°C – 50 %HR	2	1.8
60°C – 70 %HR	4.5	6.3

Cuando se comparan los % de ganancia durante los experimentos cinéticos con los % involucrados en la descomposición térmica, se observa una diferencia no mayor al 1%. Por lo tanto, se determina que deben existir ciertos compuestos tipo Li_2CO_3 débilmente adsorbidos en la superficie, ya que no es posible descartar la mejora significativa que se refleja en la capacidad de adsorción química de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ por la adición de Li^+ . Mucho menos es posible aseverar la descomposición total de estos mismos compuestos (Li_2CO_3) en el intervalo que va de 250 a 375°C, ya que los espectros de IR confirman aún la presencia de iones carbonato posterior al proceso de descomposición térmica. Sin embargo, ya que existe la descomposición de MgCO_3 y Li_2CO_3 en la segunda pérdida en peso, no es posible cuantificar individualmente los moles de CO_2 capturados por cada uno de los anteriores. Finalmente, estos resultados confirman una mejora significativa en la capacidad de captura química de CO_2 con la impregnación de Li^+ en la superficie de espumas de Mg.

CAPÍTULO IV

En este capítulo se describen las conclusiones y observaciones finales de la presente investigación en sus diferentes etapas experimentales, donde el principal objetivo fue determinar la máxima capacidad de captura química de CO₂ en la capa MgO formada en la superficie de espumas de Mg con porosidad interconectada a bajas temperaturas y variando el porcentaje de humedad relativa de 0 a 80%.

4. Conclusiones

Las espumas de Mg fabricadas en el presente trabajo de investigación son capaces de capturar químicamente CO₂ en una capa de MgO, derivada de la oxidación controlada que se llevó a cabo en la superficie de las mismas.

Con los parámetros implementados durante el proceso de fundición e infiltración, se lograron fabricar espumas de Mg con porosidad interconectada y tres diferentes tamaños de poro (350 ± 10 , 420 ± 10 y 490 ± 10 μm) por debajo de las 1000 micras.

Se determinó que las condiciones óptimas de tiempo y temperatura para formar el espesor adecuado (6 ± 2 μm) de la capa de MgO son 1 hora y 500°C, respetivamente. Con las condiciones anteriores, no se reducen las propiedades mecánicas de la capa de MgO; estas mismas hacen posible evitar su posible fragmentación y, por ende, su completa separación de la matriz metálica de Mg. Además, se permite la formación de una capa de MgO con la presencia de microporos; la cual, generó mayor área superficial activa. La porosidad interconectada, permitió la formación de una capa relativamente homogénea de MgO en todo el volumen de las espumas (cuellos y pared celular). Por consiguiente, las espumas tratadas térmicamente a 500°C por una 1 hora, fueron seleccionadas para realizar los estudios de captura química de CO₂.

La capa de MgO con espesor de 6 ± 2 μm formada en la superficie de las espumas de Mg con porosidad interconectada, alcanzó una máxima capacidad de captura química de CO₂ de 0.87 mmol CO₂/g MgO a una temperatura de 60°C y 80% de HR. Este resultado es favorable cuando se compara con valores obtenidos con materiales que utilizan como precursores de captura MgO o Mg(OH)₂, los cuales oscilan en el intervalo de 0.43 a 2.36 mmol CO₂/g, cabe destacar que estos últimos se reportan como tecnología de polvos.

Es cierto que la cantidad de CO_2 capturado por los materiales implementados está muy lejano de los valores máximos reportados en la literatura ($\sim 19.8 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$). Sin embargo, al no existir trabajos previos que reporten su aplicación para capturar químicamente CO_2 , se considera que los resultados obtenidos son viables para continuar con trabajos futuros.

La impregnación superficial con cationes de Li^+ mejoró significativamente la capacidad de captura química de $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$. Sin embargo, no fue posible atribuir el efecto individual que aporta cada especie oxidada presente en la superficie modificada, debido a la presencia de carbonatos débilmente adsorbidos en la misma.

Finalmente, con todos los estudios físicos, químicos y estructurales realizados en el presente trabajo investigación, se logró unificar satisfactoriamente las propiedades estructurales de una espuma de Mg con porosidad interconectada y la afinidad química del MgO para lograr el secuestro del principal de efecto invernadero.

REFERENCIAS

1. Maroto-Valer, M.M., *Development and Innovation in Carbon Dioxide (CO₂) Capture and Storage Technology. Volume 2: Carbon Dioxide (CO₂) Storage and Utilisation*. Wood Head Publishing Series in Energy. Vol. 2. 2010: Woodhead Publishing Limited.
2. IPCC, *Climate Change 2007: Synthesis Report*. 2008.
3. Gray, N.F., *Facing Up to Global Warming: What is Going on and How You Can Make a Difference*. 2015: Springer International Publishing Switzerland.
4. Chandrappa, R. and U. Chandra-Kulshrestha, *Sustainable Air Pollution Management: Theory and Practice*. Environmental Science. 2016: Springer International Publishing Switzerland.
5. Guerrero-Lemus, R. and J.M. Martínez-Duart, *Renewable Energies and CO₂: Cost Analysis, Environmental Impacts and Technological Trends - 2012 Edition*. Lecture Notes in Energy 3. 2013: Springer-Verlag London.
6. Rackley, S.A., *Carbon Capture and Storage*. 2010: Elsevier Inc.
7. Pera-Titus, M., *Porous Inorganic Membranes for CO₂ Capture: Present and Prospects*. Chemical Reviews, 2014. 114: p. 1413-1492.
8. Choi, S., J.H. Drese, and C.W. Jones, *Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources*. ChemSusChem, 2009. 2: p. 796-854.
9. D'Alessandro, D.M., B. Smit, and J.R. Long, *Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials*. Angewandte Chemie International Edition, 2010. 49: p. 2-27.
10. Sumida, K., et al., *Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks*. Chemical Reviews, 2012. 112: p. 724-781.
11. Wang, Q., et al., *CO₂ Capture by Solid Adsorbents and their Applications: Current Status and New Trends*. Energy & Environmental Science, 2011. 4: p. 42-55.

12. Wang, S., et al., *Recent Advances in Capture of Carbon Dioxide Using Alkali-Metal-Based Oxides*. Energy & Environmental Science, 2011. 4: p. 3805-3819.
13. Pfeiffer, H., *Advances on Alkaline Ceramics as Possible CO₂ Captors*, in *Advances in CO₂ Conversion and Utilization*. 2010, American Chemical Society. p. 233-253.
14. Bhagiyalakshmi, M., et al., *A Direct Synthesis of Mesoporous Carbon Supported MgO Sorbent for CO₂ Capture*. Fuel, 2011. 90: p. 1662-1667.
15. Bhagiyalakshmi, M., J.Y. Lee, and H.T. Jang, *Synthesis of Mesoporous Magnesium Oxide: Its Application to CO₂ Chemisorption*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010. 4: p. 51-56.
16. Gibson, L.J. and M.F. Ashby, *Cellular Solids Structure and Properties*. 2nd ed. 1999: Cambridge University Press.
17. Clyne, T.W. and F. Simancik, *Metal Matrix Composites and Metallic Foams*. 2000: Wiley-VCH.
18. Goodall, R. and A. Mortensen, *Porous Metals*, in *Physical Metallurgy*. 2014, Elsevier Inc.
19. Degischer, H.P. and B. Kriszt, *Handbook of Cellular Metals: Production, Processing, Applications*. 2002: Wiley-VCH.
20. Banhart, J., *Manufacture, Characterisation and Application of Cellular Metals and Metal Foams*. Progress in Materials Science, 2001. 46: p. 559-632.
21. Dittmar, M., *Nuclear Energy: Status and Future Limitations*. Energy, 2012. 37: p. 35-40.
22. Aaron, D. and C. Tsouris, *Separation of CO₂ from Flue Gas: A Review*. Separation Science and Technology, 2005. 40: p. 321-348.
23. Mosqueda, H.A., et al., *Chemical Sorption of Carbon Dioxide (CO₂) on Lithium Oxide (Li₂O)*. Chemistry of Materials, 2006. 18: p. 2307-2310.

24. Duan, Y. and D.C. Sorescu, *CO₂ Capture Properties of Alkaline Earth Metal Oxides and Hydroxides: A Combined Density Functional Theory and Lattice Phonon Dynamics Study*. The Journal of Chemical Physics, 2010. 133: p. 1-11.
25. Memon, M.Z., et al., *Alkali Metal CO₂ Sorbents and the Resulting Metal Carbonates: Potential for Process Intensification of Sorption-Enhanced Steam Reforming*. Environmental Science & Technology, 2017. 51(1): p. 12-27.
26. Siriwardane, R.V. and R.W. Stevens Jr, *Novel Regenerable Magnesium Hydroxide Sorbents for CO₂ Capture at Warm Gas Temperatures*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. 48: p. 2135-2141.
27. Torres-Rodríguez, D.A. and H. Pfeiffer, *Thermokinetic Analysis of the MgO Surface Carbonation Process in the Presence of Water Vapor*. Thermochemica Acta, 2011. 516: p. 74-78.
28. Ding, Y.D., et al., *Bench Scale Study of CO₂ Adsorption Performance of MgO in the Presence of Water Vapor*. Energy, 2016. 112: p. 101-110.
29. Ghali, E. and R.W. Revie, *Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys: Understanding, Performance and Testing*. 2010: John Wiley & Sons Inc.
30. Wen, C.E., et al., *Processing of Biocompatible Porous Ti and Mg*. Scripta Materialia, 2001. 45: p. 1147-1153.
31. Trinidad, J., et al., *Processing of Magnesium Porous Structures by Infiltration Casting for Biomedical Applications*. Advanced Engineering Materials, 2014. 16(2): p. 241-247.
32. Guang-Ling, S., *Corrosion of Magnesium Alloys*. 2011: Woodhead Publishing Limited.
33. Guang-Ling, S., *Corrosion Prevention of Magnesium Alloys*. 2013: Woodhead Publishing Limited.
34. Haber, J., J.H. Block, and B. Delmon, *Manual of Methods and Procedures for Catalyst Characterization*, in *Pure & Applied Chemistry*. 1995. p. 1257-1306.

35. Ferrando, W.A., *Review of Corrosion and Corrosion Control of Magnesium Alloys and Composites*. Journal of Materials Engineering, 1989. 11(4): p. 299-313.
36. Condon, J.B., *Surface Area and Porosity Determination by Physisorption: Measurements and Theory*. 2006: Elsevier B. V.
37. Lowell, S., et al., *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. 2004: Springer Science + Business Media New York.
38. Zhao, D., et al., *Triblock Copolymer Synthesis of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores*. Science, 1998. 279: p. 548-552.
39. Mendoza-Nieto, J.A., et al., *Development of New Trimetallic NiMoW Catalysts Supported on SBA-15 for Deep Hydrodesulfurization*. Fuel, 2013. 110: p. 268-277.
40. Rojas, F., et al., *Capillary Condensation in Heterogeneous Mesoporous Networks Consisting of Variable Connectivity and Pore-Size Correlation*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2002. 4(11): p. 2346-2355.
41. Klimova, T., et al., *New NiMo Catalysts Supported on Al-Containing SBA-16 for 4,6-DMDBT Hydrodesulfurization: Effect of The Alumination Method*. Catalysis Today, 2004. 98: p. 141-150.
42. Sakamoto, Y., et al., *Direct Imaging of the Pores and Cages of Three-dimensional Mesoporous Materials*. Nature, 2000. 408: p. 449-453.
43. Farha, O.K., et al., *Metal-Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit?* Journal of the American Chemical Society, 2012. 134: p. 15016-15021.
44. Rodríguez-Mosqueda, R. and H. Pfeiffer, *High CO₂ Capture in Sodium Metasilicate (Na₂SiO₃) at Low Temperatures (30-60 °C) through the CO₂-H₂O Chemisorption Process*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. 117: p. 13452-13461.
45. Martínez-dlCruz, L. and H. Pfeiffer, *Microstructural Thermal Evolution of the Na₂CO₃ Phase Produced During a Na₂ZrO₃-CO₂ Chemisorption Process*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. 116: p. 9675-9680.

46. Watt, I.M., *The Principles and Practice of Electron Microscopy*. 2nd ed. 1997: Cambridge University Press.
47. Outokompu-Research-Oy, *Outokumpu HSC Chemistry® 5.1 for Windows: Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database*. 2002.
48. Binnewies, M. and E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. 1999: WILEY-VCH Verlag GmbH.
49. Ram-Reddy, M.K., et al., *Influence of Water on High-Temperature CO₂ Capture Using Layered Double Hydroxide Derivatives*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008. 47: p. 2630-2635.
50. Ochoa-Fernández, E., et al., *Effects of Steam Addition on the Properties of High Temperature Ceramic CO₂ Acceptors*. *Journal of Environmental Engineering*, 2009. 135(6): p. 397-403.
51. Sánchez-Rueda, A. and H. Pfeiffer, *Thermogravimetric Analysis of the Water Vapor Addition During the CaO Carbonation Process at Moderate Temperatures (40-70 °C)*. *The Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013. 111: p. 1385-1390.
52. Lara-García, H.A., et al., *Water Steam Effect During High CO₂ Chemisorption in Lithium Cuprate (Li₂CuO₂) at Moderate Temperatures: Experimental and Theoretical Evidence*. *RSC Advances*, 2015. 5: p. 34157-34165.
53. Mendoza-Nieto, J.A. and H. Pfeiffer, *Thermogravimetric Study of Sequential Carbonation and Descarbonation Processes Over Na₂ZrO₃ at Low Temperatures (30-80 °C): Relative Humidity Effect*. *RSC Advances*, 2016. 6: p. 66579-66588.
54. Gomez-García, J.F. and H. Pfeiffer, *Structural and CO₂ Capture Analyses of the Li_{1+x}FeO₂ (0<x<0.3) system: Effect of Different Physicochemical Conditions*. *RSC Advances*, 2016. 6: p. 112040-112049.
55. Ávalos-Rendón, T.L. and H. Pfeiffer, *High CO₂ Chemisorption in α-Li₅AlO₄ at Low Temperatures (30-80 °C): Effect of the Water Vapor Addition*. *Energy & Fuels*, 2012. 26: p. 3110-3114.

