



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN COMO MATERIALES CAPTORES DE CO<sub>2</sub>  
DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA Li<sub>2</sub>(Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. Ana del Carmen Yañez Aulestia

Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

Instituto de Investigaciones de Materiales

Ciudad de México, Diciembre 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).

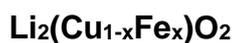
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN COMO MATERIALES CAP-  
TORES DE CO<sub>2</sub> DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA**



**TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRA EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**Q. Ana del Carmen Yañez Aulestia**



México, Ciudad de México

2017

## **JURADO ASIGNADO**

Presidente: Dr. Lauro Bucio Galindo

Vocal: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

Vocal: Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz

Vocal: Dr. José Ortiz Landeros

Secretario: Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado

### **Lugar donde se realizó la investigación**

La investigación se llevó a cabo en el Laboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS), en el Instituto de Investigaciones de Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

### **Parte de este trabajo fue presentado en:**

XXVI International Materials Research Congress (IMRC 2017), realizado en Cancún-Quintana Roo, en modalidad de póster. A. Yañez-Aulestia, H. Pfeiffer.  $\text{Li}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_2$  solid solution as  $\text{CO}_2$  capture materials in wet conditions: iron addition effect

### **Tutor de Tesis:**

Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

---

**Firma**

### **Presenta:**

Q. Ana del Carmen Yañez Aulestia

---

**Firma**

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres, Pablo y Marisol, a quienes tengo infinito amor, admiración y gratitud, por ser ejemplo de amor sincero, entrega, trabajo y sencillez, por ser mi apoyo incondicional permanente, y por enseñarme a ser fuerte y no dejar que me rinda ante las adversidades.

A las personas que hacen muy agradable mi estancia en México, a mi tutor de tesis por brindarme su apoyo, a mis compañeros y compañeras del laboratorio LaFReS y a mis amigos.

Agradezco el apoyo de CONACYT por la beca para realizar los estudios de Maestría, número de becaria: 596647

El proyecto de investigación se realizó en el Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS), en el Instituto de Investigaciones de Materiales (IIM), bajo la supervisión del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea. El trabajo contó con el apoyo financiero de SENER-CONACYT 251801 y con el apoyo técnico de M. en C. Adriana Tejeda, Fis. Josué Romero y el Dr. Omar Novelo.

## CONTENIDO

	pág.
<b>PÁGINAS PRELIMINARES</b> .....	i-xi
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1 PROBLEMA AMBIENTAL .....	1
1.1.1 <i>La atmósfera y sus contaminantes</i> .....	1
1.1.2 <i>Dióxido de Carbono, CO<sub>2</sub></i> .....	3
1.2 PROCESOS Y MATERIALES PARA CAPTURA DE CO <sub>2</sub> .....	5
1.2.1 <i>Materiales sólidos para captura de CO<sub>2</sub></i> .....	6
1.2.1.1 <i>Materiales Cerámicos Alcalinos</i> .....	9
1.2.1.2 <i>Modificaciones Químicas en los cerámicos alcalinos para mejorar la captura de CO<sub>2</sub></i> .....	12
1.3 IMPORTANCIA Y JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	15
1.4 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.....	16
1.5 HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN.....	16
1.6 OBJETIVOS .....	16
1.6.1 <i>General</i> .....	16
1.6.2 <i>Específicos</i> .....	16
<b>CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA</b> .....	<b>17</b>
2.1 MÉTODO DE SÍNTESIS .....	17
2.2 CARACTERIZACIÓN.....	17
2.2.1 <i>Difracción de rayos X</i> .....	18
2.2.2 <i>Microscopía electrónica de barrido</i> .....	19
2.2.3 <i>Método de adsorción de nitrógeno</i> .....	19
2.2.3.1 <i>Método para determinación de área superficial</i> .....	20
2.2.4 <i>Desorción a temperatura programada</i> .....	21
2.2.5 <i>Método de determinación de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub></i> .....	22
2.2.5.1 <i>Análisis termogravimétrico</i> .....	23
2.2.6 <i>Espectroscopía Infrarroja</i> .....	23
2.2.7 <i>Estudio del efecto de las presiones parciales de una mezcla de gases en la captura de CO<sub>2</sub></i> .....	24
<b>CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>26</b>
3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CERÁMICOS .....	26

3.2 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE CAPTURA DE CO <sub>2</sub> .....	33
3.2.1 <i>Captura en condiciones húmedas</i> .....	34
3.2.1.1 Análisis cinético de las isothermas de quimisorción de CO <sub>2</sub> en condiciones húmedas.....	46
3.2.2 <i>Captura a temperaturas altas</i> .....	48
3.2.2.1 Análisis cinético de las isothermas de sorción de CO <sub>2</sub> altas temperaturas .....	51
3.2.3 <i>Estudio del efecto de las presiones parciales de una mezcla de gases en la   captura de CO<sub>2</sub></i> .....	54
3.2.3.1 Análisis en el cuprato de litio, Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub> .....	55
3.2.3.2 Análisis en la solución sólida, Li <sub>2</sub> (Fe <sub>0.05</sub> Cu <sub>0.925</sub> )O <sub>2</sub> .....	65
3.2.3.3 Análisis en el compuesto, Li <sub>2</sub> (Fe <sub>x</sub> Cu <sub>1-3x/2</sub> )O <sub>2</sub> .CuO. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	70
3.2.3.4 Comparación de los mejores resultados de las mezclas de gases entre los tres compuestos .....	75
<b>CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES</b> .....	<b>77</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>79</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>87</b>
ANEXO A .....	87
ANEXO B .....	89
ANEXO C .....	89

## LISTA DE TABLAS

	<b>pág.</b>
Tabla 3.1. Parámetros de red de los compuestos sintetizados .....	28
Tabla 3.2. Superficie específica de los materiales sintetizados .....	31
Tabla 3.3. Micrografías con electrones secundarios a diferentes humedades relativas de los compuestos sintetizados, después de la captura de CO <sub>2</sub> en condiciones húmedas. ..	40
Tabla 3.4. Micrografías con electrones retrodispersados de los compuestos sintetizados a 60% HR después de la captura de CO <sub>2</sub> . .....	42
Tabla 3.5. Micrografías a de la descomposición posterior a la captura de CO <sub>2</sub> a 40 y 80 % de humedad relativa y del Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> sintético. ....	45
Tabla 3.6. Constantes cinéticas del ajuste lineal para las isotermas a humedad relativa variable a tiempos cortos .....	48
Tabla 3.7. Constantes cinéticas del ajuste lineal para las isotermas a altas temperaturas a tiempos cortos .....	53

## LISTA DE FIGURAS

pág.

Figura 1.1. Esquema del efecto invernadero.....	2
Figura 1.2. Emisiones antropógenas anuales totales de gases de efecto invernadero.....	3
Figura 1.3. Promedio mensual global de CO <sub>2</sub> durante los cuatro últimos años según los datos de la División de Monitoreo Global del NOAA / Laboratorio de Investigación del Sistema Terrestre en una red distribuida mundialmente de sitios de muestreo de aire.....	4
Figura 1.4. Relación entre las temperaturas promedio del planeta y la concentración de CO <sub>2</sub> desde 1958 a 2014.....	5
Figura 1.5. Sorbentes que se utilizan en la captura de CO <sub>2</sub> .....	7
Figura 1.6. Capacidad teórica máxima de captura en mmol/g para algunos cerámicos alcalinos y el intervalo de temperatura en los que capturan CO <sub>2</sub> . .....	10
Figura 1.7. Aumento de la masa de Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub> en función de la temperatura por la captura de CO <sub>2</sub> .....	11
Figura 1.8. Esquema del comportamiento del Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub> bajo diferentes presiones parciales de CO <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> en función de la temperatura.....	12
Figura 1.9. Diagramas de fase para los sistemas binarios Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> y Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	13
Figura 3.1. Difractogramas de rayos X de los compuestos sintetizados, y la ampliación de las reflexiones en el plano (101) y (104) para apreciar los desplazamientos.....	27
Figura 3.2. Estructura cristalina del Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub> .....	29
Figura 3.3. Curvas de adsorción- desorción con N <sub>2</sub> de los tres compuestos.....	30
Figura 3.4. Desorción a temperatura programada de los compuestos con previa adsorción de: a) CO <sub>2</sub> y b) CO.....	32
Figura 3.5. Micrografías con electrones secundarios de las muestras sintetizadas.....	33
Figura 3.6. Termograma a 60°C a humedad relativa variable en atmosfera de N <sub>2</sub> .....	34
Figura 3.7. Termograma a 60°C a humedad relativa variable en atmósfera de CO <sub>2</sub> .....	35
Figura 3.8. Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> en condiciones húmedas de los compuestos sintetizados.....	37
Figura 3.9. Difractogramas de los productos de las isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> en condiciones húmedas de los compuestos sintetizados .....	38
Figura 3.10. Espectros de infrarrojo posteriores a la captura de CO <sub>2</sub> en condiciones húmedas de los tres compuestos.....	39
Figura 3.11. Termogramas de las descomposiciones de los productos de las isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> en condiciones húmedas de los compuestos sintetizados.....	43

Figura 3.12. Curvas de deshidratación, dehidroxilación y descarbonatación obtenidas de las descomposiciones posteriores a la captura de CO <sub>2</sub> en condiciones húmedas.....	44
Figura 3.13. Micrografías de Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> sintético.....	46
Figura 3.14. Ajustes lineales a tiempos cortos de las isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> en condiciones húmedas de los compuestos sintetizados .....	47
Figura 3.15. Termogramas dinámicos de la captura de CO <sub>2</sub> de los tres compuestos sintetizados.....	49
Figura 3.16. Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> a altas temperaturas de los compuestos sintetizados.....	50
Figura 3.17. Captura máxima de CO <sub>2</sub> a diferentes temperaturas de los compuestos sintetizados.....	51
Figura 3.18. Gráficas del ajuste lineal con un modelo de primer orden para las isotermas de CO <sub>2</sub> a altas temperaturas de los compuestos sintetizados.....	52
Figura 3.19. Gráficas de ajuste al modelo de Eyrin para los sistemas Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> , Li <sub>2</sub> (Fe <sub>0.05</sub> Cu <sub>0.925</sub> )O <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> y Composito-CO <sub>2</sub> a altas temperaturas.....	54
Figura 3.20. Evolución de los gases durante el aumento de temperatura del reactor fijo para el cuprato de litio con CO <sub>2</sub> o CO, con sus respectivos termogramas dinámicos.....	56
Figura 3.21. Evolución de los gases durante el aumento de temperatura en el reactor de lecho fijo para el cuprato de litio con tres mezclas binarias de gases con sus respectivos termograma dinámicos .....	58
Figura 3.22. Evolución de los gases durante el aumento de temperatura en el reactor de lecho fijo para el cuprato de litio y la mezcla CO <sub>2</sub> -CO-O <sub>2</sub> , con sus respectivos termograma dinámicos .....	59
Figura 3.23. Isotermas por 180 minutos de dos mezclas de gases: CO <sub>2</sub> -CO y CO <sub>2</sub> -CO-O <sub>2</sub> que reaccionan con cuprato de litio.....	60
Figura 3.24. Difractogramas de rayos X de los productos de las isotermas de CO <sub>2</sub> - CO y CO <sub>2</sub> -CO-O <sub>2</sub> con el cuprato de litio.....	62
Figura 3.25. Desorción a temperatura programada para el cuprato de litio previa a la reacción con gases con presión parcial de 0.05 cada uno.....	65
Figura 3.26. Evolución de los gases durante el aumento de temperatura en el reactor de lecho fijo para la solución sólida Li <sub>2</sub> (Fe <sub>0.05</sub> Cu <sub>0.925</sub> )O <sub>2</sub> , con sus respectivos termograma dinámicos .....	66
Figura 3.27. Isotermas por 180 minutos de dos mezclas de gases: CO <sub>2</sub> -CO y CO <sub>2</sub> -CO-O <sub>2</sub> que reaccionan con la solución sólida.....	68
Figura 3.28. Difractogramas de rayos X de los productos de las isotermas de CO <sub>2</sub> - CO y CO <sub>2</sub> -CO-O <sub>2</sub> en la solución sólida.....	69

Figura 3.29. Desorción a temperatura programada para la solución sólida previa a la reacción con gases con presión parcial de 0.05 cada uno. ....	70
Figura 3.30. Evolución de los gases durante el aumento de temperatura en el reactor fijo para el compuesto $\text{Li}_2(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-3x/2})\text{O}_2\text{-CuO-Fe}_2\text{O}_3$ y sus termogramas respectivos. ....	71
Figura 3.31. Isotermas por 180 minutos de dos mezclas de gases: $\text{CO}_2\text{-CO}$ y $\text{CO}_2\text{-CO-O}$ que reaccionan el compuesto .....	72
Figura 3.32. Difractogramas de rayos X de los productos de las isotermas de $\text{CO}_2\text{-CO}$ y $\text{CO}_2\text{-CO-O}_2$ para el compuesto .....	73
Figura 3.33. Desorción a temperatura programada para el compuesto previa a la reacción con gases con presión parcial de 0.05 cada uno. ....	74
Figura 3.34. Termogramas isotérmicos para dos mezclas de gases: $\text{CO}_2\text{-CO}$ y $\text{CO}_2\text{-CO-O}_2$ de los tres compuestos a $700^\circ\text{C}$ . ....	75
Figura A.1. Difractogramas de rayos X donde se compara las síntesis realizadas utilizando el método de estado sólido con prensado y sin prensado previo a la calcinación. ....	87
Figura B.1. Energía libre de Gibbs ( $\Delta\text{G}$ ) calculada para los sistemas de reacción: $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2$ , $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}$ , $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO-O}_2$ y $\text{CO-O}_2$ utilizando $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ como catalizador.....	87
Figura B.2. Calor de las reacciones ( $\Delta\text{H}$ ) calculado para los siguientes sistemas de reacción: $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2$ , $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}$ , $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO-O}_2$ y $\text{CO-O}_2$ utilizando $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ como catalizador. ....	87
Figura C.1. Evolución de los gases durante el aumento de temperatura en el reactor de lecho fijo para la solución sólida $\text{Li}_2(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-3x/2})\text{O}_2$ . ....	87
Figura C.2. Evolución de los gases durante el aumento de temperatura en el reactor de lecho fijo para el compuesto $\text{Li}_2(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-3x/2})\text{O}_2\text{-CuO-Fe}_2\text{O}_3$ . ....	91

## RESUMEN

Dentro del contexto global de la contaminación ambiental, el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es uno de los principales causantes del efecto invernadero. Por esta razón, se han reportado trabajos que han propuesto diversos tipos de materiales como posibles captadores de  $\text{CO}_2$ ; el cerámico alcalino, cuprato de litio ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ) presenta alta estabilidad térmica, amplio intervalo de temperaturas de captura de  $\text{CO}_2$ , y una cinética de reacción rápida. En este trabajo se incluye iones hierro(III) en el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , formando parte de su estructura cristalina, como solución sólida, y fuera de la misma, formando un compuesto. Estos compuestos se proponen con el fin de analizar el efecto del  $\text{Fe}^{3+}$  en el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  al realizar la captura de  $\text{CO}_2$  en diferentes condiciones fisicoquímicas, ya que se ha reportado que las modificaciones químicas pueden inducir variaciones estructurales, de reactividad y cinéticas.

Los tres compuestos obtenidos se sinterizaron por reacción en estado sólido: cuprato de litio, ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ), la solución sólida de composición ( $\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.925})\text{O}_2$ ) y un compuesto ( $\text{Li}_2(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-3x/2})\text{O}_2\text{-CuO-Fe}_2\text{O}_3$ ) donde la cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  dentro de la estructura cristalina de  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  es menor a 0.05 ( $0 < x < 0.05$ ). Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X, adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y microscopía electrónica de barrido. Se evaluó la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  de la solución sólida y el compuesto en comparación al cuprato de litio en diferentes condiciones: utilizando humedad relativa a 60 °C, altas temperaturas y en mezclas de gases con presiones parciales.

En presencia de humedad relativa a 60 °C de temperatura, la sorción de  $\text{CO}_2$  se favorece con el aumento de humedad relativa y la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  en la estructura. El  $\text{Fe}^{3+}$  dentro de la estructura promueve el movimiento de los átomos por las vacancias generadas y el óxido de férrico de la superficie puede contribuir de dos formas a la captura, debido a la hidroxilación previa a la captura y como catalizador en la reacción. La mejor captura de  $\text{CO}_2$  es a 80% HR, con una eficiencia de captura es 52.3% para el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  y de 54.0% para la solución sólida y a 70% HR con 46.4% de captura para el compuesto.

A altas temperaturas (350-750 °C), la captura de  $\text{CO}_2$  mejora como una función de la temperatura, y por la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  en la estructura cristalina del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . A 750 °C se llega a una eficiencia de reacción superior al 80% ya que la captura de  $\text{CO}_2$ , es de 33.7% para el cuprato de litio, 34.1% para la solución sólida y 35.8% para el compuesto. Además, se determinó que la quimisorción de  $\text{CO}_2$  con los compuestos que tienen  $\text{Fe}^{3+}$  presentan

una dependencia mayor con la temperatura en comparación al cuprato de litio. Los valores de entalpia de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ) son de 53.6 kJ/mol para el cuprato de litio, 67.4 kJ/mol para la solución sólida y 62.1 kJ/mol para el composito.

Para el estudio del efecto de las presiones parciales de una mezcla de gases en la captura de  $\text{CO}_2$ , se utilizaron  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  y las mezclas  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ - $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ - $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$ - $\text{O}_2$ , de las cuales se eligieron  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$ - $\text{O}_2$  debido a que muestran varios procesos de interés cuando se someten a un intervalo de 30 a 900 °C. El  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  es capaz de catalizar la conversión de  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$  y posteriormente quimisorber el  $\text{CO}_2$  producido. En ausencia de oxígeno se lleva a cabo la oxidación del  $\text{CO}$  y la reducción del cobre en el cerámico, mientras que, si hay oxígeno, el cerámico actúa como catalizador en la conversión de  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$ , y la captura se incrementa. En la mezcla  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$ , a mayor presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  dentro de la estructura cristalina del cuprato de litio se disminuye la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  y en la mezcla  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$ - $\text{O}_2$  la captura se favorece para la solución sólida y el composito ya el efecto de la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  dentro de la estructura ayuda a la catálisis y posterior captura del  $\text{CO}_2$ . Entre los procesos de oxidación y captura, la oxidación es la que se produce más rápido.

**PALABRAS CLAVES:** cuprato de litio, captura de  $\text{CO}_2$ , solución sólida, hierro.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

De entre las grandes problemáticas de los últimos años en el campo de ciencia y tecnología se encuentra la contaminación ambiental generada por el gasto de la energía creada por la combustión y la producción de nuevas fuentes de energía que sean amigables con el ambiente.

### 1.1 Problema ambiental

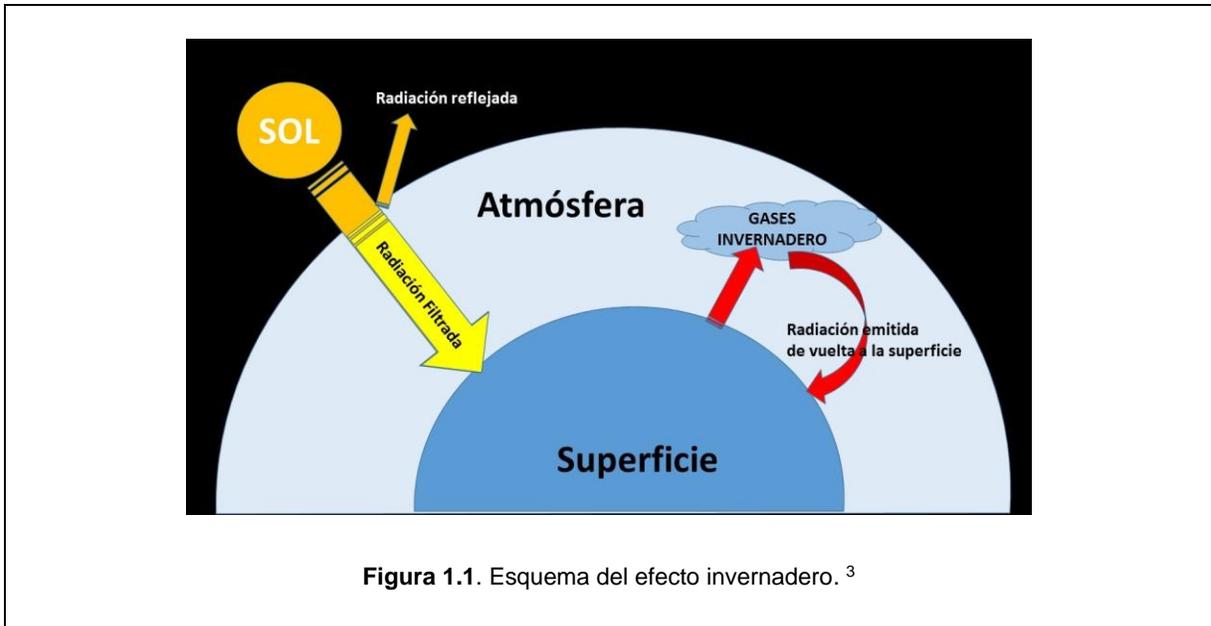
#### 1.1.1 La atmósfera y sus contaminantes

La atmósfera es la cubierta gaseosa que rodea la Tierra, y está formada principalmente por nitrógeno (78,1 % en volumen) y por oxígeno (20,9 % en volumen), junto con una serie de pequeñas cantidades de otros gases como argón (0,93 % en volumen), helio, y gases radiactivos de efecto invernadero como el dióxido de carbono (0,035 % en volumen) y el ozono. Además, la atmósfera contiene vapor de agua, con una cantidad variable pero que es normalmente de 1 % en volumen<sup>1</sup>.

La vida en la Tierra depende de la energía que recibe del Sol, cerca de la mitad de la luz que llega a la atmósfera pasa a través del aire y las nubes para llegar a la superficie donde se absorbe y luego se emite hacia el espacio en forma ondas infrarrojas (calor). De este calor, el 90% es absorbido por los gases de efecto invernadero. El efecto invernadero ocurre de manera natural en la atmósfera de la Tierra, y permite que exista la vida tal y como la conocemos en el planeta; pues sin él, la temperatura promedio de la Tierra sería inferior a los  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}^2$ .

Los gases de efecto invernadero reciben su nombre porque, de manera semejante a unas paredes, conducen al aumento de la temperatura de la superficie del planeta al interactuar con la energía que proviene del Sol. Aunque la manera de atrapar el calor de un invernadero es fundamentalmente diferente a cómo funcionan los gases de efecto invernadero, la analogía ha perdurado y a su efecto se le denomina efecto invernadero. Los compuestos de efecto invernadero son los gases de efecto invernadero (GEI), sus precursores y todas aquellas partículas que tienen la particularidad de absorber y emitir radiación infrarroja en la atmósfera. Sin embargo, actividades humanas como la quema de combustibles fósiles y la deforestación de los

bosques y selvas, están intensificado el efecto invernadero natural, al incrementar las emisiones de gases y compuestos de efecto invernadero y modificar con ello la composición de la atmósfera de la Tierra (figura 1.1).



Dichas actividades generan emisiones de cuatro gases de efecto invernadero de larga permanencia: dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) y halocarbonos (grupo de gases que contienen flúor, cloro o bromo). Las concentraciones de GEI en la atmósfera aumentan cuando las emisiones son superiores en magnitud a los procesos de detracción. Las emisiones antropógenas totales de GEI han seguido aumentando durante los años, a pesar del creciente número de políticas de mitigación del cambio climático. Las emisiones de  $\text{CO}_2$  procedente de la quema de combustibles fósiles y los procesos industriales contribuyeron en torno al 80% del aumento total de emisiones de GEI en los últimos años. A nivel mundial, el crecimiento económico y el crecimiento demográfico continúan siendo los motores más importantes del aumento en las emisiones de  $\text{CO}_2$  derivadas de la quema de combustibles fósiles<sup>4</sup>.

En la figura 1.2 se pueden observar las emisiones antropógenas anuales totales de GEI para el período comprendido entre 1970 y 2010, por gases:  $\text{CO}_2$  procedente de la quema de combustibles fósiles y procesos industriales;  $\text{CO}_2$  procedente de la silvicultura y otros usos del suelo (FOLU); metano ( $\text{CH}_4$ ); óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ); gases fluorados abarcados en el Protocolo de Kyoto<sup>5</sup>.

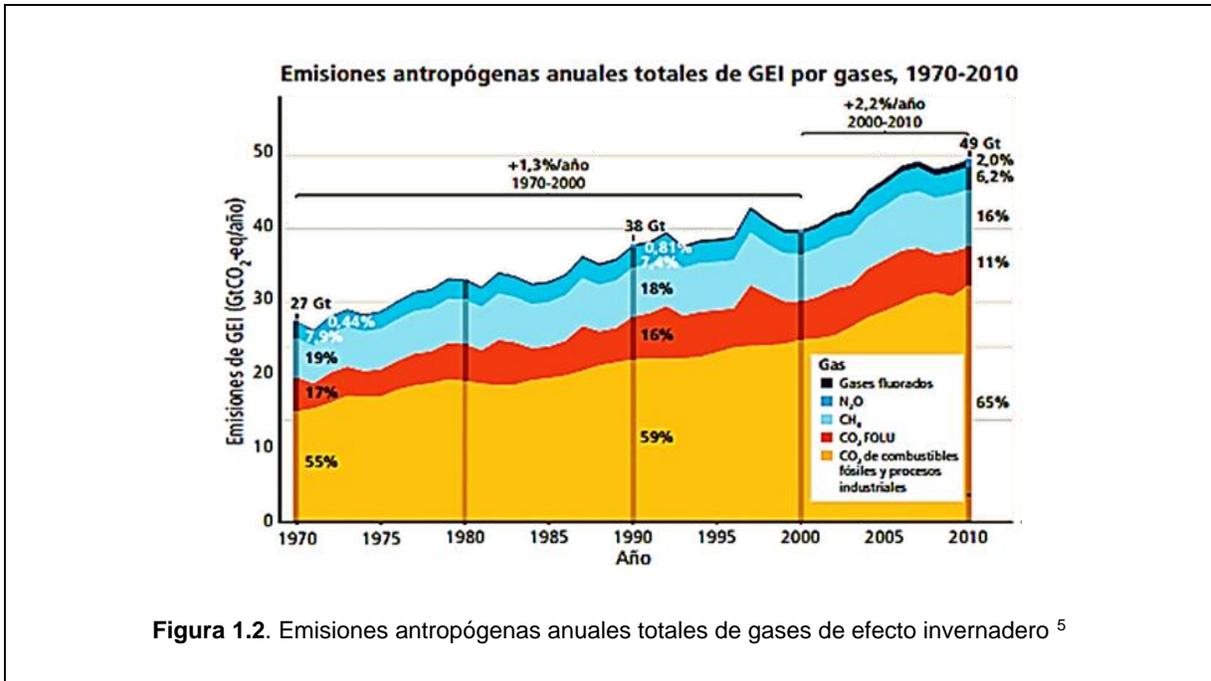


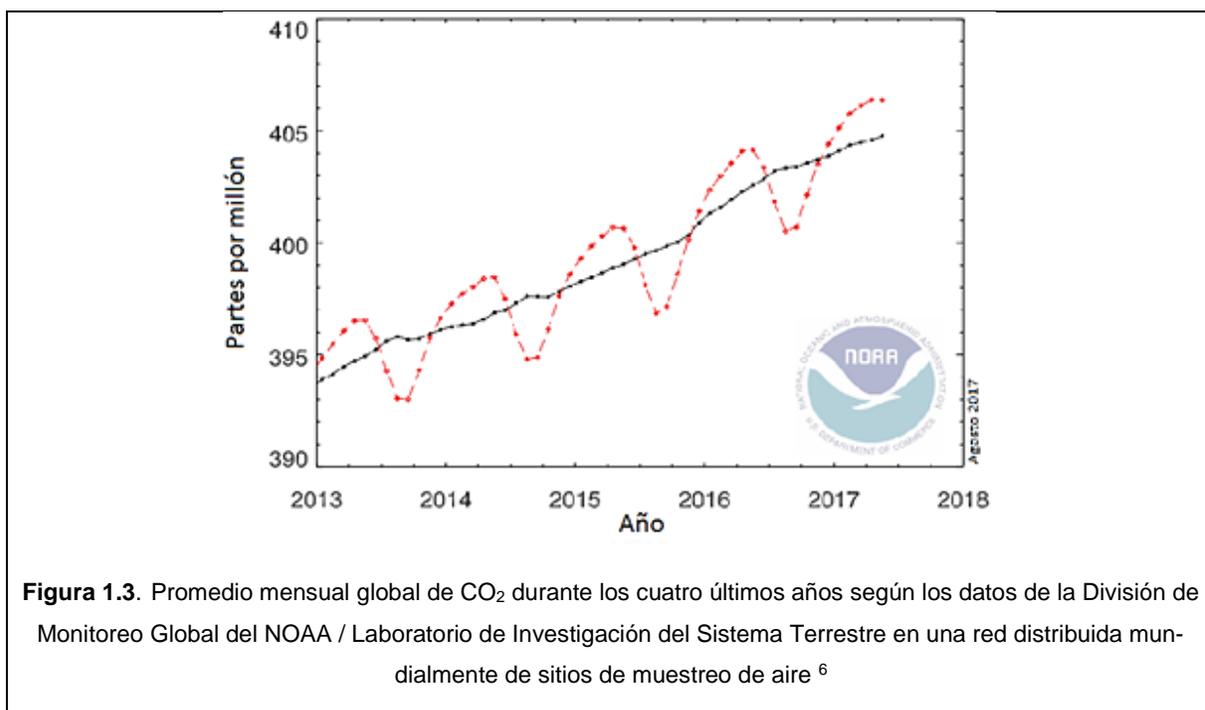
Figura 1.2. Emisiones antropogénicas anuales totales de gases de efecto invernadero <sup>5</sup>

La emisión continua de gases de efecto invernadero causa un mayor calentamiento y cambios duraderos en todos los componentes del sistema climático, lo que hará que aumente la probabilidad de impactos graves, generalizados e irreversibles para las personas y los ecosistemas. Para contener el cambio climático sería necesario reducir de forma sustancial y sostenida las emisiones de gases de efecto invernadero, lo cual, junto con la adaptación, puede limitar los riesgos del cambio climático<sup>5</sup>.

### 1.1.2 Dióxido de Carbono, CO<sub>2</sub>

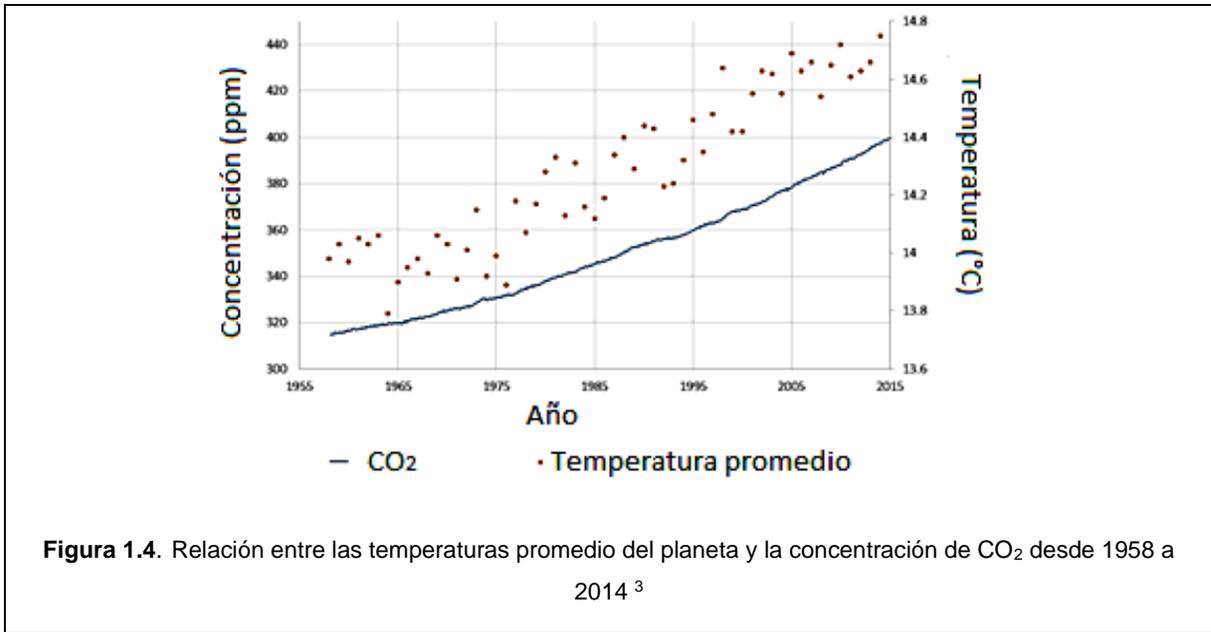
El dióxido de carbono se encuentra en la naturaleza y está compuesto de un átomo de carbono unido con dos enlaces covalentes dobles a dos átomos de oxígeno. El CO<sub>2</sub> desempeña un papel muy importante en el mantenimiento de la temperatura de la superficie y forma parte del ciclo del carbono, que consiste en la circulación natural del CO<sub>2</sub> entre la atmósfera, los océanos, el suelo y los seres vivos<sup>1</sup>. Sin embargo, debido a las actividades antropogénicas, como la quema de combustibles fósiles, es un gran contaminante en la atmósfera, incrementando su cantidad en la atmósfera de 280 ppm (1750) a 406.36 ppm (julio 2017)<sup>6</sup>. Su permanencia en la atmósfera es de aproximadamente mil años, por lo que se genera extrema preocupación ya que es uno de los responsables de la absorción de energía infrarroja y de que parte de esta energía sea irradiada de vuelta a la superficie de la tierra.

Los datos que se reportan en la figura 1.3 son una fracción molar de aire seco definida como el número de moléculas de dióxido de carbono dividido por el número de todas las moléculas en el aire, incluyendo el propio CO<sub>2</sub>, después de eliminar el vapor de agua. La fracción molar se expresa en partes por millón (ppm). La línea roja discontinua con símbolos de diamante representa los valores medios mensuales de CO<sub>2</sub>, centrados en la mitad de cada mes, mientras que, la línea negra con los símbolos cuadrados representa lo mismo, después de la corrección para el ciclo estacional promedio. El último año de datos sigue siendo preliminar, en espera de recalibraciones de gases de referencia y otros controles de control de calidad<sup>6</sup>.



**Figura 1.3.** Promedio mensual global de CO<sub>2</sub> durante los cuatro últimos años según los datos de la División de Monitoreo Global del NOAA / Laboratorio de Investigación del Sistema Terrestre en una red distribuida mundialmente de sitios de muestreo de aire <sup>6</sup>

Además, existe una relación entre el aumento progresivo de la cantidad de CO<sub>2</sub> con el aumento progresivo de las temperaturas promedio en el planeta. Como muestra representativa, se presenta un gráfico que ha sido creado a partir de datos que están disponibles al público en la página web de cambio climático de la NASA (figura 1.4). En este gráfico se representan las temperaturas promedio del planeta y la concentración de CO<sub>2</sub> desde 1958 a 2014. Parece evidente que hay una relación íntima entre CO<sub>2</sub> y temperatura, por esa razón la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> siempre han sido un objetivo prioritario en las reuniones de cambio climático<sup>3</sup>.



## 1.2 Procesos y materiales para captura de CO<sub>2</sub>

Como medio para eliminar el CO<sub>2</sub> de los gases de combustión a gran escala, se han propuesto varios enfoques diferentes. En general, existen cuatro enfoques principales para la separación del CO<sub>2</sub> y otros gases ligeros: destilación criogénica, purificación de membranas, absorción con líquidos y sorción con sólidos.

La destilación criogénica, aunque ampliamente utilizada para otras separaciones de gases, generalmente no se considera como un medio práctico para separar el CO<sub>2</sub> de los gases de combustión debido a los altos costos de energía involucrados<sup>7</sup> ya que, separa físicamente al CO<sub>2</sub> de la corriente de gas condensándolo a bajas temperaturas para producir CO<sub>2</sub> líquido para ser almacenamiento.

Las membranas han sido ampliamente estudiadas para separar el CO<sub>2</sub> de fuentes relativamente concentradas, tales como depósitos de gas natural<sup>8</sup>. Las membranas pueden ser agentes de separación de masas altamente eficientes, especialmente cuando las especies que han de pasar a través de la membrana están presentes en una gran concentración. Para la captura posterior a la combustión, debido a que el CO<sub>2</sub> es un componente menor de los gases de escape, es poco probable que las membranas sean las más eficientes para la separación. Por el contrario, para procesos que implican corrientes de CO<sub>2</sub> con presiones relativamente elevadas, como para la captura de precombustión, las membranas muestran mejores eficiencias<sup>9</sup>.

Los procesos de absorción que implican la captura de CO<sub>2</sub> mediante medios líquidos están ampliamente establecidos. Los medios líquidos son a menudo soluciones acuosas de amina (por ejemplo, etanolamina) u otros fluidos con carácter básico, tales como amoníaco en frío, que absorben químicamente los gases ácidos<sup>10</sup>. También existen procesos comerciales que se basan en la absorción física, utilizando como fases de absorción el metanol o el éter dimetílico de poli-etilenglicol<sup>11</sup>.

Los procesos de sorción para la separación de gases por sorción selectiva en medios sólidos también son bien conocidos<sup>12</sup>. Estos sorbentes pueden operar a través de procesos de fisisorción o interacciones de quimisorción. Los sorbentes sólidos pueden emplear procesos cíclicos, multimodulares de sorción y desorción, con desorción inducida por presión o temperatura. Se han reportado trabajos en los cuales se han propuesto diversos tipos de materiales como posibles captosres de CO<sub>2</sub>.