56. Chang, R., *Chemistry*. 10th ed. 2009: McGraw - Hill.
57. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*. 6th ed. 2009: John Wiley & Sons, Inc.
58. Miller, F.A. and C.H. Wilkins, *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions: Their Use in Qualitative Analysis*. *Analytical Chemistry*, 1952. 24(8): p. 1253-1294.
59. Fisher, J.C. and R.V. Siriwardane, *Mg(OH)₂ for CO₂ Capture from High-Pressure, Moderate-Temperature Gas Streams*. *Energy & Fuels*, 2014. 28: p. 5936-5941.
60. Iruretagoyena, D., et al., *Influence of Alkali Metals (Na, K, and Cs) on CO₂ Adsorption by Layered Double Oxides Supported on Graphene Oxide*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015. 54: p. 11610-11618.
61. Meis, N.N.A.H., J.H. Bitter, and K.P. de Jong, *On the Influence and Role of Alkali Metals on Supported and Unsupported Activated Hydrotalcites for CO₂ Sorption*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010. 49: p. 8086-8093.
62. Harada, T., et al., *Alkali Metal Nitrate-Promoted High-Capacity MgO Adsorbents for Regenerable CO₂ Capture at Moderate Temperatures*. *Chemistry of Materials*, 2015. 27: p. 1943-1949.
63. Nayeb-Hashemi, A.A. and J.B. Clark, *Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys*. *Monograph Series on Alloy Phase Diagrams*. 1988: ASM International.
64. Trionfetti, C., et al., *Presence of Lithium Ions in MgO Lattices: Surface Characterization by Infrared Spectroscopy and Reactivity towards Oxidative Conversion of Propane*. *Langmuir*, 2008. 24: p. 8220-8228.
65. Trionfetti, C., et al., *Formation of High Surface Area Li/MgO-Efficient Catalyst for the Oxidative Dehydrogenation/Cracking of Propane*. *Applied Catalysis A: General*, 2006. 310: p. 105-113.

66. Cullity, B.D. and S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*. 2014: Pearson Education Limited.
67. Guinier, A., *X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. 1994: Dover Publications, Inc.
68. Ortiz-Landeros, J., et al., *Analysis and Perspectives Concerning CO₂ Chemisorption on Lithium Ceramics Using Thermal Analysis*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012. 108: p. 647-655.
69. Ávalos-Rendón, T.L., V.H. Lara, and H. Pfeiffer, *CO₂ Chemisorption and Cyclability Analyses of Lithium Aluminate Polymorphs (α - and β -Li₅AlO₄)*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012. 51: p. 2622-2630.
70. Alcántar-Vázquez, B., et al., *Analysis of the CO₂-H₂O Chemisorption in Lithium Silicates at Low Temperatures (30-80°C)*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015. 54: p. 6884-6892.
71. Martínez-dlCruz, L. and H. Pfeiffer, *Toward Understanding the Effect of Water Sorption on Lithium Zirconate (Li₂ZrO₃) during Its Carbonation Process at Low Temperatures*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010. 114: p. 9453-9458.

ANEXOS

Anexo A. Técnicas de caracterización

A continuación, se hace una descripción general de los fundamentos teóricos de cada una de las técnicas de caracterización implementadas en la presente investigación.

A.1. Microscopía óptica

La microscopía óptica es una técnica que utiliza como fuente de iluminación luz visible para lograr la magnificación de imágenes. En su versión más sencilla y través de una lente biconvexa, es posible estudiar la morfología y topografía de superficies hasta por 1000 aumentos [A-I, A-II]. Sin embargo, es preciso mencionar que independientemente de la lente implementada, la imagen final tendrá una serie de defectos característicos; los cuales, están directamente relacionados con el tamaño, geometría y material a partir del cual ha sido fabricada la lente. Entre los múltiples defectos, se encuentra principalmente la curvatura de campo, aberraciones esféricas, distorsiones, astigmatismo, etc. [A-I].

A.1.1. Obtención de imágenes

El microscopio óptico de luz reflejada o microscopio metalúrgico, en su versión más sencilla, está compuesto por dos lentes biconvexas para realizar el estudio de muestras opacas. La segunda lente o lente proyectora, tiene como función aumentar la imagen formada por la primera. La resolución límite de un microscopio óptico está determinada por la longitud de onda de la luz visible (400 a 700 nm) [A-I, A-II]. Con este instrumento, es posible realizar análisis de fractura, microestructura y defectos superficiales en materiales sólidos.

A.2. Picnometría de gases

La picnometría de gases es un método que se basa en el desplazamiento de volúmenes para medir con gran precisión el volumen y densidad real de materiales sólidos porosos y no porosos [A-III, A-IV].

A.2.1. Desplazamiento de volumen

Es una técnica experimental que permite conocer la densidad real de materiales sólidos con un método volumétrico (desplazamiento de volumen). La densidad (ρ), se define como la cantidad de masa (m) por unidad de volumen (V) de cualquier material, es decir:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Sin embargo, esta expresión no se puede utilizar en materiales porosos, debido a la presencia de aire u otros fluidos dentro de la red estructural porosa; lo cual, dificulta la medición real de la masa y, por consiguiente, de la densidad en este tipo de materiales [A-III, A-IV]. En la figura A.1 se muestra un esquema de una espuma metálica con porosidad interconectada.

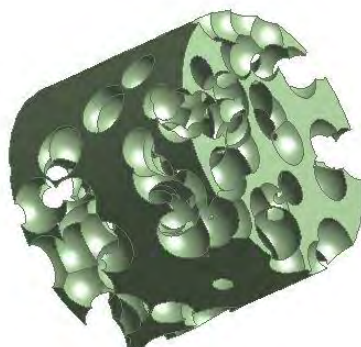


Figura A.1. Representación de una espuma metálica con porosidad interconectada.

Además, se debe puntualizar que por muy pequeña que sea una partícula sólida, ésta puede tener la presencia de poros en su volumen. El helio (He), al ser un gas inerte, su adsorción es nula sobre la superficie de cualquier material sólido. Por otra parte, al ser un átomo pequeño, puede penetrar en tamaños de poro no menor o igual a su radio atómico (31 pm); con lo cual, es posible medir volúmenes reales para materiales macro, meso y nano porosos [A-III, A-IV]. Por consiguiente, esta técnica es totalmente independiente de la presentación (bulto o polvo) y morfología de la muestra (regular o irregular). Es importante mencionar que, además de las características antes mencionadas, el gas He cumple con la Ley de los gases ideales y la Ley de Boyle - Mariotte; la cual, establece que el volumen (V) es inversamente proporcional a la presión (P), siempre y cuando la temperatura (T) y la cantidad de moles (n) permanezcan constantes [A-III, A-IV]:

$$P = \frac{k}{V}$$

En la expresión anterior, k es una constante. Esta ecuación, se puede ver como una simplificación de la Ley de los Gases Ideales para procesos isotérmicos, donde:

$$n \cdot R \cdot T = k$$

Por lo tanto; se deduce que, al aumentar la presión, el volumen disminuye; mientras que, si la presión disminuye, el volumen aumenta. No es necesario entonces conocer el valor exacto de la constante k , siempre y cuando la temperatura y cantidad de moles permanezcan constantes; con lo cual, se debe cumplir la siguiente relación:

$$P_{\text{inicial}} \cdot V_{\text{inicial}} = P_{\text{final}} \cdot V_{\text{final}}$$

Esta última expresión, permite correlacionar la presión ejercida y volumen ocupado por el gas He.

A.3. Adsorción volumétrica de N_2

Esta técnica experimental permite obtener información relevante sobre la superficie de materiales sólidos porosos y no porosos. Ejemplo de lo anterior, son las propiedades físicas como el área específica superficial (A_s), tipo de porosidad y tamaño de poro. Ésto último se logra con el estudio de las isotermas de adsorción - desorción de nitrógeno (N_2) y el modelo matemático de Brunauer, Emmett y Teller (Modelo BET) [A-V, A-VI].

A.3.1. Tipos de porosidad

La IUPAC sugiere la siguiente clasificación para el tamaño de poro [A-V, A-VI]:

- Microporo, diámetro ≤ 2 nm
- Mesoporo, 2 nm \leq diámetro ≤ 50 nm
- Macroporo, diámetro ≥ 50 nm

A.3.2. Isotermas de adsorción-desorción

Los fenómenos de adsorción física y/o química de gases (figura A.2), involucran básicamente los procesos por los cuales diversos átomos, gases o moléculas son retenidos en la superficie de un material sólido poroso o no poroso [A-V]. Este fenómeno, recibe generalmente la siguiente clasificación:

- Adsorción física (fisisorción): Proceso por el cual las moléculas de cierto componente (adsortivo) se adhieren a la superficie de un material sólido (adsorbente) mediante fuerzas atractivas débiles tipo Van der Waals.
- Adsorción química (quimisorción): Las interacciones entre el material adsorbido (adsorbato) y el adsorbente son de carácter iónico o covalente.

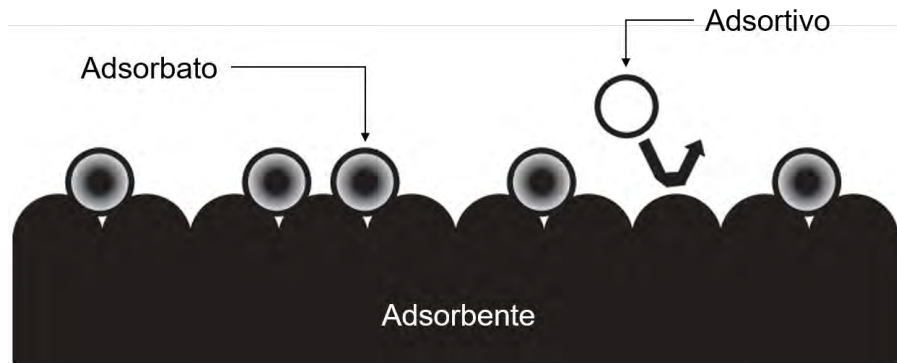


Figura A.2. Esquema de los procesos de adsorción [A-V].

Medir la cantidad de gas adsorbido en la superficie de un material sólido implica, primero, establecer que dicha medida es directamente proporcional y dependiente a los siguientes parámetros:

- Masa (m) del material adsorbente.
- Temperatura (T) del entorno.
- Presión de vapor (P_0) del gas involucrado.
- Naturaleza química tanto del adsorbente como del adsortivo.

Ésto se expresa como la cantidad de gas adsorbido (en moles, n_{ad}) por cada gramo de sólido adsorbente con la siguiente ecuación:

$$n_{ad} = f(P, T, \text{gas}, \text{sólido})$$

Si se considera que cierto gas es adsorbido en la superficie de un sólido para una temperatura constante (T_{cte}), se obtiene que:

$$n_{ad} = f(P)_{T, gas, sólido}$$

Si la presión (P) se mantiene por debajo del valor crítico de P_0 , la ecuación se reescribe como:

$$n_{ad} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_{T, gas, sólido}$$

Esta serie de ecuaciones, son las que definen la naturaleza de las isothermas de adsorción; es decir, la relación que existe entre la cantidad de gas adsorbido (en moles) por cada gramo de sólido adsorbente (n_{ad}) y, la presión relativa (P/P_0) a temperatura constante (T_{cte}) [A-V, A-VI]. Como consecuencia de la amplia diversidad de materiales sólidos porosos y no porosos, es posible obtener numerosas formas y comportamientos en las isothermas de adsorción - desorción de N_2 . Por tal motivo, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés), agrupó de manera conveniente toda esta diversidad de curvas en seis principales tipos. En la figura A.3 se muestra un esquema general de dicha clasificación, originalmente propuesta por los científicos Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E [AV, AVI].