### **1.2.1 Materiales sólidos para captura de CO<sub>2</sub>**

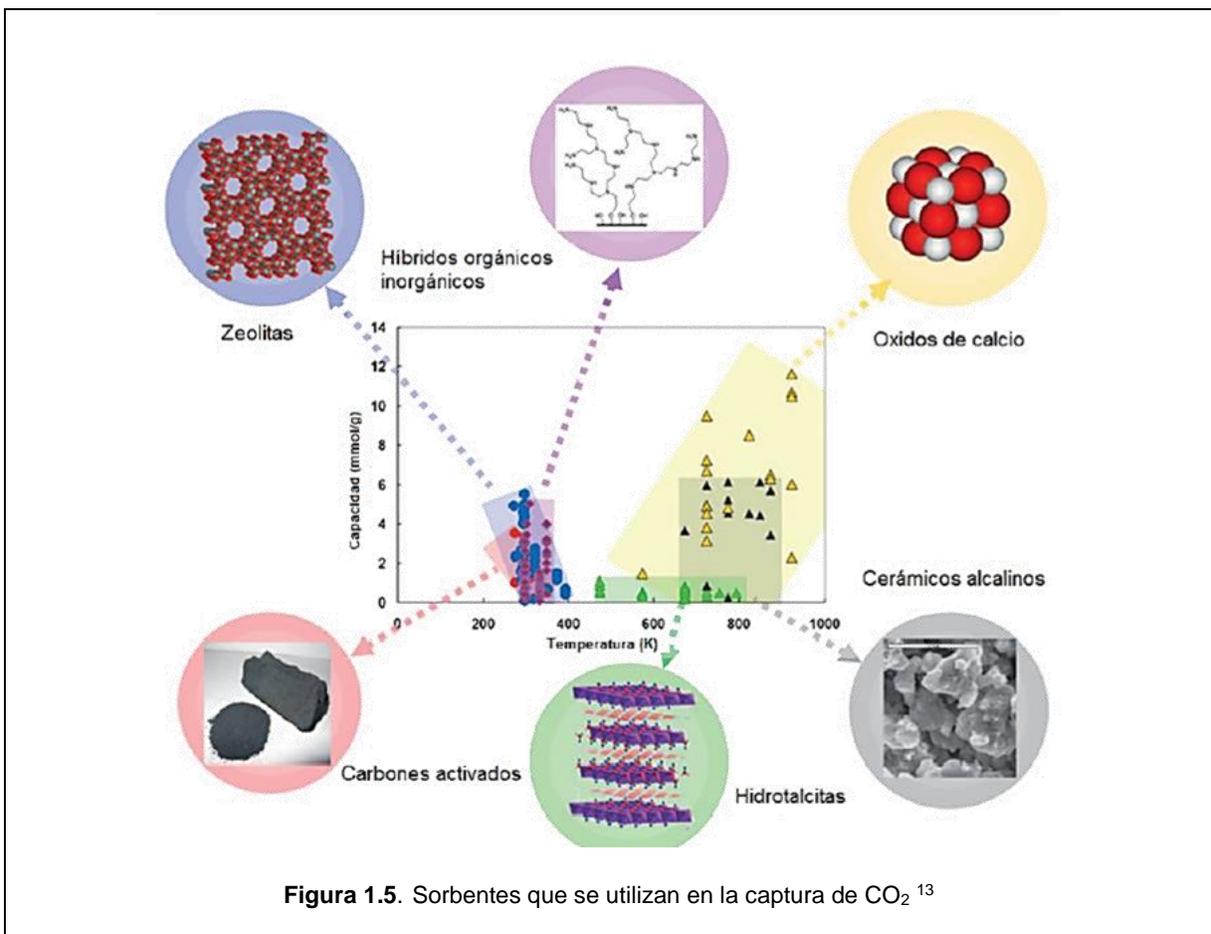
De entre algunos captosres sólidos de dióxido de carbono, se pueden encontrar: zeolitas, carbones activados, hidrotalcitas, estructuras metal-orgánicas, óxidos alcalinos y alcalino terreos y cerámicos. Estos sorbentes se evalúan en términos de sus capacidades de captura, así como otros parámetros importantes tales como cinética de sorción-desorción, ventanas de operación, estabilidad y regenerabilidad<sup>13</sup>. La figura 1.5 resume algunos materiales en varios intervalos de temperatura en donde capturan CO<sub>2</sub>.

Como se mencionó anteriormente la sorción de dióxido de carbono puede ocurrir mediante adsorción física (fisisorción) o adsorción química (quimisorción). En la fisisorción, ocurren interacciones de tipo van der Waals, no depende de los sitios activos, depende de la temperatura y la presión, forma multicapas, es reversible y el adsorbato conserva su identidad. Mientras que, la quimisorción se realiza mediante interacciones fuertes (iónicas, coordinadas o covalentes), la desorción ocurre con aumentos drásticos de temperatura o presión, forman una monocapa, depende de los sitios activos y el adsorbato pierde su identidad<sup>14</sup>.

Entre los materiales capaces de realizar una adsorción física al interactuar con el CO<sub>2</sub> se tienen:

- ✓ Las zeolitas son óxidos cristalinos microporosos, con cavidades y poros bien definidos dentro de su estructura cristalina, de dimensiones de aproximadamente 3-12 Å. Su capacidad de adaptar su composición química y distribución de poro, ha permitido una

amplia gama de aplicaciones industriales. Además son amigables con el ambiente debido a la existencia natural de las mismas y su síntesis es de bajo costo, tienen una alta selectividad y capacidad de adsorber una gran variedad de moléculas, incluyendo  $\text{CO}_2$ <sup>15</sup>. Las zeolitas presentan una capacidad de captura de 1.2 a 4.7 mmol de  $\text{CO}_2$  por cada gramo de material, en un intervalo de temperaturas que va desde la ambiente hasta los 200°C, y presiones en un intervalo de 0.1 a 20 bar<sup>16</sup>. A bajas temperaturas de operación, relativamente suaves, se ha encontrado que los adsorbentes basados en zeolita producen capacidades de adsorción relativamente altas en comparación con otros adsorbentes tales como las hidrotalcitas<sup>17</sup>.



- ✓ Los carbones activados son materiales adsorbentes bien conocidos, por lo que no es sorprendente que hayan sido estudiados en aplicaciones de separación de  $\text{CO}_2$ . Estas estructuras carbonosas meso o microporosas tienen una ventaja sobre otros adsorbentes en términos del costo de las materias primas. Una amplia disponibilidad de

fuentes de carbón hace que la producción a escala industrial sea relativamente barata<sup>18</sup>. Para lograr que la sorción de CO<sub>2</sub> sea alta en los carbones activados, se debe tratar de controlar su estructura porosa desde la preparación. Dependiendo del tipo de precursor que se utilice y su método de activación, la captura de CO<sub>2</sub> está entre 1.5 y 8.6 mmol/g en un intervalo de temperaturas de 0 a 25°C usando presión atmosférica<sup>19,20</sup>

- ✓ Las estructuras metal-orgánicas, MOFs (por sus siglas en inglés: metal organic frameworks), son materiales cristalinos con una estructura de nodos metálicos unidos por grupos de ligantes orgánicos y ensamblados a través de fuertes enlaces de coordinación, formando una red de coordinación, en una, dos o tres dimensiones<sup>21</sup>. Estos materiales tienen una porosidad muy alta, con hasta 90% de volumen libre, las áreas superficiales internas son bastante grandes superando los 6000 m<sup>2</sup>/g, y además tienen estabilidad térmica y química. La capacidad de adsorción y la selectividad de CO<sub>2</sub> depende de la estructura de los poros, el área superficial, la presión, la temperatura y además de los sitios metálicos y la inclusión de los grupos funcionales polares. Estas características hacen que estos materiales tengan mayor alcance en cuanto a la captura de CO<sub>2</sub> comparándolos con las zeolitas y los carbones activados. Utilizando 25 °C y 1 bar de presión, la captura en los MOFs puede alcanzar 8 mmol/g (Mg-MOF-74) y a mayores presiones la sorción llega a aproximadamente 34 mmol/g (MOF-177)<sup>13,22</sup>

En cuanto a algunos de los materiales que pueden presentar quimisorción utilizando como adsorbato al CO<sub>2</sub>, se tiene:

- ✓ Las hidrotalcitas que son compuestos del grupo llamados arcillas aniónicas o cuando son sintéticos se los llama hidróxidos dobles laminares. La capacidad de captura es menor a la de otros materiales (<1 mmol/g), debido a los constituyentes de su estructura<sup>13</sup>. Sin embargo, a temperaturas intermedias, entre los 200 y 400 °C, tienen mayor importancia como sorbentes, ya que presentan una gran área superficial, abundantes sitios básicos, estabilidad y fácil regeneración por temperatura o cambios de presión y además la presencia de agua en estos compuestos promueve la captura de CO<sub>2</sub><sup>23</sup>.
- ✓ Los óxidos alcalinos y alcalinotérreos presentan características básicas que, al interactuar con el CO<sub>2</sub> de carácter ácido, es de esperar que sea capturado en forma de carbonatos, que es el producto de la reacción. Cuando los carbonatos metálicos son expuestos a altas temperaturas, se descomponen en CO<sub>2</sub> y en el óxido metálico correspondiente. El uso de óxidos metálicos como el MgO y el CaO como captadores de CO<sub>2</sub> es debido a su disponibilidad y a su termodinámica. El MgO trabaja a temperaturas

bajas (200-400 °C) y puede regenerarse a temperaturas moderadas (~500 °C) en comparación con los sorbentes basados en CaO. Debido a su moderada capacidad de sorción de CO<sub>2</sub>, cinética de sorción relativamente lenta y facilidad para perder su área superficial durante la regeneración, la aplicación práctica de MgO como sorbente de CO<sub>2</sub> es bastante limitada; su captura se encuentra entre 0.5 y 1.9 mmol/g y la eficiencia de la capacidad de captura depende del tamaño de partícula y del área superficial. De forma contraria, el CaO trabaja a temperaturas de entre 600 y 700 °C, y se regenera a 950°C, la capacidad de captura depende del método de síntesis que se emplea y la sorción se alcanza de 5.5 a 15.9 mmol/g.<sup>16,24,25</sup>

- ✓ Los materiales alcalinos presentan una basicidad mayor, sin embargo, sus costos, estabilidad y manejo limitan su uso como captadores de CO<sub>2</sub>. Los cerámicos con características básicas son buenos materiales captadores de CO<sub>2</sub> en un amplio intervalo de temperaturas, utilizando principalmente metales alcalinos. Se han reportado varios trabajos sobre este tipo de materiales, algunos de ellos se detallan en la siguiente sección.

#### **1.2.1.1 Materiales Cerámicos Alcalinos**

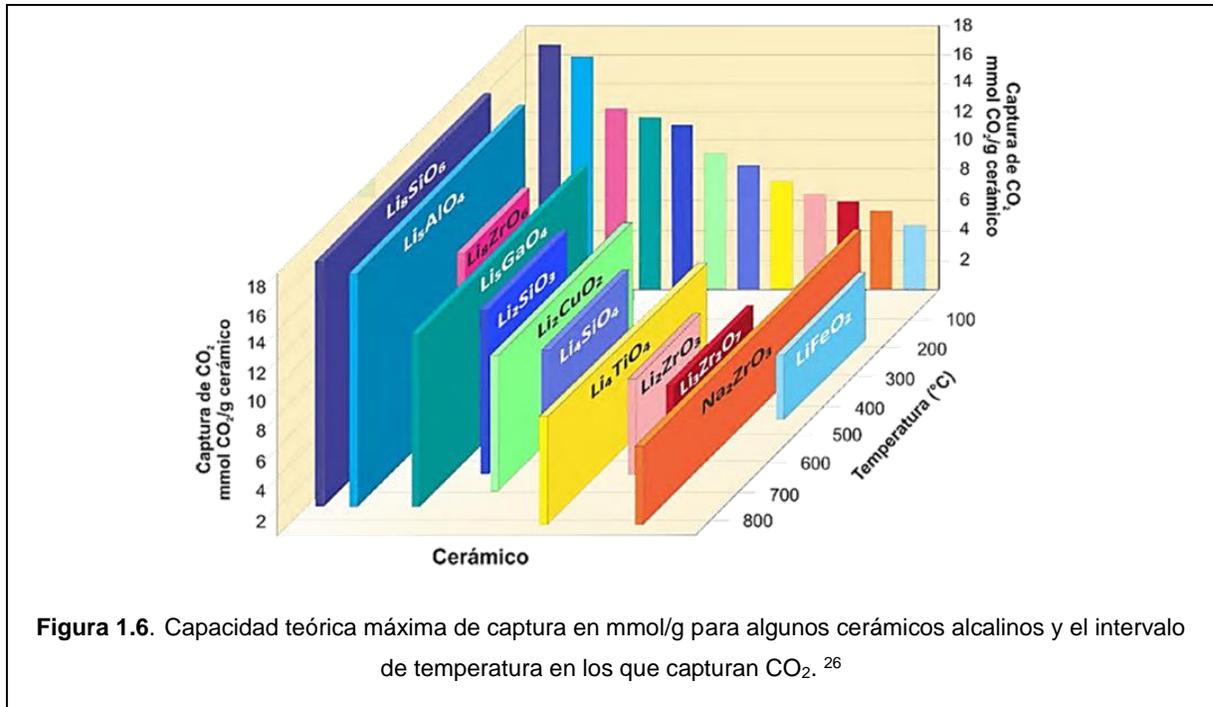
Se ha desarrollado un gran interés por los cerámicos basados en metales alcalinos, y varios estudios han demostrado que se puede modificar diversas propiedades de captura de CO<sub>2</sub>, así como su comportamiento cinético de quimisorción, regeneración y eficiencia a temperaturas elevadas, entre otras propiedades<sup>26</sup>.

En 1998, Nakagawa y Ohashi demostraron que el metazirconato de litio (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) es capaz de sorber CO<sub>2</sub> a altas temperaturas (400-600 °C), formando carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y un óxido residual, óxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>)<sup>27</sup>. Además, el CO<sub>2</sub> puede ser extraído térmica o químicamente regenerando el cerámico de litio. Después de la publicación de este trabajo, se han reportado artículos con otros cerámicos de elementos alcalinos captadores de CO<sub>2</sub> como los zirconatos de litio y sodio (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, Li<sub>8</sub>ZrO<sub>6</sub> y Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>28-34</sup>, los silicatos de litio y sodio (Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)<sup>35-42</sup>, el aluminato de litio (Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, LiAlO<sub>2</sub>)<sup>43-46</sup>, la ferrita de litio (LiFeO<sub>2</sub>, Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>)<sup>47-49</sup>, el titanato de litio y sodio (Li<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>)<sup>50-53</sup>, varios aluminatos (LiAlO<sub>2</sub> y Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>)<sup>43,44,54</sup>, galato de litio (Li<sub>5</sub>GaO<sub>4</sub>)<sup>55</sup>, el borato de litio (LiBO<sub>2</sub>)<sup>56</sup> y el cuprato de litio (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>)<sup>57-60</sup>, entre otros. En la figura 1.6 se presenta la capacidad teórica máxima de captura de CO<sub>2</sub> en algunos de los cerámicos que se mencionaron previamente.

##### **1.2.1.1.1 Cuprato de Litio**

En los últimos años se ha investigado ampliamente la alta capacidad de sorción y la selectividad al CO<sub>2</sub> que presentan los óxidos de litio. Varias investigaciones han demostrado que uno

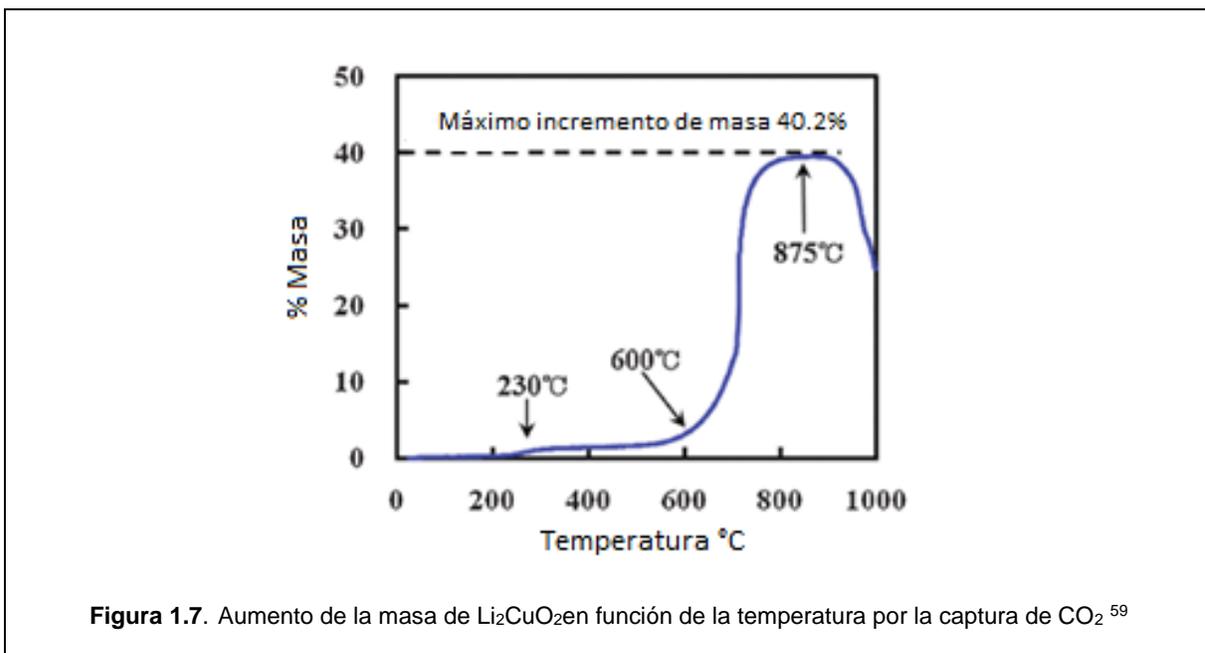
de los compuestos que actúa como sorbente sólido de  $\text{CO}_2$ , presentando buenas características de captura y es estable en un amplio intervalo de temperaturas, es el cuprato de litio ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ).



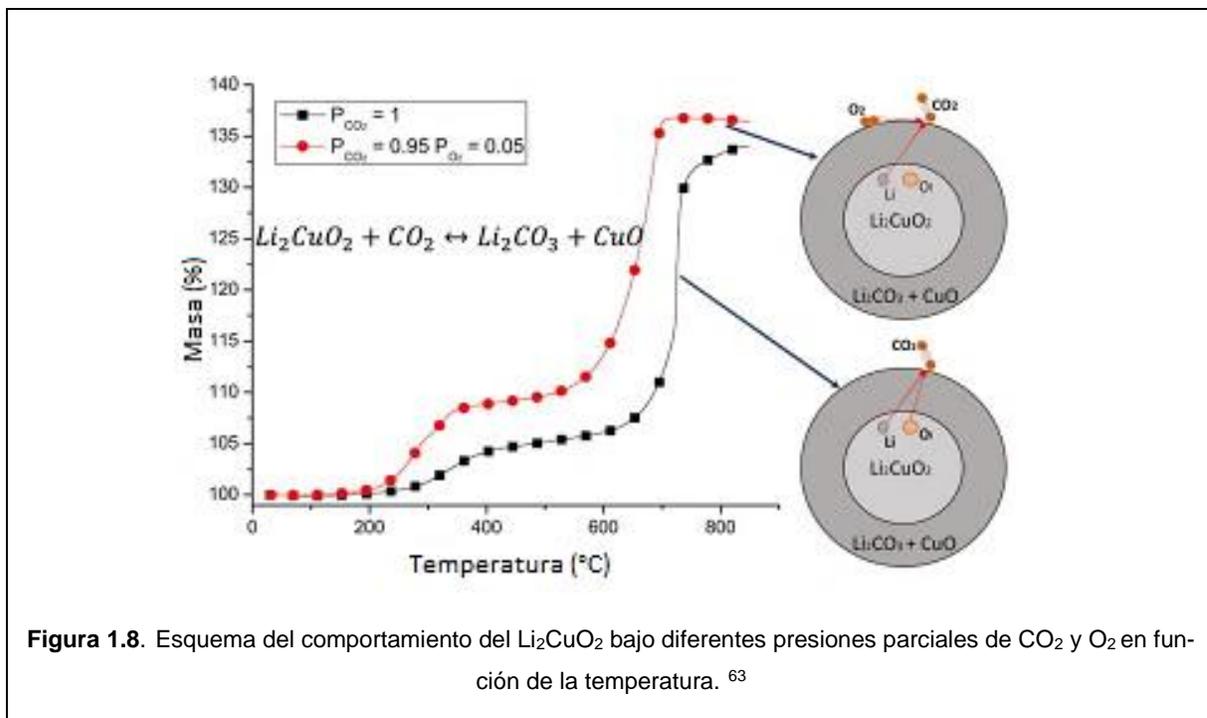
Los primeros estudios del cuprato de litio se realizaron en el año 2008 en donde se investigó su capacidad de sorción de  $\text{CO}_2$ , pero no se obtuvieron resultados concluyentes ya que el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  monofásico aún no se obtenía<sup>57,58</sup>. Después de un tiempo se sintetizó el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  mediante estado sólido a 680-685 °C en aire con velocidades de enfriamiento superiores a 5.4 °C/s, que puede absorber 40.2 % en masa de  $\text{CO}_2$  (figura 1.7). Ese valor es coherente con el valor máximo (40.2 %) de absorción de  $\text{CO}_2$  estimado a partir de la reacción entre  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  y  $\text{CO}_2$ <sup>59</sup>. Posteriormente, se comparó al  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  con otros cerámicos, encontrando que compete bien a altas temperaturas con cerámicos como los silicatos de litio<sup>60</sup>.

Además de las características mencionadas anteriormente, el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  es capaz de capturar  $\text{CO}_2$  a temperaturas moderadas, utilizando vapor de agua en el flujo del gas. Si se utiliza  $\text{N}_2$  como gas portador, se evidencia que este cerámico atrapa agua física y químicamente, produciendo hidróxido de litio ( $\text{LiOH}$ ) superficial. Por otra parte, cuando el  $\text{CO}_2$  está en el flujo de gas con agua, el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  continúa atrapando agua al igual que en el caso anterior, pero en esta ocasión se atrapa principalmente  $\text{CO}_2$ , ya que la presencia de vapor de agua favorece la

quimisorción entre 30 y 80 °C. El cerámico puede capturar hasta 6.7 mmoles de CO<sub>2</sub> por gramo de cerámica a 80 °C<sup>61</sup>. También se estudió al Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> como material bifuncional; actúa como catalizador y captor para la oxidación del CO, generando como producto CO<sub>2</sub> y subsecuentemente puede capturarlo. Ambos procesos se producen en presencia o ausencia de oxígeno y siguen el mecanismo de reacción de Mars-van Krevelen<sup>62</sup>.



Uno de los trabajos más recientes muestra el comportamiento del Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> bajo diferentes presiones parciales de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> (figura 1.8). Los resultados mostraron que el uso de una presión parcial CO<sub>2</sub> (P<sub>CO<sub>2</sub></sub>) baja, de entre 0.05 y 0.2 no impacta en la quimisorción final de CO<sub>2</sub>, en comparación con el uso de una P<sub>CO<sub>2</sub></sub>= 1. Cuando se añade oxígeno al flujo (P<sub>O<sub>2</sub></sub> entre 0.03 y 0.2) la quimisorción de CO<sub>2</sub> presenta modificaciones: 1) La quimisorción de CO<sub>2</sub> se produce a temperaturas más bajas; 2) Se mejora la cinética de carbonatación y, 3) El material es capaz de realizar ciclos de carbonatación-descarbonatación de CO<sub>2</sub>. Los valores cinéticos y de ΔH<sup>‡</sup> confirmaron que la carbonatación de CO<sub>2</sub> se incrementa significativamente con la adición de oxígeno. Durante el proceso de descarbonatación, la reincorporación parcial del litio, a la fase del Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>, produce Li<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, lo que implica una oxidación parcial del cobre, que debe ser inducida por la presión parcial del oxígeno. Sin embargo, cuando se produce una descarbonatación total, el Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> se recupera totalmente<sup>63</sup>.



### 1.2.1.2 Modificaciones Químicas en los cerámicos alcalinos para mejorar la captura de $\text{CO}_2$

Con el fin de mejorar varias características en la captura de  $\text{CO}_2$ , como el incrementar o modificar la cinética, eficiencia e intervalos de temperatura de captura, se han realizado algunas modificaciones químicas a diversos cerámicos. Entre ellas tenemos: la adición de carbonatos, la formación de soluciones sólidas, y la formación de compositos, entre otras.

#### 1.2.1.2.1 Adición de Carbonatos

Varios de los cerámicos alcalinos se han modificado principalmente por la incorporación de carbonatos de metales alcalinos ( $\text{K}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )<sup>64</sup> que mejoran considerablemente la eficiencia en la capacidad de quimisorción de  $\text{CO}_2$ , en comparación con sus respectivos cerámicos alcalinos puros. Este comportamiento es debido a que, a altas temperaturas, el carbonato de litio que se produce durante la quimisorción de  $\text{CO}_2$  forma una fase eutéctica con el carbonato de potasio o con el carbonato de sodio<sup>65</sup> (figura 1.9), propiciando que la capa superficial del cerámico de litio se funda parcialmente y se favorezcan los procesos difusivos<sup>26,64,66-68</sup>. La temperatura de fusión de los carbonatos puros es notablemente mayor que la temperatura a la que se funden las fases eutécticas formadas por las mezclas binarias que se forman entre ellos.

Entre los cerámicos que han sido sometidos a esta modificación, se encuentra el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  cuyo proceso de captura mejoró cuando fue modificado al añadirle carbonato de potasio<sup>69</sup>. En el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  la quimisorción de  $\text{CO}_2$  aumenta dos veces cuando se le incorpora  $\text{K}_2\text{CO}_3$  o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , pasando de 2.5mmol/g a 4.1 y 4.5 mmol/g<sup>67,70,71</sup> y en el  $\text{Li}_8\text{SiO}_6$  la captura de  $\text{CO}_2$  es mejor cuando se modifica con  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o su mezcla entre 400 y 650 °C<sup>68</sup>. La presencia carbonatos alcalinos en el  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  cambia las propiedades de sorción, cuando se añadieron el 10% en peso presenta mejores propiedades de captura de  $\text{CO}_2$ , capturando 37-39% en peso a 660°C y aproximadamente 50% en peso a 710°C<sup>72</sup>. Debido a que la adición de los carbonatos es para mejorar la eficiencia de los procesos de difusión en el intervalo de temperatura de absorción, esta no debe exceder el 10% en masa, ya que el exceso se generaría problemas en el sistema, por la presencia de líquidos.

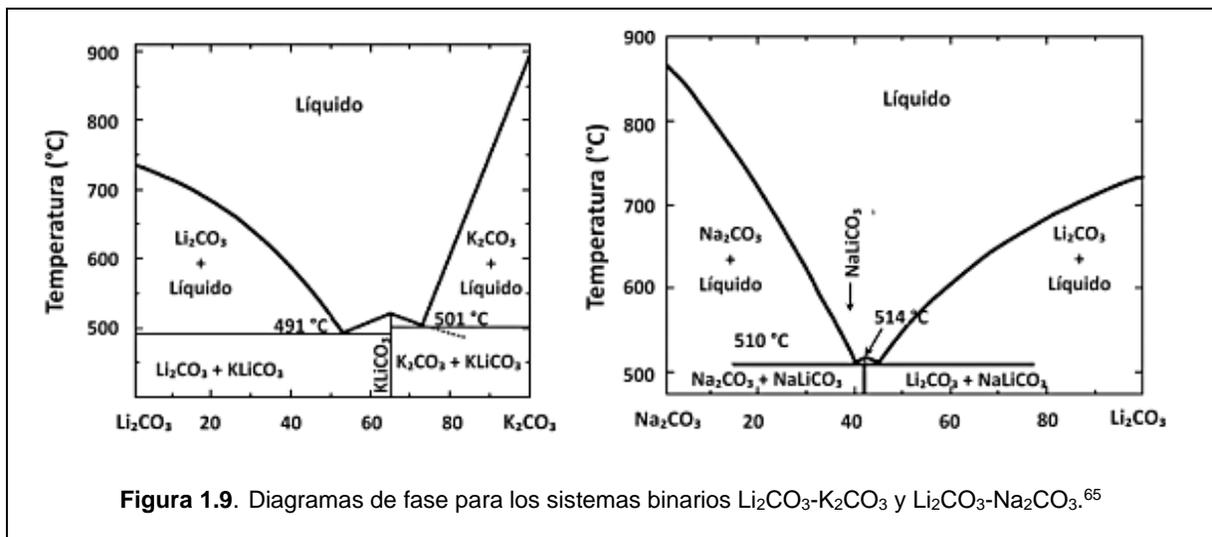


Figura 1.9. Diagramas de fase para los sistemas binarios  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ .<sup>65</sup>

### 1.2.1.2.2 Soluciones Sólidas

En las soluciones sólidas de sustitución los átomos de soluto sustituyen en términos de posición a átomos de la matriz. Para este tipo de solubilidad los dos átomos deben ser similares en radio atómico, estructura cristalina, electronegatividad y estado de oxidación<sup>73</sup>.

La formación de soluciones solidas por la adición de otro metal a la red cristalina de los cerámicos alcalinos ocasiona varios cambios en la estructura y reactividad. Se ha reportado varios trabajos de investigación en donde se evidencia que la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  presenta mejoras en comparación con la fase pura.

Por ejemplo, en el caso del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  cuando se sustituye Zr por Al, se forma  $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$  mediante una reacción de estado sólido cuya evaluación en captura de  $\text{CO}_2$  muestra que la presencia de aluminio en la estructura del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  mejora la quimisorción de  $\text{CO}_2$  exhibiendo un comportamiento de captura alta y estable. Las diferencias de quimisorción de  $\text{CO}_2$  se atribuyen a diferentes fases secundarias de sodio que se producen y a sus correspondientes propiedades de difusión<sup>74</sup>.

En otro trabajo se prepararon diferentes soluciones sólidas de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  que contienen aluminio  $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$  o vanadio  $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$  mediante reacciones en estado sólido. La evaluación de captura de  $\text{CO}_2$  muestra que la presencia de aluminio en la estructura del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  mejora la quimisorción de  $\text{CO}_2$  y, por el contrario, la adición de vanadio la inhibe<sup>75</sup>. Posteriormente se sintetizaron soluciones sólidas de  $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$  por mecanosíntesis. Se evidenció que la adición de aluminio y las nuevas características microestructurales producidas durante el proceso de molienda aumentan significativamente la captura de  $\text{CO}_2$ , en comparación con la fase  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y las soluciones sólidas de  $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$  preparadas por reacción en estado sólido<sup>76</sup>.

Además, se ha sintetizado  $\text{Li}_5(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$ , donde el límite de solubilidad del hierro es del 30 % y la eficiencia de captura a 700 °C mejora de acuerdo al contenido de hierro, siendo del 57% para el  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  hasta alcanzar el 93.7% para la solución sólida,  $\text{Li}_5(\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})\text{O}_4$ <sup>77</sup>.

### 1.2.1.2.3 Compositos

Los compositos están formados por dos o más fases químicamente diferentes, cuya suma de propiedades son superiores a las de sus componentes cuando actúan de modo independiente. Los compositos se adaptan de tal manera que sus propiedades se utilicen mediante la elección de los mismos, es decir, sus proporciones, distribución, morfología, entre otras. Los compositos se diseñan para poder utilizarlos en necesidades tecnológicas específicas<sup>78</sup>.

En la literatura se reportan varios trabajos del efecto de la formación de compositos en la captura de  $\text{CO}_2$ , a continuación, se presentan algunos ejemplos.

Al preparar el óxido mixto de CaO-NiO por método mecánico o métodos de impregnación, muestran que la presencia de níquel modifica significativamente los procesos de captura de  $\text{CO}_2$  y CO. En ambos casos, la temperatura de captura de esos gases se desplaza a valores más bajos en comparación con la muestra de CaO. Sin embargo, las capturas de óxido de carbono disminuyen en función de la adición de níquel por la deposición superficial de níquel sobre las partículas de CaO<sup>79</sup>. En otro trabajo se discute el desarrollo de adsorbentes de CaO

potenciados con potasio y sodio, con diversas relaciones molares K/Ca o Na/Ca que se ensayaron para la captura de CO<sub>2</sub>. Se obtuvieron capacidades máximas de 3.8 y 3.2 mmol/g para las sales dobles K-Ca y Na-Ca, respectivamente, a 375 °C y 1 bar. Además, la cinética de adsorción como la capacidad mejoran con la temperatura, alcanzando un máximo de 10.7 mmol/g a 650 °C en la sal doble de K-Ca<sup>80</sup>.

Por otro lado, el efecto que tiene la sal fundida de nitratos alcalinos sobre partículas de MgO comercial en la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, muestra que el MgO dopado con 10% en moles de (Li<sub>0.3</sub>Na<sub>0.6</sub>K<sub>0.1</sub>)NO<sub>3</sub> posee la mayor absorción de CO<sub>2</sub>, llegando hasta 16.8 mmol/g, que es el valor más alto registrado para los adsorbentes basados en MgO en la bibliografía<sup>81</sup>.

Entre otras modificaciones se encuentra un trabajo donde se utiliza el ácido glucónico junto con un proceso de revestimiento de carbono para sintetizar Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (GAC- Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>), en el cual se alcanzan mejoras significativas en el rendimiento de sorción de CO<sub>2</sub>, ya que, sus partículas tienen un tamaño de cristal pequeño, morfología hueca y características de poro mejoradas. Además, la temperatura de carbonización, el contenido y el tipo ácido afectaron en gran medida las propiedades de morfología y quimisorción. La capacidad máxima de absorción de CO<sub>2</sub> fue de 34,7% a 665 °C, se puede regenerar y mantener una alta capacidad de absorción incluso después de 10 ciclos de sorción-desorción<sup>82</sup>.

Otro tratamiento utiliza una membrana cerámica basada en el sistema de contacto gas-líquido, preparada con una membrana de fibra hueca superhidrófoba de alto rendimiento, de caolín-alúmina, a través de técnicas de extrusión y sinterización basadas en inversión de fase, seguido de un injerto con fluoroalquilsilano (FAS) la membrana de fibra hueca de caolín-alúmina modificada con superficie superhidrofóbica, que presenta un flujo de absorción adecuado para la captura post-combustión de CO<sub>2</sub>, debido a sus destacadas estabilidades químicas y térmicas<sup>83</sup>.

### **1.3 Importancia y justificación de la investigación**

El uso de un cerámico que presenta estabilidad térmica, buena cinética de reacción y captura de CO<sub>2</sub> en un amplio intervalo de temperatura, combinado con la información que se expuso anteriormente donde se evidencia que la formación de soluciones sólidas mejora de una forma importante diferentes propiedades de captura de CO<sub>2</sub>, permite proponer un trabajo de investigación donde se estudiará el efecto en la captura de CO<sub>2</sub> que causa el hierro al ingresar en la estructura del cuprato de litio.

#### **1.4 Formulación del problema**

¿Cuáles son los cambios en las propiedades de captura de CO<sub>2</sub> que ocurren debido a la adición de iones hierro (III) en la estructura cristalina del Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>?

#### **1.5 Hipótesis de investigación**

La formación de compuestos de cuprato de litio con incorporación de iones hierro (III) presentan una mejora en las propiedades de captura de CO<sub>2</sub> en comparación con las del Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> debido a las modificaciones químico - estructurales del cerámico.

#### **1.6 Objetivos**

##### **1.6.1 General**

- ⊗ Estudiar el efecto en las propiedades de captura química de CO<sub>2</sub> por la adición de iones hierro (III) en de la estructura cristalina del Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>.

##### **1.6.2 Específicos**

- ⊗ Síntesis, caracterización estructural y microestructural de los compuestos de Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> modificados por iones hierro (III).
- ⊗ Evaluación los compuestos de Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> modificados por iones hierro (III) como materiales captadores de CO<sub>2</sub> en diferentes condiciones.
- ⊗ Evaluación de la sorción selectiva de CO<sub>2</sub> y CO en el Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> y en los compuestos modificados por iones hierro (III).

## CAPÍTULO 2

### METODOLOGÍA

#### 2.1 Método de Síntesis

La reacción en estado sólido es uno de los métodos de síntesis más utilizados para preparar compuestos sólidos y es también conocida como método cerámico. Consiste en calentar sólidos no volátiles que reaccionan a altas temperaturas para formar el producto requerido<sup>84</sup>. El procedimiento consiste en tomar cantidades estequiométricas de los reactivos sólidos, molerlos para que las partículas tengan un tamaño menor y uniforme, maximizando el área de contacto, ya que la reacción empieza en la interfase entre los sólidos y además minimiza la distancia de los reactivos ayudando a que la capa superficial reaccione. Luego, los reactivos empiezan a difundir, y con la ayuda del calor la difusión a través del sólido es más rápida<sup>85</sup>.

La síntesis del cuprato de litio ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ) que es el compuesto con el que se comparan las diferentes composiciones de la solución sólida ( $\text{Li}_2(\text{Cu}_{1-3x/2}\text{Fe}_x)\text{O}_2$ ), se preparó usando cantidades estequiométricas de los reactivos: óxido de cobre ( $\text{CuO}$ , Aldrich, 97%) y óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ , Meyer, 99% de pureza), en exceso (20% en peso) para compensar las pérdidas de litio ocasionadas por la sublimación<sup>58</sup>, y la posible hidratación o carbonatación de este reactivo en contacto con el ambiente. Los reactivos se molieron y se colocaron en un crisol para someterlos a calcinación en una mufla (Thermolyne 48000 Furnance, con controlador digital de temperatura programable) durante seis horas a 800 °C en aire<sup>61</sup>.

Para las diferentes composiciones de la solución sólida se utilizó en cantidades estequiométricas, óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Meyer, grado analítico), además de los dos reactivos anteriormente descritos. Los reactivos se molieron juntos y por pruebas preliminares se sometieron a presión mecánica para mejorar el contacto entre ellos formando pastillas antes de la calcinación a 800 °C en aire durante seis horas. La cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  fue variable hasta encontrar su máxima solubilidad en el cuprato de litio.

Después de la calcinación, los cerámicos obtenidos se molieron en un mortero de ágata hasta tener un polvo fino y de apariencia uniforme.

#### 2.2 Caracterización

La caracterización de los diferentes cerámicos se realizó a nivel estructural por medio de difracción de rayos X y microestructural por microscopía electrónica de barrido, adsorción de

nitrógeno, y análisis por temperaturas programadas. Todos estos métodos de caracterización se describen a continuación.

### 2.2.1 Difracción de rayos X

La difracción es el fenómeno físico a través del cual se manifiesta la interacción fundamental de los rayos X con los cristales, las nubes electrónicas de los átomos que los componen dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase reforzándose uno a otro aumentando notablemente su intensidad, y emergiendo entonces del cristal un haz intenso llamado haz difractado. Las direcciones privilegiadas en las que se producen haces difractados en un cristal pueden conocerse aplicando la Ley de Bragg, que permite conocer en cuáles direcciones un cristal difractará rayos X.

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero  $n$  de longitudes de onda:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde el ángulo  $\theta$  es la mitad del ángulo que se forma entre el haz difractado y el haz incidente,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos x y  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar de los planos difractantes<sup>86</sup>.

La técnica de difracción de rayos X por el método de polvos se aplica para la determinación de la estructura cristalina de un material o de mezclas cristalinas, donde cada fase cristalina presente produce un difractograma o patrón de difracción de rayos X, que es un conjunto de puntos a distinta intensidad y posición o ángulo de Bragg ( $\Theta$ ), las mismas que son características para cada material y se encuentran registradas en un base de datos de la International Centre for Diffraction Data y son utilizadas para comparaciones. Las intensidades de los picos de difracción dependen del factor de estructura, varían dependiendo del tiempo del método de preparación de la muestra, de las orientaciones del cristal, el difractor y las condiciones que este utilice en la toma de datos.

Para esta investigación el equipo utilizado fue un difractor (Siemens D5000) con una radiación de cobalto ( $\lambda=1.78890\text{\AA}$ ) con un voltaje de 34kV y corriente de 30mA; el uso del tubo de cobalto es para evitar la fluorescencia que se produciría al utilizar un cátodo de cobre

( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ) con las muestras que contienen iones hierro (III). Los patrones de difracción fueron registrados en un intervalo de  $2\Theta$  de 5 a  $80^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$  y las fases presentes fueron identificadas por medio del programa Match 3.

## **2.2.2 Microscopía electrónica de barrido**

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una herramienta muy importante ya que se utiliza para obtener una serie de características microscópicas en los materiales. En contraposición a la microscopía óptica, utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto y tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra<sup>87</sup>.

Los electrones que son conducidos a la muestra a través de la columna y como resultado se producen simultáneamente varias interacciones se tiene un sistema de detección que se encargan de coleccionar distintas señales, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies<sup>88</sup>.

Para este trabajo se utilizó el microscopio JEOL modelo JSM-6701F. La morfología de las muestras y su tamaño de partícula se determinaron mediante los electrones secundarios, mientras que para obtener la información sobre la composición superficial de la muestra se utiliza con los electrones retrodispersados. Debido a que los cerámicos utilizados no son conductores se colocaron sobre el portamuestras con cinta de grafito para darle propiedades conductoras a la muestra.