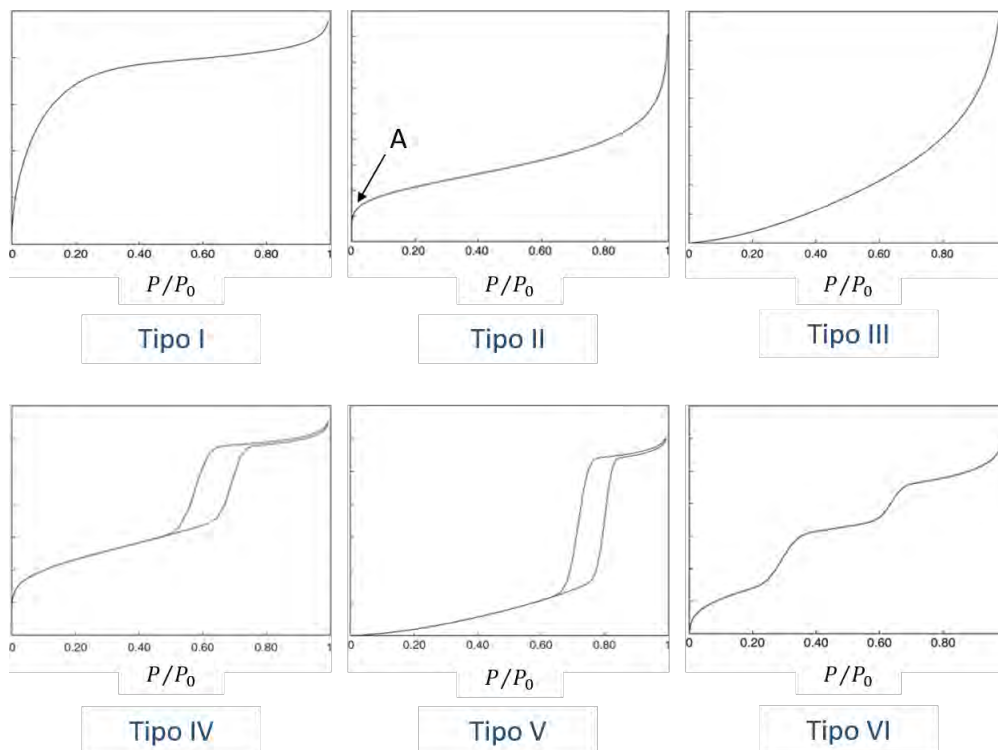


Figura A.3. Isothermas de adsorción clasificadas por la IUPAC [A-V].

A continuación, se hace una descripción general del comportamiento y características asociadas a cada isoterma de adsorción [A-V, A-VI]:

- Isoterma tipo I: Esta curva es característica de materiales microporosos. La elevada energía de adsorción de los microporos, permite la adsorción a bajas presiones. El módulo de plateau (zona de comportamiento constante), indica la completa saturación del volumen de los microporos para cierto intervalo de presión.
- Isoterma tipo II: Esta curva es característica tanto para materiales macroporosos como para aquellos carentes de porosidad. Su comportamiento es totalmente reversible. Su interpretación está relacionada con la formación de la primer monocapa molecular; cuyo espesor aumenta con la presión. Si la pendiente “A” es muy pronunciada, significa la completa formación de la primer monocapa. Su ordenada al origen da una estimación de la cantidad de adsorbato (por unidad de masa) necesario para cubrir la superficie del sólido con una sola monocapa molecular.
- Isoterma tipo III: Esta curva sugiere interacciones débiles (baja energía de adsorción) entre el adsorbato y el adsorbente. También es característica para materiales macroporosos y no porosos.
- Isoterma tipo IV: Esta curva es característica para materiales que tienen mesoporosidad. Su comportamiento se asemeja a una curva tipo II para bajas presiones. Su ciclo de histéresis indica un fenómeno de condensación capilar en el llenado de los mesoporos. La energía de adsorción es alta.
- Isoterma tipo V: Su comportamiento, se asemeja a una curva tipo III; la cual sugiere interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. Su ciclo de histéresis está relacionado con el mecanismo de adsorción - desorción de los poros.
- Isoterma tipo VI: Es una isoterma de tipo escalonado y poco común. Su interpretación se asocia a un proceso adsorción capa por capa sobre superficies altamente homogéneas.

A.3.3. Medición del área específica superficial

Para medir el área superficial (A_S) de un material sólido poroso y/o no poroso, implica conocer básicamente la cantidad moles adsorbidos (n_m) en la primer monocapa molecular [A-VI, A-VII]. Posteriormente, el cálculo se simplifica con la siguiente expresión:

$$A_S = n_m \cdot N_A \cdot a_m$$

Donde a_m corresponde al área de la sección transversal de la molécula adsorbida y N_A al Número de Avogadro. Sin embargo, para determinar n_m , es necesario recurrir al modelo matemático BET, que consiste básicamente en la aplicación directa de la siguiente ecuación [A-VI, A-VII]:

$$\frac{P}{n_{ad} \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C - 1}{n_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Donde n_{ad} corresponde a la cantidad de gas adsorbido y C a la denominada constante de BET (relacionada con la entalpía de adsorción de un gas en determinado sólido) [A-VII].

Cuando se grafica la siguiente expresión:

$$\frac{P}{n_{ad} \cdot (P_0 - P)}$$

Contra la presión relativa:

$$\frac{P}{P_0}$$

Se obtiene un comportamiento lineal en el intervalo de: $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.35$. Por consiguiente, el modelo BET se comporta como una recta pendiente:

$$y = S \cdot x + i$$

Esta linealidad, hará posible relacionar los términos del modelo BET para encontrar el valor de n_m . Es importante mencionar que, por encima del intervalo anterior, se pierde dicha linealidad [A-VI]. En la figura A.4 se muestra un esquema del gráfico antes mencionado:

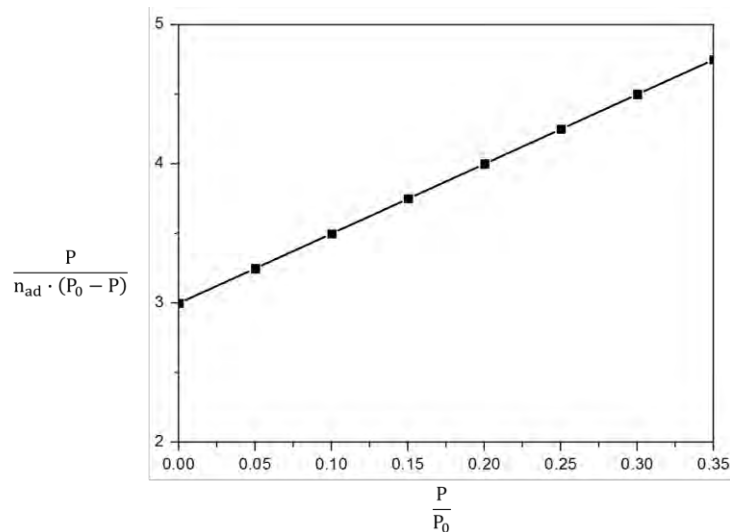


Figura A.4. Gráfico de una isoterma de adsorción en el intervalo de $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.35$.

Posteriormente, la pendiente (S) se expresa como:

$$S = \frac{C - 1}{n_m \cdot C}$$

Y la ordena al origen (i) como:

$$i = \frac{1}{n_m \cdot C}$$

Al resolver las ecuaciones anteriores como un sistema para calcular n_m , se obtiene que:

$$n_m = \frac{1}{S + i}$$

Por último, al resolver nuevamente las primeras dos expresiones, se determina que:

$$C = \frac{S}{i} + 1$$

A.4. Análisis térmicos

El análisis térmico se define como la técnica para monitorear variaciones en las diversas propiedades físicas y químicas de los materiales en función de la temperatura e igualmente en función del tiempo [A-II].

A.4.1. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) es una de las técnicas de caracterización más comunes y utilizadas en el estudio de la ciencia e ingeniería de los materiales; esencialmente a lo que concierne con su estabilidad térmica [A-VIII].

Esta técnica provee una medida cuantitativa de cualquier variación en masa ligada a una transición o degradación térmica; la cual, puede ser consecuencia de una o varias reacciones químicas (figura A.5) [A-VIII, A-IX]:

- Transformación por pérdida de masa: deshidratación, deshidroxilación, evaporación, descomposición, desorción, pirolisis, reducción etc.
- Transformación por ganancia de masa: adsorción, hidratación, oxidación, etc.

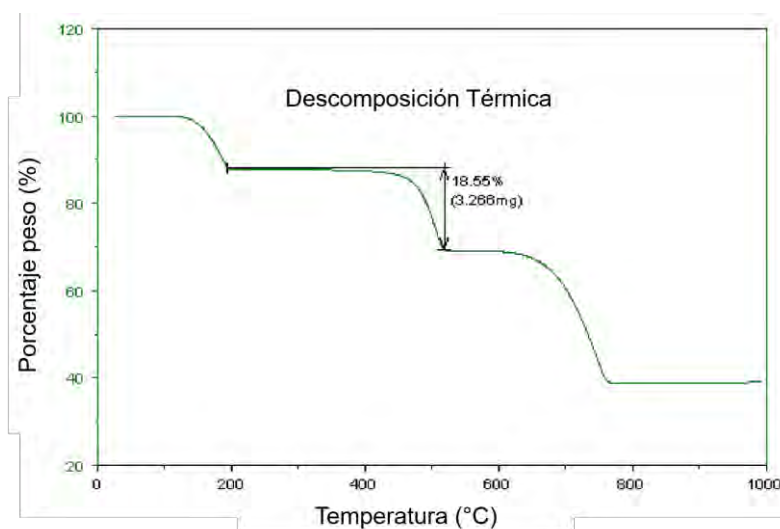


Figura A.5. Gráfica de una curva TG con múltiples descomposiciones.

La técnica de TGA expone, mediante las llamadas curvas termogravimétricas (TG), el comportamiento fisicoquímico de un material para cierto intervalo de temperatura y con cierta rampa de calentamiento constante. Los cambios en masa (formación o ruptura de enlaces químicos o físicos), se registran generalmente en % peso. Además, estas curvas se utilizan principalmente para realizar estudios termodinámicos y cinéticos de una o varias reacciones químicas (mecanismos de reacción), así como algunos estudios de adsorción – desorción [A-VIII, A-IX]. En la figura A.6 se muestra un esquema general de las diferentes formas y comportamientos en curvas TG.

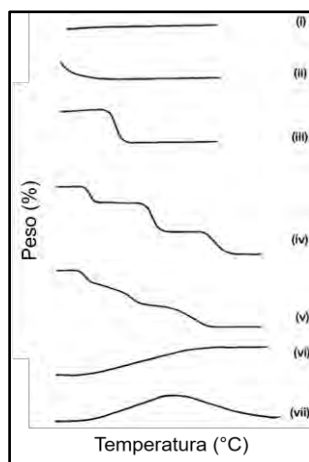


Figura A.6. Curvas TG para diversos comportamientos de pérdida y/o ganancias en masa [A-VIII].

A continuación, se hace una descripción general de cada curva TG [A-VIII, A-IX]:

- Curva tipo (i): El material no presenta ningún fenómeno de descomposición, incluyendo la posible pérdida de productos volátiles.
- Curva tipo (ii): La pérdida inmediata en % peso, indica un fenómeno de desorción, generalmente asociado a un proceso de deshidratación.
- Curva tipo (iii): Descomposición en una sola etapa. Se utiliza para estudiar límites de estabilidad química (estequiometría y cinética de reacciones químicas).
- Curva tipo (iv): Descomposición en múltiples etapas. Indica la formación de productos intermedios estables. Se utiliza para estudiar límites de estabilidad química.
- Curva tipo (v): Descomposición en múltiples etapas. Indica la formación de productos intermedios inestables. Los resultados no aportan suficiente información para el estudio de reacciones químicas.
- Curva tipo (vi): Ganancia en masa por la interacción química entre el material y la atmósfera envolvente.
- Curva tipo (vii): No es muy común encontrar este tipo de curvas. Indica primero un comportamiento oxidante y después un proceso de descomposición.

A.4.2. Análisis térmico diferencial

El Análisis térmico diferencial (DTA por sus siglas en inglés), es un análisis cualitativo que sirve para indicar si la pérdida y/o ganancia en masa que sufre un material al ser calentado, es de naturaleza endotérmica o exotérmica [A-VIII, A-IX]. Lo anterior, se realiza con el registro del gradiente de temperatura (ΔT) entre el material (T_m) y la referencia (T_r), generado con las mismas condiciones de calentamiento. Si se trata de un evento endotérmico (positivo), tal como como una fundición, el valor de T_m quedará por detrás de T_r . Al graficar ΔT contra la temperatura del horno ($T_h \cong T_r$), el resultado será semejante a la figura A.7. Esto permite identificar transiciones de fase, puntos de fusión, temperaturas de cristalización, etc.

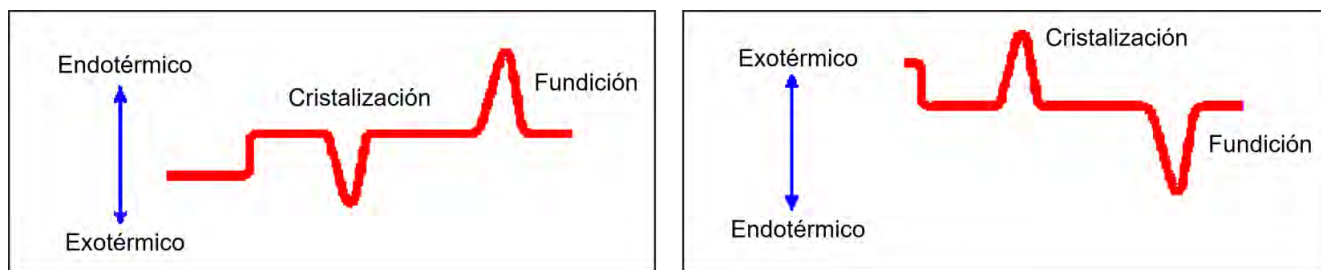


Figura A.7. Esquema de curvas DTA.

De ser un proceso exotérmico (negativo), tal como una oxidación, el comportamiento de la curva será en dirección opuesta al endotérmico. Sin embargo, al ser ΔT un valor totalmente arbitrario, es importante que cada curva DTA indique si su dirección corresponde a una reacción endotérmica o exotérmica

A.5. Difracción de rayos X

Los rayos X son radiación electromagnética cuya longitud de onda (λ) comprende un intervalo que va de 0.01 a 1 nanómetro (nm) dentro del espectro electromagnético. Con el objetivo de caracterizar estructuras cristalinas por difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés), su empleo se limita a trabajar en un intervalo aproximado 0.05 a 0.25 nm [A-X, A-XI].

A.5.1. Producción de rayos X

La teoría electromagnética establece que su producción es posible a partir de la aceleración y/o desaceleración de partículas con carga eléctrica.

Experimentalmente, se parte de calentar una fuente de electrones (cátodo) para promover la liberación de los mismos (efecto emisión térmica) y, hacerlos colisionar sobre un blanco metálico (ánodo). Estos electrones perderán de manera parcial o total su energía cinética en un instante; de la cual, cerca del 99% se convertirá en energía térmica y menos del 1% en rayos X, emitiéndose en todas las direcciones del espacio [A-X, A-XI]. En la figura A.8 se muestra un esquema de lo antes mencionado.

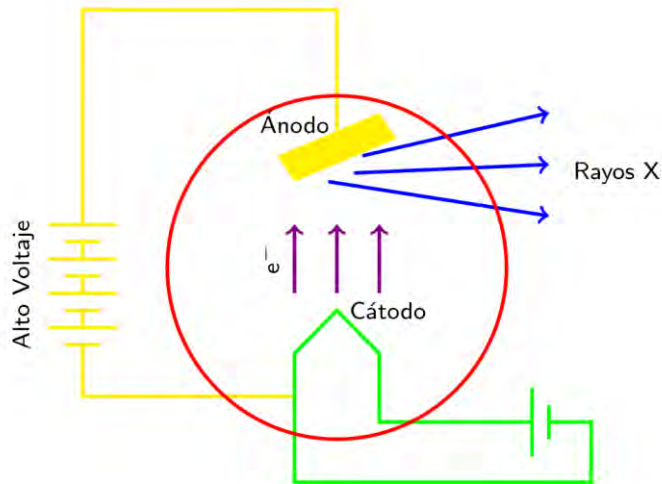


Figura A.8. Esquema de producción de rayos X.

A.5.2. Espectro característico

Los electrones acelerados con la suficiente energía cinética, tendrán la capacidad de interactuar y deslocalizar otros electrones dentro (generación de huecos electrónicos) de la estructura electrónica de los átomos que componen a la red cristalina del blanco, dejando a éstos mismos en un estado de alta energía (excitado) [A-X, A-XI]. Eventualmente los átomos alcanzarán su estado de equilibrio (mínima energía) con una serie de transiciones electrónicas entre los niveles externos y aquellos con la presencia de huecos electrónicos (niveles internos). Cada electrón involucrado en esta serie de transiciones, emitirá energía en forma de fotones con frecuencia equivalente al espectro de rayos X [A-X, A-XI]. En la figura A.9 se aprecia que, para ciertos voltajes, sucede la aparición de picos agudos denominados como picos de radiación característica.

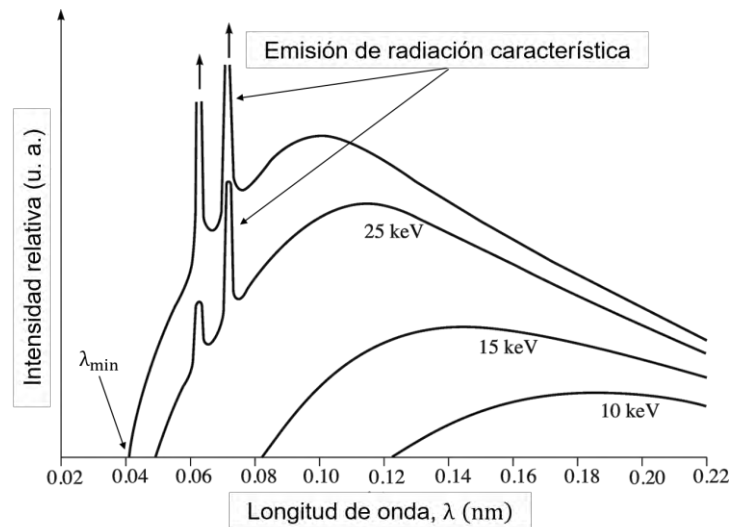


Figura A.9. Esquema de radiación característica [A-XI].

Estos máximos (picos agudos), son también resultado de dichas transiciones electrónicas [A-X, A-XI]. La intensidad de éstos mismos, depende directamente del voltaje aplicado y del voltaje mínimo necesario para lograr la excitación de los átomos que componen al blanco. En la figura A.10. se muestra un esquema de la radiación característica generada por las diversas transiciones involucradas. Las señales K_{α_1} y K_{α_2} , son las más utilizadas en la técnica de XRD [A-X, A-XI].

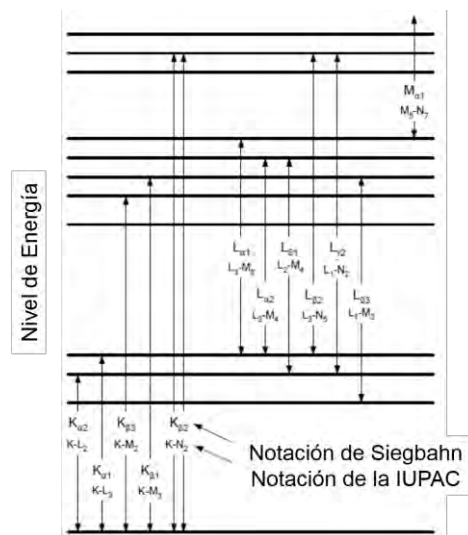


Figura A.10. Esquema de transiciones electrónicas [A-X].

A.5.3. Ley de Bragg

Esta ley es una herramienta matemática desarrollada por los físicos británicos W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg; la cual relaciona las interacciones entre el haz incidente y el haz difractado por una estructura cristalina [A-X, A-XI].

Se considera la situación de una onda (1) que incide sobre el primer plano de una estructura cristalina en el punto "O" con cierto ángulo de incidencia (θ). Parte de ésta misma, será reflejada conservando la misma frecuencia y ángulo de incidencia; otra parte, continuará su trayectoria sin cambio alguno. Una onda (2), sufrirá el mismo proceso en el punto O'. El par de ondas reflejadas 1' y 2', podrán interferir una con otra de manera constructiva o destructiva, dependiendo de la diferencia de fases que exista entre ellas mismas. La desigualdad de fases, se deriva de las distintas trayectorias que siguen la onda 1 y 2, respectivamente. Esta diferencia, estará dada por la suma de $\overline{PO'}$ y $\overline{O'Q}$. En la figura A.11. se muestra un esquema de lo antes mencionado.

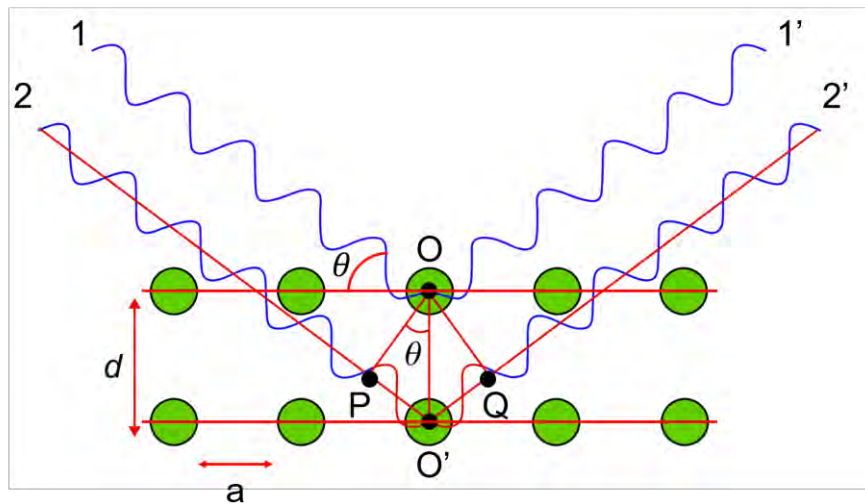


Figura A.11. Esquema de la difracción de rayos X.

La interferencia constructiva, sólo tendrá lugar si la diferencia de trayectorias es igual a un múltiplo (n) de λ . Por consiguiente, cuando se relacionan las trayectorias $\overline{PO'}$ y $\overline{O'Q}$ con la distancia interplanar (d) se encuentra que:

$$\sin \theta = \frac{\overline{PO'}}{\overline{OO'}} \therefore \overline{PO'} = \overline{OO'} \cdot \sin \theta$$

$$\sin \theta = \frac{\overline{O'Q}}{\overline{OO'}} \therefore \overline{O'Q} = \overline{OO'} \cdot \sin \theta$$

$$\overline{OO'} = d$$

$$\overline{PO'} + \overline{O'Q} = (d \cdot \sin \theta) + (d \cdot \sin \theta)$$

$$\overline{PO'} + \overline{O'Q} = 2d \cdot \sin \theta$$

$$\overline{PO'} + \overline{O'Q} = n\lambda$$

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

Esta última expresión, es la ecuación fundamental de Bragg, quién fue el primero en derivar esta relación en el año de 1912 [A-XI]. Esta ecuación, establece que la interferencia constructiva sólo tendrá lugar para ciertos ángulos de incidencia; los cuales, son directamente dependientes de los parámetros de θ , d y n .

A.6. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es una técnica ampliamente utilizada para el estudio y caracterización de superficies en materiales sólidos [A-I, A-II], utilizando electrones como fuente de iluminación. Las imágenes que ofrece esta técnica se obtienen a partir de las interacciones electrón – materia, las cuales se generan a partir de colisiones entre los electrones de un haz incidente (haz primario) de altas energías y los electrones de átomos que componen al blanco [A-I].

A.6.1. Obtención de imágenes

Estas colisiones producen diversas interacciones que pueden utilizarse para obtener información complementaria a las imágenes magnificadas y de alta resolución que ofrece esta técnica [A-I]. Esta capacidad versátil, permite combinar observación y análisis “in situ”, con la condición de que la trayectoria seguida por el haz primario no sea intervenida y/o modificada por átomos o moléculas ajenas al blanco. Por lo tanto, un microscopio electrónico de barrido y/o de transmisión (TEM por sus siglas en inglés), debe operar en condiciones de alto vacío. Las trayectorias y/o dispersiones generadas por los electrones incidentes, pueden clasificarse como dispersiones elásticas o inelásticas [A-I]. Con las primeras, no se altera la energía cinética de los electrones involucrados durante la colisión de partículas. Sin embargo, con las dispersiones inelásticas, existe un intercambio energético con el blanco; lo cual, conduce a la generación de diversas señales. En la figura A.12 se muestra un esquema de la trayectoria seguida por el haz primario al interactuar con el blanco durante un análisis por TEM y SEM, respectivamente.

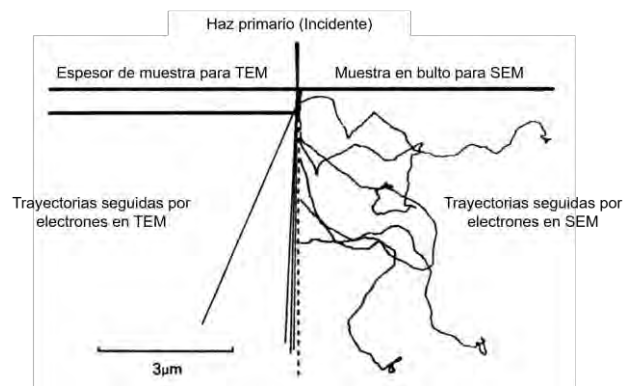


Figura A.12. Esquema de trayectorias y/o dispersiones generadas en TEM y SEM [A-I].

A continuación, se describe de manera general cada una de estas señales [A-I]:

- Haz transmitido: Son electrones que logran atravesar de manera completa una muestra delgada (<120 nanómetros), sin alterar prácticamente su trayectoria.
- Haz retrodispersado: Son electrones que han sido dispersados fuera del blanco. Su energía varía desde su valor inicial, hasta el nivel energético de un electrón secundario. Ésto depende directamente de las colisiones que hayan experimentado dentro del blanco. Son frecuentemente direccionales; por tal motivo, sólo revelan detalles del blanco que estén en línea con el sistema de detección.
- Haz de electrones secundarios: Son producto de una colisión inelástica. Además, son electrones de baja energía cinética (aprox. 50 eV); los cuales, logran escapar de una profundidad menor a los 500 Å de la superficie del blanco. Su intensidad es dependiente del ángulo de incidencia y alcance de penetración. Por lo tanto, para ciertos ángulos de inclinación, habrá una mayor emisión de electrones secundarios, ofreciendo así, mayor información topográfica del blanco.
- Electrones Auger: Son electrones dispersados al mismo tiempo que los fotones de rayos X. Son consecuencia de la interacción entre los electrones del haz primario y los electrones de los átomos que componen al blanco. Su energía, es aproximadamente de 1 a 2 KeV; la cual, será la característica de los elementos que componen a la superficie del blanco. Por lo tanto, esta señal sirve para realizar un análisis químico elemental de la superficie.