## **2.2.3 Método de adsorción de nitrógeno**

La adsorción de nitrógeno es un método muy utilizado para el análisis del tamaño de los poros, en materiales que los presentan, como los mesoporosos. Esto se debe a que se considera al nitrógeno como el mejor adsorbtivo para análisis del tamaño en los mesoporos. El espesor de las multicapas de nitrógeno es altamente insensible a los diferentes tipos de adsorbentes y además la misma isoterma puede ser usada para el análisis de tamaño de poro y para el cálculo del área superficial.

Los fundamentos básicos de la técnica analítica son que una muestra sometida a vacío, con calentamiento o sin él, para limpiar la superficie de partículas sólidas, posteriormente es enfriada a temperatura criogénica y luego expuesta a una rampa de presiones controladas en presencia de un gas de análisis, de manera que cada vez que se incrementa la presión, el número de moléculas de gas adsorbidas en la superficie aumenta. La presión a la cual la adsorción se equilibra queda registrada y, aplicando las leyes de los gases ideales es posible determinar la cantidad de gas adsorbido.

A medida que la adsorción avanza, el espesor de la capa adsorbida aumenta, entonces los poros existentes en la superficie se llenan rápidamente quedando entonces la superficie libre cubierta en su totalidad y al final los poros de mayor tamaño se llenan. El proceso puede continuar hasta llegar al punto de condensación del gas de análisis.

La desorción comienza a medida que la presión se reduce, esto conlleva a la liberación de las moléculas adsorbidas y al igual que en la fase de adsorción, la cantidad de gas que se adsorbe en la superficie es cuantificada mediante técnicas gravimétricas o volumétricas dependiendo de las características del equipo. Al terminar el análisis se registra dos conjuntos de datos que describen el fenómeno de adsorción-desorción mediante isotermas que brinda mucha información sobre las características superficiales del material<sup>89</sup>.

### **2.2.3.1 Método para determinación de área superficial específica**

El área superficial específica de un sólido es un parámetro que está estrechamente vinculado a su microestructura, es así que de manera experimental el área superficial está ligada al concepto de monocapa orientada, que fue formulada por Langmuir. Una sola capa de moléculas o átomos recubre idealmente toda la superficie del sólido que se encuentra expuesta al exterior, de esta manera, si se determina la cantidad de adsorbato que se necesita para completar una monocapa y se conoce el área de la sección de los átomos o moléculas, se puede saber la magnitud de la superficie del sólido. De manera práctica, esto se realiza con una quimisorción produciendo una isoterma de adsorción tipo I, en la que la parte final plana de dicha isoterma proporciona el volumen adsorbido en monocapa. Sin embargo, para la determinación del área superficial de un sólido cualquiera, es necesario utilizar un fenómeno más general que la quimisorción, como es el caso de la fisorción, que se presenta en todo tipo de sólidos.

Para poder extender los postulados de la isoterma de Langmuir, se utiliza la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller, conocida como ecuación BET<sup>90</sup>, está basada en la consideración de

las fuerzas de atracción de van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción. Estas fuerzas, que son de naturaleza física, hacen que la ecuación BET sea únicamente aplicable a fenómenos de adsorción física; se incluyen en ella todos los casos en los que los átomos neutros o moléculas de adsorbato interactúan con superficies, sin que tenga lugar compartición electrónica. Es decir, manteniendo en todo momento el carácter de átomo neutro o de molécula. Los autores enfocan el problema de la adsorción desde un punto de vista cinético, donde existe en todo momento un equilibrio dinámico en cada capa adsorbida.

La puesta en práctica de la ecuación que presenta Brunauer en su libro es:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde tenemos: la presión (P), la presión de saturación del adsorbato,  $P_0$ , el volumen de gas, V, adsorbido a la presión P, el volumen correspondiente a la monocapa  $V_m \left(\frac{cm^3}{g}\right)$ , y la constante relacionada con la entalpía de adsorción C. Al representar gráficamente  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  frente a  $\frac{P}{P_0}$  se obtiene una línea recta, a partir de la cual se deducirán los correspondientes valores de  $V_m$  y  $C$ <sup>91</sup>.

La medición de la superficie  $S_{BET} \left(\frac{m^2}{g}\right)$  implica la determinación de la cantidad de gas inerte, normalmente nitrógeno ( $N_2$ ) requerido para formar una capa de un espesor mono molecular sobre la superficie de la muestra a una temperatura criogénica, el área de la muestra se calcula utilizando el volumen de gas adsorbido y el diámetro promedio de la molécula de gas usada como adsorbato.

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A a_m}{22414} \times 10^{-20} \quad \text{Ec. 2.3}$$

Donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $a_m (\text{Å}^2)$  es el área ocupada por una molécula de nitrógeno ( $16.2 \text{ Å}^2$ ).

La medición se realizó en una celda de vidrio, donde la muestra fue previamente desgasificada, por un periodo de 12 horas a temperatura ambiente y posteriormente colocada en el equipo Bel-Japan modelo Minisorb II a una temperatura de 77K.

#### 2.2.4 Desorción a temperatura programada

La desorción a temperatura programada se basa en la sorción de un gas o un líquido sobre un sólido y su posterior desorción mediante aumento de la temperatura. La cantidad de especies

adsorbidas se puede detectar mediante diferentes tipos de detectores, ya sea el detector de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés) o el espectrómetro de masas. En función de las características de la superficie, el gas se puede sorber dando lugar a distintas especies, de manera que la desorción se producirá a diferentes temperaturas, según la fuerza de la interacción entre el gas y el centro en cuestión.

Cuando las posiciones activas de la superficie del sólido sorben gas, se forman varias capas de sorción, dándose la quimisorción entre la primera capa de gas y la superficie del sólido. Por tanto, antes de realizar un experimento, se deben eliminar las multicapas formadas por fisisorción calentando a bajas temperaturas. Posteriormente, se calienta progresivamente la muestra de forma que se va produciendo la eliminación de las especies adsorbidas, las cuales se conducen hasta un detector, pudiendo así obtener un registro de las especies de sorbidas en función de la temperatura.

Los tres tipos principales de reacciones que se estudian mediante esta técnica son: desorción a temperatura programada (TPD), reducción a temperatura programada (TPR) u oxidación a temperatura programada (TPO)<sup>92</sup>.

El TPD determina el número, tipo y fuerza de los sitios activo disponibles sobre la superficie midiendo la cantidad de gas desorbido a varias temperaturas. El TPR determina el número de especies reducibles presentes en la muestra y la temperatura a la que ocurre la reducción y el TPO examina hasta dónde la muestra puede ser reoxidada y mide el grado de reducción de ciertos óxidos.

Para las muestras de este trabajo se utilizó el equipo Bel Japan, modelo BELCAT- Basic, la celda fue de cuarzo, el pretratamiento de 40 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 800 °C, con un flujo de He a 30 mL/min, se enfría a 40 °C, y somete a el gas de interés (CO o CO<sub>2</sub>) con un flujo de 50 mL/min por 60 minutos, posteriormente para la medición del TPD se utiliza He como gas de acarreamiento a un flujo de 30 mL/min, elevando la temperatura hasta 900 °C con una rampa de 5 °C/min.

### **2.2.5 Método de determinación de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>**

Dentro de estos métodos, los análisis que fueron utilizados en este trabajo se describen a continuación

### 2.2.5.1 Análisis termogravimétrico

Este tipo de análisis determina el cambio en la masa de un material como función de la temperatura o del tiempo, dando como resultado un termograma. La medida de la variación de la masa de una muestra puede ser una pérdida o una ganancia cuando esta se somete a condiciones dinámicas o isotérmicas en una atmósfera controlada. Esta técnica puede, por tanto, caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación<sup>84</sup>.

Tanto el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  como las diferentes composiciones de la solución sólida fueron evaluadas por este método a altas y bajas temperaturas:

- Para poder observar el efecto del agua en la captura de los gases se utilizó el equipo TGA Q5000SA, TA Instruments, realizando isoterma a 60 °C, primero en un intervalo de 0 a 80% de humedad relativa, utilizando un flujo de 100 mL/min de  $\text{N}_2$  o  $\text{CO}_2$  por separado y luego se seleccionaron isoterma a 60 °C con: 40, 50, 60, 70, 80% de humedad relativa usando  $\text{CO}_2$  para la captura, por un tiempo de 180 min.
- Utilizando el equipo Hi-Res TGA Q500, TA Instruments, con una atmósfera de  $\text{CO}_2$ , desde 30 a 850 °C y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, utilizando un flujo saturado de 60 mL/min de  $\text{CO}_2$ , posteriormente se seleccionaron las temperaturas para las isoterma: 350, 400, 500, 600 y 750 °C, por un tiempo de 180 minutos. En el caso de las isoterma primero se realiza un calentamiento rápido hasta alcanzar la temperatura deseada y posteriormente se abre la válvula que controla la salida del gas.
- Los productos de estas últimas isoterma fueron evaluados por espectroscopia infrarroja, microscopía electrónica de barrido, y posteriormente fueron sometidos a descomposiciones el equipo Hi-Res TGA Q500, TA Instruments, con una atmósfera de  $\text{N}_2$ , desde 30 a 850 °C una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, utilizando un flujo de 60 mL/min,

### 2.2.6 Espectroscopía Infrarroja

La espectroscopía infrarroja es un tipo de espectroscopía de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético que permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto e investigar la composición de una muestra.

Cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intramolecular con frecuencia igual a la de la radiación, aumenta en intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. Para que una vibración aparezca en el espectro infrarrojo, la molécula debe someterse a un cambio en su momento dipolar durante la vibración.

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica de análisis para obtener el espectro infrarrojo con mayor rapidez, ya que en lugar de registrar los datos variando la frecuencia de luz infrarroja monocromática, se guía la luz (con todas las longitudes de onda) a través de un interferómetro, después de pasar por la muestra, la señal medida da el interferograma. La realización de una transformada de Fourier de la señal produce un espectro idéntico al de la espectrometría infrarroja convencional (dispersiva). Esto permite hacer múltiples lecturas de una sola muestra y obtener un promedio, lo que aumenta la sensibilidad del análisis<sup>93</sup>.

Los equipos pueden tener una configuración de reflexión total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés), la cual se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito.

Para este trabajo se utilizó un espectrofotómetro Bruker modelo ALPHA con ATR, las muestras sólidas se colocaron sobre el cristal y se realizó la lectura en un intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , realizando 16 escaneos en cada muestra.

### **2.2.7 Estudio del efecto de las presiones parciales de una mezcla de gases en la captura de $\text{CO}_2$**

Para este estudio se realizaron varios experimentos:

- a) Se utilizaron tres equipos acoplados, de tal manera que la reacción entre el compuesto y los gases se lleva a cabo en un reactor catalítico, mientras que los gases resultantes son analizados un cromatógrafo de gases y un equipo de espectroscopía infrarroja.
  - i) Un reactor catalítico de lecho fijo BEL-REA modelo Bel Japan, sometiendo a 0.200g de compuesto a un flujo de gases total de 100 mL/min. Los gases usados son  $\text{CO}_2$ , CO y las mezclas  $\text{CO}_2$ -CO,  $\text{CO}_2$ - $\text{O}_2$ , CO- $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ -CO- $\text{O}_2$ , con una presión parcial de 0.04

para cada gas y ajustando la cantidad de N<sub>2</sub> según cada mezcla hasta alcanzar una presión total igual a uno. El intervalo de temperatura de 30 a 900 °C, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min.

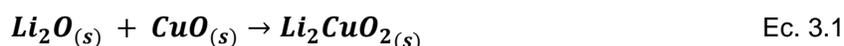
- ii) Los gases producidos por la reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases GC 2014 marca Shimadzu, que tiene un detector de conductividad térmica (TDC), por sus siglas en inglés) y una columna Carboxen 1000 a una temperatura a 150 °C. El gas de arrastre utilizado es nitrógeno con un flujo de 30 °C/min. Además, se utilizó un equipo de espectroscopía infrarroja Bruker FTIR modelo Alpha Platinum, conectada a una celda de flujo de gases de ZnS de 7 cm de longitud, se realizó la lectura en un intervalo de 4000-400 cm<sup>-1</sup>, a 16 escaneos por muestra por cada medición.
- b) El estudio se complementó utilizando el equipo Hi-Res TGA Q500, TA Instruments, realizando dinámicos de temperatura de 30 a 900 °C, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min, los gases usados son CO<sub>2</sub>, CO y las mezclas CO<sub>2</sub>-CO, CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, CO-O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>-CO-O<sub>2</sub>, con una presión parcial de 0.04 para cada gas y ajustando la cantidad de N<sub>2</sub> según cada mezcla hasta alcanzar una presión total igual a uno. Después se seleccionaron las temperaturas para las isotermas: 350, 550 y 700 °C y también dos mezclas de gases: CO<sub>2</sub>-CO y CO<sub>2</sub>-CO-O<sub>2</sub> para cada temperatura, realizando la captura por un tiempo de 180 minutos. Los productos de las isotermas anteriores se analizaron por difracción de rayos X, en las mismas condiciones descritas en la sección 2.2.1.
- c) Para el estudio de reactividad de la superficie se utilizó el equipo Bel Japan, modelo BEL-CAT- Basic, con celda fue de cuarzo, el pretratamiento a 850 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, con un flujo de He a 30 mL/min, se enfría a 200 °C, y somete a la mezcla de gases de interés (CO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>-CO o CO-CO<sub>2</sub>) con un flujo de 5 mL/min para cada gas por un tiempo de 60 minutos. Posteriormente, para la medición del TPD se utiliza He como gas de acarreamiento a un flujo de 30 mL/min, elevando la temperatura hasta 900 °C con una rampa de 2 °C/min.

## CAPÍTULO 3

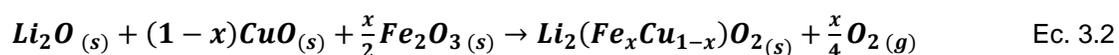
### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Síntesis y caracterización de los cerámicos

El cuprato de litio ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ), se preparó mediante una reacción en estado sólido utilizando óxido de litio y óxido cúprico (Ec.3.1):



Para las composiciones de la solución sólida se utilizó además de los óxidos anteriores, óxido férrico; los reactivos se molieron, se prensaron y luego se calcinaron a 800 °C de tal manera que, se propone una reacción de la forma (Ec.3.2):



Los cerámicos obtenidos fueron caracterizados por difracción de polvos, obteniéndose los siguientes resultados:

◇ Para el cuprato de litio:

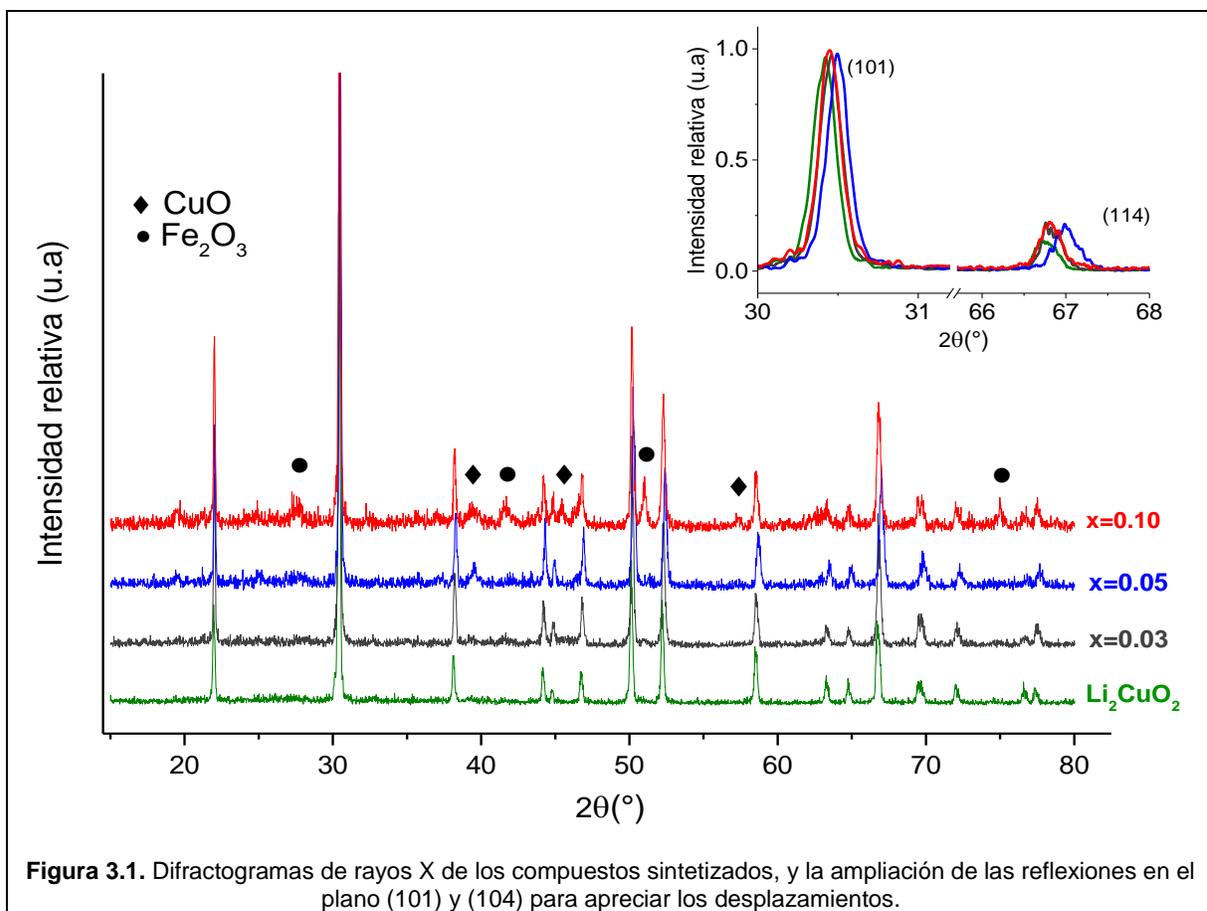
El difractograma de polvos obtenido corresponde a la ficha 00-084-1971 ICDD del cuprato de litio con celda cristalina ortorrómbica y no se detectó otra fase secundaria.

◇ Para las diferentes composiciones de la solución sólida:

En las composiciones donde la solución tiene valores de  $x \leq 0.05$ , no se observa un cambio evidente en la red, obteniendo un compuesto isoestructural al cuprato de litio, mientras que en la solución de composición  $x=0.10$  se observa reflexiones que pertenecen al óxido cúprico y óxido férrico, que no lograron reaccionar, indicando que a esa proporción el  $\text{Fe}^{3+}$  ya no es soluble en el cuprato de litio, al utilizar el método de estado sólido con prensado previo a la calcinación.

De acuerdo a estos resultados, al parecer la solución sólida se forma cuando  $x \leq 0.05$ , en una reacción por estado sólido, en el otro caso se forma un compuesto de cuprato de litio, óxido férrico y óxido cúprico.

En la figura 3.1 se presentan los difractogramas normalizados de los compuestos sintetizados.



**Figura 3.1.** Difractogramas de rayos X de los compuestos sintetizados, y la ampliación de las reflexiones en el plano (101) y (104) para apreciar los desplazamientos.

En la parte superior derecha de la figura 3.1 se puede observar los desplazamientos (que se toman como ejemplo) de la reflexión que corresponde al plano hkl, 101, que es el que tiene mayor intensidad y la del plano 114 para verificar cambios en la tendencia. La reflexión del plano 101, en el cuprato de litio se encuentra en  $30.43^\circ$  ( $d=3.40818$ ) y se desplaza hacia el lado derecho a valores de  $30.46^\circ$  ( $d=3.40491$ ) y  $30.50^\circ$  ( $d=3.40055$ ) que corresponden a las reflexiones de las soluciones sólidas con composición de  $x$  de 0.03 y 0.05. En la reflexión que corresponde al plano 114, se observa la misma tendencia,  $66.69^\circ$  ( $d=1.62722$ ) para el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , así como  $66.82^\circ$  ( $d=1.62442$ ) y  $66.98^\circ$  ( $d=1.62099$ ) para las soluciones sólidas de  $x$  de 0.03 y 0.05 respectivamente. Como resultado de la sustitución de iones hierro (III) por cobre (II) las dimensiones de la celda cambian ligeramente, por esta razón los valores de  $2\theta$  a los que se producen las reflexiones, que corresponden a esos espaciados cambian también.

Cuando  $x=0.10$  el valor de la reflexión en el plano 101 es de  $30.46^\circ$  ( $d=3.40491$ ) y  $66.81^\circ$  ( $d=1.62464$ ) en el plano 114. Con estos resultados se tiene la razón que apoya lo mencionado

anteriormente, que la máxima solubilidad de iones hierro (III) en el cuprato de litio se alcanza cuando la composición es de aproximadamente  $x=0.05$ .

Se presentan los cálculos de los parámetros de red de los compuestos sintetizados (Tabla 3.1), los mismos que fueron realizados mediante el uso del software UnitCell<sup>94</sup>.

**Tabla 3.1.** Parámetros de red de los compuestos sintetizados

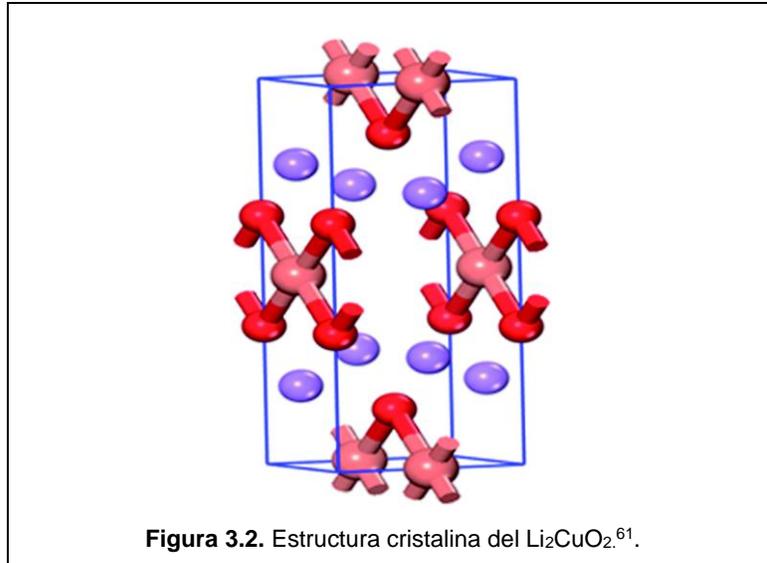
Parámetro	Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	x=0.03	x=0.05	x=0.10
a (Å)	3.65888	3.65468	3.64802	3.65395
b (Å)	2.86346	2.85846	2.85250	2.85910
c (Å)	9.39517	9.37774	9.36904	9.38204
Volumen (Å <sup>3</sup> )	98.43360	97.9670	97.49420	98.01410

Los valores obtenidos anteriormente indican que cuando el Fe<sup>3+</sup> ingresa en la red, ésta se contrae, en todas las direcciones, pero en el caso en que existe la formación de la solución sólida, que es cuando  $x=0.05$ , la contracción es mayor en el eje c. Cuando se analiza el compuesto de composición  $x=0.10$  presenta parámetros intermedios entre  $x=0$  y  $x=0.05$ , lo que implica que la cantidad de Fe<sup>3+</sup> utilizada en la síntesis sólo ingresó parcialmente en la red cristalina del Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>, en una cantidad menor a 0.05 moles. La cantidad restante de óxido férrico queda en la superficie y es la que se detecta por difracción de rayos X.

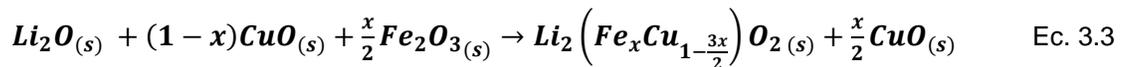
Es necesario reiterar el hecho de que el Fe<sup>3+</sup> sólo se incorpora a la estructura del Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> cuando la síntesis se realizó mediante el prensado mecánico de los reactivos. En caso de usar solamente el método de estado sólido, no se logró incorporar el Fe<sup>3+</sup> a ninguna concentración, tal cual se muestra en la figura A.1 del anexo A.

En la figura 3.2 se muestra la estructura cristalina del Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> con el grupo espacial *Immm* (no.71). Los átomos en color rojo son oxígeno, en naranja son cobre y los de color violeta son litio.

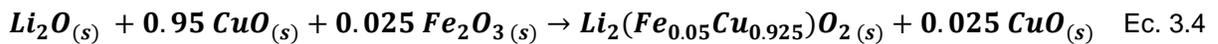
Esta evidencia lleva a proponer que la contracción ocurre por la sustitución del catión cobre (Cu<sup>2+</sup>, 71pm, N.C.= 4) por el catión hierro (Fe<sup>3+</sup>, 63pm, N.C.= 4)<sup>95</sup>, y por lo tanto, pérdida de cationes de la red para la compensación de la carga. Debido a la presencia de óxido de cobre (CuO) en los difractogramas (figura 3.1), se sugiere que la compensación de la carga se debe a vacancias de cobre (II) y se contrae la red.



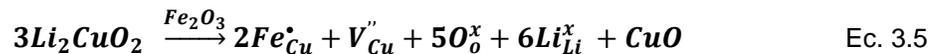
Consecuentemente, se plantea la reacción (Ec.3.3) que se presenta a continuación, como la que describe el proceso de formación de la solución sólida:



Entonces, para el caso particular de la solución sólida con  $x=0.05$ , la reacción sería:



Otra forma de describir la reacción es utilizando la notación Krogër Vink<sup>96</sup>, misma que describe los defectos puntuales en una red:



Debido a que cuando los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  entran en la red cristalina y generan las vacancias de  $\text{Cu}^{2+}$ , lo que lleva a proponer la hipótesis que los procesos difusivos que ocurren a temperaturas altas se promoverían, es decir que serían más rápidos, viéndose evidenciado este proceso en el aumento de la captura de gases.

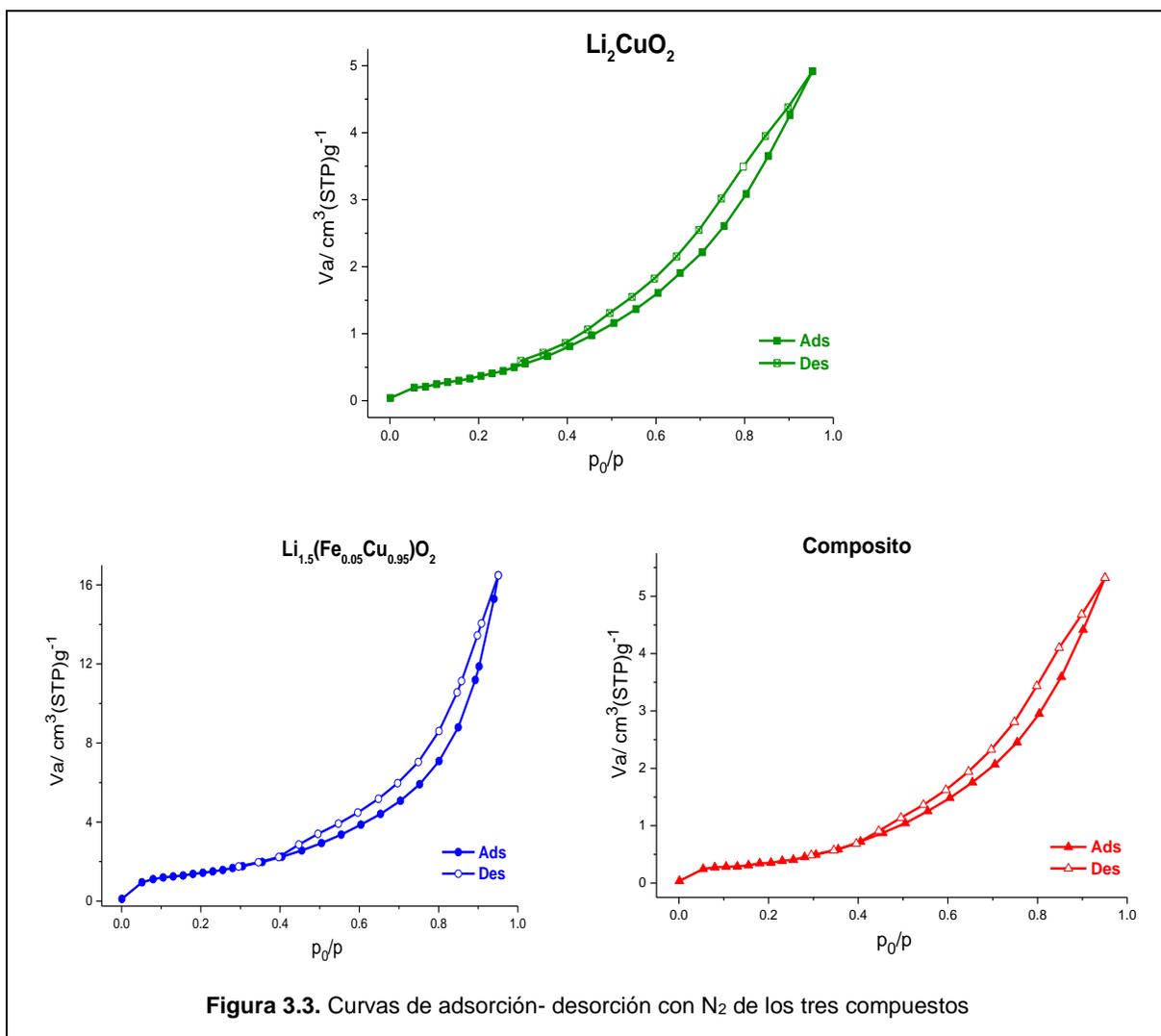
Por los resultados obtenidos, se decidió que para llevar a cabo los experimentos posteriores que son de captura de gases, se realice los experimentos con tres compuestos, los mismos que se identificarán de la siguiente manera:

- ✓ **Cuprato de litio:**  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$

- ✓ **Solución sólida**, con una cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$   $x=0.05$ :  $\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.925})\text{O}_2$
- ✓ **Composito**, formado por cuprato de litio, óxido de cúprico y óxido de férrico, utilizando una cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$   $x=0.10$ :  $\text{Li}_{1-x}(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-3x/2})\text{O}_2\text{-CuO-Fe}_2\text{O}_3$

La caracterización a nivel microestructural mediante adsorción-desorción de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) se presenta en la figura 3.3. Estas isotermas de acuerdo con la clasificación de la IUPAC son tipo II y una histéresis tipo  $\text{H}_3$ , correspondientes a materiales no porosos <sup>92</sup>.

La superficie específica se determinó utilizando el método BET (Tabla 3.2), obteniendo una mayor área superficial con la solución sólida con  $x=0.05$ , esto puede deberse a la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  en la estructura. Sin embargo, en el caso del composito su área superficial es menor. Hay que tomar en cuenta que existen otros factores, entre ellos, el tamaño de partícula tanto en los reactivos como en los productos durante la síntesis<sup>97</sup>.



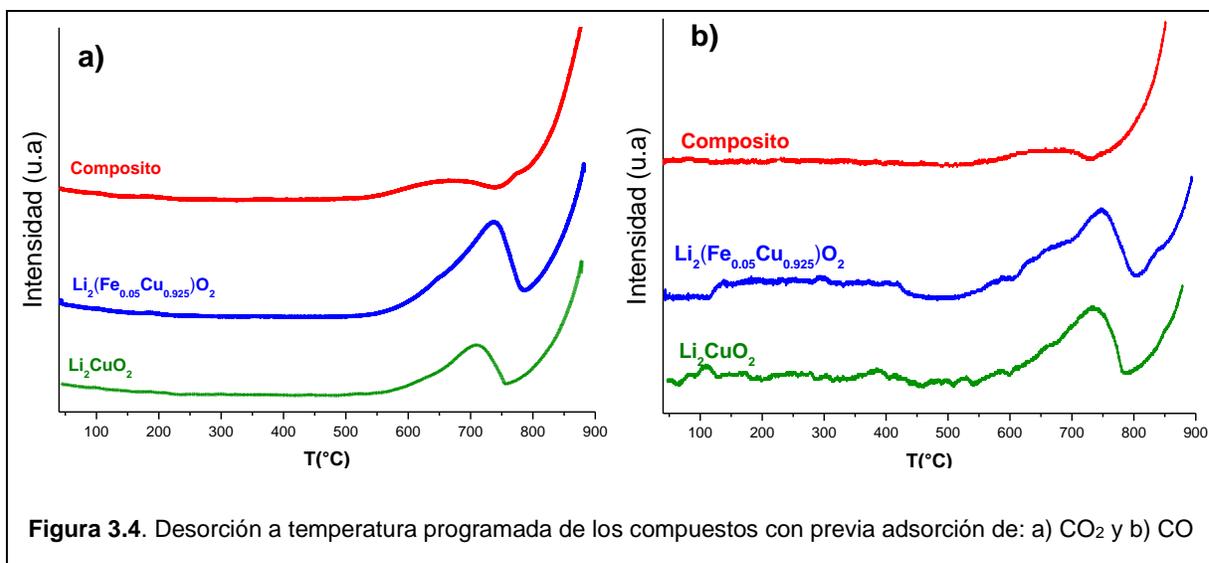
En la tabla 3.2, se encuentran los resultados del análisis BET; volumen ( $V_m$ ), área superficial ( $a_{s, \text{BET}}$ ) y la constante relacionada con la entalpía de adsorción (C). En cuanto al área superficial se tiene 1.9 m<sup>2</sup>/g para el cuprato de litio, 5.7 m<sup>2</sup>/g para la solución sólida, y para el compuesto es de 1.5 m<sup>2</sup>/g. La presencia de Fe<sup>3+</sup> dentro de la estructura cristalina del cuprato de litio puede provocar que los agregados de cerámico que se formen sean de menor tamaño aumentando el área superficial. Sin embargo, en el compuesto la cantidad de óxido férrico que queda en la superficie contribuye a una disminución en el área superficial.

**Tabla 3.2.** Superficie específica de los materiales sintetizados

<b>Material</b>	<b><math>V_m</math></b> cm <sup>3</sup> (STP) g <sup>-1</sup>	<b><math>a_{s, \text{BET}}</math></b> m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	<b>C</b> adimensional
Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	0.4304	1.9	8.5593
Li <sub>2</sub> (Fe <sub>0.05</sub> Cu <sub>0.925</sub> )O <sub>2</sub>	1.2996	5.7	34.326
Composito	0.3545	1.5	20.698

En cuanto a la desorción a temperatura programada (TPD), para cada una de las muestras, primero se eliminó cualquier sustancia que este fisisorbida y/o quimisorbida a bajas temperaturas y las que se descompongan hasta los 800 °C, respectivamente, con un flujo de He. Luego se sometieron los compuestos a un flujo de CO<sub>2</sub> y CO por separado de tal manera que las posiciones activas de la superficie del sólido adsorben gas produciendo sorción del gas sobre el cerámico, y su posterior desorción según la fuerza de la interacción entre ambos mediante aumento de la temperatura hasta 900 °C.

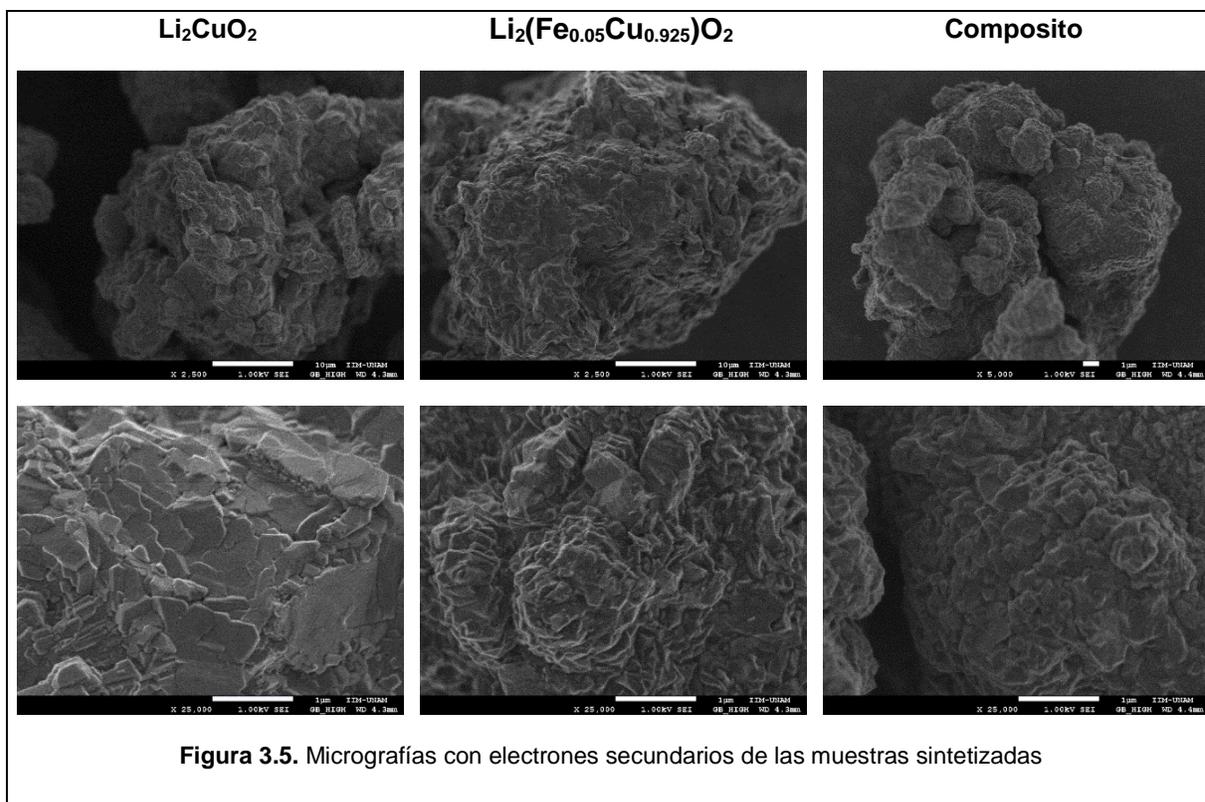
Cuando se utiliza CO<sub>2</sub> o CO con los tres materiales (figura 3.4), se forma como producto de la reacción carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), ya que en el TPD se observa un aumento en la curva alrededor de 700 °C que corresponde a la descomposición de este carbonato. Las temperaturas máximas de desorción cuando se utiliza CO<sub>2</sub> son de 710°C para el cuprato de litio, 740 °C para la solución sólida y 650 °C para el compuesto. Y cuando se utiliza CO, los valores cambian a 730 °C para el cuprato de litio, 750 °C para la solución sólida y 660 °C para el compuesto.



**Figura 3.4.** Desorción a temperatura programada de los compuestos con previa adsorción de: a) CO<sub>2</sub> y b) CO

La interacción es más fuerte en la solución sólida, un poco menor en cuprato de litio y mínima en el compuesto. Esto indica que el cuprato de litio tiene una buena capacidad de sorción del gas a nivel superficial, misma que se ve afectada por la presencia de Fe<sup>3+</sup> en este compuesto. Cuando los iones hierro (III) se encuentra dentro de la estructura del cuprato de litio, como en el Li<sub>2</sub>(Fe<sub>0.05</sub>Cu<sub>0.925</sub>)O<sub>2</sub>, la sorción de gas se beneficia, mientras que, si el Fe<sup>3+</sup> se encuentra en la parte externa del cuprato de litio, como en el compuesto, la capacidad de sorción disminuye apreciablemente. Este comportamiento, además, se relaciona con la cantidad de superficie que se determinada anteriormente por el método BET. Cuando se utiliza CO, ocurre un desplazamiento hacia temperaturas más altas en la desorción, de 20 °C en el cuprato de litio y de 10 °C en la solución sólida y el compuesto, esto se debe a que el CO primero reacciona con los oxígenos presentes en la red cristalina y posteriormente reacciona formando el carbonato de litio.