- Emisión de rayos X: Son consecuencia de colisiones inelásticas; las cuales, emiten fotones de rayos X. Éstos permiten identificar elementos a partir de técnicas de espectroscopía de rayos X, con base a su energía característica asociada. Estas técnicas, se conocen como espectroscopía de rayos X por dispersión de onda (WDS o WDX por sus siglas en inglés) y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS o EDX por sus siglas en inglés), respectivamente.
- Catodoluminiscencia: El blanco bajo el efecto de un haz primario tiene la capacidad de emitir luz visible y/o invisible, permitiendo identificar la distribución de sus niveles energéticos a partir del color de la luminiscencia. Como ejemplo, se menciona a los materiales con una separación energética entre la banda de valencia y la banda de conducción ≥ 1 eV; los cuales, emitirán luz visible.
- Corriente absorbida: Forma la imagen negativa del blanco a partir de los electrones secundarios y retrodispersados.

En resumen, los electrones del haz transmitido se utilizan para generar imágenes en TEM. Los electrones secundarios y retrodispersados para generar imágenes en SEM. Finalmente, rayos X, electrones Auger, catodoluminiscencia y corriente absorbida, proveen información complementaria a las imágenes obtenidas. En la figura A.13 se muestra un esquema de las diversas dispersiones generadas por esta técnica [A-I].

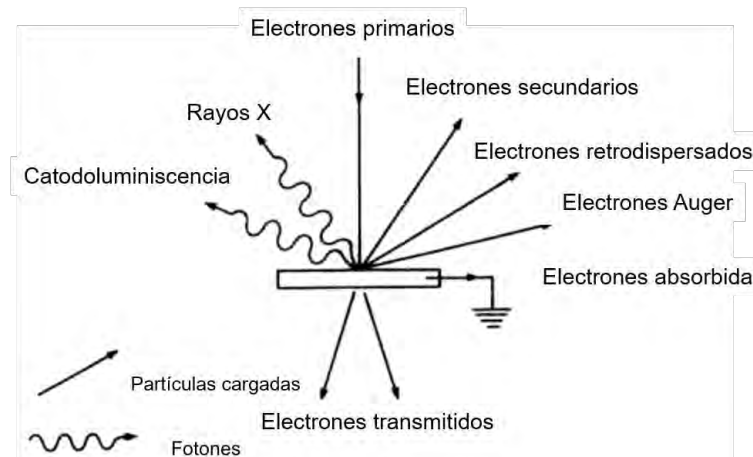


Figura A.13. Esquema de las diversas dispersiones en técnicas de microscopía electrónica [A-I].

A.7. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés), se utiliza para identificar enlaces covalentes a partir de las interacciones entre la radiación incidente y los grupos funcionales que componen a determinadas estructuras. Esta técnica, opera generalmente en el intervalo de número de onda ($\bar{\nu}$) de 4000 a 400 cm^{-1} [A-II, A-XII].

A.7.1. Fundamento teórico

El número de onda ($\bar{\nu}$) se define como el recíproco de la longitud de onda (λ). Además, es la unidad que comúnmente se utiliza para las diversas técnicas de espectroscopía infrarroja [A-XII].

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} [\text{cm}^{-1}]$$

Al incidir radiación infrarroja (IR) sobre un blanco, éste tiene la capacidad de absorber o transmitir cierta cantidad energía, generando así, diversos movimientos vibracionales entre los grupos funcionales que componen al mismo.

Estas interacciones se ven reflejadas en los picos o bandas de vibración formadas en el espectro IR [A-XII]. Por lo tanto, existe una correlación entre $\bar{\nu}$ y la energía que absorben o transmiten estos grupos funcionales. Esta correlación, permite identificar y caracterizar enlaces covalentes a partir de los grupos funcionales que las componen. En la figura A.14. se muestra un esquema general del espectro generado por esta técnica.

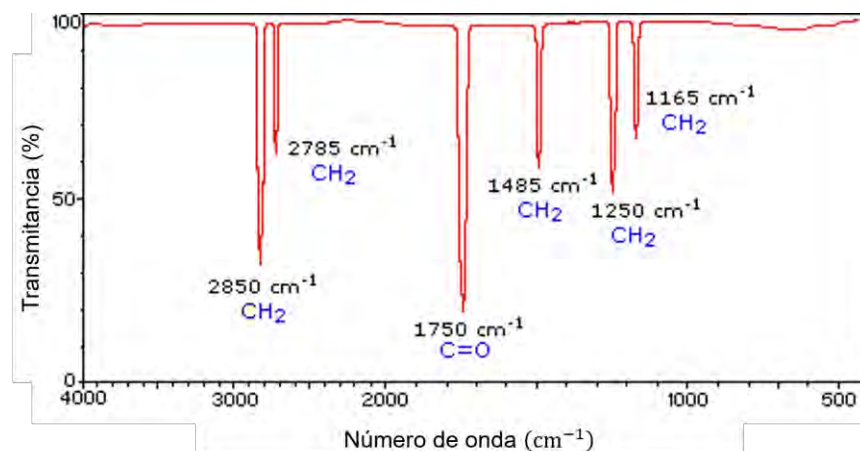


Figura A.14. Esquema general de un espectro FTIR.

A.8. Referencias

- A-I. Watt, I.M., *The Principles and Practice of Electron Microscopy*. 2nd ed. 1997: Cambridge University Press.
- A-II. Ebnesajjad, S. and C.F. Ebnesajjad, *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*. 2nd ed. 2014: Elsevier Inc.
- A-III. Mohazzabi, P. and W.C. Hill, *A Simple Method for accurate Determination of Porosity Using Ideal Gas Law*. *Journal of Porous Materials*, 2013. 20: p. 441-445.
- A-IV. Viana, M., et al., *About Pycnometric Density Measurements*. *Talanta*, 2002. 57: p. 583-593.
- A-V. Condon, J.B., *Surface Area and Porosity Determination by Physisorption: Measurements and Theory*. 2006: Elsevier B. V.
- A-VI. Lowell, S., et al., *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. 2004: Springer Science + Business Media New York.
- A-VII. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. *Journal of the American Chemical Society*, 1938. 60(2): p. 309-319.
- A-VIII. Brown, M.E., *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. 2004: Kluwer Academic Publishers.
- A-IX. Haines, P.J., *Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems*. 1995: Springer Science + Business Media Dordrecht.
- A-X. Cullity, B.D. and S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*. 2014: Pearson Education Limited.

A-XI. de Graef, M. and M.E. McHenry, *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry*. 2nd ed. 2012: Cambridge University Press.

A-XII. Smith, B.C., *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. 2011: Taylor and Francis Group, LLC.

Anexo B. Fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)

B.1. Magnesio: 00-004-0770

Pattern : 00-004-0770		Radiation = 1.540600				Quality : Deleted			
Mg		2th	i	h	k	l			
Magnesium		32 173	35	1	0	0			
		34 385	41	0	0	0			
		36 604	100	1	0	0			
		47 808	20	1	0	0			
		57 363	18	1	1	0			
		63 060	18	1	0	0			
		67 362	2	2	0	0			
		68 653	16	1	0	0			
		69 999	9	2	0	0			
		72 481	2	0	0	0			
		77 775	2	2	0	0			
		81 547	2	1	0	0			
		90 452	2	2	0	0			
		94 311	1	1	1	0			
		96 862	7	2	1	1			
		99 241	3	1	1	1			
		104 275	3	1	0	0			
		108 273	1	2	0	0			
		112 487	1	3	0	0			
		117 970	4	2	0	1			
		123 881	2	2	0	0			
		135 022	2	1	0	0			
		136 688	1	1	1	6			
		140 791	1	2	1	4			
Lattice : Hexagonal S.G. : P63/mmc (194) a = 3.20950 c = 5.21040 Z = 2		Mol. weight = 24.31 Volume [CD] = 46.48 Dx = 1.737 I/lcor = 2.00							
Deleted and rejected by: Deleted by 35-821. Data collection flag: Ambient.									
Swanson and Tager, JC Fe. Reports, NBS., Natl. Bur. Stand. Report (1951)									
Radiation : Cu Lambda : 1.54056 SS/FOM : F24= 55(0.0155,28)		Filter : Not specified d-sp : Not given							

B.2. Óxido de magnesio: 01-089-4248

Pattern : 01-089-4248		Radiation = 1.540600					Quality : Calculated				
MgO		2th	i	h	k	l					
		36.944	114	1	1	1					
		42.921	999	2	0	0					
Magnesium Oxide		62.316	449	2	2	0					
Periclase, syn		74.704	50	3	1	1					
		78.646	110	2	2	2					
Lattice : Face-centered cubic S.G. : Fm-3m (225)		Mol. weight = 40.30 Volume [CD] = 74.67 Dx = 3.585 Z = 4 I/Cor = 3.04									
ICSD collection code: 044927 Remarks from ICSD/CSD: REM M PDF 00-045-0946. Remarks from ICSD/CSD: REM M Cell from <i>Trans. J. Br. Ceram. Soc.</i> , 83 5-9 (1984) 4.2112 at RT, 4.24 at 773 K., Remarks from ICSD/CSD: REM 1773 K. Remarks from ICSD/CSD: REM M Cell from <i>J. Mater. Sci.</i> , 12 838-839 (1977) 4.203 at RT, 4.253 at 1080 K. Remarks from ICSD/CSD: REM at 2012 K. Test from ICSD: No R value given. Test from ICSD: At least one TF missing. Additional pattern: See PDF 01-074-1225. Cancel: Data collection flag: Ambient.											
Kondrashev, Y.D., Omel'chenko, Y.A., Zh. Neorg. Khim., volume 9, page 512 (1964) Calculated from ICSD using POWD-12++											
Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F5=1000(0.0000,5)		Filter : Not specified d-sp : Calculated spacings									

B.3. Carbonato de litio: 00-022-1141

Pattern : 00-022-1141		Radiation = 1.540600				Quality : High					
Li ₂ CO ₃		2 θ	i	h	k	l					
Lithium Carbonate		21.321	85	-1	1	0					
Zabuyelite, syn		23.410	20	2	0	1					
		29.465	25	1	1	0					
		30.613	80	-2	0	2					
		31.797	100	0	0	2					
		34.102	30	-1	1	1					
		36.071	20	0	2	0					
		36.947	40	-3	1	1					
		39.564	20	0	2	1					
		39.930	12	2	1	0					
		42.697	4	-2	2	1					
		43.451	8	-2	2	0					
		45.021	2	-4	0	2					
		47.569	2	2	0	2					
		48.023	2	-2	2	2					
		48.735	18	3	1	1					
		50.064	2	-2	2	1					
		50.312	4	-2	1	3					
		56.752	4	-1	3	0					
		57.720	8	-1	3	1					
		58.123	2	-2	2	3					
		58.341	4	-1	2	3					
		58.671	4	-5	1	1					
		58.963	8	-5	1	1					
		59.731	10	-2	0	4					
		61.103	6	-2	2	2					
		61.381	6	-4	0	0					
		61.891	2	0	2	2					
		63.353	4	-5	1	3					
		63.580	4	-1	3	4					
		64.881	2	-1	1	1					
		65.444	6	-3	3	1					
		66.410	2	-6	0	4					
		67.182	2	0	0	0					
		67.423	2	2	3	0					
		68.119	2	-3	3	3					
		69.413	2	-1	3	3					
		69.601	2	4	2	2					
		70.414	2	4	0	2					
		71.830	2	-2	2	4					
		72.403	2	-5	1	4					
		73.515	2	-5	1	1					
		73.715	4	-1	3	3					
		73.950	4	3	3	1					
		74.990	4	6	0	0					
		75.473	2	-4	2	4					
<p>Lattice: Monoclinic S.G.: C2/c (15) a = 8.35900 b = 4.97670 c = 6.19400 a/b = 1.67963 c/b = 1.24460</p>		<p>Mol. weight = 73.89 Volume [CD] = 234.06 Dx = 2.097</p>		<p>beta = 114.72 Z = 4</p>		<p>I/Icor = 0.90</p>					
<p>Optical data: A=1.430, B=1.567, Q=1.570, Sign=, 2V=40(15)° Color: Colorless Temperature of data collection: Pattern taken at 25 C. Sample source or locality: Sample reagent grade from Baker and Adamson Allied Chemical and Dye Corp., New York, NY, USA. Additional pattern: To replace 00-009-0359. Structure: Natrite is the Na analogue. Additional pattern: See ICSD 100324 (PDF 01-083-1454). Data collection flag: Ambient.</p>											
<p>Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 8, page 42 (1970) CAS Number: 554-13-2</p>											
<p>Radiation: CuKα1 Lambda: 1.54056 SS/FOM: F30= 73(0.0100,41)</p>		<p>Filter: Monochromator crystal d-sp: Diffractometer</p>									

Anexo C. Productividad Científica

C.1. Constancia de Primer Lugar en el Premio Energía Sustentable 2015 con el trabajo de investigación “Manufactura de espumas de magnesio con porosidad abierta para captura de CO₂”, otorgado por Secretaría de Energía (SENER), Asociación Mexicana de Economía Energética (AMEE), Capítulo México del World Energy Council (WEC-MEX), Asociación Mexicana de Energía (AME) y Asociación Mexicana de Gas Natural (AMGN).





Development of pure Mg open-cell foams as structured CO₂ captor



I.A. Figueroa^{a,*}, M.A. Suarez^a, M. Velasco-Castro^a, H. Pfeiffer^a, B. Alcántar-Vázquez^a, G. González^a, I. Alfonso^b, G.A. Lara-Rodríguez^a

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, C.P. 04510 México, D.F., Mexico

^b Instituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Morelia UNAM, Antigua Carretera a Pázcuaro No. 8701, Col. Ex-Hacienda de San José de la Huerta, C.P. 58190 Morelia, Michoacán, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 August 2015

Received in revised form 15 October 2015

Accepted 17 October 2015

Available online 21 October 2015

Keywords:

Thermogravimetric analysis

Oxidation

Isothermal experiments

CO₂ capture

Foams

ABSTRACT

The CO₂ capture capacity of the superficial oxide layer formed in pure open-cell Mg foams was studied at low temperatures (40–60 °C) varying the relative humidity from 40 to 80%. Mg foam samples with pore size of 350 μm and surface area of 5.4 m²/g were used for these analyses. Optical microscopy and X-ray diffraction techniques were used to characterize the cell structure and the superficial oxide formed in the cell-foams, respectively. The final products formed after the CO₂–H₂O capture experiments were identified by scanning electron microscopy and attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR). The MgCO₃ and other products, formed after CO₂ + H₂O capture process, were thermally decomposed, to quantify the amount of CO₂ captured by the superficial MgO layer using standard thermogravimetric analysis. The results showed that the highest amount of CO₂ captured was obtained at 60 °C and 80% of relative humidity, with a CO₂ capture capacity of 0.87 mmol/g, which is comparable with others CO₂ MgO-based captors. The considerable CO₂ capture capacity at low temperatures supports the potential of the pure open-cell Mg foams to be used as structured CO₂ captors.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Metallic foams are a new class of materials used as impact absorbers, dust and fluid filters, heat exchangers, flame arresters, among other applications, because these materials have shown a good combination of several properties, such as high strength-to-weight ratio, high energy absorption capacity, high gas and liquid permeability, low thermal conductivity and large surface area [1–3]. The development of Mg foams has been of great interest, because these materials have shown similar functionality of Al foams but with less weight. On the other hand, Mg foams have been mainly studied for their functional properties, i.e. sound and energy absorption capacity, excellent vibration reduction capacity and lately have been recognized as promising biomaterial for bone implants [4,5].

Recently, a special emphasis has been set on studying the separation of CO₂ from the flue gases present in the ecosystem. In that sense, different kind of materials has been studied as possible CO₂

captors, such as organic sorbents [6], zeolites [7], activated carbons [8], alkaline ceramics [9], hydrotalcites [10], calcium and magnesium oxides [11,12]. These oxides powders are widely used for CO₂ capture due their wide availability, low cost, and facility of being produced in bulk amounts.

The development of structured CO₂ captors such as single piece extruded lattices, CO₂ captor coating (e.g. zeolites) over metallic substrates, and silica gel packed within aluminum foams structures, is still under study [13]. These systems offer the advantages of greater structural stability compared to the normally reported compacted powders of CO₂ captors. It is worthy of note that the techniques to develop these systems are complex and expensive.

Based on the above, to date, there are not reports on pure open-cell Mg foams used as CO₂ captors. These Mg foams, with large surface area, could be oxidized in a controlled way to form superficial Mg oxides making them attractive as structured CO₂ captors. From an engineering point of view, the open-cell Mg foams could be used, as mentioned above, in functional applications (filters, thermal and acoustic insulation, energy absorbers, etc.) and as CO₂ captors at the same time. In addition, these can be used several times if the reaction products formed after CO₂ capture process are removed.

* Corresponding author.

E-mail address: iafigueroa@unam.mx (I.A. Figueroa).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2015.10.011>

0040-6031/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

Water steam is a very common component of flue gases emitted from different combustion process. Therefore, it is very important to analyze how the CO₂ capture is affected due its presence on the Mg oxide. The objective of the present work was to study the CO₂ capture using Mg oxide, derived from the surface oxidation of pure open-cell Mg foams. The process for CO₂ capture carry out at different relative humidities and low temperatures was also assessed.

2. Experimental procedures

2.1. Fabrication of Mg foams

Pure Mg open-cell foams were produced by the replication casting process with an atmosphere highly controlled (Ar). The porous preforms were manufactured using irregular particles of pure NaCl (<99.99%), which were sieved, separated in three average sizes and classified as (A) 350 μm, (B) 420 μm and (C) 590 μm ± 5 μm. The NaCl particles were cold pressed within the crucible to form the porous preforms. Mg ingots of commercial purity (99.5%) were placed over the preform and melted at 750 °C under a low (Ar) gas pressure (0.1 MPa). Afterwards, the NaCl preform was infiltrated with the molten metal using Ar at a pressure of 0.4 MPa, for 10 min. When the formed Mg–NaCl composite was completely solidified, this was extracted from the reactor, and then machined in order to obtain several samples for their analysis. The NaCl particles were completely dissolved in a solution of NaOH + H₂O. Based on the potential-pH (Pourbaix) diagram [14], it was essential to use a pH = 13, in order to avoid corrosion by pitting in the Mg matrix.

The average pore size was obtained by means of optical microscopy, where at least 100 measurements were taken for each sample. The density of the open-cell Mg foams was obtained using a pycnometer “ultrapyc 1200e” for solids, with cubic-shaped samples of ~1 cm³. On the other hand, the percentage of porosity *P* (%) was calculated using the relative density δ_{rel} . BET surface area was measured with a Bel-Japan Minisorp II equipment, employing a multipoint technique. The samples were degasified at room temperature under vacuum for 24 h before the N₂ adsorption–desorption test.

2.2. Superficial oxidation of the pure open-cell Mg foams

In order to determine the optimal superficial oxidation conditions for the Mg foams, a thermogravimetric analysis (TGA) was carried out using three different flows of oxygen (commercial purity) 20, 40 and 80 mL/min, in a temperature range from 30 to 550 °C. The oxidation tests were performed in a SDT600 instrument. Based in the TG analysis, the Mg foams were oxidized at 500 °C during 0.5, 1 and 2 h in a tubular furnace under an oxygen flow volume of 40 mL/min.

The oxidized samples were characterized by X-ray diffraction in order to determinate the kind and amount of the oxide formed on the foam surface. The comparison of relative heights method was used in the semi-quantitative XRD analysis. XRD patterns were obtained using a diffractometer D8 Advance-Bruker (with a Cu K α_1 radiation) and correlated with the corresponding JCPDS files. Additionally, the microstructural characterization of the oxidized samples before and after CO₂ capture experiments was determined by scanning electron microscopy using a JEOL JSM-7600F. A JEM-9320 FIB instrument was used to prepare the samples for the SEM analysis.

2.3. CO₂ capture

The CO₂ capture experiments were carried out in a water vapor environment. Isothermal experiments were performed at

different relative humidities (RH) (40, 60 and 80%) and temperatures of 40 and 60 °C. These experiments were performed using a temperature-controlled thermo-balance TA instrument model Q5000SA, equipped with a humidity-controlled chamber. All the experiments were realized employing distilled water and CO₂ (grade 3.0) as carrier gas. The CO₂ flow used was 100 mL/min, and the RH percentages were automatically controlled with the Q5000SA equipment.

After the isothermal experiments the samples were analyzed by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy using the attenuated total reflexion (ATR) module with the aim of identifying the reaction products and then by TGA, to perform a decomposition process. The TGA experiments were performed under N₂ atmosphere, in a temperature range from 30 to 450 °C, with a heating rate of 5 °C/min using a SDT600 equipment. For the FTIR spectroscopy, the samples were analyzed on a spectrometer Alpha-Platinum (Bruker). After the decomposition process, the samples were introduced in a reagent (100 g CrO₃, 5 g AgNO₃, 10 g Ba(NO₃)₂) with the purpose of cleaning the surface area for a new oxidation process.

3. Results and discussion

3.1. Cell structure

Fig. 1 shows the structures of pure Mg open-cell foams with three pore sizes: (a) (A) 350 μm, (b) (B) 420 μm, and (c) (C) 490 μm. From these images, it can be seen that the foams have a homogeneous pore distribution with size and shape equivalent to those of the NaCl particles used as space holders. Furthermore, these results clearly showed that the foams produced have interconnected porosity, which is of great importance for the objective of this work.

The percentage of porosity *Pr* (%) of Mg foams was calculated using the relative density, δ_{rel} (defined as the foam density δ^* between metal matrix density $\delta_{Mg} = 1.74 \text{ g/cm}^3$) in the following expression: $Pr (\%) = (1 - \text{relative density}) \times 100$.

Table 1 summarizes the obtained experimental parameters used to calculate the percent of porosity *Pr* (%). From this table, it can be seen that the *Pr* (%) increased as the pore size increases. On the other hand, when the pore size decreased, the relative density and the foam density also increased. This behavior has also been reported in previous works [15,16]. In the latter columns of Table 1, the values of the BET surface area and the cell-walls thickness of the foams are shown. Foams with pore size of 350 μm and relative density of 0.33 had the smallest cell-wall thickness (320 μm) and the highest surface area (5.1 m²/g). The surface area of the sample “C” was not measured because of its pore size exceeded the measuring capacity of the equipment. Based on the above, only the sample “A” with the highest surface area was used for the CO₂ capture study.

3.2. Superficial oxidation of open-cell Mg foams

The open-cell Mg foams must be composed by a solid Mg matrix and a thin MgO layer so that it can be used as structural CO₂ captor. To set the optimal superficial oxidation parameters such as oxygen flows, temperatures, times, etc., a thermo-gravimetric analysis under an oxygen atmosphere was used (as mentioned above). Fig. 2 shows an oxidation thermogram of open-cell Mg foams under three oxygen flows. Similar oxidation behaviors at flows between 20 mL/min and 80 mL/min were observed. It was found that these oxygen flow volumes did not influence the magnitude of superficial oxidation of open-cell Mg foams. This behavior could be attributed to a total saturation of the solid–gas interface. Therefore, for this work, a flow volume of 40 mL/min was used for

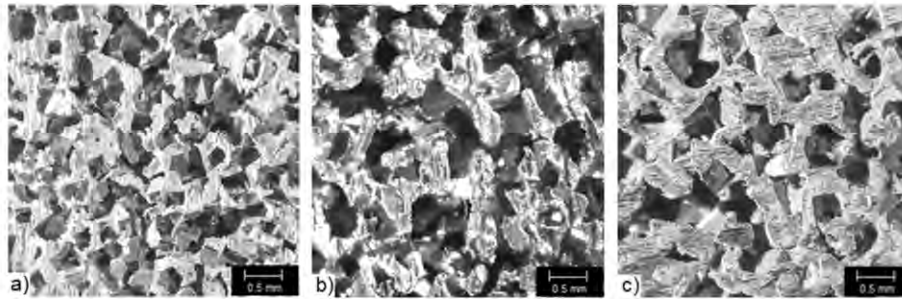


Fig. 1. Cell structure of open-cell Mg foams with different pore sizes: (a) (A) 350 μm , (b) (B) 420 μm , and (c) (C) 490 μm .

Table 1
Densities, porosities, cell-wall thickness ($\pm 10 \mu\text{m}$) and BET surface area of open-cell Mg foams.

Sample	Density of foams, ρ^a (g/cm^3)	Relative density, ρ^b [ρ_{Mg}]	Pr (%)	Surface area (m^2/g)	Average cell-thickness (μm)
(A) 350 μm	0.57	0.33	67	5.1	320
(B) 420 μm	0.47	0.27	73	4.4	370
(C) 490 μm	0.42	0.24	76	–	450

the oxidation procedure of the Mg foam samples within a tubular furnace. From the thermogram, an optimum temperature range from 475 $^\circ\text{C}$ to 550 $^\circ\text{C}$ for the oxidation of Mg foams was observed. A temperature of 500 $^\circ\text{C}$ was used for the oxidation of Mg foams because at higher temperatures the reactivity of Mg considerably increases. The oxidation time will be discussed later.

3.3. Identification of the phases

3.3.1. X-ray diffraction

Fig. 3 shows the XRD patterns of the Mg foams oxidized at 500 $^\circ\text{C}$ at different times. The diffractograms are mainly formed by the pure Mg (JCPDS file 00-004-0770) and for the MgO periclase compound (file JCPDS 01-089-4248) as it could be expected. Based on semi-quantitative XRD analysis, the amount of MgO obtained on the oxidized foams at times of 0.5 h, 1 h and 2 h were 3%, 5.5% and 8.9% (in wt.), respectively. Although, the samples heat-treated (oxidized) for 2 h showed the highest amount of MgO formation on the cell-surfaces, an analysis about its physical properties is required in

order to find out the optimum thickness for such oxide layer, which could lead to the highest amount of CO_2 capture.