Utilizando electrones secundarios en el microscopio electrónico de barrido (MEB) se obtuvieron micrografías (figura 3.5) de los tres compuestos. Se puede observar que los tres compuestos tienen diferencias superficiales apreciables: El cuprato de litio presenta agregados de un tamaño aproximado de 30 a 50µm, con texturas planas y largas semejante a hojuelas, mientras que en la solución sólida y compuesto los agregados están entre los 20 y 40µm, y las texturas de ambos son planas, pero con apariencia de apilamiento.

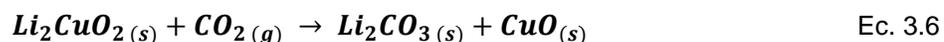


### 3.2 Determinación de la capacidad de captura de $\text{CO}_2$

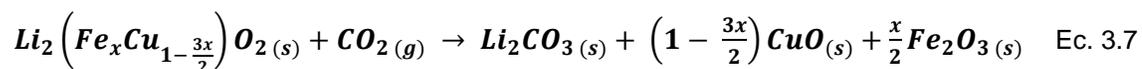
Para la determinación de la capacidad de captura, se realizaron dos estudios diferentes, el primero en presencia de humedad relativa a temperatura de  $60\text{ }^\circ\text{C}$  y el segundo a altas temperaturas.

Las reacciones que ocurren en la captura de  $\text{CO}_2$  son:

- a) Cuprato de Litio<sup>57</sup>:



- b) Solución sólida:

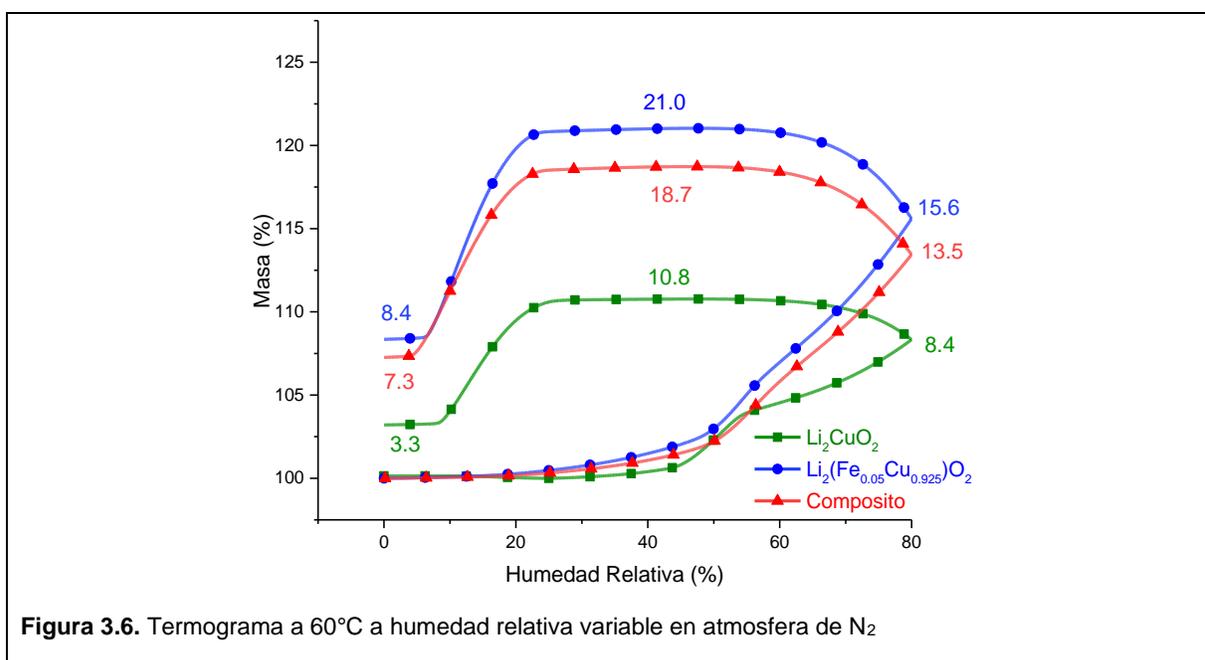


La captura máxima teórica de  $\text{CO}_2$  con base en la estequiometría, para el cuprato de litio es de  $40.2 \frac{\text{mgCO}_2}{\text{gcerámico}}$  y en la solución sólida, para  $x=0.05$  es  $42.2 \frac{\text{mgCO}_2}{\text{gcerámico}}$  y para  $x=0.10$  es aproximadamente  $41.4 \frac{\text{mgCO}_2}{\text{gcerámico}}$ , este último es un valor aproximado porque el cálculo está basado en que todo el  $\text{Fe}^{3+}$  que se colocó para la reacción ( $x=0.10$ ) ingresó a la red cristalina.

### 3.2.1 Captura en condiciones húmedas

Se sometieron los tres materiales sintetizados a un flujo de  $N_2$  desde 0 a 80% de humedad relativa (HR) a 60 °C. A medida que aumenta la humedad relativa hay un incremento de masa que inicia en 25%HR y aumenta significativamente a partir del 40%HR. Además, la presencia de  $Fe^{3+}$  en la solución sólida y el composito mejora la captura de agua (ver figura 3.6).

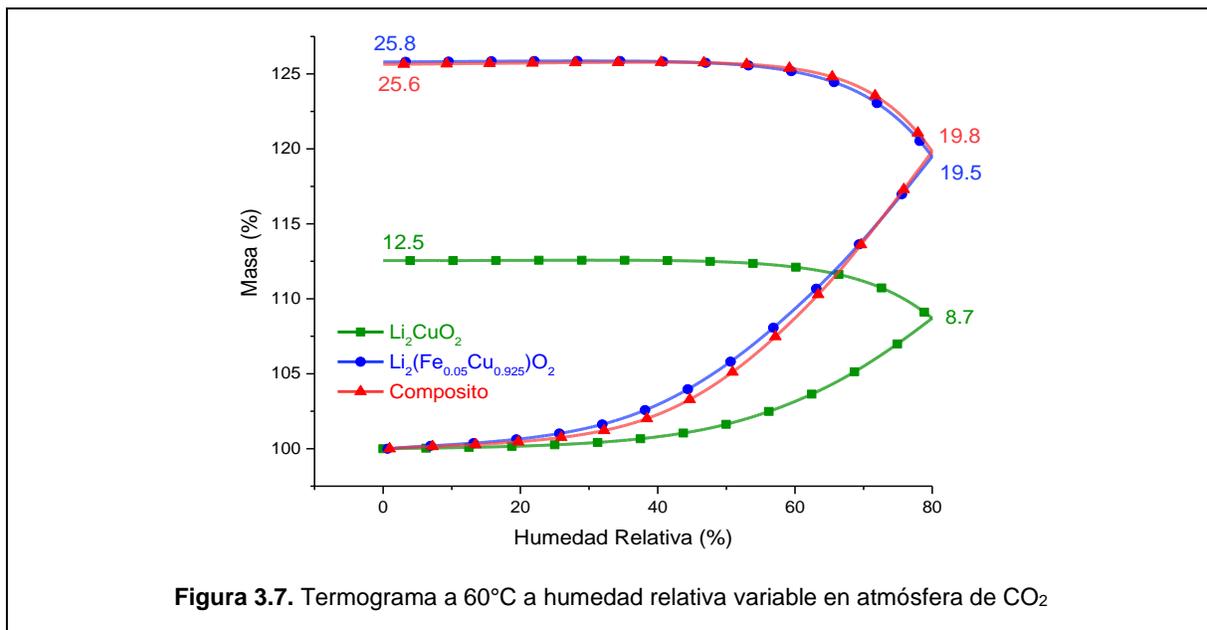
Los termogramas de la figura 3.6 presentan un comportamiento semejante a las isothermas de tipo III según la clasificación de la IUPAC<sup>92</sup>. Además, es necesario mencionar que como las curvas son experimentos dinámicos, el equilibrio de sorción no se alcanza, por esa razón el material sigue capturando, aunque la humedad relativa disminuya.



En el sistema cerámico- $N_2$ - $H_2O$ , el cuprato de litio es el que presenta menor captura, a 80% HR la ganancia de masa llega a 8.4%, la captura continúa mientras la humedad relativa disminuye, llegando a un máximo de 10.8% y al final del proceso el material retiene 3.3%. La solución sólida tiene la mayor captura, a 80% HR la ganancia de masa llega a 15.6%, y la captura continúa mientras la humedad relativa disminuye, llegando a un máximo de 21.0% y al final del proceso el material tiene un remanente de 8.4%. Para el caso del composito, la captura a 80% HR llega a 13.5%, mientras la humedad relativa disminuye la captura llega a un máximo de 18.7% y al final del proceso el material queda con un 8.4%. El porcentaje remanente en masa que queda al final del proceso de captura se debe a la interacción cerámico-agua, misma que

puede ser resultado del agua fisisorbida o debido al agua que se quimisorbió formando hidroxilos.

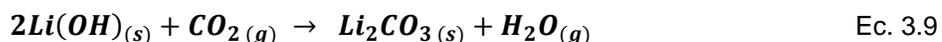
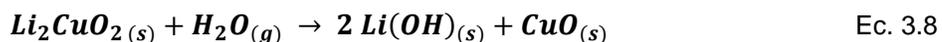
El sistema cerámico-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (figura 3.7) se evidencia que a mayor humedad en la atmósfera se promueve la ganancia en masa. Al igual que en el caso anterior, la presencia de Fe<sup>3+</sup> mejora la captura durante de aumento de humedad relativa. A 80% la sorción de gas es 2.3 veces más en los otros dos compuestos en comparación con el Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>. Cuando disminuye la humedad relativa la captura continúa de manera notable hasta aproximadamente el 50%HR, registrándose un 12.5% de captura en el Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> y se mantiene constante hasta regresar a 0%HR. La tendencia es la misma en la solución sólida y el compuesto, donde la captura es 25.8 y 25.6% respectivamente; esto corresponde a 2 veces la ganancia de CO<sub>2</sub> en masa comparándolas con el Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> (ver figura 3.6)



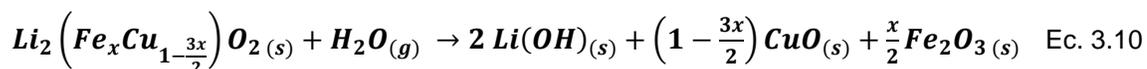
En un trabajo previo<sup>61</sup>, para el sistema Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O se presentan varios datos termodinámicos a una temperatura de 27°C, la reacción de carbonatación del Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> (Ec.3.6) tiene un valor ΔH=-185 kJ/mol, mientras que la hidroxilación y los procesos de carbonatación subsiguientes (Ec. 3.8 y 3.9) tienen valores de ΔH=-98 y -86 kJ/mol, respectivamente. Es decir, el valor ΔH total de las reacciones anteriores es -184 kJ/mol, la misma energía requerida en la reacción de la Ec.3.6. Por otra parte, y de acuerdo con los valores de ΔG de la reacción de hidroxilación del Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> (ΔG=-97 kJ/mol) y la de carbonatación siguiente (ΔG=-38 kJ/mol) es menos estable que la carbonatación directa (ΔG=-135 kJ/mol). Confirmando de esta manera

que el agua actúa como una especie intermedia disminuyendo la energía de activación de todo el proceso de reacción.

Las reacciones que se ocurren en la captura de CO<sub>2</sub> en presencia de agua para el cuprato de litio<sup>61</sup> son:



Tomando en cuenta las reacciones anteriores, se proponen las ecuaciones 3.10 y 3.11 para explicar la interacción de la solución sólida o el compuesto durante la sorción de CO<sub>2</sub>:

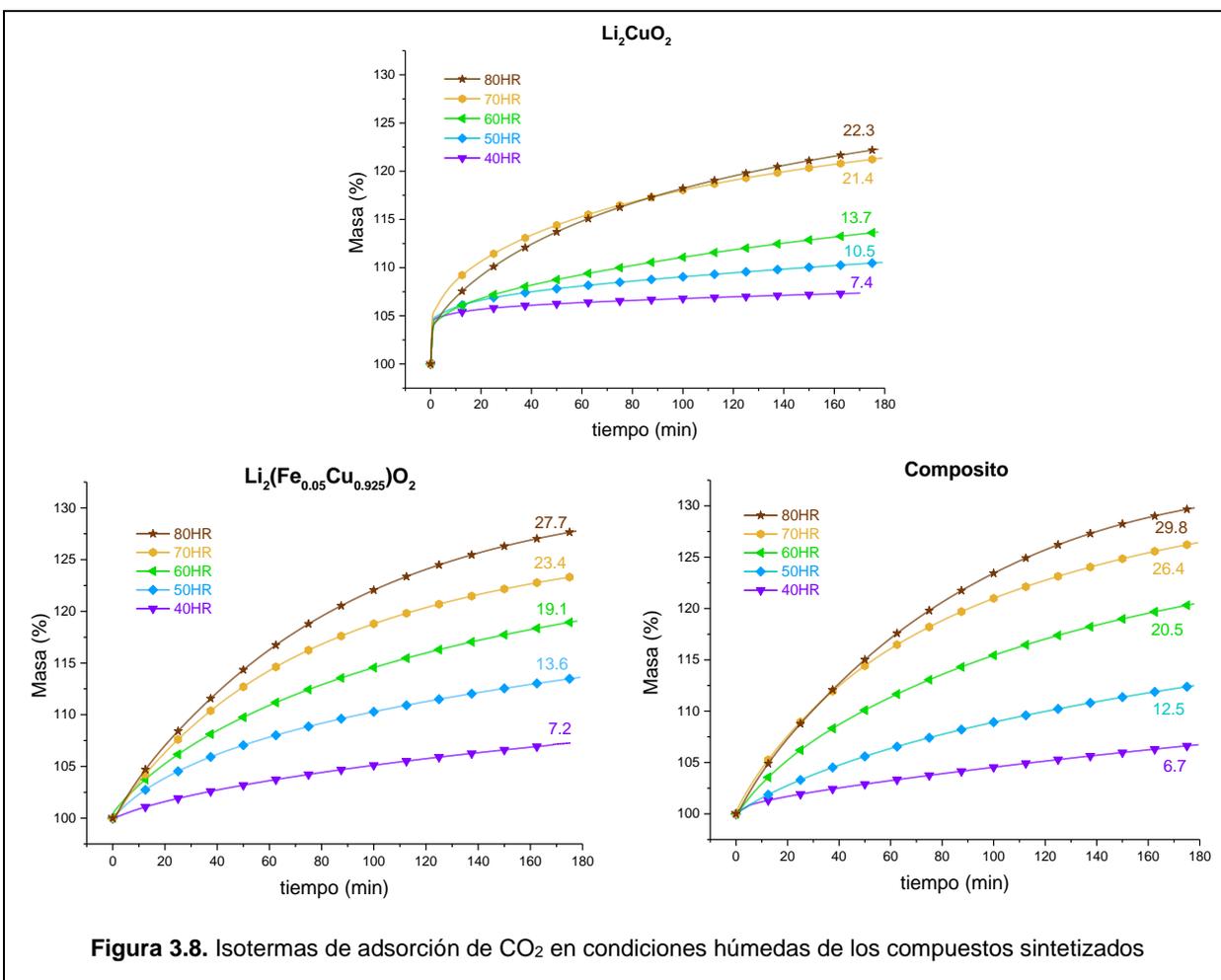


Como se mencionó anteriormente la captura de CO<sub>2</sub> se observa a partir del 40%HR, es así que se escogieron cinco valores de humedad relativa para realizar isotermas a 60 °C por 180 min (40, 50, 60, 70 y 80%HR). En todos los casos, el aumento de la humedad relativa contribuye a mejorar la captura de CO<sub>2</sub>. Para el cuprato de litio, el incremento es de un 7.4% de captura cuando la humedad relativa es de 40% y llega a 22.3% de captura cuando la humedad relativa es de 80%. Para la solución sólida la captura tiene un aumento de 7.2% (40%HR) a 27.7% (80%HR) y para el caso del compuesto 6.7% (40%HR) hasta 29.8% (80% HR).

Como se puede observar en la figura 3.8, de manera general, los compuestos con iones hierro (III) capturan mayor cantidad de CO<sub>2</sub> mientras mayor sea la cantidad de Fe<sup>3+</sup> que se utilizó para sintetizar el material.

En el caso de la solución sólida, su área superficial es mayor a la del cuprato de litio, por lo que su superficie de reacción se incrementa y contribuye a la captura del CO<sub>2</sub>. Además, su estructura tiene vacancias que ayudan al movimiento de los átomos, facilitando la captura. Para el compuesto, su área es la más pequeña en relación a los otros dos compuestos, tiene un menor número de vacancias ya que la cantidad de Fe<sup>3+</sup> que ingresó a la estructura cristalina es menor a la de la solución sólida. Sin embargo, el compuesto tiene el mayor porcentaje de captura, y se pueden proponer dos explicaciones para este resultado: La primera es que la presencia de óxido de férrico que se encuentra en la superficie, en presencia de humedad

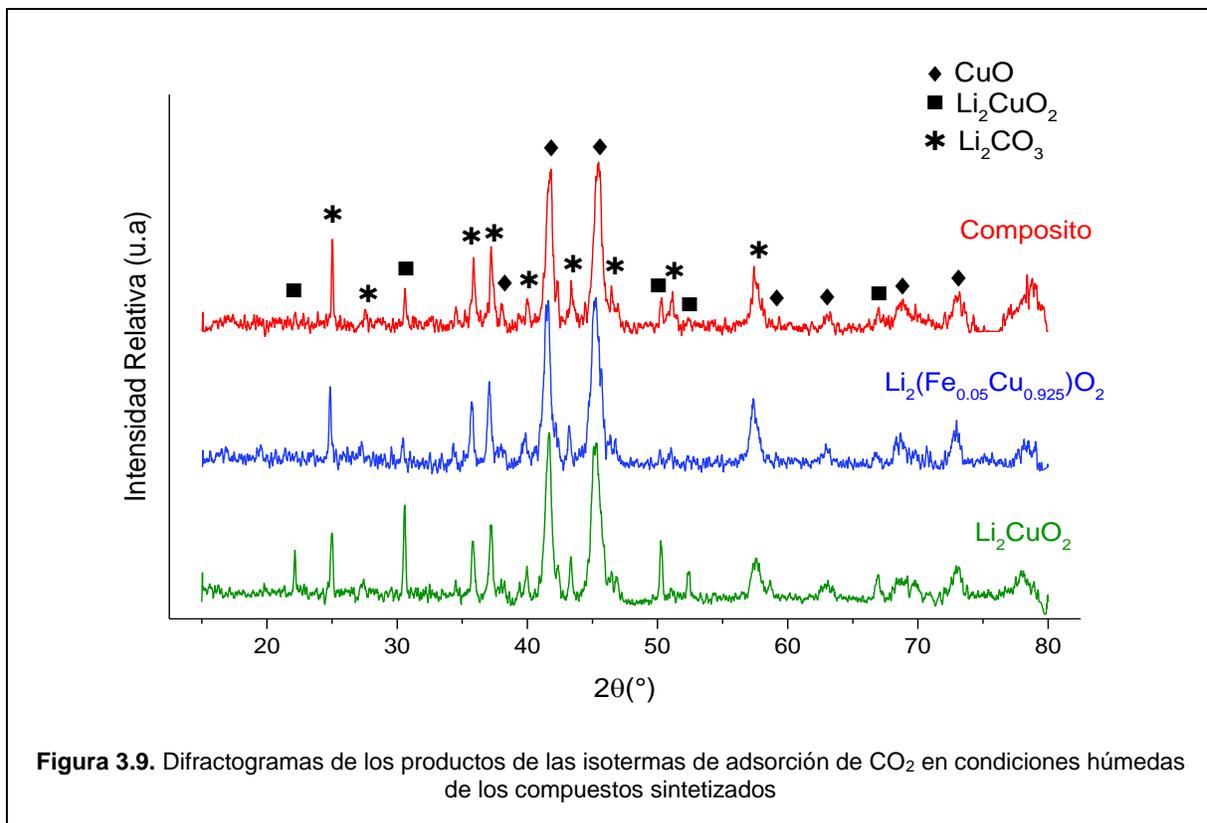
relativa se hidrata y posteriormente se hidroxila, promoviendo la captura de CO<sub>2</sub> en el material y la segunda es que funcione como catalizador en la superficie mejorando la captura.



Los productos de las isothermas fueron analizados por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica de barrido, para entender el mecanismo de reacción. Además, fueron sometidos a un análisis de descomposición térmica para cuantificar el H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> en cada caso.

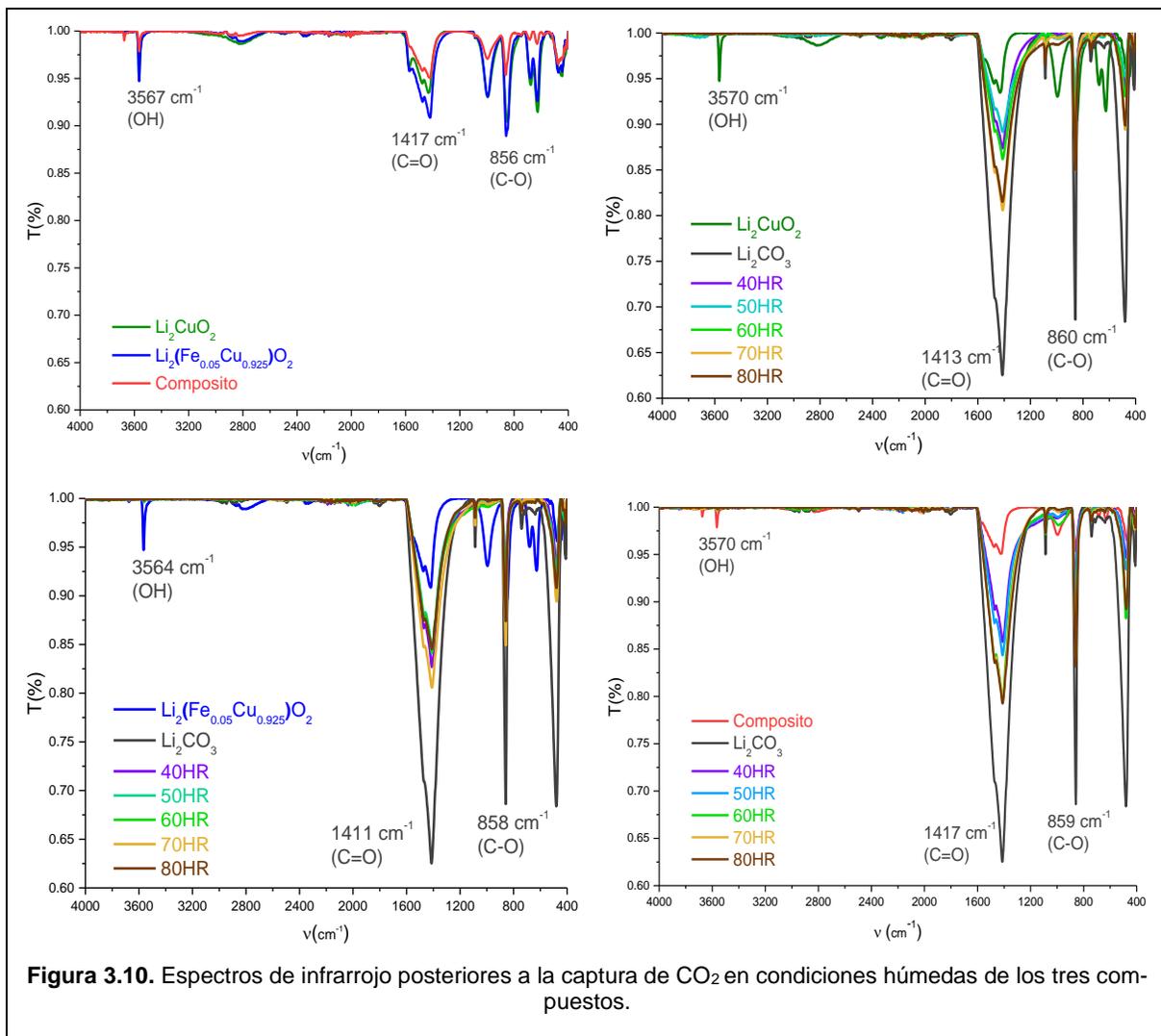
Los productos de las isothermas de los tres compuestos que se realizaron con 80%HR, se analizaron en difracción de rayos X y sus resultados se muestran en la figura 3.9. En los difractogramas se encontró: carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), óxido de cobre (II) (CuO) y cuprato de litio (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>) en todos los compuestos; mientras que los que tienen Fe<sup>3+</sup>, no se encontraron reflexiones que coincidan compuestos de óxido de hierro (III). Esto posiblemente ocurre por la

poca cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  en la muestra y las reflexiones que se producen, no se identifican adecuadamente, por la dispersión del mismo compuesto. Además, la formación de  $\text{CuO}$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  confirman el proceso de carbonatación según las ecuaciones 3.8 - 3.11.



**Figura 3.9.** Difractogramas de los productos de las isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  en condiciones húmedas de los compuestos sintetizados

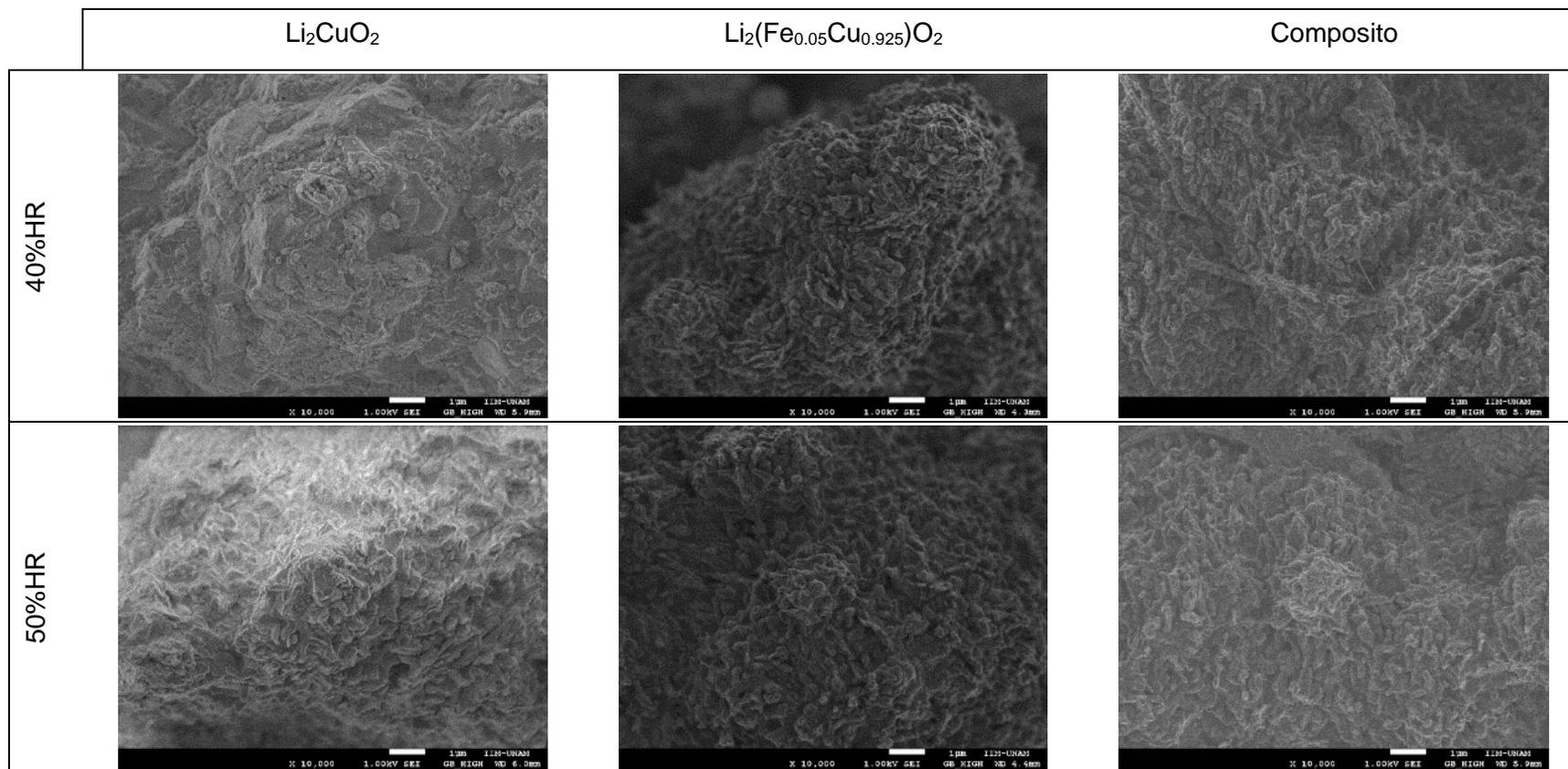
En el caso de los espectros de infrarrojo (figura 3.10), se pueden observar las bandas de vibración características del grupo carbonato  $(\text{CO}_3)^{2-}$  que se encuentran alrededor de  $1410$  y  $860\text{ cm}^{-1}$ , que se asocian con la presencia de carbonato de litio; mismo que está presente en todas las muestras, tanto los productos de las isotermas, como en el cuprato de litio, en la solución sólida y en el composito sintetizados. En estos tres últimos con una intensidad baja, lo que confirma que la muestra se carbonata en contacto con el aire. Se observa también una banda a  $3600\text{ cm}^{-1}$  característica de la vibración del enlace O-H que se asocian al hidróxido de litio hidratado que se encuentra superficialmente en las muestras sintetizadas. Las intensidades de las bandas de carbonato en los productos de las isotermas aumentan progresivamente conforme aumenta la humedad relativa, esto concuerda cualitativamente con la ganancia asociada a la captura de  $\text{CO}_2$  que se observa en las isotermas.

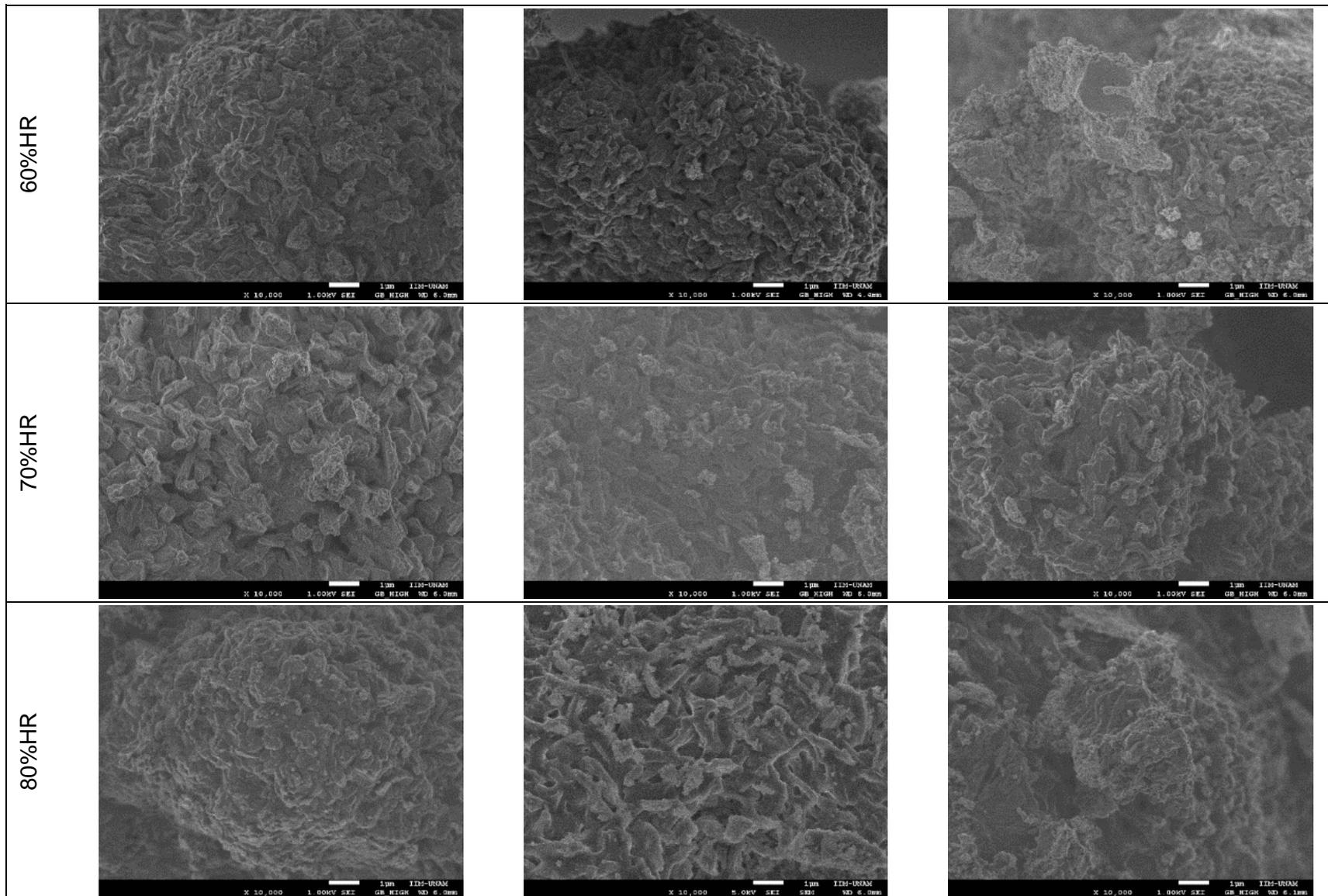


Las micrografías obtenidas con el detector de electrones secundarios (SEI) después del proceso de captura de  $\text{CO}_2$  en condiciones húmedas, presentan cambios en la superficie de los tres compuestos (tabla 3.3), en comparación con las morfologías iniciales.

En el cuprato de litio se presenta agregados de un tamaño aproximado de 20 a  $45 \mu\text{m}$ , a medida que aumenta la humedad relativa las texturas que son planas y largas semejante a hojuelas se hacen menos planas y más rugosas. Para la solución sólida los agregados son de un tamaño de 30 a  $40 \mu\text{m}$  y las texturas que son planas y con apariencia de apilamiento que van cambiando a medida que la humedad relativa aumenta, volviéndose de apariencia granulosa en la superficie.

**Tabla 3.3.** Micrográficas con electrones secundarios a diferentes humedades relativas de los compuestos sintetizados, después de la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones húmedas.

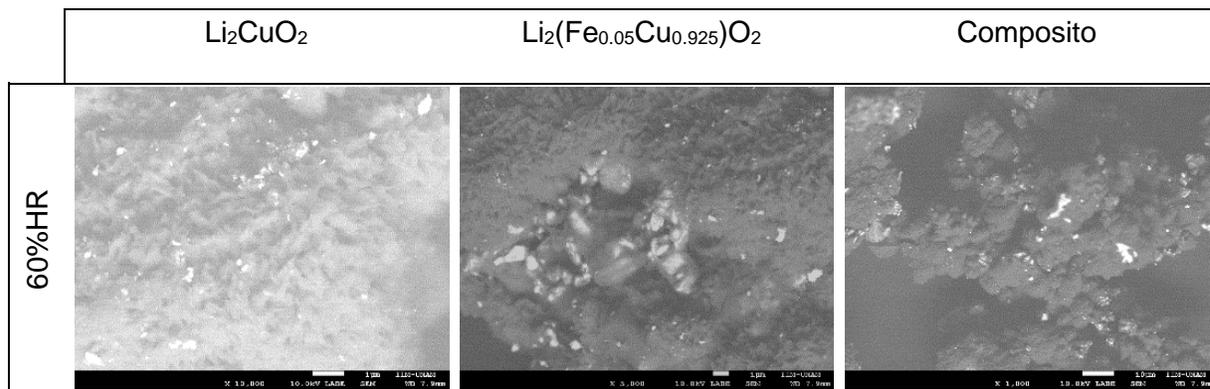




En el composito los agregados tienen un tamaño entre los 20 y 40  $\mu\text{m}$  y las texturas son rugosas, las mismas que se vuelven alargadas con forma pseudocilíndricas a medida que aumenta la humedad relativa.

Al utilizar electrones retrodispersados (Tabla 3.4) se puede observar que, en los tres compuestos al aumentar la humedad relativa, la presencia de una segunda fase incrementa, esto se explica porque la cantidad de carbonato de litio y óxido de cobre que son productos de la reacción de captura en el cuprato de litio y en el caso de la solución sólida y el composito existe óxido de cobre y la presencia de una segunda fase se extiende en mayor cantidad en la superficie. A mayor humedad relativa se observa la presencia de dos fases en los tres compuestos sintetizados, donde en la escala de grises, los tonos más blancos se asocian a un mayor número atómico de la fase.

**Tabla 3.4.** Micrografías con electrones retrodispersados de los compuestos sintetizados a 60% HR después de la captura de  $\text{CO}_2$ .



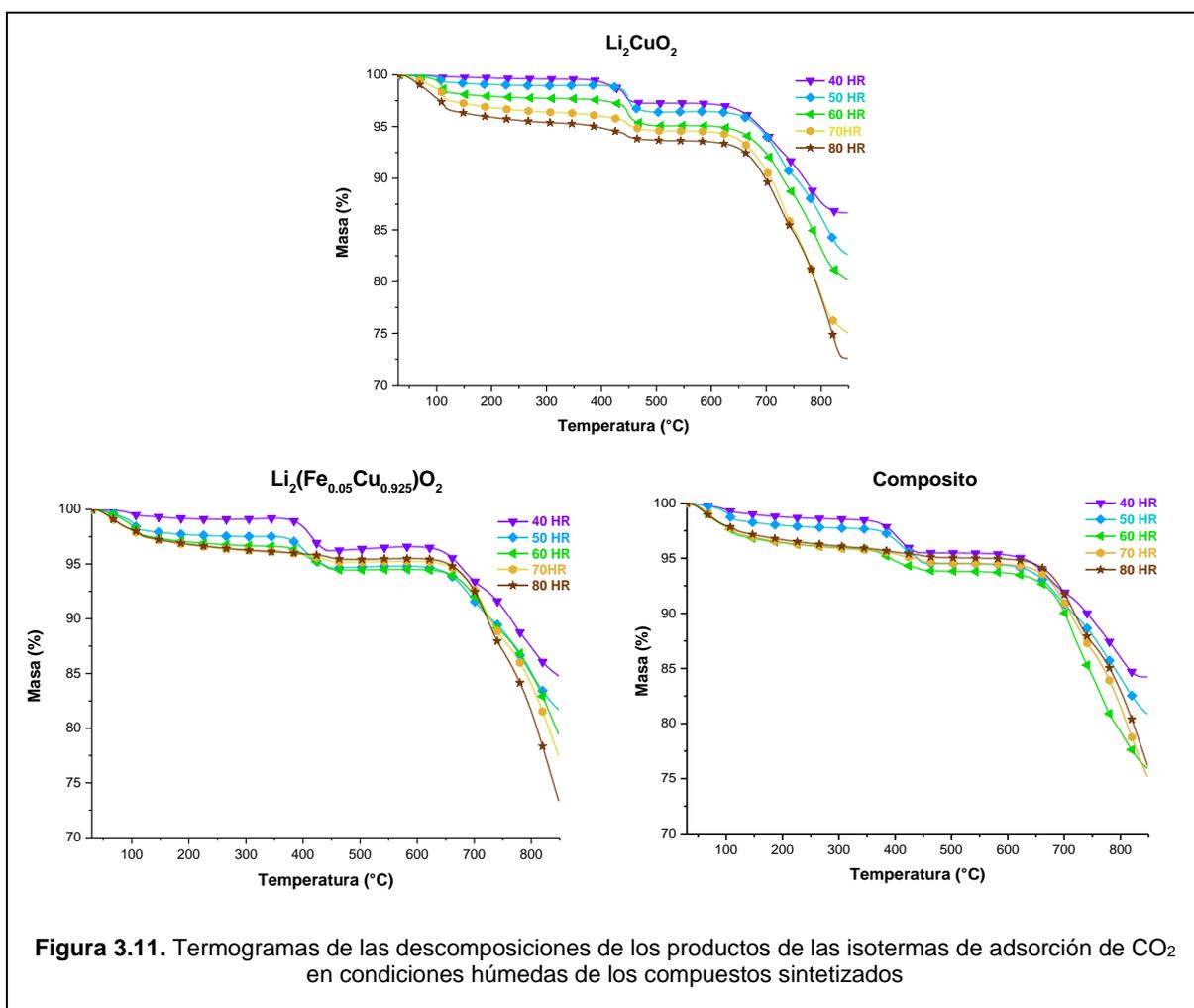
Utilizando un detector de electrones retrodispersados (EBS) y uno de electrones de energía dispersiva (EDS) se encontró que las muestras de los productos de las isoterms contienen oxígeno, cobre y carbono; esto se coliga a la formación del óxido de cobre y carbonato de litio en los cerámicos.

Para cada una de las isoterms anteriores se realizaron las respectivas descomposiciones (figura 3.11), para cuantificar la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  sorbida. En todos los termogramas se observan tres etapas. La primera etapa es la deshidratación que ocurre alrededor de 100  $^\circ\text{C}$ , luego la deshidroxilación (Ec.3.12) que ocurre cercana a los 450  $^\circ\text{C}$  asociada al hidróxido de

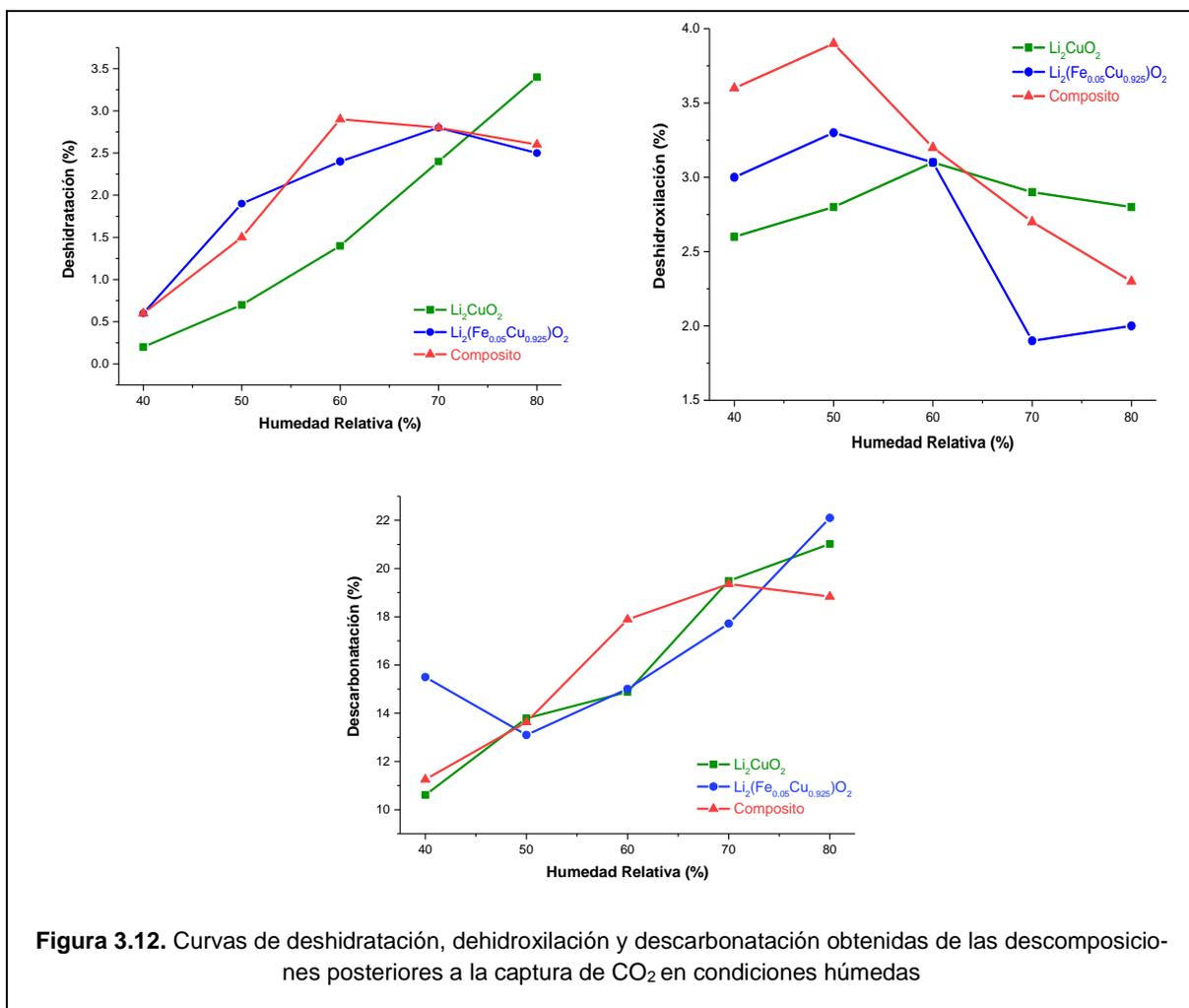
litio y finalmente la descarbonatación (Ec.3.13), aproximadamente a los 700 °C, asociada al carbonato de litio. Estos resultados concuerdan con los valores reportados por Hugo A. Lara-García et al. en 2015. El óxido de cobre y el óxido de hierro (III) presentan descomposición a temperaturas más altas. Las reacciones que se proponen durante en la descomposición:



El óxido de litio que se forma como producto de las dos reacciones anteriores (Ec. 3.12 y 3.13), debería reaccionar con el CuO y el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, regenerando de esta manera el cerámico correspondiente.



Los valores encontrados para la deshidratación, descarboxilación y descarboxilación se graficaron en función de la humedad relativa y se muestran en la figura 3.12.



**Figura 3.12.** Curvas de deshidratación, dehidroxilación y descarboxilación obtenidas de las descomposiciones posteriores a la captura de  $\text{CO}_2$  en condiciones húmedas

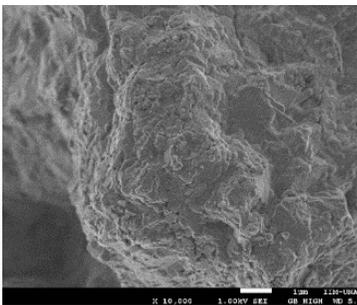
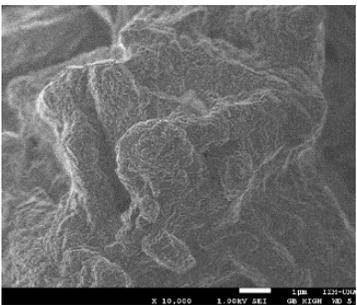
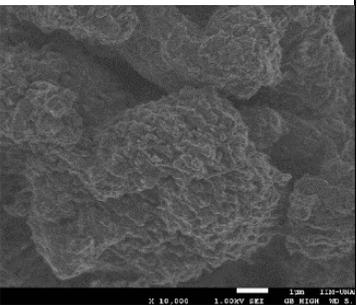
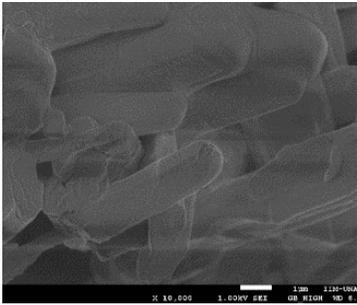
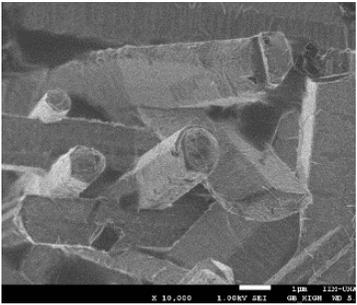
- ✓ La deshidratación, tiene una tendencia creciente en el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , sin embargo, la solución sólida llega a su máximo valor al 70%HR, y el composito cuando tiene un 60%HR, es decir, los dos últimos se hidratan menos o se saturan de agua más rápido. Los compuestos que contienen  $\text{Fe}^{3+}$  se hidratan más entre el 40 y 70%HR.
- ✓ En la deshidroxilación, el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  presenta su máximo valor a 60%HR, mientras que para los otros dos compuestos el máximo es 50%HR. A medida que incrementa la humedad relativa a 70 y 80% la cantidad de hidroxilos es menor en los compuestos que tienen  $\text{Fe}^{3+}$ .

- ✓ La descarbonatación muestra una tendencia creciente conforme aumenta la humedad relativa, debido a que la carbonatación aumenta conforme la humedad relativa aumenta. Además, en algunos casos el porcentaje de descarbonatación es mayor al que se observa en la figura 3.8, especialmente a humedades relativas bajas indicando de esta manera que el material se encuentra previamente carbonatado, debido a su contacto con el ambiente.

Tomado en cuenta la descarbonatación de los cerámicos se realizaron los cálculos de eficiencia de captura de CO<sub>2</sub> de cada uno de ellos: 52.3% para el Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>, de 54.0% para la solución sólida y de 46.4% para el compuesto. La solución sólida presenta una mayor eficiencia de captura, esto es efecto del Fe<sup>3+</sup> dentro de la estructura del cuprato de litio.

También se muestran las micrografías después de la descomposición (tabla 3.5), para las muestras a 40%HR y a 80%HR. La superficie de los tres compuestos después de la descomposición con captura previa al 40%HR no presenta un cambio aparente en comparación con las micrografías de la tabla 3.3 que corresponden a las micrografías de las isoterms esa misma humedad relativa.

**Tabla 3.5.** Micrografías a de la descomposición posterior a la captura de CO<sub>2</sub> a 40 y 80 % de humedad relativa y del Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sintético.

	Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	Li <sub>0.95</sub> (Fe <sub>0.05</sub> Cu <sub>0.925</sub> )O <sub>2</sub>	Composito
40%HR			
80%HR			

Sin embargo, a 80%HR se observa en los tres compuestos la formación de barras en diferentes direcciones, que presentan caras laterales planas y un borde superior redondeado con un diámetro de entre 1 y 2  $\mu\text{m}$  en la superficie de los materiales, que es una apariencia totalmente diferente a cuando ocurre la reacción de carbonatación. Se propone que este nuevo hábito de crecimiento que presentan las partículas es parecido al aspecto que normalmente presenta el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Por esta razón se muestran las micrografías del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Meyer, 99%) (figura 3.13), para su comparación.

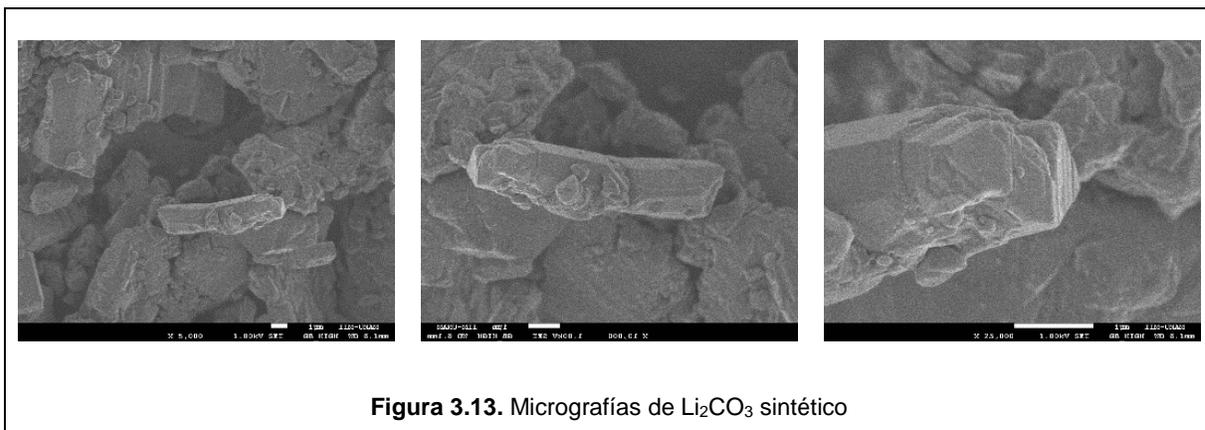


Figura 3.13. Micrografías de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sintético

### 3.2.1.1 Análisis cinético de las isotermas de quimisorción de $\text{CO}_2$ en condiciones húmedas

Para cada una de las isotermas de la figura 3.8 se realizó el análisis cinético, se ajustaron los datos a un modelo de reacción de primer orden (Ec. 3.14) a tiempos cortos, para de esta manera calcular las constantes de velocidad.

$$\ln[X] = -kt \quad \text{Ec. 3.14}$$

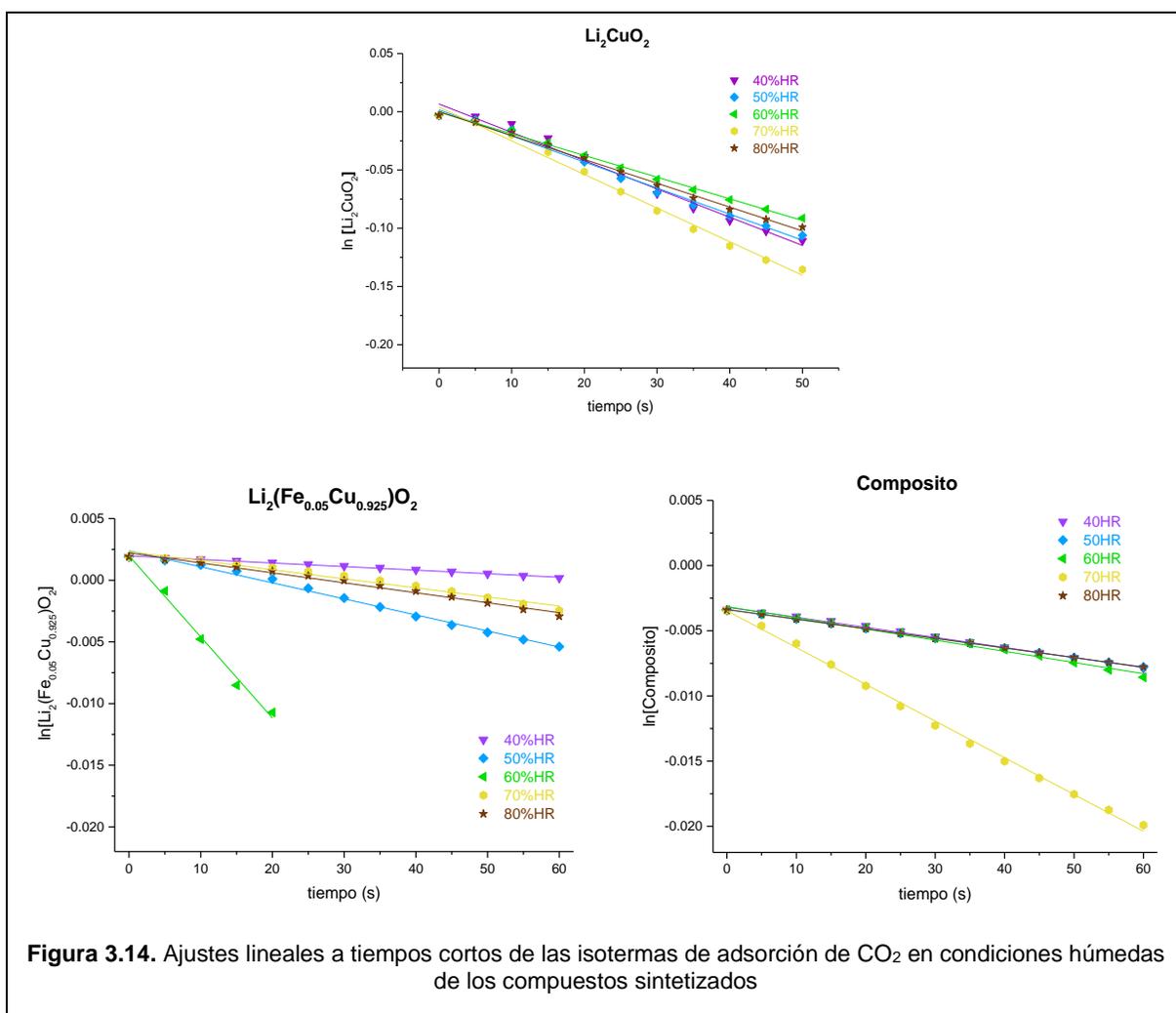
Donde  $k$  ( $\text{s}^{-1}$ ) es la constante cinética,  $t$  (s) es el tiempo y,  $[X]$  es la concentración molar del cerámico  $X$  que reacciona en un tiempo  $t$  determinado.

En la figura 3.14 se exponen los ajustes en un intervalo de tiempo en el que el comportamiento de la curva se considera lineal, para los tres compuestos sintetizados con un flujo constante de  $\text{CO}_2$  60 mL/min, con una humedad relativa que incrementa de 40 a 80%.

En la tabla 3.6. se muestra la manera en que cambian las constantes cinéticas en función de la humedad relativa y además permite comparar el comportamiento de los tres compuestos.

Los valores obtenidos para las constantes de velocidad de reacción (k) para el cuprato de litio son mayores que para la solución sólida y el compuesto; sus constantes cinéticas están entre  $1.86 \times 10^{-3}$  y  $2.89 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  para el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ,  $8.07 \times 10^{-5}$  y  $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  para  $\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.925})\text{O}_2$  y para el compuesto entre  $8.56 \times 10^{-5}$  y  $2.81 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Para el cuprato de litio se observa que la mayor velocidad de captura a tiempos cortos se lleva a cabo cuando la humedad relativa es del 70%, y un comportamiento similar se observa en el compuesto, aunque en este la velocidad de captura es 10 veces más lenta. Para el caso de la solución sólida la reacción es más rápida a 60% de humedad relativa. A estas dos humedades relativas en cada caso los compuestos capturan más rápido  $\text{CO}_2$  y su superficie se cubre de carbonato de litio, razón por la cual a humedades relativas mayores la captura es más lenta.



Estos resultados muestran que la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones húmedas para la solución sólida y el composito son más lentos que en el cuprato de litio, es decir, la presencia del Fe<sup>3+</sup> dentro o fuera de la estructura cristalina disminuye la velocidad de captura en los primeros instantes de la quimisorción a bajas temperaturas. Estos resultados pueden asociarse a la hidratación e hidroxilación de los compuestos que contienen Fe<sup>3+</sup>.

**Tabla 3.6.** Constantes cinéticas del ajuste lineal para las isotermas a humedad relativa variable a tiempos cortos

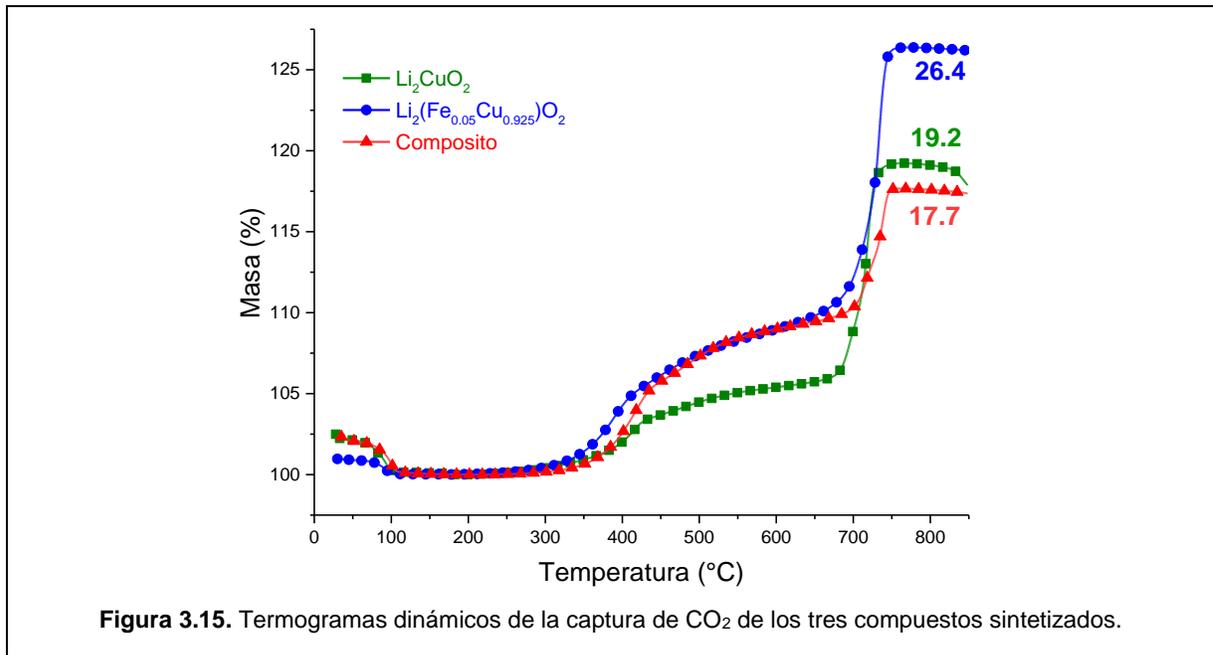
HR (%)	Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>		Li <sub>2</sub> (Fe <sub>0.05</sub> Cu <sub>0.925</sub> )O <sub>2</sub>		Composito	
	k (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
40	0.00243	0.981	2.89E-5	0.995	7.71E-5	0.997
50	0.00224	0.990	1.30E-4	0.993	7.36E-5	0.999
60	0.00186	0.996	6.58E-4	0.992	8.56E-5	0.991
70	0.00289	0.992	7.37E-5	0.974	2.82E-4	0.997
80	0.00205	0.995	8.08E-5	0.988	7.36E-5	0.999

### 3.2.2 Captura a temperaturas altas

Los materiales sintetizados fueron evaluados para la captura de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas, en una atmósfera saturada de este gas en un intervalo de 30 a 850 °C. En la figura 3.15 se puede observar varias etapas:

- ✓ Primero una etapa de deshidratación donde las moléculas de agua de la superficie se evaporan, por lo que se observa una disminución de porcentaje en masa desde los 30 hasta los 100 °C.
- ✓ Posteriormente entre 300 y 430 °C existe un incremento en la captura que se atribuye a un proceso superficial. En esta etapa la solución sólida tiene una mayor velocidad de captura seguida del cuprato de litio y finalmente el composito.
- ✓ Entre 430 y 680 °C se produce una ganancia de masa, esto se debe a la quimisorción volumétrica de CO<sub>2</sub> en el material. Tanto la solución sólida como el composito presentan una captura mayor a la del cuprato de litio.
- ✓ Luego entre 680 y 750 °C existe un aumento considerable de captura ya que se activa el proceso de quimisorción cinéticamente controlado por procesos difusivos; a estas temperaturas se produce la difusión del litio en la estructura del material. La solución

sólida llega a un 26.4% de captura, es la de mayor porcentaje en comparación con el cuprato de litio y el compuesto que presentan 19.2 y 17.7% de captura respectivamente.



Tomando en cuenta los cambios que ocurren en los termogramas dinámicos, se escogieron seis valores de temperatura para realizar isotermas a 350, 400, 500, 600, 700 y 750 °C, en condiciones de flujo de 60 mL/min de CO<sub>2</sub> por 180 minutos. Estas isotermas para cada uno de los tres compuestos se presentan en la figura 3.16.

En el cuprato de litio se puede observar un incremento del porcentaje en masa debido a la quimisorción de CO<sub>2</sub> entre los 350 y 400 °C, de 3.7 a 7.8% donde los procesos activos son los de captura en superficie. A los 500 °C hay una disminución en la captura a 2.3%, esto se debe a la sinterización del material a esa temperatura, y al aumentar la temperatura a 600 °C el porcentaje de masa aumenta a 5.7% donde empieza el proceso de captura en volumen. A temperaturas altas de 700 y 750 °C donde los procesos de difusión se activan, la captura aumenta a 22.1 y 33.7% respectivamente.

La solución sólida presenta un porcentaje en masa de 3.7% debido a la captura de CO<sub>2</sub> a 350 °C, al aumentar la temperatura a 400 °C el material sinteriza y la captura disminuye a 2.6%. Posteriormente a mayores temperaturas la captura va aumentando conforme la temperatura es mayor, siendo de 3.9, 7.9, 29.5 y 34.5% a 500, 600, 700 y 750 °C respectivamente.

En el compuesto se observa un incremento por la captura de CO<sub>2</sub> entre los 350 y 400 °C, obteniéndose 2.9 y 9.9% respectivamente. A los 500 °C hay una disminución en la captura a 2.3%, esto se debe a que el compuesto sinteriza, y al aumentar la temperatura a 600, 700 y 750 °C la captura aumenta a 8.8, 33.4 y 35.8% respectivamente.

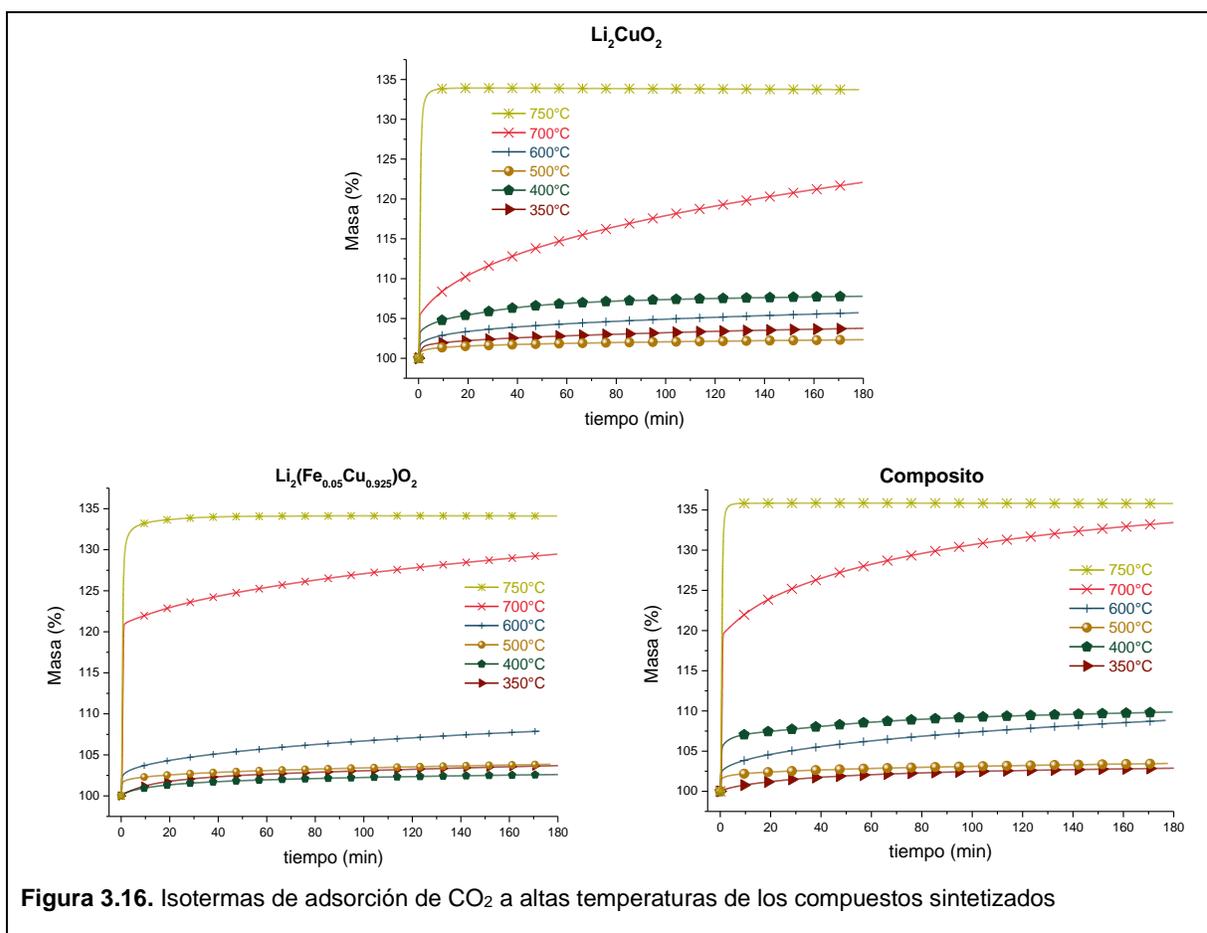
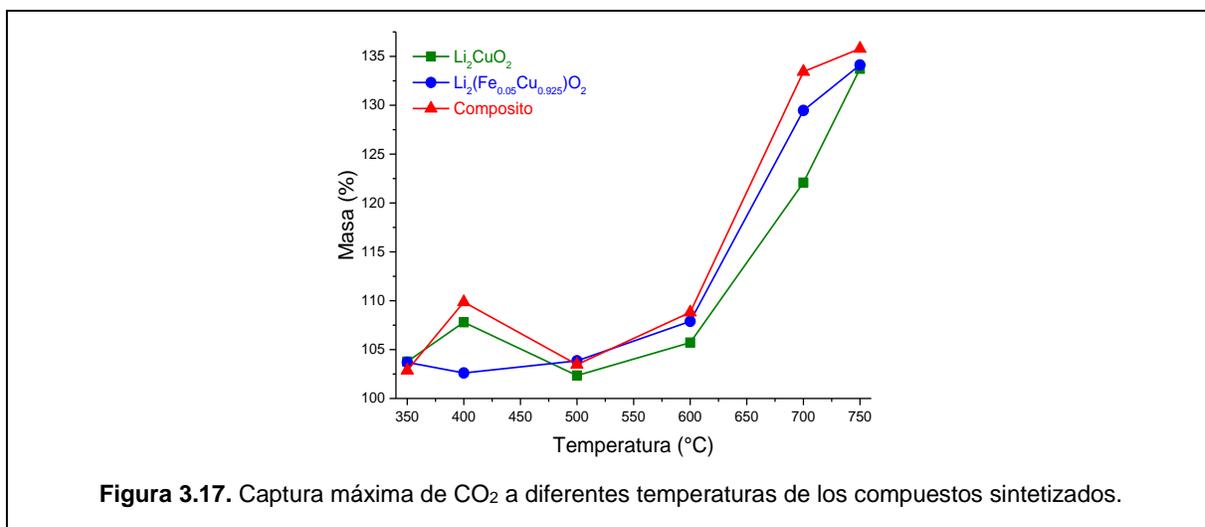


Figura 3.16. Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas de los compuestos sintetizados

En todos los casos la quimisorción de CO<sub>2</sub> incrementa al aumentar la temperatura, excepto cuando el material sinteriza y su captura baja. La máxima captura es a 750°C, con una captura de 33.7% para el cuprato de litio, 34.1% para la solución sólida y 35.8% para el compuesto, que corresponde a un 83.8, 83.3 y 85.8% de eficiencia en la captura respectivamente. En el Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> la temperatura de sinterización es a 500 °C, razón por la cual la cantidad de gas capturado disminuye mientras que Li<sub>2</sub>(Fe<sub>0.05</sub>Cu<sub>0.925</sub>)O<sub>2</sub> sinteriza a una temperatura de 400 °C, esto se le atribuye a la presencia de Fe<sup>3+</sup> en la estructura, y por último para el compuesto, su temperatura de sinterización es en 500 °C, comportándose de manera similar al cuprato de

litio ya que la cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  que está en su estructura es menor a la que se encuentra en la solución sólida.

Los valores de la sorción máxima que se obtienen después de 180 minutos de exponer los materiales a una atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$  se muestran en la figura 3.17. El cuprato de litio como el compuesto se comportan de manera similar durante el incremento de temperatura, presentando la sinterización mencionada anteriormente a los  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que la solución sólida sinteriza a los  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , esto se coliga con la cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  dentro de la estructura cristalina. Además, en el intervalo de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $750\text{ }^\circ\text{C}$  se puede observar que los compuestos que tienen presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  tienen mayor capacidad de captura que el cuprato de litio, y de estos el compuesto que tiene  $\text{Fe}^{3+}$  dentro y fuera de su estructura cristalina es el que mejor capacidad de captura presenta. Por lo que se puede concluir que la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  en la estructura del cuprato de litio, formando parte de la red cristalina y como óxido de  $\text{Fe}^{3+}$  en la superficie del compuesto mejora la captura de  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas.



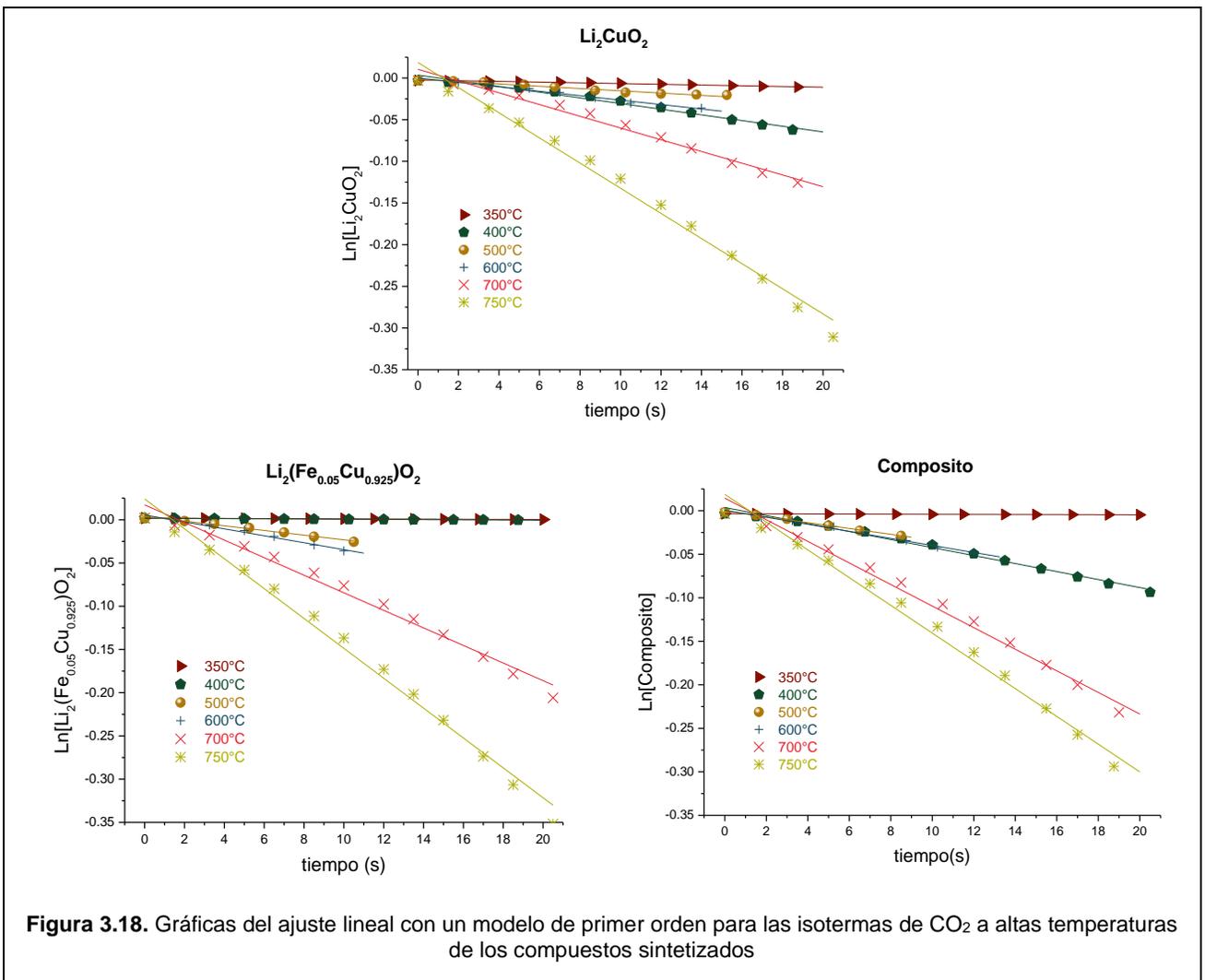
**Figura 3.17.** Captura máxima de  $\text{CO}_2$  a diferentes temperaturas de los compuestos sintetizados.

### 3.2.2.1 Análisis cinético de las isotermas de sorción de $\text{CO}_2$ altas temperaturas

Para cada una de las isotermas de la figura 3.16 se realizó el análisis cinético, se ajustaron los datos a un modelo de reacción de primer orden para los primeros instantes de reacción, donde la concentración de  $\text{CO}_2$  es constante. Debido a que en el proceso de captura se involucran diferentes tipos de procesos de quimisorción primero a nivel superficial y posteriormente volumétrico, no permite ajustar las isotermas a un a un modelo de doble exponencial. El modelo matemático de primer orden para calcular las constantes de velocidad, se describe de igual manera que en la sección anterior, según la Ec.3.14.

En la figura 3.18 se muestran los ajustes lineales en las isotermas presentadas en la figura 3.16 tomando aproximadamente los 20 primeros segundos de reacción desde que se observa que empieza el primer aumento de la captura de CO<sub>2</sub>. Además, en la tabla 3.7 se presentan los resultados del ajuste para las isotermas a altas temperaturas en un intervalo de tiempo en el que el comportamiento de la curva se considera lineal.

De manera general en los primeros instantes a medida que aumenta la temperatura la velocidad de captura se incrementa, a excepción donde el material sinteriza la velocidad de captura disminuye. Por esta razón, se pueden observar dos series de incrementos en las constantes cinéticas: en el cuprato de litio y en el compuesto entre 350 y 400 °C y luego de 500 a 750 °C y para la solución sólida se observa que a 350 y 400 °C los valores son muy cercanos, pero a partir de los 500 °C existe un aumento significativo en el valor de las constantes hasta los 750 °C.



**Figura 3.18.** Gráficas del ajuste lineal con un modelo de primer orden para las isotermas de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas de los compuestos sintetizados

Las reacciones a nivel superficial más rápidas en los tres compuestos son las que ocurren a 750 °C, y de éstas la constante del  $\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.925})\text{O}_2\text{-CO}_2$  es la que tiene la cinética de reacción más alta. En segundo lugar, está la reacción del composito- $\text{CO}_2$  y finalmente la del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2$ , indicando que con la presencia de iones hierro (III) dentro de la estructura cristalina la velocidad aumenta.

Las constantes de velocidad de reacción obtenidas se graficaron utilizando el modelo Eyring (Ec.3.15), el mismo que se utiliza en reacciones heterogéneas para obtener los valores de entalpías de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ), de acuerdo a la ecuación:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) \quad \text{Ec 3.15}$$

donde  $k$  (1/s),  $k_B$  (J/K),  $h$  (J s) y  $R$  (J/mol K) son la constante de velocidad, de Boltzmann, de Planck y de los gases respectivamente,  $T$  (K) es la temperatura,  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  (J/mol) son la entalpía y la entropía de activación, respectivamente.