3.3.2. SEM characterization

The structural analysis of the superficial oxide formed on the Mg foams is essential as this will be used for the CO_2 capture. Fig. 4a shows the smooth surface of the Mg matrix before of the oxidation process, where some small oxide particles were formed. Fig. 4b shows a representative SEM-micrograph of the oxide layer formed on the surface of the open-cell Mg foams as result of oxidation process. The EDS-microanalysis carried out on the oxide layer corroborated the type of oxide (MgO, periclase) formed on the Mg foam surface (Fig. 4b inset).

The resulting MgO layer displayed large amounts of micro-porosities and micro-cracks. The micro-porosity cannot be considered as a macroscopic defect, as through such defects, gases such as CO_2 , O_2 and water vapor (H_2O) can diffuse into this oxide layer, increasing the reaction area. On the other hand, these micro-cracks, which are typical of this kind of oxides, can be considered as an important defect. This defect tends to reduce its mechanical

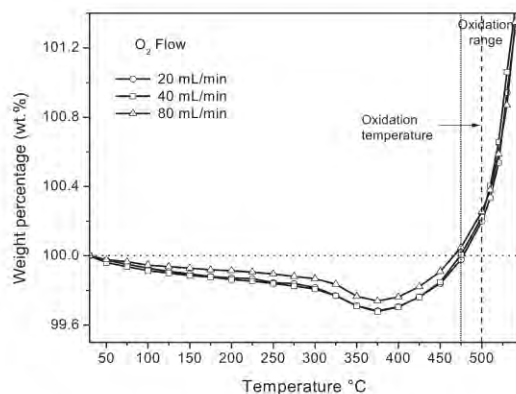


Fig. 2. Oxidation thermogram of pure open-cell Mg foams evaluated at different oxygen flow volumes.

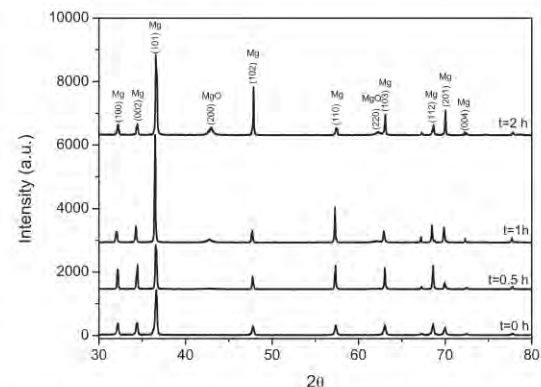


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of pure Mg foams oxidized at 500 $^\circ\text{C}$ at different times.

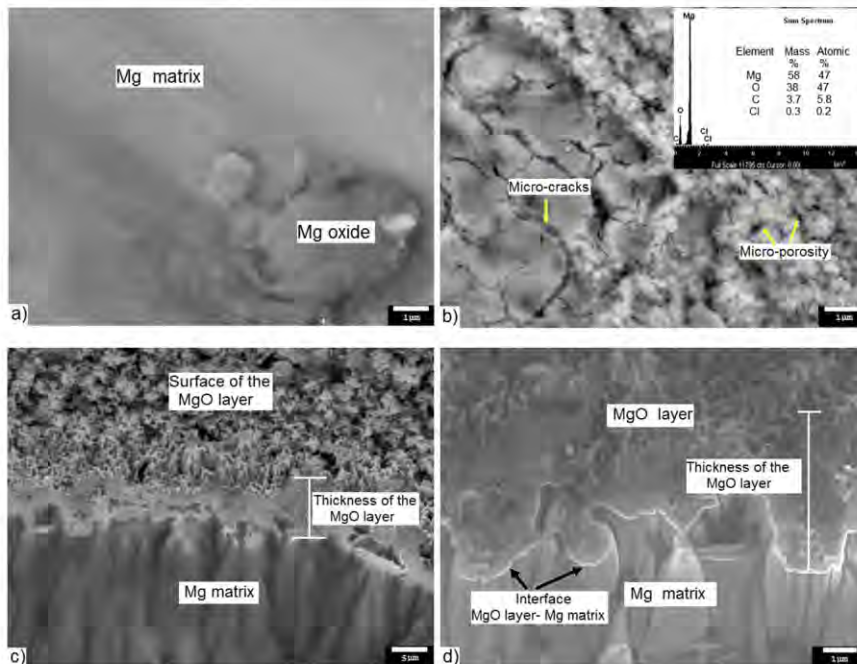


Fig. 4. (a) Surface of the Mg matrix, (b) surface layer of the MgO formed on oxidized samples (at 500 °C for 1 h), (c) cross section of the MgO layer and (d) morphology of MgO.

strength and affects the adherence to the metal matrix. Therefore, the thickness of the oxide layer should be limited to a few microns in order to maintain its structural integrity.

Fig. 4c shows the cross section of the sample oxidized at 500 °C for 1 h. The thickness of the MgO oxide layer as well as the interface Mg matrix–MgO oxide layer can be clearly observed. The interconnected porosity of the foams facilitated the oxygen flow through entire material, allowing the formation of an MgO layer on the cell walls of the Mg foams. The thickness of the MgO oxide layer was characterized and measured at different parts of the sample, i.e. from the outer surface to the center of the sample. The average thickness measured of the samples oxidized at 500 °C for 0.5, 1 and 2 h were of $1 (\pm 0.2)$, $6 (\pm 2)$ and $14 (\pm 2)$ μm , respectively. It is important to mention that the oxide layers with thicknesses between 6 and 8 μm were selected for the CO₂ capture experiments. This is due to the oxide layers with thickness higher than 14 μm presented discontinuities, produced by the fragmentation and detachment of such oxide.

Fig. 4d shows a SEM-micrograph magnification of the cross section of the MgO layer in which the structure of the MgO can be observed. The MgO layer formed on the cell-foam surface showed a kind of branched structure, uniformly distributed. Due to this branched structure, the surface texture of the oxide layer ended very rough.

3.4. Capture of CO₂

In order to determine the CO₂ capture capacity of the MgO layer formed on the surface of the open-cell Mg foams several isothermal experiments were conducted. The CO₂–H₂O capture experiments were carried out at low temperatures (40 °C and 60 °C) and different relative humidities (40–80%) using a CO₂ flow of 100 mL/min and

MgO weight of about 1.06 mg. This weight corresponds to the oxide layer formed on the surface of cubic shaped Mg foam samples (with an average volume of 0.064 cm³ and a weight of 36.5 mg), which was measured by means of TG analysis at a constant temperature of 500 °C, using a O₂ flow of 40 mL/min for 1 h.

Fig. 5a shows the isotherms performed at a temperature of 40 °C and relative humidities of 40, 60 and 80%. From these curves, it can be observed that most of the CO₂–H₂O capture process occurs during the first 40 min and the process reaches almost its equilibrium (saturation point) at ~60 min. In addition, the CO₂–H₂O capture capacity increased as relative humidity increases. The maximum weight gain of 3.4% was obtained for the sample tested at 80% RH, after 180 min of reaction.

Fig. 5b shows the isotherms evaluated at the highest temperature (60 °C) with the same relative humidity range. At this temperature, most of the CO₂–H₂O capture process took place during the first 70–80 min, and 10 min after, it seems to reach the equilibrium stage. At this temperature, the largest increment in weight was observed, recording a maximum increment of 5.8 wt% for the sample evaluated with 80% RH, after 180 min of reaction. The initial times for the CO₂–H₂O capture process obtained in the isotherms are slightly longer when compared with other CO₂ capture systems (commonly powders) [17,18]. A plausible explanation to this can be attributed to the partly porous structure of the oxide layer as well as its textural properties (surface area, porosity, etc.).

From the above, in general, these results suggested that the increments in temperature and relative humidity increased the CO₂–H₂O capture capacity of the MgO layer. From the literature, the following sequential reaction mechanism for the CO₂–H₂O capture on MgO was reported [19].



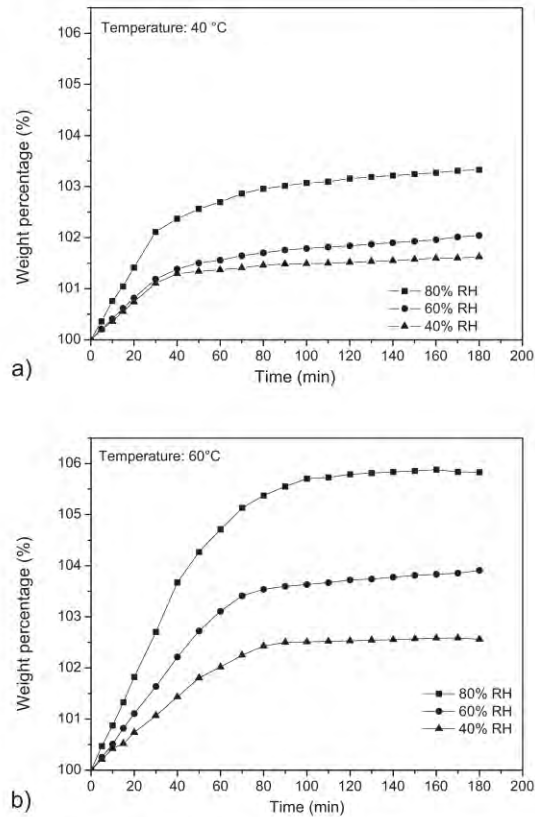
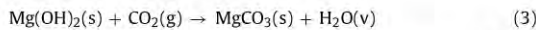
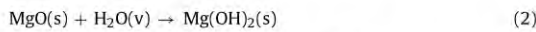


Fig. 5. Isotherms of $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ capture on Mg foams (oxidized at 500 °C for 1 h) varying the relative humidity at 40, 60 and 80% and temperatures of (a) 40 °C and (b) 60 °C.



In this sequential reaction mechanism, the steam water initially reacts with MgO to produce Mg(OH)_2 , reaction (2). Then, as the Mg(OH)_2 is more reactive to CO_2 than MgO, the CO_2 capture is increased, obtaining MgCO_3 plus H_2O as final products, reaction

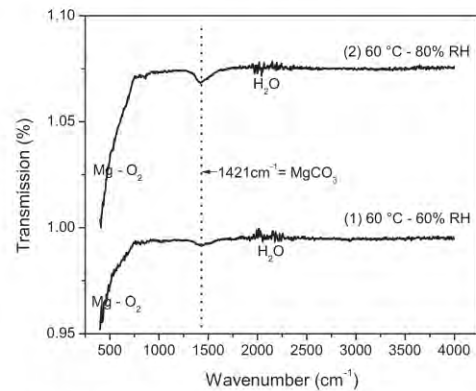


Fig. 7. Infrared spectra of Mg foam samples after $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ capture process.

(3). The H_2O acts as catalytic active specie, which does modify the activation energy value of the whole reaction process. The nature of this CO_2 capture reaction (3) is exothermic, with a ΔH value of -19.7 kJ/mol of CO_2 . This means that the heat required for the regeneration of the reverse reaction to form Mg(OH)_2 is lower, as reported in Ref. [20]. Therefore, the CO_2 capture reaction (3) can be carried out in several cycles. The Gibbs energy (ΔG) calculated for the capture reaction (3) was -12.69 kJ , therefore, the reaction could be considered as spontaneous, considering the reaction mechanism established in Eq. (3). A looping study for carbonation and de-carbonation of the reported material is in process and will be reported elsewhere.

In order to experimentally identify and quantify the final products obtained after the $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ capture experiments, the samples were analyzed by means of the SEM-EDS, TGA and FTIR techniques. It is worthy of note that due to the size of the sample used for the $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ capture experiments, it was not possible to use XRD technique, therefore, the FTIR technique was employed.

Fig. 6a shows an elemental mapping of elements and Fig. 6b shows a global SEM-EDS analysis carried out on the carbonated surface of Mg foams samples. The elemental mapping analysis showed a homogeneous distribution of the elements Mg, C and O. On the other hand, the global quantification of elements, i.e. Mg (22%), C (21%), O (56%), and traces (1%) in at%, indicated the formation of the MgCO_3 compound after the $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ capture process. The original branched morphology of the MgO shown in Fig. 4 was retained after this $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ capture process.

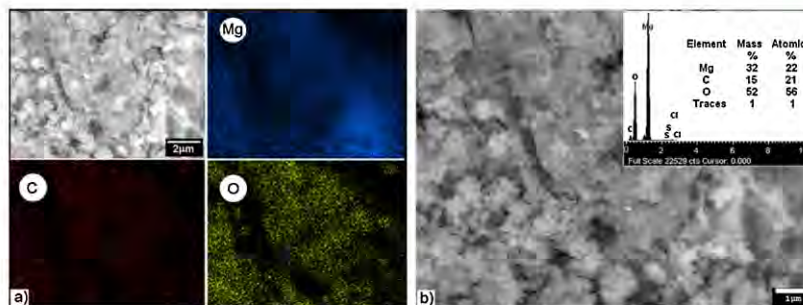


Fig. 6. (a) Distribution of elements (mapping) and (b) global SEM-EDS analysis of a selected section of the MgO layer after the $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ absorption process.