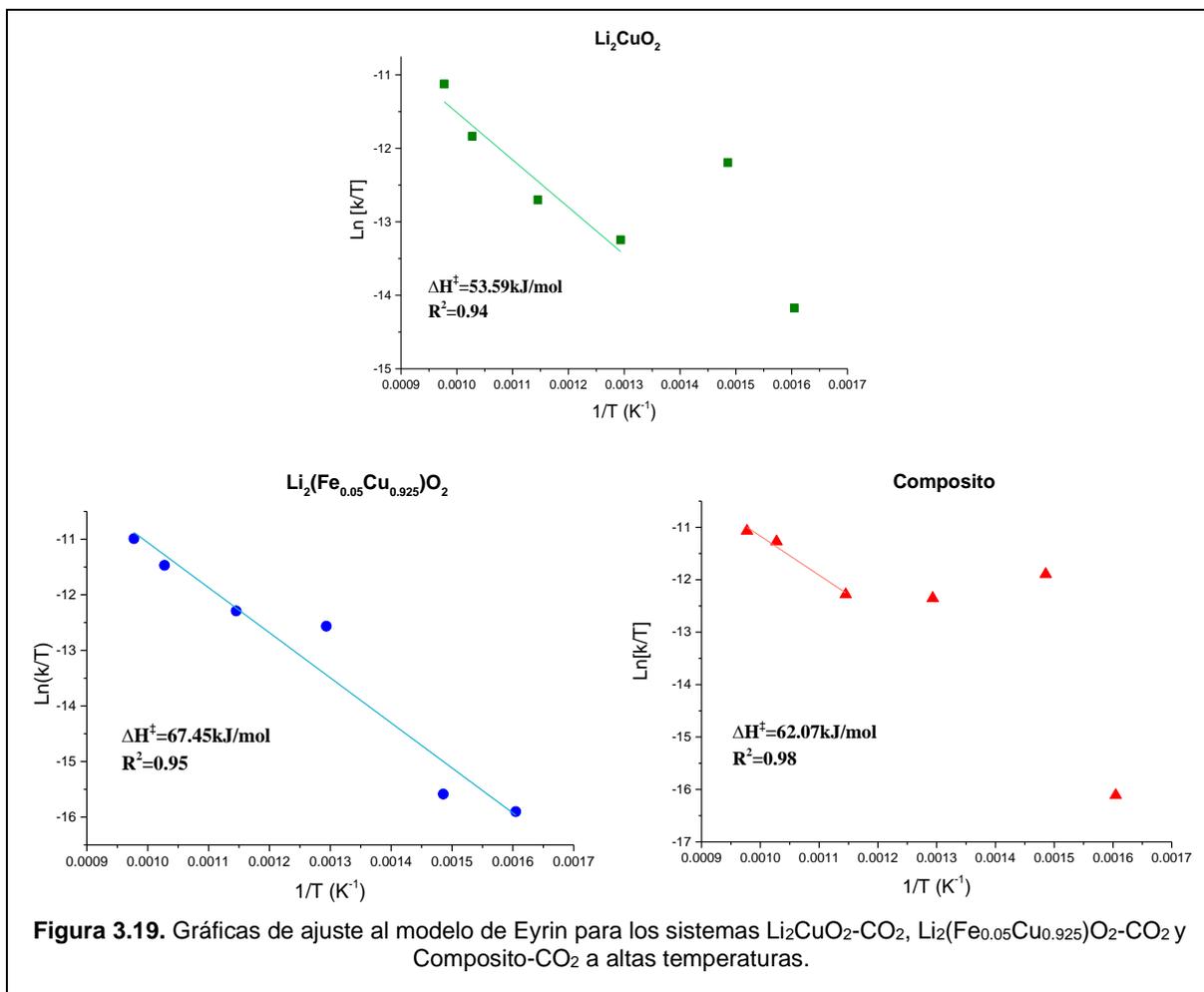
**Tabla 3.7.** Constantes cinéticas del ajuste lineal para las isotermas a altas temperaturas a tiempos cortos

T (°C)	$\text{Li}_2\text{CuO}_2$		$\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.925})\text{O}_2$		Composito	
	k (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
350	4.35E-4	0.983	7.73E-5	0.999	6.26E-5	0.999
400	0.00341	0.982	1.15E-4	0.994	0.00460	0.989
500	0.00137	0.969	0.0027	0.989	0.00334	0.995
600	0.00266	0.981	0.00401	0.985	0.00405	0.987
700	0.00705	0.984	0.01016	0.986	0.01240	0.989
750	0.01509	0.987	0.01728	0.990	0.01594	0.988

La figura 3.19 presenta las gráficas según el modelo de Eyring donde se tomaron los puntos con tendencia lineal para obtener el valor de la pendiente y realizar el cálculo de la entalpía de activación. Los valores calculados son 53.6 kJ/mol para el cuprato de litio, 67.4 kJ/mol para la solución sólida y 62.1 kJ/mol para el composito. Esto indica que la quimisorción de  $\text{CO}_2$  con

los compuestos que tienen  $\text{Fe}^{3+}$  presentan una dependencia mayor a la temperatura en comparación al cuprato de litio solo, cuando la temperatura es superior a los 500 °C.

Para el cuprato de litio se obtiene un intervalo lineal de 500 °C hasta 750 °C, esto puede ser por la sinterización del material antes de 500 °C. Para la solución sólida se puede observar un comportamiento lineal entre los 350 a 750 °C, esto se debe a que la sinterización ocurre a una temperatura más baja (400 °C) y ocurre de manera más rápida. En el caso del compuesto su sinterización ocurre sobre 500 °C, por lo que la gráfica presenta una tendencia lineal de 600 a 750 °C. Esto puede ocurrir porque la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  en la superficie del compuesto hace que la reacción no tenga un comportamiento lineal.



Comparando los resultados obtenidos con los de otros cerámicos de litio, el cuprato de litio, la solución sólida y el composito tienen valores de entalpía de activación intermedios, indicando

que existe una menor dependencia de la temperatura con respecto al  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (94.4 kJ/mol)<sup>36</sup> pero dependen en mayor medida de la temperatura con respecto al  $\text{Li}_8\text{SiO}_6$  (48.1 kJ/mol)<sup>39</sup> y al  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$  (52.1 kJ/mol)<sup>43</sup>.

### 3.2.3 Estudio del efecto de las presiones parciales de una mezcla de gases en la captura de $\text{CO}_2$

Para este estudio se realizaron varios análisis en los tres compuestos sintetizados, empezando con el cuprato de litio y posteriormente para la solución sólida y el composito.

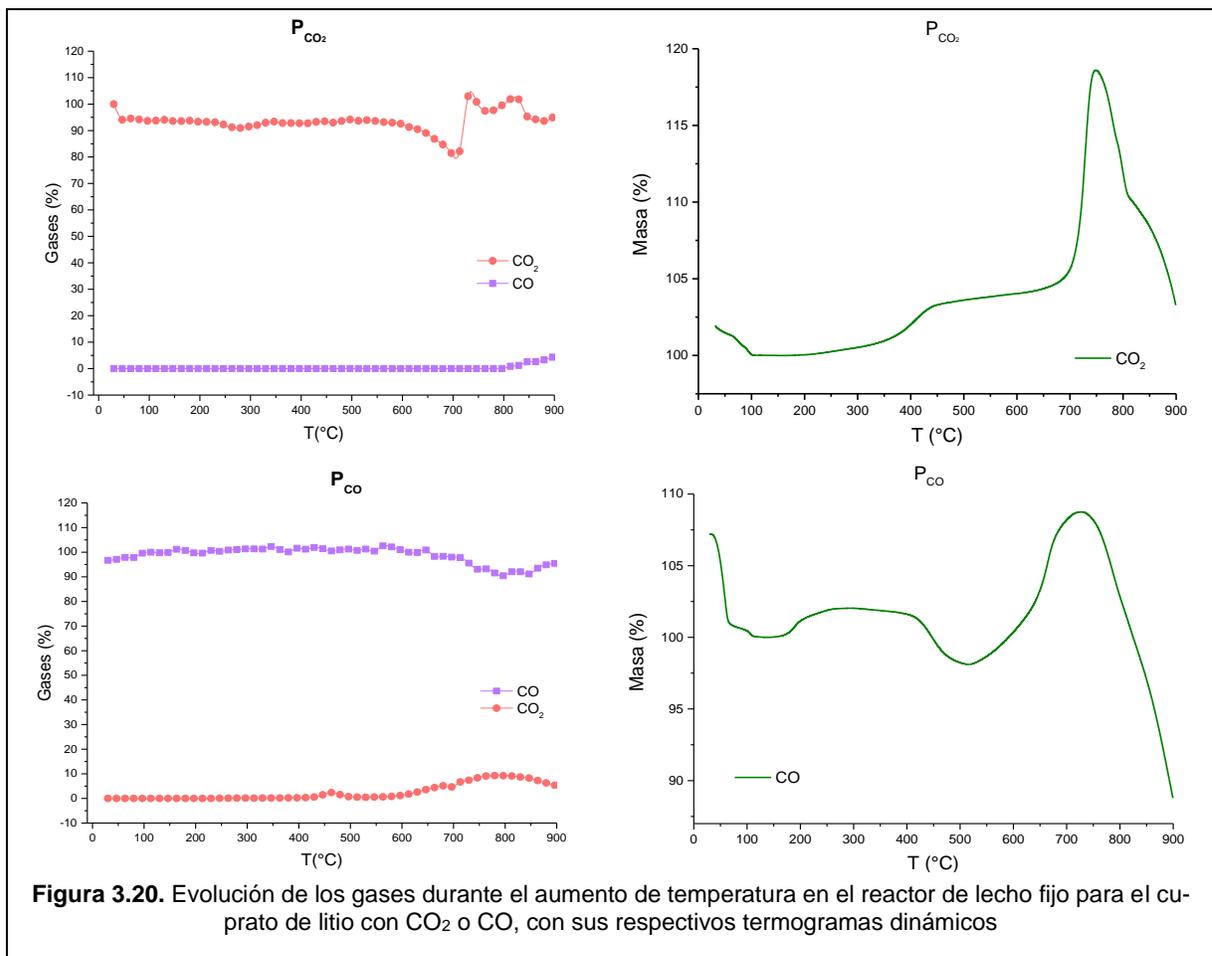
#### 3.2.3.1 Análisis en el cuprato de litio, $\text{Li}_2\text{CuO}_2$

El primer análisis se realiza en un reactor catalítico de lecho fijo donde se sometieron 0.200 g del cerámico a un flujo de gases de 100 mL/min. Los gases usados fueron  $\text{CO}_2$  o  $\text{CO}$  y las mezclas  $\text{CO}_2\text{-CO}$ ,  $\text{CO}_2\text{-O}_2$ ,  $\text{CO-O}_2$  o  $\text{CO}_2\text{-CO-O}_2$ , con una presión parcial de 0.04 para cada gas y ajustando la cantidad de  $\text{N}_2$  según cada mezcla hasta alcanzar una presión total igual a uno. El intervalo de temperatura de 30 a 900 °C, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. Los gases producidos por la reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases. Este análisis permite observar una tendencia en cuanto a la evolución del flujo de los gases con respecto a la temperatura. En segundo lugar, se realizaron análisis gravimétricos dinámicos en las mismas condiciones utilizadas en el reactor, permitiendo de esta manera cuantificar la ganancia en masa del cerámico debido a la sorción de los gases.

Las figuras 3.20 a 3.22 muestran la evolución de los gases producto de las reacciones que se llevaron a cabo en el reactor (lado izquierdo) y el análisis termogravimétrico (lado derecho) que se realizaron utilizando cuprato de litio:

- ✓ Cuando se utiliza  $\text{CO}_2$  (presión parcial de 0.04, en la figura 3.20) en el reactor se puede observar que el  $\text{CO}_2$  se mantiene aparentemente invariante entre los 30 y 250 °C, una disminución entre 250 y 300 °C y luego la cantidad aumenta hasta 550 °C, mientras que entre los 600 y 750 °C la cantidad disminuye y desde los 800 °C se presenta un pequeño incremento en la cantidad de  $\text{CO}$  y de  $\text{CO}_2$ . El termograma presenta varias etapas, de 30 hasta los 100 °C ocurre la deshidratación, entre 250 y 430 °C existe un proceso superficial de captura, entre 430 y 750 °C se produce la quimisorción volumétrica y un aumento considerable de captura por procesos difusivos llegando a un total de 18.6%. Este evento concuerda con el consumo de  $\text{CO}_2$  que se observa en el análisis de resultados del reactor. Superior a estas temperaturas ocurre la desorción por lo que la cantidad del gas en el análisis del reactor aumenta y es posible que una pequeña

parte del carbonato de litio que se forma como producto de la reacción de descomposición forme CO provocando el aumento en la cantidad del mismo.



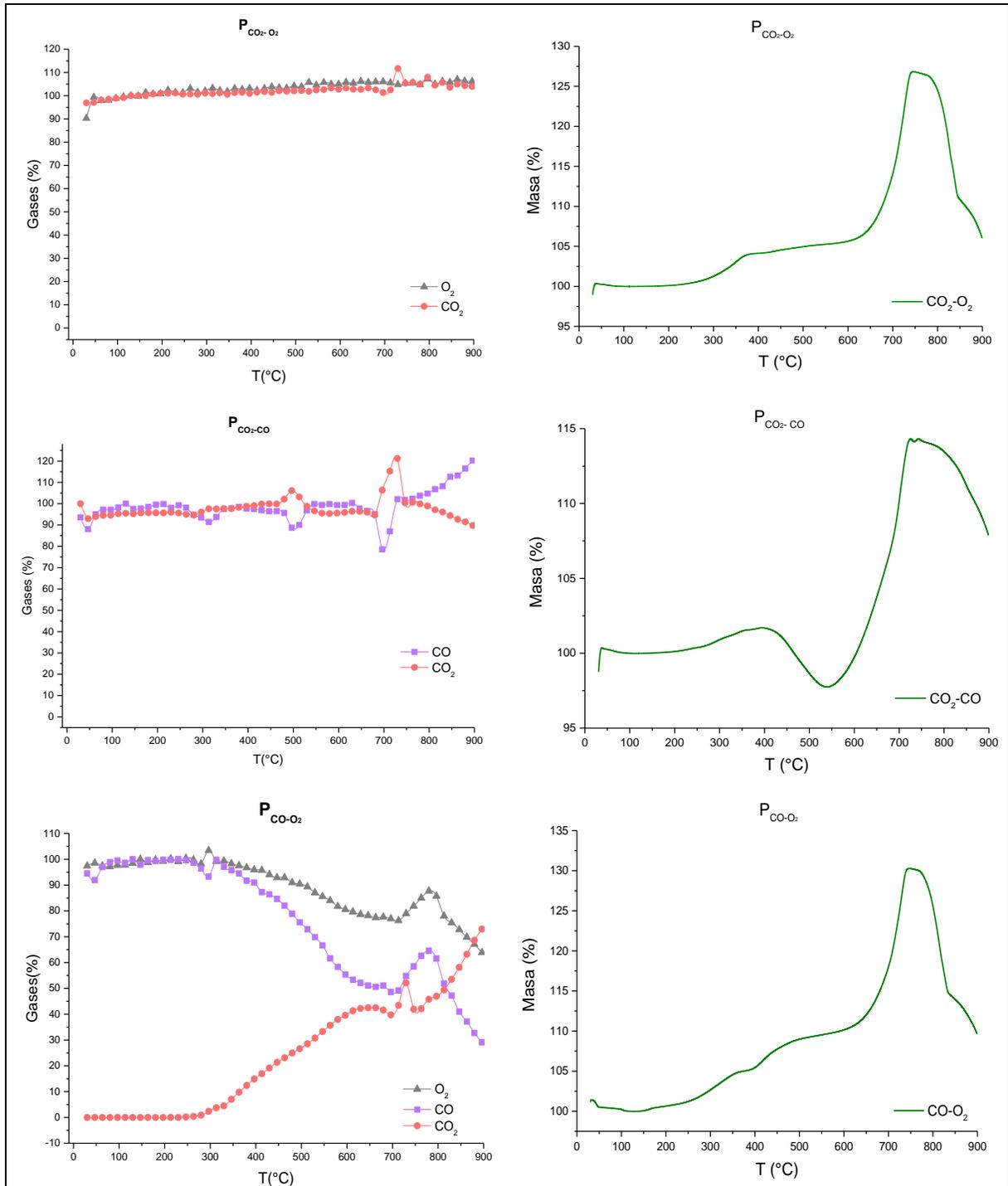
**Figura 3.20.** Evolución de los gases durante el aumento de temperatura en el reactor de lecho fijo para el cuprato de litio con CO<sub>2</sub> o CO, con sus respectivos termogramas dinámicos

- ✓ De la reacción realizada con CO (presión parcial 0.04, figura 3.20) en el reactor se observa que su cantidad no varía hasta los 600 °C, después de esta temperatura presenta un decremento en su porcentaje. A medida que disminuye la cantidad de CO, el porcentaje de CO<sub>2</sub> incrementa. El primer incremento de CO<sub>2</sub> ocurre de 450 a 500 °C y luego de 550 a 800 °C y, a más alta temperatura se origina la desorción de CO<sub>2</sub>. En el caso del termograma, desde 30 a 100 °C ocurre la deshidratación, de 200 a 350 °C hay una primera ganancia de masa debido a la captura de CO<sub>2</sub> producido en un proceso de oxidación, donde el CO interactúa con la red del Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>, específicamente con los oxígenos, convirtiendo el CO a CO<sub>2</sub>. Posteriormente se observa que existe una disminución de masa entre 350 y 550 °C, dentro de ese intervalo de temperatura la cantidad de CO<sub>2</sub> aumenta indicando que prevalece el proceso de oxidación. A más

altas temperaturas ocurren los procesos de captura (8,7%) y posteriormente la desorción de CO<sub>2</sub>.

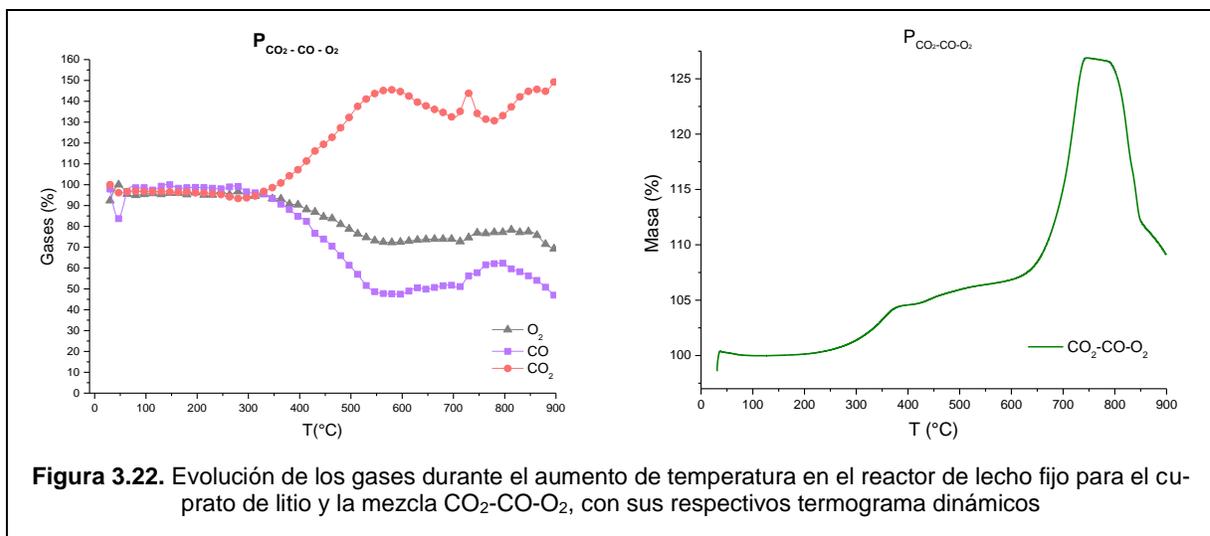
- ✓ Al utilizar la mezcla CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (presión parcial 0.04 para cada uno, figura 3.21) en el reactor se puede percibir que el comportamiento del CO<sub>2</sub> es similar al cuando se utiliza únicamente este gas. Sin embargo, a altas temperaturas no se presenta la formación de CO ya que la presencia de oxígeno en el ambiente favorece la transformación a CO<sub>2</sub>, por esto, la cantidad de este gas presenta un incremento a partir de los 700 °C. El oxígeno se mantiene constante durante todo el proceso a excepción de cuando este interviene en la reacción con el CO, a partir de 700 °C, donde presenta un decremento. De igual forma, en el termograma correspondiente se presenta igual comportamiento que lo observado cuando existe únicamente CO<sub>2</sub>. Sin embargo, la ganancia en masa es mayor (26.8%).
  
- ✓ La mezcla de gases CO<sub>2</sub>-CO (presión parcial 0.04 para cada uno, figura 3.21) utilizada en el reactor muestra varias etapas. Desde 250 a 325 °C, luego de 475 a 500 °C y de 600 a 700 °C existe un consumo de CO siendo mayor conforme aumenta la temperatura y al igual que en el caso donde se tienen solo CO<sub>2</sub>, a los 800 °C se tiene una producción de CO y un consumo de CO<sub>2</sub>. Al comparar estos resultados con los del termograma, podemos observar que desde 30 a 100 °C ocurre la deshidratación, y seguido se presentan dos procesos de disminución del porcentaje en masa de 300 a 375 °C y de 450 a 550 °C, donde prevalece la oxidación. Después hay incremento de masa debido a la captura de CO<sub>2</sub>, que va de 375 a 450 °C y de 550 a 740 °C, llegando a 11.1%. Posterior a esa temperatura se puede observar el proceso de desorción, donde al igual que en el caso anterior es posible que a partir de los 740 °C se produzca CO como producto de la descomposición.
  
- ✓ Al usar la mezcla de CO-O<sub>2</sub> (presión parcial 0.04 para cada uno, figura 3.21) en el reactor se observa un primer cambio a los 250 °C, donde la cantidad de CO<sub>2</sub> empieza a aumentar y las cantidades de CO y O<sub>2</sub> disminuyen; esta misma tendencia se mantiene hasta que el análisis concluye, sin embargo, de 700 a 750 °C existe un mayor incremento de CO<sub>2</sub> y posterior a esto entre los 750 y 800 °C hay un menor consumo de CO y O<sub>2</sub> por los que sus valores aumentan. En el termograma se observa un comportamiento similar a cuando solo se utiliza CO<sub>2</sub>, indicando que existe un proceso de

catálisis por parte del cuprato de litio, convirtiendo el CO a CO<sub>2</sub> en presencia de O<sub>2</sub> y que además el proceso de captura ocurre a la par. De 30 a 100 °C se observa la deshidratación, de 200 a 400 °C la captura a nivel superficial, de 400 a 750 °C quimisorción



**Figura 3.21.** Evolución de los gases durante el aumento de temperatura en el reactor de lecho fijo para el cuprato de litio con tres mezclas binarias de gases con sus respectivos termograma dinámicos

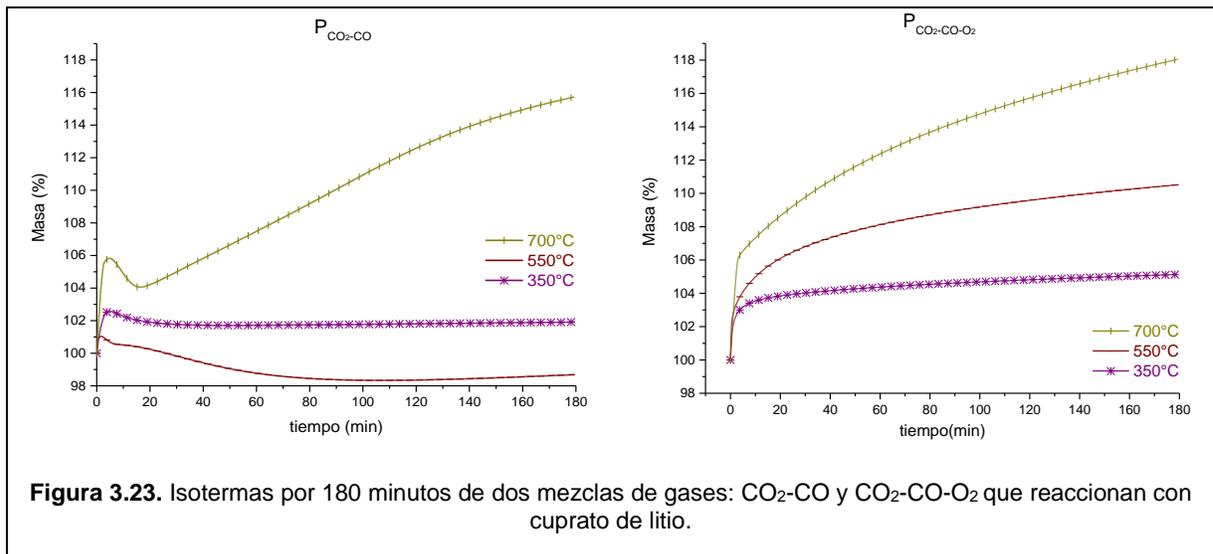
volumétrica y los procesos difusivos, llegando a un total de 30.2%. A mayores temperaturas ocurre la desorción de  $\text{CO}_2$  por lo que la cantidad del gas en el análisis del reactor continúa aumentando. Es necesario mencionar que los procesos de sorción en el análisis térmico ocurren con una diferencia de aproximadamente  $20\text{ }^\circ\text{C}$  antes que los que se presentan cuando solo se tiene  $\text{CO}_2$ . Para la mezcla con los tres gases  $\text{CO}_2\text{-CO-O}_2$  (presión parcial 0.04 para cada uno, figura 3.22) en el reactor no se aprecia cambios hasta que entre los  $350$  y  $600\text{ }^\circ\text{C}$  la cantidad de  $\text{CO}_2$  empieza a aumentar y las cantidades de  $\text{CO}$  y  $\text{O}_2$  disminuyen. Entre los  $600$  y  $700\text{ }^\circ\text{C}$  se presenta un consumo de  $\text{CO}_2$ , al aumentar la temperatura entre  $700$  y  $800\text{ }^\circ\text{C}$  hay un menor consumo de  $\text{CO}$  y  $\text{O}_2$ , y posteriormente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  la cantidad de  $\text{CO}_2$  se incrementa, mientras que la de los otros dos gases vuelve a disminuir. En el análisis térmico se muestra una etapa de deshidratación hasta los  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , de  $200$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  captura a nivel superficial, de  $400$  a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  quimisorción volumétrica, concuerda con la disminución de  $\text{CO}$  y  $\text{O}_2$  y el consumo de  $\text{CO}_2$  que se observa en el análisis de resultados del reactor, indicando que existe la conversión de  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$  y captura al mismo tiempo. De  $650$  a  $730\text{ }^\circ\text{C}$  existe un aumento considerable debido a que continua la captura volumétrica y se activan los procesos difusivos, llegando a un total de 14.3% que de igual manera, coincide con la disminución de  $\text{CO}_2$  que se observa en el análisis de resultados del reactor. A mayores temperaturas ocurre la desorción de  $\text{CO}_2$  por lo que la cantidad del gas en el análisis del reactor aumenta nuevamente.



**Figura 3.22.** Evolución de los gases durante el aumento de temperatura en el reactor de lecho fijo para el cuprato de litio y la mezcla  $\text{CO}_2\text{-CO-O}_2$ , con sus respectivos termograma dinámicos

Posteriormente, se seleccionaron las mezclas de gases  $\text{CO}_2\text{-CO}$  y  $\text{CO}_2\text{-CO-O}_2$ , ya que estas presentan cambios de donde intervienen procesos de oxidación, catálisis y captura en las temperaturas de 350, 550 y 700 °C, razón por la cual se realizaron análisis termogravimétricos isotérmicos para cada una de las temperaturas, realizando la captura por un tiempo de 180 minutos (figura 3.22).

Las isotermas para la mezcla de gases de  $\text{CO}_2\text{-CO}$  se observa que a 350 °C donde los procesos activos son los de captura en superficie, hay una etapa de captura (2.6%), luego una etapa de disminución de masa hasta que la cantidad se mantiene constante alrededor de 1.8%, debido a que se tiende a alcanzar un equilibrio quimisorción-desorción. A los 550 °C, el material se encuentra a poca temperatura después de la sinterización (500 °C) y presenta una disminución en masa indicando a que proceso de oxidación es mayor al de captura. En este caso, parte de los átomos de oxígeno presentes en la estructura cristalina de  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  se liberan para reaccionar con el CO, produciendo  $\text{CO}_2$ , y por esta razón el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  se descompone de manera parcial a través de la reducción de cobre. En la isoterma a 700 °C la captura llega rápidamente al 5.8%, lo que corresponde al proceso de quimisorción superficial. Posteriormente la quimisorción-desorción superficial, la quimisorción en masa y los procesos de difusión se activan, alcanzando un incremento de peso final de 15.8%. Al igual que en la isoterma de 550 °C, el proceso de quimisorción debe ser producido a través de la reducción del cobre.



Las isotermas realizadas con la mezcla  $\text{CO}_2\text{-CO-O}_2$  presentan una tendencia creciente a medida que transcurre el tiempo, con una mayor velocidad de captura en los primeros instantes de reacción. A 350 °C ocurre la captura en superficie llegando a 5.2%, a los 550 °C el material

llega a capturar 10.5% y a los 700 °C la captura se incrementa obteniendo 18.1%. La adición de oxígeno favorece al proceso de carbonatación, independientemente de la temperatura.

Las mezclas de gases propuestas tienen CO<sub>2</sub> por lo que el proceso de captura siempre está presente, sin embargo, debido a que ocurren además los mecanismos que se presentan a continuación, propuestos por Lara-García y colaboradores sobre las reacciones del cerámico con CO en presencia y ausencia de oxígeno, se puede observar que cuando el oxígeno está presente en la mezcla de gases hay mayor captura.

El Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> es capaz de catalizar la conversión de CO a CO<sub>2</sub> y posteriormente quimisorber el CO<sub>2</sub> producido, existiendo diferencias entre la presencia y ausencia de oxígeno

- Cuando se añade oxígeno al proceso de reacción, la oxidación del CO en Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> sigue el mecanismo de Mars-van Krevelen<sup>98</sup>, lo que implica un proceso de doble etapa: la primera donde ocurre la adsorción de CO y la liberación de oxígeno del Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> (Ec. 3.16) y una segunda donde ocurre la disociación posterior de oxígeno en las vacancias aniónicas producidas previamente (Ec. 3.17). Una vez que el CO<sub>2</sub> es producido por Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>, entonces el cerámico es capaz de capturar químicamente el CO<sub>2</sub>, produciendo Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y CuO (Ec. 3.6). Aparentemente, el proceso de oxidación del CO es más rápido que la quimisorción de CO<sub>2</sub>.

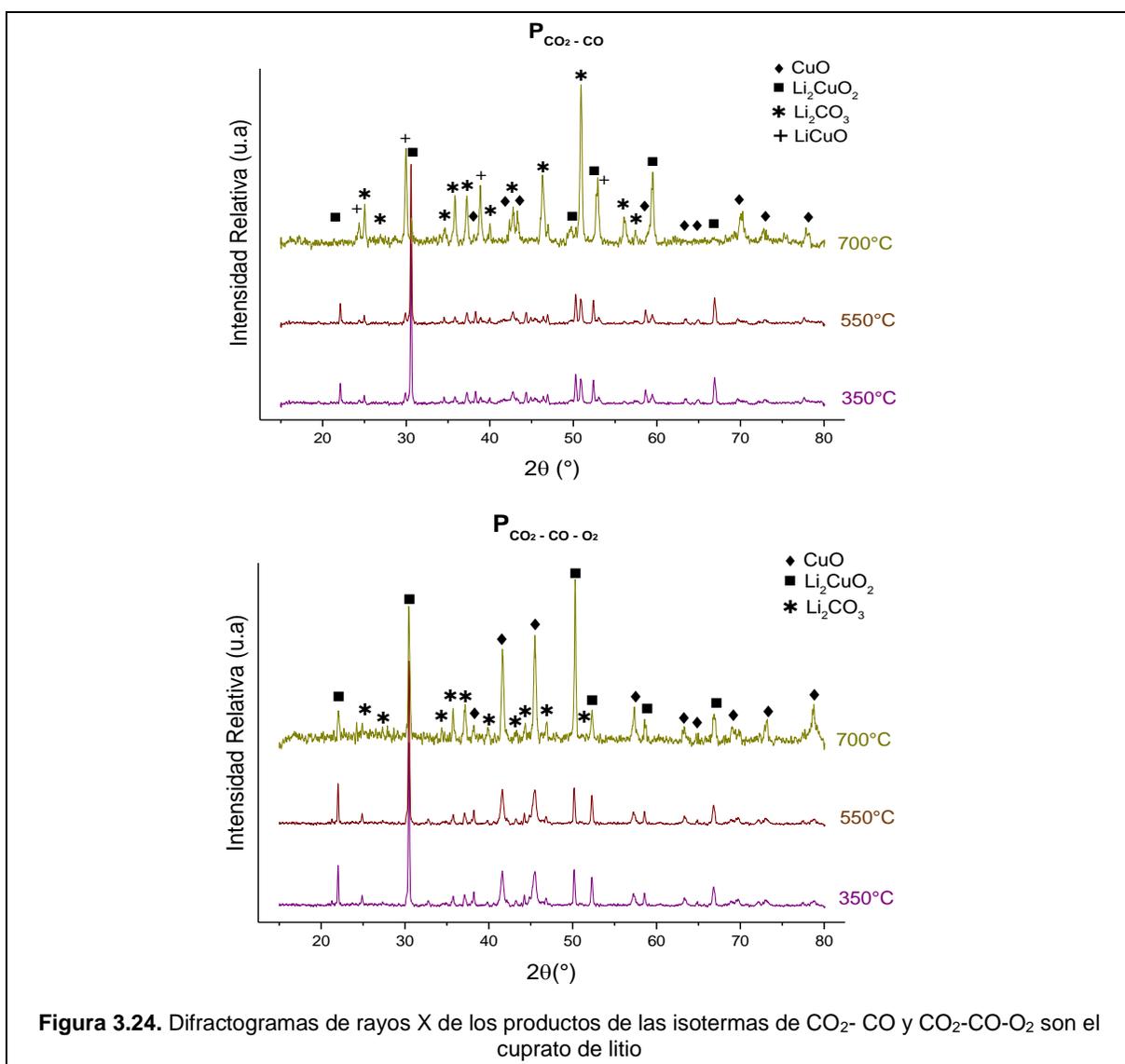


- Cuando no se añade oxígeno a la reacción, solo la primera parte del mecanismo de reacción es la misma que cuando hay oxígeno. El CO continúa siendo adsorbido sobre la superficie Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>, que liberó átomos de oxígeno. Sin embargo, el segundo paso del mecanismo de Mars-van Krevelen no puede ocurrir, ya que no existe oxígeno disponible. Por lo tanto, las fases secundarias finales obtenidas en la investigación de Lara-García y colaboradores fueron diferentes: carbonato de litio y cobre metálico.

Es necesario aclarar que el término catalizador está definido como una sustancia que incrementa la velocidad de la reacción sin alterar la energía libre de Gibbs estándar de la misma; esta definición, sin embargo, es demasiado rigurosa, ya que existen reacciones como las que se presentan en este trabajo, en las que el catalizador sufre algún tipo de transformación, siendo esta independiente de la reacción principal.

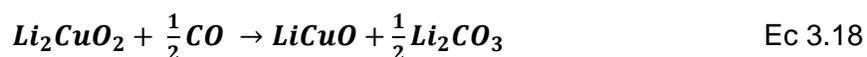
Los productos de las isotermas anteriores se analizaron por difracción de rayos X (figura 3.24), encontrando varias fases en cada una de las muestras analizadas.

Para la mezcla de gases  $\text{CO}_2\text{-CO}$  se observa cuatro fases diferentes: óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ) y carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) que son productos de la carbonatación de los compuestos, cuprato de litio ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ) que no reaccionó, el mismo que a medida que aumenta la temperatura presenta reflexiones cada vez más pequeñas. La última fase que se identificó es cuprito de litio ( $\text{LiCuO}$ ), confirmando la reacción de oxidación donde el  $\text{CO}$  reacciona con los oxígenos de la red y como consecuencia el cobre se reduce ganando un electrón pasando de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{+1}$  y el  $\text{CO}$  se convierte a  $\text{CO}_2$ , que es el producto de la oxidación.

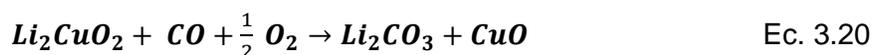


**Figura 3.24.** Difractogramas de rayos X de los productos de las isotermas de  $\text{CO}_2\text{-CO}$  y  $\text{CO}_2\text{-CO-O}_2$  son el cuprato de litio

Estos resultados son coincidentes con los reportados por Lara-García y colaboradores<sup>62</sup>, sobre los procesos de oxidación, catálisis y captura que ocurren en el cuprato de litio al reaccionar con el CO. Sin embargo, ya que en la presente investigación se utiliza una presión parcial menor que la reportada en el artículo mencionado anteriormente, la reacción del cuprato de litio con CO no llega a formar Cu<sup>0</sup> como producto, sino LiCuO (Ec. 3.18).



Para el caso de la mezcla de gases CO<sub>2</sub>-CO-O<sub>2</sub> se observan tres fases diferentes en el difractograma del lado derecho de la figura 3.24: óxido de CuO y Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que son los productos de la carbonatación de los compuestos, y el Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> que no reaccionó, que al igual que en caso anterior al aumentar la temperatura las reflexiones correspondientes a esta fase disminuyen. En estos resultados no se presenta la fase de LiCuO ni de Cu<sup>0</sup> debido a la presencia de oxígeno en la atmósfera de reacción. Las reacciones entre el cuprato de litio, el monóxido de carbono y el oxígeno son de oxidación del CO utilizando el cerámico como catalizador (Ec.3.19) y la de la oxidación del CO con posterior quimisorción de CO<sub>2</sub> en Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> (Ec.3.20). El CO<sub>2</sub> de la mezcla de gases reacciona como se describe en la ecuación 3.6, donde ocurre la carbonatación.



Cabe mencionar que la oxidación y quimisorción de CO en presencia de oxígeno esta favorecida termodinámicamente en comparación a cuando no se utiliza oxígeno (Ver Anexo B) ya que la reacción de oxidación de CO-O<sub>2</sub> produce grandes cantidades de calor y todo el calor producido durante el proceso de oxidación favorece la carbonatación.

Además, tomando en cuenta los resultados anteriores, si se comparan los diferentes procesos termoquímicos con las evoluciones teóricas de energía libre de Gibbs (ΔG) en función de la temperatura<sup>62</sup> (Anexo B, figura B.1), cabe señalar que:

- ✓ La captura de CO<sub>2</sub> es siempre superior a la del CO en los niveles de quimisorción superficial, equilibrio de quimisorción superficial y temperatura de quimisorción en masa, aunque las energías libres de Gibbs sugieren una mayor estabilidad de la reacción de quimisorción de CO. Por lo tanto, el proceso de quimisorción de CO debe ser cinéticamente más lento que el de CO<sub>2</sub>, debido posiblemente a la liberación de oxígeno

de la red para producir  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{LiCuO}$ . En contraste, una vez que se añade oxígeno a los gases  $\text{CO}_2$  o  $\text{CO}$ , las capturas de  $\text{CO-O}_2$  son las más altas. Concordando con el  $\Delta G$  obtenido para el sistema  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO-O}_2$ , que presenta mayor estabilidad termodinámica. Además, a partir de los datos de  $\Delta G$ , se puede observar que a una temperatura menor a  $845\text{ }^\circ\text{C}$  la conversión catalítica de  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$  es menos estable que la quimisorción de  $\text{CO-O}_2$ , confirmando que la reacción de  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  con  $\text{CO}$  varía en función de la presencia (Ec. 3.20) o ausencia de oxígeno de oxígeno (Ec 3.18).

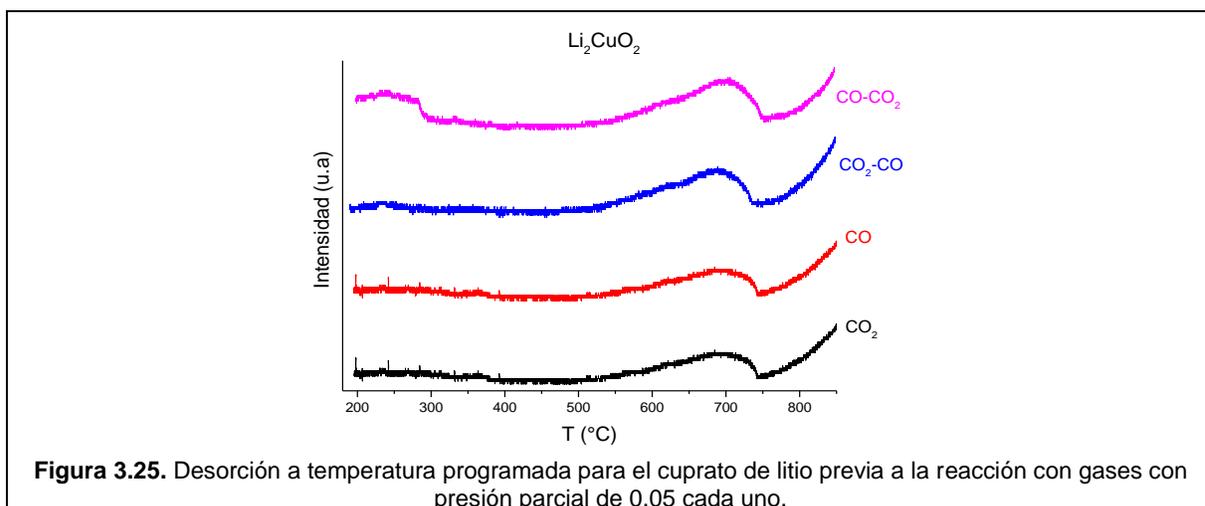
- ✓ Los procesos de quimisorción disminuyeron para el  $\text{CO}_2\text{-CO}$  en la ausencia de oxígeno, pero aumentaron en presencia de oxígeno, en comparación con el  $\text{CO}_2$ . La presencia de  $\text{CO}_2$  en la mezcla  $\text{CO}_2\text{-CO}$  debe modificar la conversión catalítica de  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$ , debido a la ley de equilibrio de Le Chatelier<sup>99</sup>, reduciendo el proceso de quimisorción debido a la presión parcial de  $\text{CO}_2$  y además a la necesidad de liberación de oxígeno. Pero cuando se añade oxígeno el mecanismo de reacción cambia y la oxidación de  $\text{CO}$  (Ec 3.19) no es la reacción preponderante, sino la reacción de la ecuación 3.18.

Para complementar estos análisis se realizó un estudio de reactividad de la superficie utilizando desorción a temperatura programada (TPD). El pretratamiento fue a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  con una rampa de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , con un flujo de  $\text{He}$  a  $30\text{ mL}/\text{min}$ , de manera que se elimina cualquier sustancia fisisorbida y/o quimisorbida a bajas temperaturas y las que se descompongan a altas temperaturas. Luego se enfría a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , y somete al gas o mezcla de gases:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2\text{-CO}$  o  $\text{CO-CO}_2$ , con un flujo de  $5\text{ mL}/\text{min}$  para cada gas por un tiempo de 60 minutos para que en las posiciones activas de la superficie del sólido ocurra la sorción del gas sobre el cerámico. La desorción se realiza de  $30$  hasta  $900\text{ }^\circ\text{C}$  con una rampa de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

En la figura 3.25 se puede notar que la desorción en todos los casos es de una sola etapa; inicia con una curva creciente desde los  $500\text{ }^\circ\text{C}$  hasta llegar a un máximo a los  $690\text{ }^\circ\text{C}$  en el caso del  $\text{CO}_2$  y la mezcla  $\text{CO}_2\text{-CO}$ , a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  para el  $\text{CO}$  y a  $710\text{ }^\circ\text{C}$  en el caso de la mezcla de  $\text{CO-CO}_2$ . Estos valores están alrededor de los  $700\text{ }^\circ\text{C}$  que corresponde a la temperatura de descomposición del carbonato de litio. Posteriormente la desorción termina a  $740\text{ }^\circ\text{C}$  para  $\text{CO}_2$  y la mezcla  $\text{CO}_2\text{-CO}$ ,  $750\text{ }^\circ\text{C}$  para el  $\text{CO}$  y  $760\text{ }^\circ\text{C}$  para la mezcla de  $\text{CO-CO}_2$ .

Cuando el TPD se realiza con  $\text{CO}$ , la temperatura de desorción llega a su máximo con  $10\text{ }^\circ\text{C}$  más con respecto al  $\text{CO}_2$ . En el caso de las mezclas de gases, cuando el primer gas en reaccionar es el  $\text{CO}$  presenta una diferencia de  $20\text{ }^\circ\text{C}$  más que cuando primero se coloca  $\text{CO}_2$ .

Estas variaciones en las temperaturas de desorción se deben a la desestabilización de la superficie por la presencia de CO, debido a la oxidación.



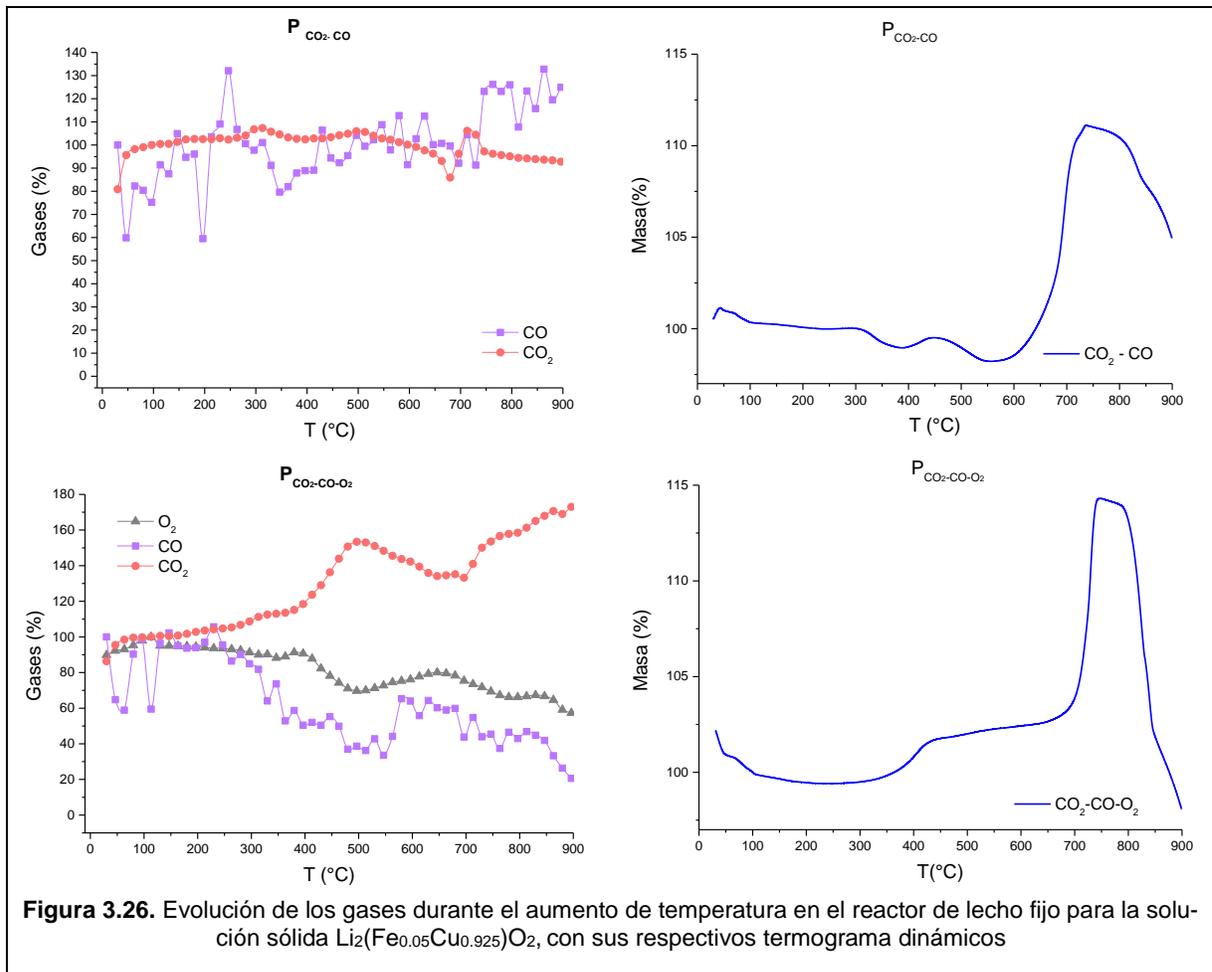
Tomando en cuenta los resultados en la sección de captura a altas temperaturas donde la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  tanto dentro como fuera de la estructura cristalina del cuprato de litio mejora las propiedades de captura de  $\text{CO}_2$ , se realizaron los mismos análisis del efecto de las presiones parciales de una mezcla de gases en la captura de  $\text{CO}_2$ , en la solución sólida y el compuesto, en iguales condiciones que las antes descritas para el cuprato de litio. Se muestran los resultados para las mezclas de gases  $\text{CO}_2$ -CO y  $\text{CO}_2$ -CO- $\text{O}_2$  con fines de comparación. Las gráficas para los dos gases ( $\text{CO}_2$  y CO) y las otras dos mezclas ( $\text{CO}_2$ - $\text{O}_2$  y CO- $\text{O}_2$ ) realizadas con la solución sólida y el compuesto se encuentran en el Anexo C.

### 3.2.3.2 Análisis en la solución sólida, $\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.925})\text{O}_2$

La evolución de los gases procedentes del cromatógrafo acoplado al reactor (lado izquierdo) y los análisis termogravimétricos dinámicos (lado derecho) que se realizaron utilizando la solución sólida se muestran en la figura 3.26.

- ✓ La mezcla de gases  $\text{CO}_2$ -CO (presión parcial 0.04 para cada uno) utilizada en el reactor muestra varias etapas. Desde 250 a 325 °C y de 425 a 500 °C hay un aumento en la cantidad de  $\text{CO}_2$  y a la par un consumo de CO debido al proceso de oxidación, luego de 550 a 700 °C hay un consumo de  $\text{CO}_2$  donde los procesos de captura prevalecen ante los de oxidación. A más altas temperaturas ocurre la descomposición y se observa que la cantidad de CO aumenta, esto se debe a que el carbonato de litio que se forma como producto de la carbonatación se descompone en CO y  $\text{CO}_2$ . Al comparar estos

resultados con los del termograma se tiene que desde 30 a 100 °C ocurre la deshidratación, luego existen dos procesos de disminución del porcentaje en masa de 300 a 375 °C y de 450 a 550 °C ambos son procesos donde prevalece la oxidación, seguidos por la captura de CO<sub>2</sub>, de 400 a 450 °C y luego de 550 a 750 °C (llegando a 11.0%), posterior a esa temperatura se puede observar el proceso de desorción.



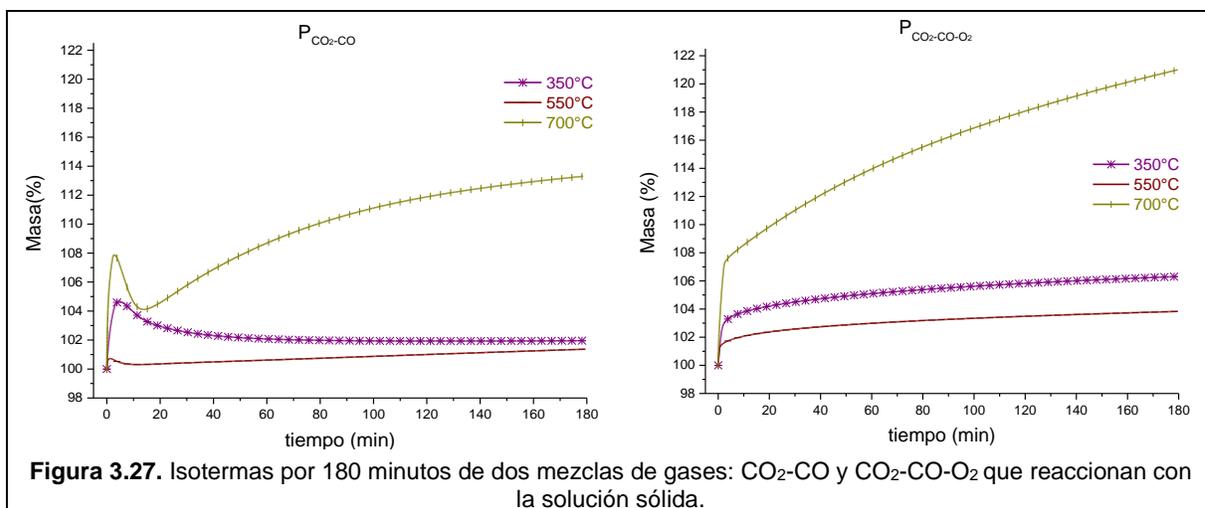
- ✓ Para la mezcla con tres gases CO<sub>2</sub>-CO-O<sub>2</sub> (presión parcial 0.04 para cada uno) en el reactor se observa incremento de la cantidad de CO<sub>2</sub> durante todo el proceso, en mayor suma entre los 400 y 525 °C donde el proceso de catálisis es mayor que el de captura. Desde los 525 hasta los 700 °C ocurre una disminución en la cantidad de CO<sub>2</sub> y posterior a esta temperatura la cantidad vuelve a aumentar. El termograma indica una etapa de deshidratación hasta los 100 °C, de 250 a 430 °C captura a nivel superficial, de 430 a 670 °C quimisorción volumétrica, concuerda con la disminución de CO y O<sub>2</sub> y

el consumo de  $\text{CO}_2$  que se observa en el análisis de resultados del reactor, indicando que existe catálisis y captura al mismo tiempo. De 675 a 750 °C existe un aumento considerable de captura ayudado procesos difusivos llegando a un total de 14.3%, que de igual manera coincide con la disminución de  $\text{CO}_2$  que se observa en el análisis de resultados del reactor. A mayores temperaturas ocurre la desorción de  $\text{CO}_2$  por lo que la cantidad del gas en el análisis del reactor aumenta de nuevo.

Al igual que con el cuprato de litio para la solución sólida se realizaron isoterma a tres diferentes temperaturas: 350, 550 y 700 °C (figura 3. 27)

Las isoterma para la mezcla de gases de  $\text{CO}_2$ -CO se observa que a 350 °C donde los procesos activos son los de captura en superficie, hay una etapa de captura (4.6%), luego una etapa de disminución de masa hasta que se mantiene constante alrededor de 2%, por lo que a esta temperatura es posible que la reacción de oxidación del CO con la solución sólida es mayor que la captura. A los 550 °C, el material presenta una captura mínima indicando que proceso de oxidación es mayor al de captura (1.4%). Al aumentar la temperatura 700 °C donde ocurre la captura en volumen y los procesos de difusión activos, a los primeros minutos de reacción la captura llega a 7.9%, posteriormente ocurre una pérdida en la masa que se puede asociar al proceso de catálisis donde el CO reacciona con lo oxígenos de la red, convirtiéndose a  $\text{CO}_2$  y luego existe un incremento en masa debido a la captura, tanto del  $\text{CO}_2$  de la mezcla de gases como del que se forma al usar al  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  como catalizador, llegando a una captura total de 13.3%.

Las isoterma realizadas con la mezcla  $\text{CO}_2$ -CO- $\text{O}_2$  presentan una tendencia creciente a medida que transcurre el tiempo, con una mayor velocidad de captura en los primeros instantes de reacción. A 350 °C la captura a nivel superficial se encuentra activa alcanzando un 6.3%, a los 550 °C la captura disminuye a 3.8% y, a los 700 °C la captura se incrementa obteniendo un 21.0%. En estas tres isoterma no existe una pérdida de masa, esto se debe a la presencia de oxígeno en la atmosfera y esto hace que el cerámico actúe como catalizador.



A cada producto de las isothermas se les realizó un análisis por difracción de rayos X (figura 3.28), donde se pudo identificar varias fases.

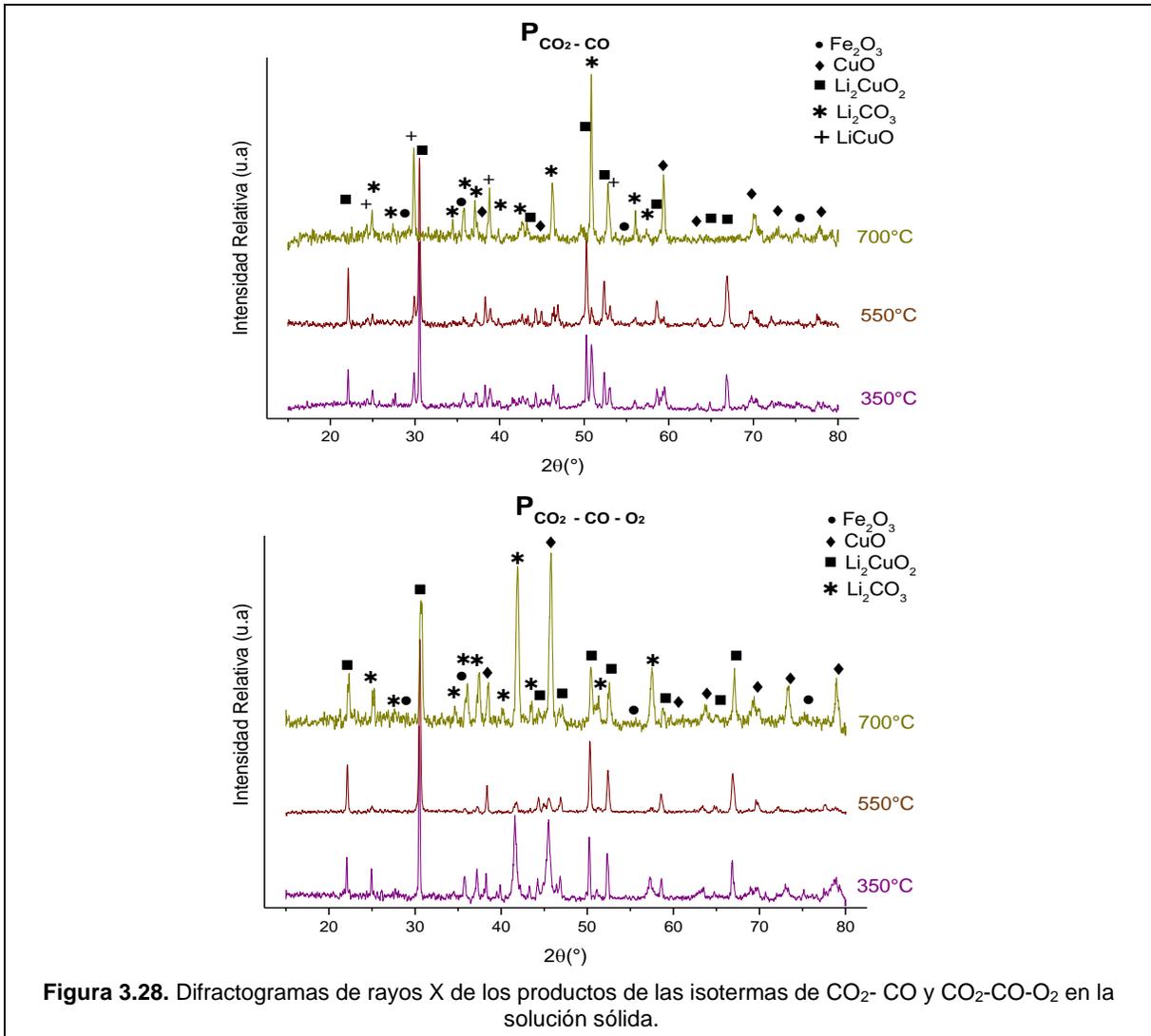
Para la mezcla de gases CO<sub>2</sub>-CO se observa cinco fases diferentes: óxido de cobre (CuO), carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y óxido de hierro (Fe<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) que son productos de la carbonatación. Se identificó también cuprato de litio, que corresponde a la solución sólida Li<sub>2</sub>(Fe<sub>0.05</sub>Cu<sub>0.925</sub>)O<sub>2</sub> que no reaccionó, y a medida que aumenta la temperatura la carbonatación es mayor por lo que esta fase tiene reflexiones pequeñas. La otra fase presente es LiCuO, debido a la oxidación del CO y la reducción del cobre.

Para el caso de la mezcla de gases CO<sub>2</sub>-CO-O<sub>2</sub> se observa cuatro fases: CuO, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>2</sub> que son los productos de la carbonatación, y Li<sub>2</sub>(Fe<sub>0.05</sub>Cu<sub>0.925</sub>)O<sub>2</sub> que no reaccionó, que al igual que en caso anterior al aumentar la temperatura las reflexiones correspondientes a esta fase disminuyen. En esta mezcla de gases no se presenta la fase LiCuO debido a la presencia de oxígeno en la atmosfera de reacción.

Como análisis complementario se realizó un estudio de desorción a temperatura programada (figura 3.29) en las mismas condiciones descritas para el cuprato de litio.

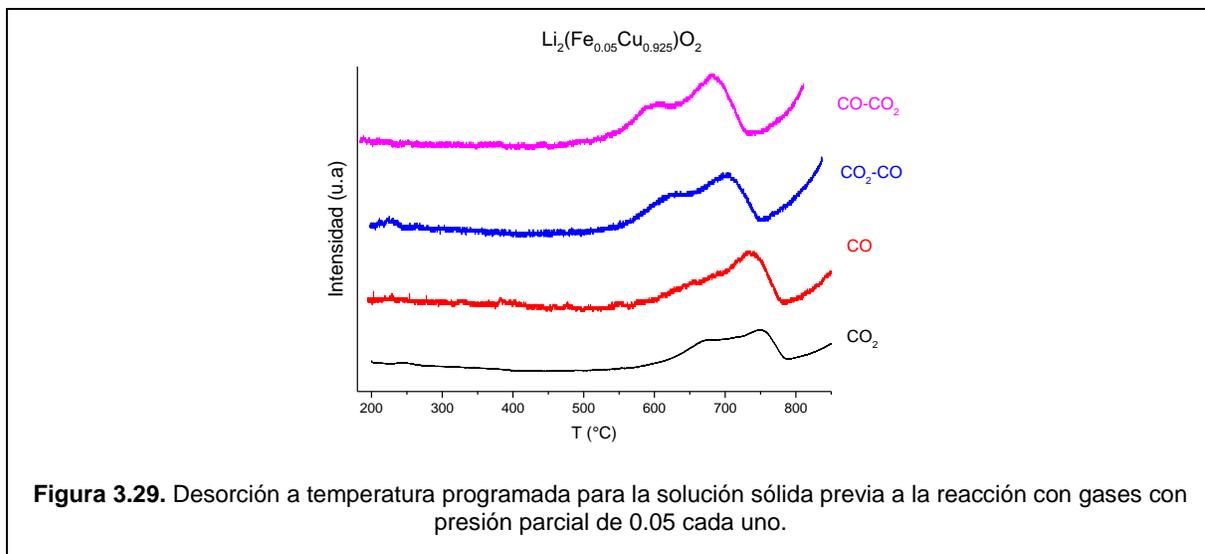
Para el CO<sub>2</sub> se tiene una curva creciente de 500 a 650 °C y luego de 700 a 755 °C y luego la curva disminuye hasta 785 °C. En el caso del CO se observa una sola etapa en la desorción cuyo máximo llega en 730 °C y luego se presenta un decremento en la curva hasta los 785 °C. Al utilizar la mezcla CO<sub>2</sub>-CO, el aumento en la curva se presenta desde 500 a 620°C y luego de 650 a 705 °C y desde esta última temperatura hasta 750 °C la curva decrece. Para

la mezcla de gases CO-CO<sub>2</sub> la curva aumenta de 500 a 600 °C y de 650 a 680 °C y luego la curva disminuye hasta 730 °C. Los valores máximos de desorción están alrededor de 700 °C que corresponde a la temperatura de descomposición del carbonato de litio.



Estos resultados muestran que el CO al reaccionar con el cerámico desestabiliza la superficie provocando que la temperatura de desorción sea menor que para cuando la solución reacciona con el CO<sub>2</sub> y una vez que el cerámico se carbonata la presencia de CO desestabiliza al carbonato de litio que se forma como producto de la carbonatación ocasionando que de igual manera la temperatura de desorción sea menor. Además, las temperaturas de desorción que se pre-

sentan en la solución sólida son menores que las del cuprato de litio esto es debido a la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  en la estructura cristalina ocasionando que la difusión de los iones sea más rápida

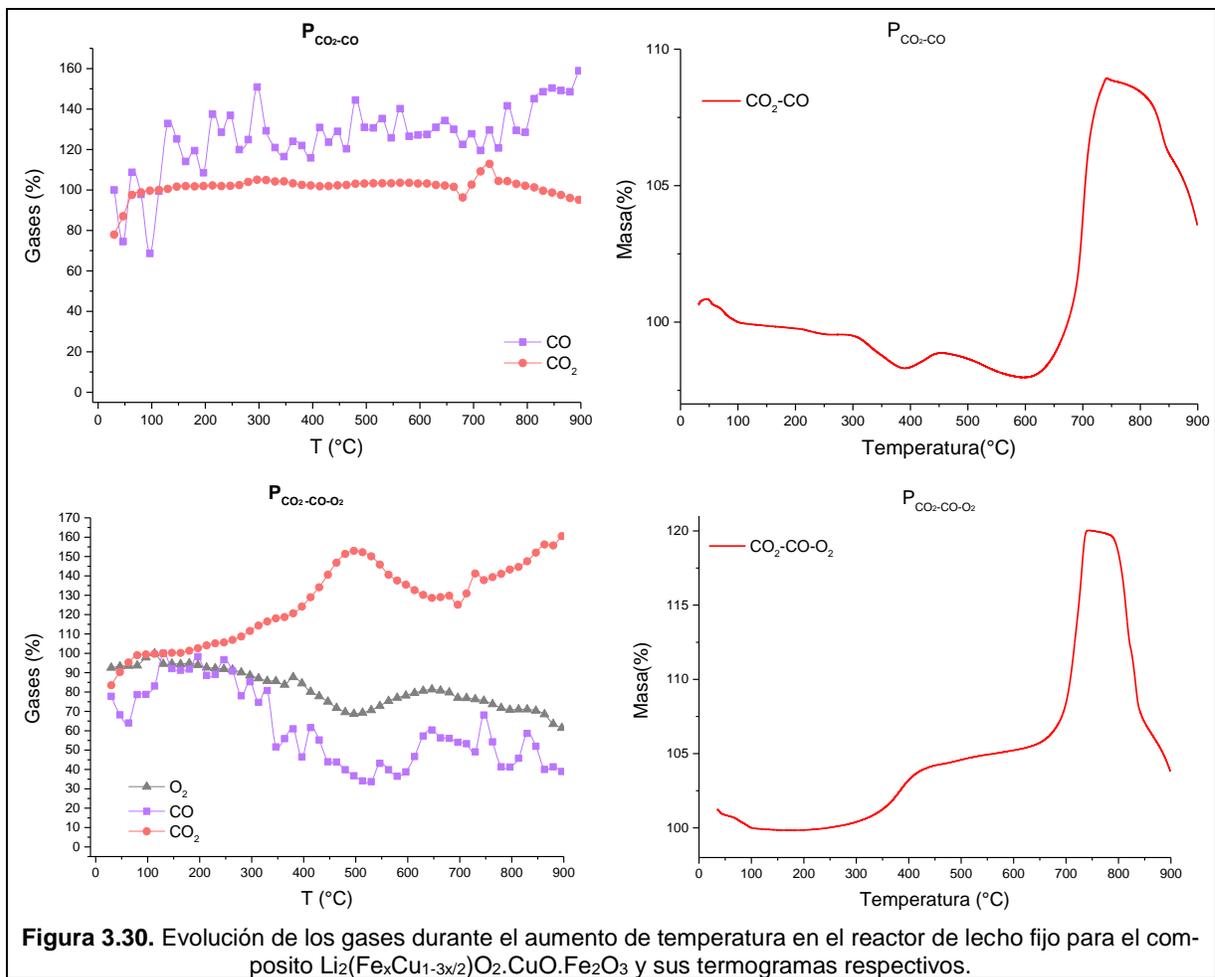


**Figura 3.29.** Desorción a temperatura programada para la solución sólida previa a la reacción con gases con presión parcial de 0.05 cada uno.

### 3.2.3.3 Análisis en el compuesto, $\text{Li}_2(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-3x/2})\text{O}_2\text{-CuO-Fe}_2\text{O}_3$

La evolución de los gases producto del análisis realizado en el cromatógrafo acoplado al reactor (lado izquierdo) y los análisis termogravimétricos (lado derecho) para las dos mezclas de gases que interaccionaron con el compuesto se muestran en la figura 3.30.

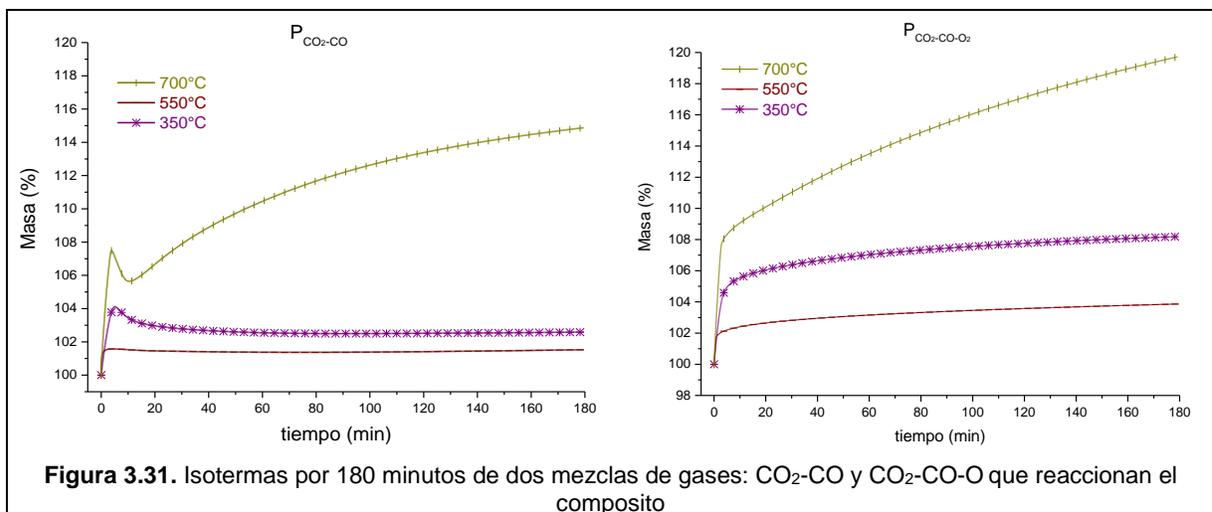
- ✓ La mezcla de gases  $\text{CO}_2\text{-CO}$  (presión parcial 0.04 para cada uno) utilizada en el reactor presenta un aumento de  $\text{CO}_2$  de 250 a 325 °C, seguida de un decremento y después no se observa cambio apreciable hasta que la cantidad disminuye entre 650 y 700 °C, posterior a esta temperatura hasta 750 °C la cantidad del gas aumenta y a más altas temperaturas el valor comienza a disminuir. Al comparar estos resultados con los del termograma se encuentra que desde 30 a 100 °C ocurre la deshidratación, luego se observan dos procesos de disminución del porcentaje en masa de 300 a 390 °C y de 450 a 600 °C, en ambos procesos prevalece la oxidación, seguidos por la captura de  $\text{CO}_2$ , que va de 390 a 450 °C y luego de 600 a 750 °C (llegando a 8.9%), intervalos que coinciden con la disminución de porcentaje del gas en el reactor. Posterior a esa temperatura se puede observar el proceso de desorción donde el carbonato de litio que se forma como producto de la carbonatación que se descompone en  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$



- ✓ Para la mezcla con tres gases  $\text{CO}_2\text{-CO-O}_2$  (presión parcial 0.04 para cada uno) en el reactor se observa incremento de la cantidad de  $\text{CO}_2$  durante todo el proceso, mayormente de 400 a 525 °C donde se asocia que el proceso de catálisis es mayor que el de captura. Desde los 525 hasta los 700 °C ocurre una disminución en la cantidad de  $\text{CO}_2$  y a mayor temperatura la cantidad vuelve a aumentar. Para el CO y el  $\text{O}_2$  se observa una tendencia de disminución conforme la cantidad de  $\text{CO}_2$  aumenta. El termograma indica una etapa de deshidratación hasta los 100 °C y de 250 a 430 °C una captura a nivel superficial; de 430 a 750 °C quimisorción volumétrica concuerda con la disminución de CO y  $\text{O}_2$  y el consumo de  $\text{CO}_2$  que se observa en el análisis de resultados del reactor, indicando que existe catálisis y captura al mismo tiempo, además están presentes los procesos difusivos, llegando a un total de captura 20.0%. A mayores temperaturas ocurre la desorción de  $\text{CO}_2$  por lo que la cantidad del gas en el análisis del reactor aumenta de nuevo.

Para las mismas mezclas de gases se realizaron isotermas a 350, 550 y 700 °C por un tiempo de 180 min (figura 3.31).

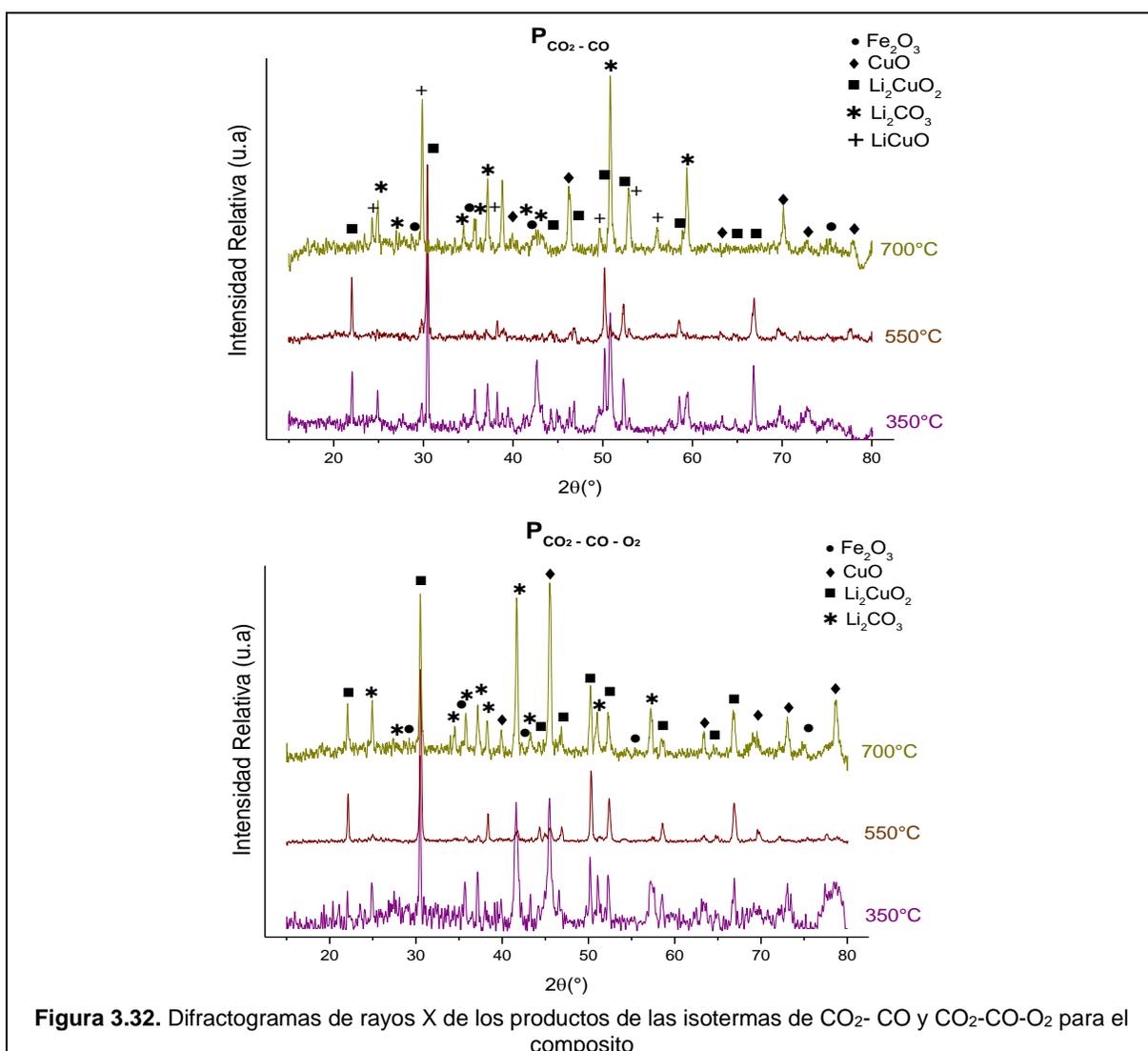
Las isotermas para la mezcla de gases de CO<sub>2</sub>-CO se observa que a 350 °C que es la temperatura donde la captura ocurre a nivel superficial, presenta dos etapas, en los primeros minutos la captura llega a 5.7%, luego una etapa de disminución pequeña de masa hasta que la cantidad se mantiene constante alrededor de 2.6%, por lo que a esta temperatura es posible que la reacción del CO con el compuesto es mayor que la captura. A los 550 °C, el material se encuentra a una temperatura después de la sinterización (500 °C) y presenta una captura que llega a 1.5% y se mantiene en ese valor por lo que es posible que el proceso de catálisis supere al de captura. Al aumentar a 700 °C donde los procesos de captura en volumen y difusión están activos, se presenta una ganancia rápida en masa hasta 7.5%, seguida de una pérdida del 2% que se puede asociar al proceso de oxidación del CO y posteriormente existe un incremento en masa debido a la captura, alcanzando 14.9%.



**Figura 3.31.** Isotermas por 180 minutos de dos mezclas de gases: CO<sub>2</sub>-CO y CO<sub>2</sub>-CO-O que reaccionan el compuesto

Las tres isotermas realizadas con la mezcla CO<sub>2</sub>-CO-O<sub>2</sub> presentan una tendencia creciente a medida que transcurre el tiempo, con una mayor velocidad de captura en los primeros instantes de reacción. A 350 °C ocurre la captura en superficie alcanzando un 8.18%, en la isoterma a 550 °C la captura disminuye a 3.7% y a los 700° C se obtiene un 19.7% debido a la captura en volumen y a los procesos de difusión. En estas tres isotermas no existe una pérdida de masa luego de los primeros instantes de reacción por la presencia de oxígeno en la atmósfera, ocasionando que el compuesto actúe como catalizador en la conversión de CO a CO<sub>2</sub>.