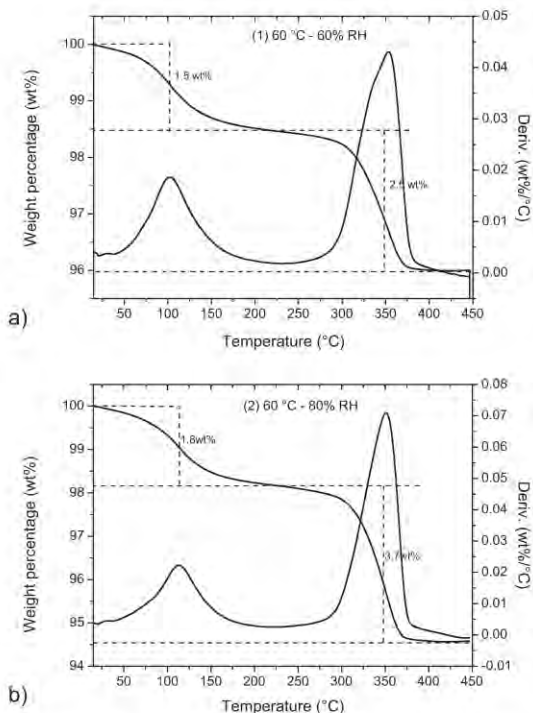


Fig. 8. TG and DTG curves of the samples treated at 60 °C and relative humidities of: (a) 60% RH and (b) 80% RH.

Fig. 7 shows the FTIR results performed on two samples (those with the highest weight gain) obtained from the isothermal experiments at 60 °C and 60% RH (1) and 80% RH (2). In both infrared spectra, a wide vibration band centered at 1421 cm^{-1} was observed, that corresponded to the MgCO_3 vibration. Besides, vibrations due to the presence of Mg-oxygen and H_2O , were also detected at wavenumber intervals of $400\text{--}750$ and $1800\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$, respectively. The reported signals for those components using FTIR agree well with those reported in the literature [21,22]. Besides, these results are also in agreement with the reaction mechanism for the $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ capture mentioned above.

The MgCO_3 formed during the $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ capture process was thermally decomposed to quantify the amount of CO_2 and H_2O captured by the MgO layer using a standard TG analysis. Fig. 8(a) and (b) shows two thermograms performed at $5\text{ }^\circ\text{C}$ per minute on the samples treated at (a) $60\text{ }^\circ\text{C} - 60\%$ RH and (b) $60\text{ }^\circ\text{C} - 80\%$ RH. In these thermograms, a total weight loss of 4 wt% and 5.5 wt% were obtained for the samples (1) $60\text{ }^\circ\text{C} - 60\%$ RH and (2) $60\text{ }^\circ\text{C} - 80\%$ RH, respectively. The weight losses are attributed to dehydration and decarbonation processes.

The first drop in weight observed in the TG curves between room temperature and $200\text{ }^\circ\text{C}$ is due to the dehydration process. Samples $60\text{ }^\circ\text{C} - 60\%$ RH (1) and $60\text{ }^\circ\text{C} - 80\%$ RH (2) lost 1.5 and 1.8 wt%, respectively. According to the reaction proposed by James C. Fisher et al., the MgCO_3 carbonate can be decomposed between 375 and $400\text{ }^\circ\text{C}$ and release CO_2 [23]. Therefore, the second drop in weight observed in the thermograms (between 300 and $400\text{ }^\circ\text{C}$) corresponded to the CO_2 capture capacity with values of 2.5 and 3.7 wt%, equivalent to 0.58 mmol/g , and 0.87 mmol/g for samples

(1) and (2), respectively. Please note that the CO_2 capture capacities are comparable with others MgO based powder systems studied for the CO_2 capture [24,25]. Should the increment of CO_2 capture capacity of the Mg is required; the increment of MgO layer and/or by coating its superficial area with alkaline metals could be highly advisable.

It is worth mentioning that the lack of adherence of the MgCO_3 layer formed after the $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ capture is considered in this work as beneficial, as when the cyclic $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ capture capacity of the MgO decreases, this layer can be chemically or mechanically removed and the formation of a new MgO layer will be possible. Considering the thickness of the cell-foams ($320\text{ }\mu\text{m}$) and the MgO oxide layer ($6\text{--}8\text{ }\mu\text{m}$), the Mg foams under study could be used at least 10 times keeping the strength of the metallic structure. It should also be borne in mind that the material reported in this work could, easily, withstand the stresses (tensile-compressive) produced by the change of volume of the formed ceramic-based layer used to capture the CO_2 . On this basis, if we start with foams produced with pure MgO, as soon as the capture CO_2 capture takes place, the change in volume that occurs during the reaction to produce MgCO_3 will embrittle the MgO foam, cracking and crumbling it apart, and therefore, limiting the engineering application of this and any other CO_2 captor ceramic-based powders. Besides, with the process reported here, it is possible to produce metallic foams from rather small samples to several dozens of millimeters.

4. Conclusions

The CO_2 capture capacity of the pure open-cell Mg foams depends of several factors such as (1) cell structure, pore size, percentage of porosity and surface area, (2) amount of the MgO formed on the foam surface, and (3) $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ capture process variables, such as temperature and relative humidity (RH). The MgO layers (with thicknesses between 6 and $8\text{ }\mu\text{m}$) formed on the Mg foams with pore size of $350\text{ }\mu\text{m}$ showed the maximum CO_2 capture capacity (0.87 mmol/g) at $60\text{ }^\circ\text{C}$ and 80% RH. This considerable CO_2 capture capacity of the pure open-cell Mg foams at low temperatures opens the possibility of using them as structured CO_2 captors. The development of pure open-cell Mg foams as structured CO_2 captors does not require complex processing techniques; therefore, the open-cell Mg foams can be used for the separation of carbon dioxide from environmental fulfilling their functional applications and with the possibility to be reused several times. In addition, the ultra-lightweight porous structure of these Mg foams can be coated with other CO_2 captor materials and increase this capture capacity. Therefore, the coating of the superficial area with alkaline metals could be highly advisable if the increment of CO_2 capture capacity of the Mg foam is required.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support from SENER–CONACYT 151496 for funding the project. C. Flores, O. Novelo, J. Romero, A. Tejada, J. Morales, E. Sánchez, E. Hernández-Mecinas, J.M. Garcia and F. Garcia are also acknowledge for their technical support. “Por mi raza hablará el espíritu”.

References

- [1] J. Banhart, Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2002) 559.
- [2] L.J. Gibson, Mechanical behavior of metallic foams, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30 (2000) 191–227.
- [3] H.P. Degischer, in: H.P. Degischer, B. Kriszt (Eds.), *Handbook of Cellular Materials Production, Processing, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, pp. 5–7.

- [4] D.H. Yang, B.Y. Hur, S.R. Yang, Study on fabrication and foaming mechanism of Mg foam using CaCO_3 as blowing agent, *J. Alloys Compd.* 461 (2008) 221–227.
- [5] M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias, Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review, *Biomaterials* 27 (2006) 1728–1734.
- [6] R. Maceiras, S.S. Alves, M.A. Cancela, E. Alvarez, Effect of bubble contamination on gas–liquid mass transfer coefficient on CO_2 absorption in amine solutions, *Chem. Eng. J.* 137 (2008) 422–427.
- [7] E. Diaz, E. Muñoz, A. Vega, S. Ordoñez, Enhancement of the CO_2 retention capacity of Y-zeolites by Na and Cs treatments: effect of adsorption temperature and water treatment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 412–418.
- [8] C. Pevida, M.G. Plaza, B. Arias, H. Feroso, F. Rubiera, J. Pis, Surface modification of activated carbons for CO_2 capture, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 7165–7172.
- [9] B.N. Nair, R.P. Burwood, V.J. Goh, K. Nakagawa, T. Yamaguchi, Lithium based ceramic materials and membranes for high temperature CO_2 separation, *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 511–541.
- [10] E.L.G. Olvera, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, CO_2 sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 137–147.
- [11] D.Y. Lu, R.W. Hughes, E.J. Anthony, V. Manovic, Sintering and reactivity of CaCO_3 based sorbents for in situ CO_2 capture in fluidized beds under realistic calcinations conditions, *J. Environ. Eng.* 135 (2009) 404–410.
- [12] S.C. Lee, H.J. Chae, S.J. Lee, B.Y. Choi, C.K. Yi, J.B. Lee, C.K. Ryu, J.C. Kim, Development of regenerable MgO based sorbent promoted with K_2CO_3 for CO_2 capture at low temperatures, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 2736–2741.
- [13] J. Knox, D. Howard, J. Perry, Engineered structured sorbents for the adsorption of carbon dioxide and water vapor from manned spacecraft atmosphere: applications and modeling 2007/2008, in: *International Conference of Environmental Systems*, 2008, 01–2094.
- [14] A. Shaw Barbara, Corrosion resistance of magnesium alloys ASM Handbook, *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection (#06494G)*, 13A, 2003, pp. 694.
- [15] J. Trinidad, I. Marco, G. Arruebarrena, J. Wendt, D. Letzig, E. Sáenz de Argandoña, R. Goodall, Processing of magnesium porous structures by infiltration casting for biomedical applications, *Adv. Eng. Mater.* 16 (2014) 241–247.
- [16] J.O. Osorio-Hernández, M.A. Suarez, R. Goodall, G.A. Lara-Rodriguez, I. Alfonso, I.A. Figueroa, Manufacturing of open-cell Mg foams by replication process and mechanical properties, *Mater. Des.* 64 (2014) 136–141.
- [17] M.K. Ram Reddy, Z.P. Xu, G.Q. (Max) Lu, J.C. Diniz da Costa, Influence of water on high-temperature CO_2 capture using layered double hydroxide derivatives, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 2630–2636.
- [18] L. Martinez-dlCruz, H. Pfeiffer, Microstructural thermal evolution of the Na_2CO_3 phase produced during a Na_2ZrO_3 – CO_2 chemisorption process, *J. Phys. Chem. C* 116 (17) (2012) 9675–9680.
- [19] S. Wang, S. Yan, X. Ma, J. Gong, Recent advances in capture of carbon dioxide using alkali-metal-based oxides, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3805.
- [20] R.V. Siriwardane, R.W. Stevens, Novel regenerable magnesium hydroxide sorbents for CO_2 capture at warm gas temperature, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 2135–2141.
- [21] K. Nakamoto, *Infrared Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, 2009.
- [22] F.A. Miller, C.H. Wilkins, *Anal. Chem.* 24 (1952) 1253.
- [23] J.C. Fisher, R.V. Siriwardane, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ for CO_2 capture from high-pressure, moderate-temperature gas streams, *Energy Fuels* 28 (2014) 5936–5941.
- [24] M. Bhagiyalakshmi, J.Y. Lee, H.T. Jang, Synthesis of mesoporous magnesium oxide: its application to CO_2 chemisorption, *Int. J. Greenh. Gas Control* 4 (2010) 51–56.
- [25] M. Bhagiyalakshmi, P. Hemalatha, M. Ganesh, P.M. Mei, H.T. Jang, A direct synthesis of mesoporous carbon supported MgO sorbent for CO_2 capture, *Fuel* 90 (2011) 1662–1667.

C.3. Constancia de Primer Lugar en la presentación oral del proyecto “Espumas de poro abierto base magnesio como captore de CO₂”, en el marco del 4to Simposio de Estudiantes Asociados al IIM.



The certificate features a decorative left border with a green and blue abstract design and the UNAM coat of arms. The top header includes the university and institute names, and a logo of two stylized figures. The main text is centered, mentioning the recipient's name and the specific achievement in a chemistry-related project. It is signed by the IIM Director and the Academic Secretary.

Universidad Nacional Autónoma de México
Instituto de Investigaciones en Materiales

Otorga la presente

Constancia
a:

Mauro Velasco Castro

Por obtener el **primer lugar** en la presentación oral del trabajo:

Espumas de poro abierto base magnesio como captore de CO₂

en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales en el marco del
4^{to} Simposio de estudiantes asociados al IIM
y 2^a Reunión Anual del Capítulo Estudiantil IIM-SMM
del 6 al 8 de abril de 2016, Ciudad Universitaria, CDMX.

Ana Martínez Vázquez
Dra. Ana María Martínez Vázquez
Directora del IIM, UNAM.

J. A. Hernández Cordero
Dr. Juan A. Hernández Cordero
Secretario Académico del IIM, UNAM.

C.4. Attendance Certificate of the 14th International Conference on Carbon Dioxide Utilisation (ICCDU). Poster Presentation. Title: Development of pure Mg open-cell foams as structured CO₂ captor, held from 11th - 15th September 2016, Sheffield, UK.



Mauro Velasco-Castro
UNAM
mauveca87@gmail.com

Professor Peter Styring
Mappin Street
Sir Robert Hadfield Building
S1 3 JD Sheffield
United Kingdom

Email: info@iccd2016.org.uk

20th September 2016

Subject: Confirmation of attendance the 14th International Conference on Carbon Dioxide Utilisation, 11th-15th September 2016, Sheffield, UK

To whom it may concern,

I would like to confirm that Mauro Velasco-Castro, UNAM ; has attended the 14th International Conference on Carbon Dioxide Utilisation from 11th-15th September 2016 in Sheffield, UK

Yours sincerely

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Peter Styring', written in a cursive style.

Peter Styring

Chair and Head of the Organisation Committee
14th International Conference on Carbon Dioxide Utilisation