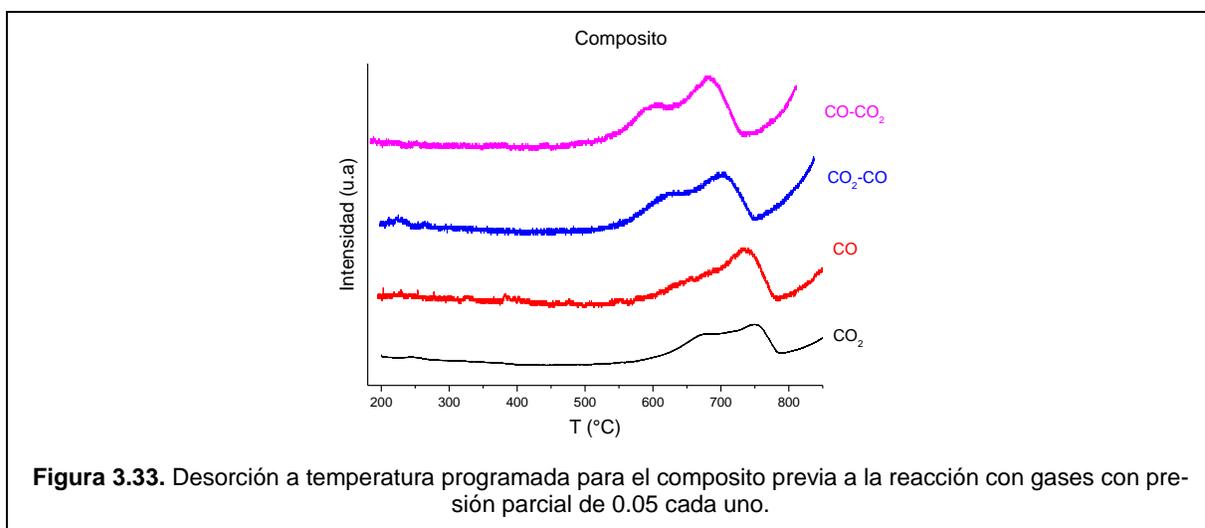
Los productos de las seis isotermas se sometieron a difracción de rayos X (figura 3.32). Para la mezcla de gases  $\text{CO}_2\text{-CO}$  se observa cuatro fases diferentes: carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ) y óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_2$ ) que son productos de la carbonatación y además los dos óxidos se encuentran en la superficie de la estructura cristalina que es parte del composito. Se identificó también cuprato de litio, que corresponde una composición de  $\text{Li}_2(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-3x/2})\text{O}_2$  ( $0 < x < 0.05$ ) que no reaccionó, y a medida que aumenta la temperatura, la carbonatación es mayor y esta última fase tiene reflexiones cada vez pequeñas. La otra fase presente es  $\text{LiCuO}$ , debido al proceso de oxidación a causa de la presencia de  $\text{CO}$ .



**Figura 3.32.** Difractogramas de rayos X de los productos de las isotermas de  $\text{CO}_2\text{-CO}$  y  $\text{CO}_2\text{-CO-O}_2$  para el composito

Para el caso de la mezcla de gases  $\text{CO}_2\text{-CO-O}_2$  se observa cuatro fases:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CuO}$ , y  $\text{Fe}_3\text{O}_2$  que son los productos de la carbonatación, y además los dos óxidos se encuentran en la superficie de la estructura cristalina que es parte del composito. La otra fase presente es  $\text{Li}_2(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-3x/2})\text{O}_2$  que no reaccionó, que al igual que en los otros casos al aumentar la temperatura las reflexiones correspondientes a esta fase disminuyen. En esta mezcla de gases no se presenta la fase  $\text{LiCuO}$  debido a la presencia de oxígeno en la atmósfera de reacción.

También se realizó desorción a temperatura programada en las mismas condiciones descritas para el cuprato de litio (figura 3.33), en la que se puede observar que cuando se utiliza  $\text{CO}_2$  la desorción tiene dos etapas, la primera inicia en 500 hasta 670 °C y de 730 a 750 °C y después de esta temperatura la curva decrece hasta 785 °C. Cuando se utilizó  $\text{CO}$  se observa una sola etapa en la desorción inicia en 550 hasta 740 °C y luego la curva decrece hasta 780 °C. En la mezcla  $\text{CO}_2\text{-CO}$ , se observa dos etapas en la desorción, de 500 a 630 °C y de 650 a 700 °C y luego la curva decrece hasta 750 °C. Para la mezcla de  $\text{CO-CO}_2$  la desorción inicia en los 475 °C y la curva aumenta hasta los 590 °C y se presenta una segunda etapa de 640 a 680 °C y luego decrece hasta 740 °C. Los valores están alrededor de los 700 °C que corresponde a la temperatura de descomposición del carbonato de litio. Estos resultados muestran que la presencia de  $\text{CO}$  provoca que la temperatura de desorción sea menor en comparación que para cuando el composito reacciona con el  $\text{CO}_2$  y además que la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  tanto en la parte externa como dentro de la estructura cristalina del cuprato de litio provocan que la desorción ocurra a menor temperatura que en comparación con el cuprato de litio.



### 3.2.3.4 Comparación de los mejores resultados de las mezclas de gases entre los tres compuestos

Después de los análisis anteriores se compararon los resultados entre los tres compuestos analizados utilizando los termogramas isotérmicos donde la mejor temperatura de captura es a 700 °C para las dos mezclas de gases CO<sub>2</sub>-CO y CO<sub>2</sub>-CO-O<sub>2</sub> (figura 3.34).

En la mezcla CO<sub>2</sub>-CO se presentan tres etapas, durante los primeros cinco minutos de reacción ocurre una ganancia en masa: 5.6% en el cuprato de litio, 7.5% para el compuesto y 7.9% en la solución sólida. A continuación, se observa una pérdida que se asocia al proceso de oxidación del CO, en esta etapa la solución sólida es el compuesto que presenta mayor pérdida de masa, seguida del cuprato de litio y menor proporción el compuesto. Posteriormente hasta completar los 180 minutos de reacción se observa un incremento en masa debido a que el proceso de captura es mayor al de oxidación, y cualitativamente la solución sólida presenta una pendiente menos pronunciada indicando que la captura es más lenta en comparación al cuprato de litio que es el que tiene la pendiente más inclinada y durante el tiempo en el que se realizó la reacción es el que alcanza mayor porcentaje de captura (15.7%), seguido por el compuesto (14.9%) y finalmente la solución sólida (13.4%).

La mezcla CO<sub>2</sub>-CO-O<sub>2</sub> presenta dos etapas, durante los primeros cinco minutos la reacción transcurre rápidamente con una ganancia rápida de masa: 7.7% para el compuesto, 7.2% para la solución sólida y 6.1% para el cuprato de litio. Luego hasta completar los 180 minutos de reacción se observa un incremento en masa, donde la solución sólida alcanza el mayor porcentaje de captura (21.0%), seguido por el compuesto (19.7%) y finalmente el cuprato de litio (18.1%).

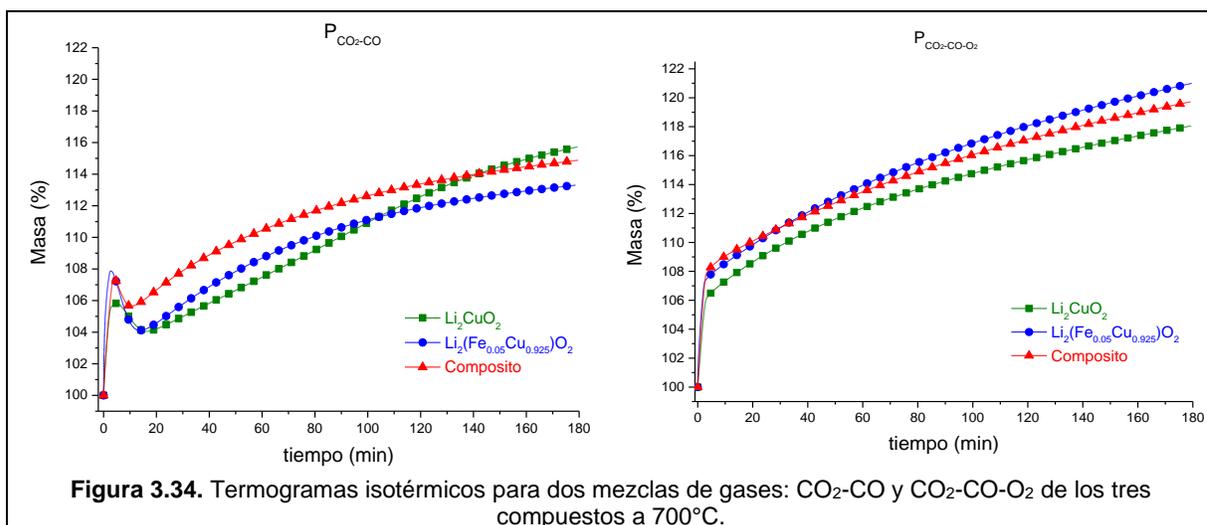


Figura 3.34. Termogramas isotérmicos para dos mezclas de gases: CO<sub>2</sub>-CO y CO<sub>2</sub>-CO-O<sub>2</sub> de los tres compuestos a 700°C.

La presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  dentro de la estructura cristalina a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , disminuye la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  cuando se encuentra conjuntamente con  $\text{CO}$  a presión parcial de 0.04 para cada gas. El proceso de captura posterior a los cinco minutos de reacción es más lento en los compuestos con  $\text{Fe}^{3+}$  que si se utiliza cuprato de litio, y después de los 180 min de reacción mientras mayor cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentre dentro de la estructura del cuprato de litio, menor es la cantidad de captura que se alcanza a las condiciones antes mencionadas. Sabiendo que la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  causa vacancias en la red que ayudan al movimiento de los iones, y que, en la competencia entre los procesos de oxidación y captura, la oxidación es la que se produce más rápido, se puede observar los resultados antes mencionados. Mientras que, si la reacción se realiza en presencia de oxígeno, la captura se favorece para la solución sólida y el composito ya el efecto de la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  dentro de la estructura ayuda a la catálisis y posterior captura del  $\text{CO}_2$ .

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis de cuatro compuestos por reacción en estado sólido, de las cuales solo se eligieron tres para realizar el trabajo de investigación: cuprato de litio, ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ), la solución sólida de composición de  $\text{Fe}^{3+}$   $x=0.05$  ( $\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.925})\text{O}_2$ ), y un composito ( $\text{Li}_2(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-3x/2})\text{O}_2\text{-CuO-Fe}_2\text{O}_3$ ) donde la cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  dentro de la estructura cristalina de  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  es menor a 0.05 ( $0 < x < 0.05$ ).

Los compuestos fueron caracterizados estructuralmente por difracción de rayos X, verificando la presencia de la fase deseada y además que la solubilidad máxima aproximada del  $\text{Fe}^{3+}$  en el cuprato de litio es del 5%. Para la caracterización de la microestructura se utilizó un análisis BET con el que se obtuvieron áreas superficiales de 1.9, 5.7 y 1.4  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  para el cuprato de litio, la solución sólida y el composito respectivamente. Utilizando microscopía electrónica de barrido se observó que los tres compuestos tienen diferencias superficiales apreciables: El cuprato de litio presenta agregados de 30 a 50  $\mu\text{m}$ , con texturas semejante a hojuelas, mientras que en la solución sólida y composito los agregados son de 20 a 40  $\mu\text{m}$ , y las texturas de ambos son planas y apiladas.

Se evaluó la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  de la solución sólida y el composito en comparación al cuprato de litio en dos diferentes condiciones: utilizando humedad relativa a 60 °C y altas temperaturas. En presencia de humedad relativa y a 60 °C de temperatura, la sorción de  $\text{CO}_2$  se favorece con el aumento de humedad relativa en el ambiente. El agua actúa como una especie intermedia disminuyendo la energía de activación de todo el proceso de reacción. Además, la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  en la estructura favorece a la captura de  $\text{CO}_2$ ; el  $\text{Fe}^{3+}$  dentro de la estructura promueve el movimiento de los átomos por las vacancias generadas y el  $\text{Fe}^{3+}$  de la superficie puede contribuir de dos formas a la captura, debido a la hidroxilación previa a la captura y como catalizador en la reacción. La mejor captura de  $\text{CO}_2$  es a 80% HR, con una eficiencia de captura es 52.3% para el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  y de 54.0% para la solución sólida y a 70% HR con 46.4% de captura para el composito.

A altas temperaturas, entre 350 y 750 °C, la captura de  $\text{CO}_2$  en los compuestos sintetizados mejora como una función de la temperatura, llegando a una eficiencia de reacción superior al 80%, en la mejor condición que es cuando la temperatura llega a 750 °C. La presencia de  $\text{Fe}^{3+}$

en la estructura cristalina del cuprato de litio mejora las propiedades de captura de  $\text{CO}_2$ , obteniéndose 33.7% para el cuprato de litio, 34.1% para la solución sólida y 35.8% para el compuesto a los 750 °C. Ya sea que el  $\text{Fe}^{3+}$  forme parte de la red cristalina o se encuentre como óxido de  $\text{Fe}^{3+}$  en la superficie del compuesto, la captura se mejora, siendo mejor cuando se tiene la combinación de ambos. Además, se determinó que la quimisorción de  $\text{CO}_2$  con los compuestos que tienen  $\text{Fe}^{3+}$  presentan una dependencia mayor a la temperatura en comparación al cuprato de litio, cuando la temperatura es superior a los 500 °C. Los valores de  $\Delta H^\ddagger$  son de 53.6 kJ/mol para el cuprato de litio, 67.4 kJ/mol para la solución sólida y 62.1 kJ/mol para el compuesto.

Para el estudio del efecto de las presiones parciales de una mezcla de gases en la captura de  $\text{CO}_2$ , se utilizaron  $\text{CO}_2$ , CO y las mezclas  $\text{CO}_2$ -CO,  $\text{CO}_2$ - $\text{O}_2$ , CO- $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ -CO- $\text{O}_2$ , de las cuales se eligieron  $\text{CO}_2$ -CO y  $\text{CO}_2$ -CO- $\text{O}_2$  debido a que muestran varios procesos cuando se someten a un intervalo de 30 a 900 °C. El  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  es capaz de catalizar la conversión de CO a  $\text{CO}_2$  y posteriormente quimisorber el  $\text{CO}_2$  producido; en ausencia de oxígeno se lleva cabo la oxidación del CO y la reducción del cerámico a  $\text{LiCuO}$ , mientras que, si el oxígeno se encuentra en la atmósfera de reacción, el cerámico actúa como catalizador en la conversión de CO a  $\text{CO}_2$ , y como consecuencia cuando el oxígeno está presente en la mezcla de gases la captura se incrementa.

La mayor captura con estas dos mezclas de gases se presenta a los 700 °C existiendo dos resultados antagónicos. En la mezcla  $\text{CO}_2$ -CO, a mayor presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  dentro de la estructura cristalina del cuprato de litio disminuye la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  y en la mezcla  $\text{CO}_2$ -CO- $\text{O}_2$  la captura se favorece para la solución sólida y el compuesto ya el efecto de la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  dentro de la estructura ayuda a la catálisis y posterior captura del  $\text{CO}_2$ . Las vacancias en la red debido a la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  ayudan al movimiento de los iones, y que en la competencia entre los procesos de oxidación y captura, la oxidación es la que se produce más rápido.

## Bibliografía

1. Manahan, S. *Environmental Science and Technology*. (Taylor & Francis, 1997).
2. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Gases y compuestos de efecto invernadero. (2016). Available at: <https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero>. (Accessed: 18th August 2017)
3. Palomas, D. CO<sub>2</sub>, buscado por alteración del efecto invernadero. *Dciencia, ciencia para todos* (2015). Available at: <http://dciencia.es/co2-efecto-invernadero/>.
4. IPCC. Climate Change 2014 Synthesis Report. *Contrib. Work. Groups I, II III to Fifth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Chang.* 1–112 (2014). doi:10.1017/CBO9781107415324
5. IPCC. *Cambio Climático 2014: Informe de síntesis / Resumen para responsables de políticas. Cambio Climático 2014: Informe de síntesis* (2014). doi:10.1016/S1353-8020(09)70300-1
6. NOAA. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. *Earth System Research Laboratory Global Monitoring Division* (2017). Available at: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/index.html>.
7. Aaron, D. & Tsouris, C. Separation of CO<sub>2</sub> from Flue Gas: A Review. *Sep. Sci. Technol.* **40**, 321–348 (2005).
8. Sridhar, S., Smitha, B. & Aminabhavi, T. M. Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes—A Review. *Sep. Purif. Rev.* **36**, 113–174 (2007).
9. Pennline, H. W. *et al.* Progress in carbon dioxide capture and separation research for gasification-based power generation point sources. *Fuel Process. Technol.* **89**, 897–907 (2008).
10. Danckwerts, P. V. The reaction of CO<sub>2</sub> with ethanolamines. *Chem. Eng. Sci.* **34**, 443–446 (1979).
11. Sircar, S. Basic Research Needs for Design of Adsorptive Gas Separation Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 5435–5448 (2006).
12. Yang, R. T. *Gas separation by adsorption processes* Imperial College Press. (1997).
13. Choi, S., Drese, J. H. & Jones, C. W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem* **2**, 796–854 (2009).
14. IUPAC. *The Golden Book, Compendium of Chemical Terminology*. Blackwell Scientific

*Publications* (1997).

15. Bell, D. A., Towler, B. F. & Fan, M. *Coal Gasification and Its Applications*. (Elsevier Science, 2010).
16. Wang, J. *et al.* Recent advances in solid sorbents for CO<sub>2</sub> capture and new development trends. *Energy Environ. Sci.* **7**, 3478–3518 (2014).
17. Ding, Y. & Alpay, E. Equilibria and kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on hydrotalcite adsorbent. *Chem. Eng. Sci.* **55**, 3461–3474 (2000).
18. Sircar, S., Golden, T. C. & Rao, M. B. Activated carbon for gas separation and storage. *Carbon N. Y.* **34**, 1–12 (1996).
19. Wei, H. *et al.* Granular bamboo-derived activated carbon for high CO<sub>2</sub> adsorption: The dominant role of narrow micropores. *ChemSusChem* **5**, 2354–2360 (2012).
20. Chen, Z. *et al.* Activated carbons and amine-modified materials for carbon dioxide capture : A review. *Front. Environ. Sci. Eng.* **7**, 326–340 (2013).
21. Kenarsari, S. D. *et al.* Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture. *RSC Adv.* **3**, 22739 (2013).
22. Kumar, P., Kim, K.-H., Kwon, E. E. & Szulejko, J. E. Metal–organic frameworks for the control and management of air quality: advances and future direction. *J. Mater. Chem. A* **4**, 345–361 (2016).
23. Miguel, C. V. *et al.* High temperature CO<sub>2</sub> sorption with gallium-substituted and promoted hydrotalcites. *Sep. Purif. Technol.* **127**, 202–211 (2014).
24. Kumar, S. & Saxena, S. K. A comparative study of CO<sub>2</sub> sorption properties for different oxides. *Mater. Renew. Sustain. Energy* **3**, (2014).
25. Wang, Q., Luo, J., Zhong, Z. & Borgna, A. CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy Environ. Sci.* **4**, 42–55 (2011).
26. Pfeiffer, H. Advances on alkaline ceramics as possible CO<sub>2</sub> captors. *ACS Symp. Ser.* **1056**, 233–253 (2010).
27. Nakagawa, K. & Ohashi, T. A Novel Method of CO<sub>2</sub> Capture from High Temperature Gases. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1344 (1998).
28. Alcerreca-Corte, I., Fregoso-Israel, E. & Pfeiffer, H. CO<sub>2</sub> absorption on Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>: A kinetic analysis of the chemisorption and diffusion processes. *J. Phys. Chem. C* **112**, 6520–6525 (2008).
29. Zhao, T., Rønning, M. & Chen, D. Preparation of nanocrystalline Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> for high-temperature CO<sub>2</sub> acceptors: Chemistry and mechanism. *J. Energy Chem.* **22**, 387–393 (2013).

30. Nair, B. N., Yamaguchi, T., Kawamura, H. & Nakao, S. I. Processing of Lithium Zirconate for Applications in Carbon Dioxide Separation: Structure and Properties of the Powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 68–74 (2004).
31. Iwan, A., Stephenson, H., Ketchie, W. C. & Lapkin, A. A. High temperature sequestration of CO<sub>2</sub> using lithium zirconates. *Chem. Eng. J.* **146**, 249–258 (2009).
32. Bhatta, L. Lithium Ceramics for High Temperature CO<sub>2</sub> Capture : A Review. (2015).
33. Santillán-Reyes, G. G. & Pfeiffer, H. Analysis of the CO<sub>2</sub> capture in sodium zirconate (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>). Effect of the water vapor addition. *Int. J. Greenh. Gas Control* **5**, 1624–1629 (2011).
34. Wang, S., An, C. & Zhang, Q.-H. Syntheses and structures of lithium zirconates for high-temperature CO<sub>2</sub> absorption. *J. Mater. Chem. A* **1**, 3540–3550 (2013).
35. Rodríguez, M. T. & Pfeiffer, H. Sodium metasilicate (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>): A thermo-kinetic analysis of its CO<sub>2</sub> chemical sorption. *Thermochim. Acta* **473**, 92–95 (2008).
36. Rodríguez-Mosqueda, R. & Pfeiffer, H. Thermokinetic analysis of the CO<sub>2</sub> chemisorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> by using different gas flow rates and particle sizes. *J. Phys. Chem. A* **114**, 4535–4541 (2010).
37. Ortiz-Landeros, J., Gómez-Yáñez, C. & Pfeiffer, H. Surfactant-assisted hydrothermal crystallization of nanostructured lithium metasilicate (Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) hollow spheres: II - Textural analysis and CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sorption evaluation. *J. Solid State Chem.* **184**, 2257–2262 (2011).
38. Ortiz-Landeros, J., Martínez-Díaz, L., Gómez-Yáñez, C. & Pfeiffer, H. Towards understanding the thermoanalysis of water sorption on lithium orthosilicate (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>). *Thermochim. Acta* **515**, 73–78 (2011).
39. Durán-Muñoz, F., Romero-Ibarra, I. C. & Pfeiffer, H. Analysis of the CO<sub>2</sub> chemisorption reaction mechanism in lithium oxosilicate (Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>): a new option for high-temperature CO<sub>2</sub> capture. *J. Mater. Chem. A* **1**, 3919 (2013).
40. Rodríguez-Mosqueda, R. & Pfeiffer, H. High CO<sub>2</sub> Capture in Sodium Metasilicate (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) at Low Temperatures (30–60° C) through the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Chemisorption Process. ... *Phys. Chem. C* 2–11 (2013). doi:Doi 10.1021/Jp402850j
41. Kato, M., Yoshikawa, S. & Nakagawa, K. Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations. *J. Mater. Sci. Lett.* **21**, 485–487 (2002).
42. Wang, K., Guo, X., Zhao, P., Wang, F. & Zheng, C. High temperature capture of CO<sub>2</sub> on lithium-based sorbents from rice husk ash. *J. Hazard. Mater.* **189**, 301–307 (2011).

43. Avalos-Rendón, T., Casa-Madrid, J. & Pfeiffer, H. Thermochemical capture of carbon dioxide on lithium aluminates ( $\text{LiAlO}_2$  and  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ): A new option for the  $\text{CO}_2$  absorption. *J. Phys. Chem. A* **113**, 6919–6923 (2009).
44. Ávalos-Rendón, T. & Pfeiffer, H. High  $\text{CO}_2$  Chemisorption in  $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  at Low Temperatures (30–80 °C): Effect of the Water Vapor Addition. *Energy & Fuels* 3110–3114 (2012). doi:10.1021/ef3004416
45. Korake, P. V. & Gaikwad, A. G. Capture of carbon dioxide over porous solid adsorbents lithium silicate, lithium aluminate and magnesium aluminate at pre-combustion temperatures. *Front. Chem. Eng. China* **5**, 215–226 (2011).
46. Tilekar, G., Shinde, K., Kale, K., Raskar, R. & Gaikwad, A. The capture of carbon dioxide by transition metal aluminates, calcium aluminate, calcium zirconate, calcium silicate and lithium zirconate. *Front. Chem. Sci. Eng.* **5**, 477–491 (2011).
47. Lara-García, H. A. *et al.* Bifunctional application of lithium ferrites ( $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  and  $\text{LiFeO}_2$ ) during carbon monoxide (CO) oxidation and chemisorption processes. A catalytic, thermogravimetric and theoretical analysis. *Chem. Eng. J.* **327**, 783–791 (2017).
48. Lara-García, H. A., Sanchez-Camacho, P., Duan, Y., Ortiz-Landeros, J. & Pfeiffer, H. Analysis of the  $\text{CO}_2$  Chemisorption in  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ , a New High Temperature  $\text{CO}_2$  Captor Material. Effect of the  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  Partial Pressures. *J. Phys. Chem. C* **121**, 3455–3462 (2017).
49. Yanase, I., Kameyama, A. & Kobayashi, H.  $\text{CO}_2$  absorption and structural phase transition of. 2–5 (2010).
50. Ueda, S., Inoue, R., Sasaki, K., Wakuta, K. & Ariyama, T.  $\text{CO}_2$  Absorption and Desorption Abilities of  $\text{Li}_2\text{O} - \text{TiO}_2$  Compounds. *ISIJ Int.* **51**, 530–537 (2011).
51. Togashi, N., Okumura, T. & Oh-ishi, K. Synthesis and  $\text{CO}_2$  Adsorption Property of  $\text{Li}_4\text{TiO}_4$  as a Novel  $\text{CO}_2$  Adsorbent. *J. Ceram. Soc. Japan* **328**, 324–328 (2007).
52. Furuyama, Y. *et al.*  $\text{CO}_2$  absorption characteristics of a  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  blanket material under atmospheric exposure. *J. Nucl. Mater.* **455**, 527–530 (2014).
53. Sánchez-Camacho, P., Romero-Ibarra, I. C., Duan, Y. & Pfeiffer, H. Thermodynamic and kinetic analyses of the  $\text{CO}_2$  chemisorption mechanism on  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ : Experimental and theoretical evidences. *J. Phys. Chem. C* **118**, 19822–19832 (2014).
54. Ortiz-Landeros, J., Ávalos-Rendón, T. L., Gómez-Yáñez, C. & Pfeiffer, H. Analysis and perspectives concerning  $\text{CO}_2$  chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* **108**, 647–655 (2012).
55. Ávalos-Rendón, T. & Pfeiffer, H. Evidence of  $\text{CO}_2$  Chemisorption at High Temperature

- in Lithium Gallate ( $\text{Li}_5\text{GaO}_4$ ). *Chem. Lett.* **40**, 504–505 (2011).
56. Román-Tejeda, A. & Pfeiffer, H. Lithium borate phase transition produced during the  $\text{CO}_2$  chemisorption process. *J. Therm. Anal. Calorim.* **110**, 807–811 (2012).
  57. Palacios-Romero, L. M. & Pfeiffer, H. Lithium Cuprate ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ): A New Possible Ceramic Material for  $\text{CO}_2$  Chemisorption. *Chem. Lett.* **37**, 862–863 (2008).
  58. Palacios-Romero, L. M., Lima, E. & Pfeiffer, H. Structural Analysis and  $\text{CO}_2$  Chemisorption Study on Nonstoichiometric Lithium Cuprates ( $\text{LiCuO}$ ) Structural Analysis and  $\text{CO}_2$  Chemisorption Study on Nonstoichiometric Lithium Cuprates. *J. Phys. Chem. A* 193–198 (2009). doi:10.1021/jp808521f
  59. Matsukura, Y., Okumura, T., Kobayashi, R. & Oh-ishi, K. Synthesis and  $\text{CO}_2$  Absorption Properties of Single-phase  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  as a  $\text{CO}_2$  Absorbent. *Chem. Lett.* **39**, 966–967 (2010).
  60. Oh-Ishi, K., Matsukura, Y., Okumura, T., Matsunaga, Y. & Kobayashi, R. Fundamental research on gas-solid reaction between  $\text{CO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  linking application for solid  $\text{CO}_2$  absorbent. *J. Solid State Chem.* **211**, 162–169 (2014).
  61. Lara-García, H., Alcántar-Vázquez, B., Duan, Y. & Pfeiffer, H. Water steam effect during high  $\text{CO}_2$  chemisorption in lithium cuprate ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ) at moderate temperatures: experimental and theoretical evidence. *RSC Adv.* **5**, 34157–34165 (2015).
  62. Lara-García, H., Alcántar, B., Duan, Y. & Pfeiffer, H. Oxidation and Chemisorption Bifunctional Process. *J. Phys. Chem. C* 3798–3806 (2016). doi:10.1021/acs.jpcc.5b11147
  63. Lara-García, H. A. & Pfeiffer, H. High and efficient  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ - $\text{CO}_2$  chemisorption using different partial pressures and enhancement produced by the oxygen addition. *Chem. Eng. J.* **313**, 1288–1294 (2017).
  64. Seggiani, M., Puccini, M. & Vitolo, S. High-temperature and low concentration  $\text{CO}_2$  sorption on  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  based sorbents: Study of the used silica and doping method effects. *Int. J. Greenh. Gas Control* **5**, 741–748 (2011).
  65. Eitel, W. & Skaliks, W. Some double carbonates of alkali and earth alkali. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 270–272 (1929).
  66. Xiong, R., Ida, J. & Lin, Y. S. Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate. *Chem. Eng. Sci.* **58**, 4377–4385 (2003).
  67. Olivares-Marín, M., Drage, T. C. & Maroto-Valer, M. M. Novel lithium-based sorbents from fly ashes for  $\text{CO}_2$  capture at high temperatures. *Int. J. Greenh. Gas Control* **4**, 623–629 (2010).

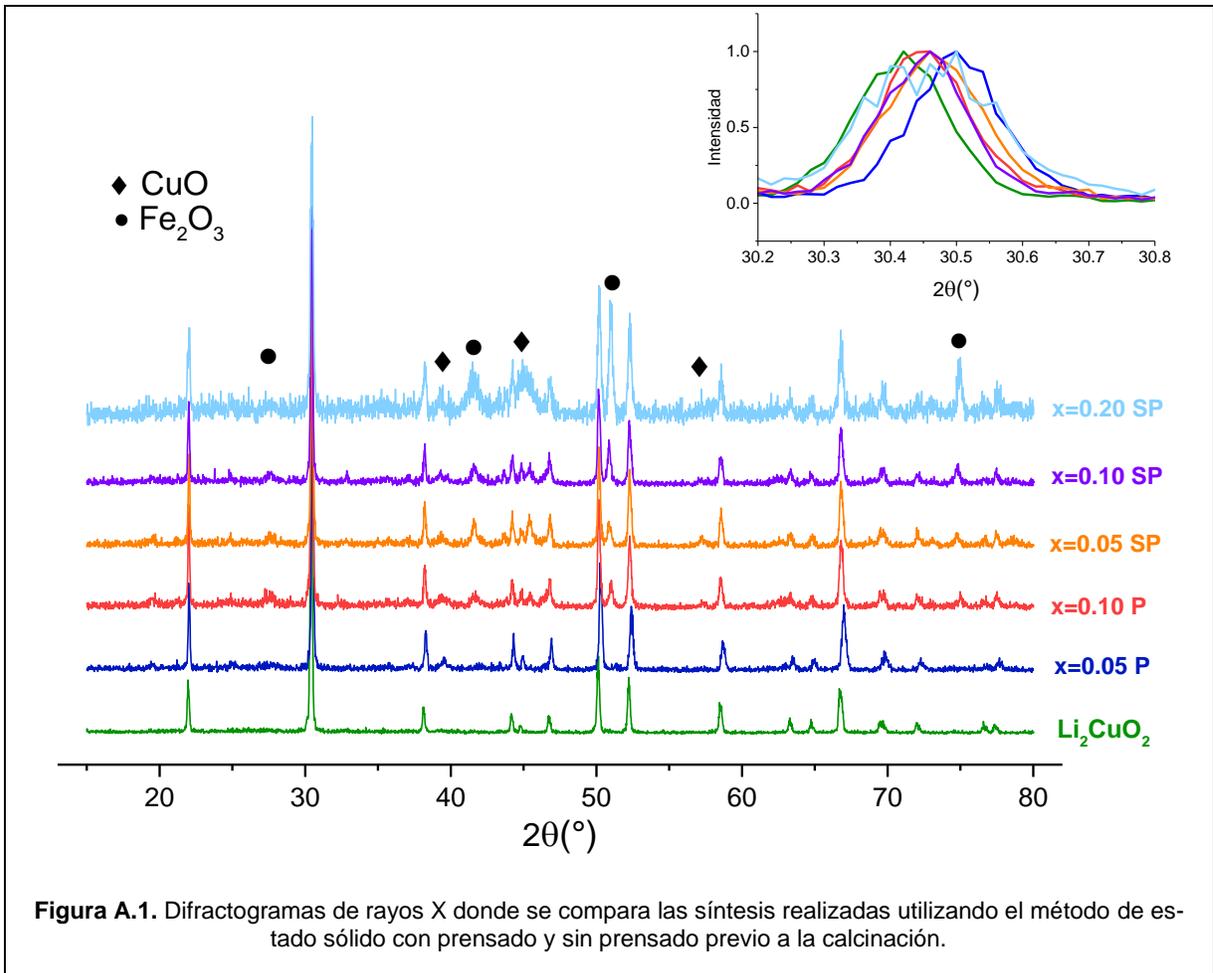
68. Romero-Ibarra, I., Durán-Muñoz, F. & Pfeiffer, H. Influence of the K-,Na- and K-Na carbonate additions during the CO<sub>2</sub> chemisorption on lithium oxosilicate (Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>). *Greenh. Gases Sci. Technol.* 802–811 (2014). doi:10.1002/ghg
69. Nakagawa, K. & Ohashi, T. A Reversible Change Between Lithium Zirconate and Zirconia in Molten Carbonate. *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku* **67**, 618–621 (1999).
70. Kato, M. & Nakagawa, K. New Series of Lithium Containing Complex Oxides, Lithium Silicates, for Application as a High Temperature CO<sub>2</sub> Absorbent. *J. Ceram. Soc. Japan* **109**, 911–914 (2001).
71. Mejía-Trejo, V. L., Fregoso-Israel, E. & Pfeiffer, H. Textural, structural, and CO<sub>2</sub> chemisorption effects produced on the lithium orthosilicate by its doping with sodium Li<sub>4-x</sub>Na<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>. *Chem. Mater.* **20**, 7171–7176 (2008).
72. Teresa Flores-Martínez, M. & Pfeiffer, H. CO<sub>2</sub> chemisorption and cyclability analyses in α-Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>: effects of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> addition. *Greenh. Gases Sci. Technol.* **5**, 802–811 (2015).
73. Barroso- Herrero, S. & Ibáñez-Ulargui, J. *Introducción al conocimiento de Materiales*. (UNED, 2014).
74. Alcántar-Vázquez, B., Díaz, C., Romero-Ibarra, I. C., Lima, E. & Pfeiffer, H. Structural and CO<sub>2</sub> Chemisorption Analyses on Na<sub>2</sub>(Zr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> Solid Solutions. *J. Phys. Chem. C* **2**, 16483–16491 (2013).
75. Ortiz-Landeros, J., Gómez-Yáñez, C., Palacios-Romero, L. M., Lima, E. & Pfeiffer, H. Structural and thermochemical chemisorption of CO<sub>2</sub> on Li<sub>(4+x)</sub>(Si<sub>(1-x)</sub>Al<sub>(x)</sub>)O<sub>4</sub> and Li<sub>(4-x)</sub>(Si<sub>(1-x)</sub>V<sub>(x)</sub>)O<sub>4</sub> solid solutions. *J. Phys. Chem. A* **116**, 3163–71 (2012).
76. Ortiz-Landeros, J., Romero-Ibarra, I. C., Gómez-Yáñez, C., Lima, E. & Pfeiffer, H. Li<sub>4+x</sub>(Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> Solid Solution Mechano-synthesis and Kinetic Analysis of the CO<sub>2</sub> Chemisorption Process. *J. Phys. Chem. C* 6303–6311 (2013). doi:10.1021/jp4006982
77. Olivarria, P. & Pfeiffer, H. Análisis de la solución sólida de Li<sub>5</sub>(Al<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> como materiales captadores de CO<sub>2</sub>. (Universidad Nacional Autónoma de México, 2017).
78. Chung, D. D. L. *Composite Materials: Science and Applications*. (Springer London, 2010).
79. Cruz-Hernández, A., Alcántar-Vázquez, B., Arenas, J. & Pfeiffer, H. Structural and microstructural analysis of different CaO–NiO composites and their application as CO<sub>2</sub> or CO–O<sub>2</sub> captors. *React. Kinet. Mech. Catal.* **119**, 445–455 (2016).
80. Al-Mamoori, A., Thakkar, H., Li, X., Rownaghi, A. A. & Rezaei, F. Development of

- Potassium- and Sodium-Promoted CaO Adsorbents for CO<sub>2</sub> Capture at High Temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 8292–8300 (2017).
81. Qiao, Y. *et al.* Alkali Nitrates Molten Salt Modified Commercial MgO for Intermediate-Temperature CO<sub>2</sub> Capture: Optimization of the Li/Na/K Ratio. *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 1509–1517 (2017).
  82. Wang, K. *et al.* Synthesis of a highly efficient Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> ceramic modified with a gluconic acid-based carbon coating for high-temperature CO<sub>2</sub> capture. *Appl. Energy* **183**, 1418–1427 (2016).
  83. Abdulhameed, M. A. *et al.* Carbon dioxide capture using a superhydrophobic ceramic hollow fibre membrane for gas-liquid contacting process. *J. Clean. Prod.* **140**, 1731–1738 (2017).
  84. West, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*. (John Wiley & Sons, 2014).
  85. Smart, L. E. & Moore, E. A. *Solid State Chemistry: An Introduction, Fourth Edition*. (CRC Press, 2016).
  86. Cortes, H. F., Martinez-Yepes, P. N. & Albeiro-Valencia, H. *Fundamentos de Cristalografía*. (Elizcom, 2006).
  87. Smith, W. F. & Hashemi, J. *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. (McGraw-Hill, 2006).
  88. Vázquez, G. & Echeverría, O. *Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a Las Ciencias Biológicas*. (Fondo De Cultura Economica USA, 2000).
  89. López, R. H. Adsorción en Sólidos Mesoporosos. *Caracterización de medios porosos y procesos percolativos y de transporte* 19–51 (2004). Available at: <http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf>.
  90. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
  91. Martin Martinez, J. M. *Evaluación de superficies de carbones. Adsorción física de gases y vapores por carbones* (1990).
  92. Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A. & Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. (Springer Netherlands, 2012).
  93. Pérez, G. Espectrometría infrarroja. (2014). Available at: [https://www.espectrometria.com/espectrometra\\_infrarroja](https://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja). (Accessed: 10th April 2017)
  94. Holland, T. J. B., Redfern, S. a T. & Street, D. Unit cell refinement from powder diffraction data : the use of regression diagnostics. *Mineral. Mag.* **61**, 65–77 (1997).

95. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751–767 (1976).
96. Carter, C. B. & Norton, M. G. *Ceramic Materials: Science and Engineering*. (Springer New York, 2007).
97. Lara-García, H., Ramírez-Moreno, M. J., Ortiz-Landeros, J. & Pfeiffer, H. CO<sub>2</sub> chemisorption in Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> microstructurally modified by ball milling: Study performed with different physicochemical CO<sub>2</sub> capture conditions. *RSC Adv.* **6**, 57880–57888 (2016).
98. Mars, P. & van Krevelen, D. W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chem. Eng. Sci.* **3**, 41–59 (1954).
99. Levine, I. *Fisicoquímica*. (McGraw-Hill, 2004).

# ANEXOS

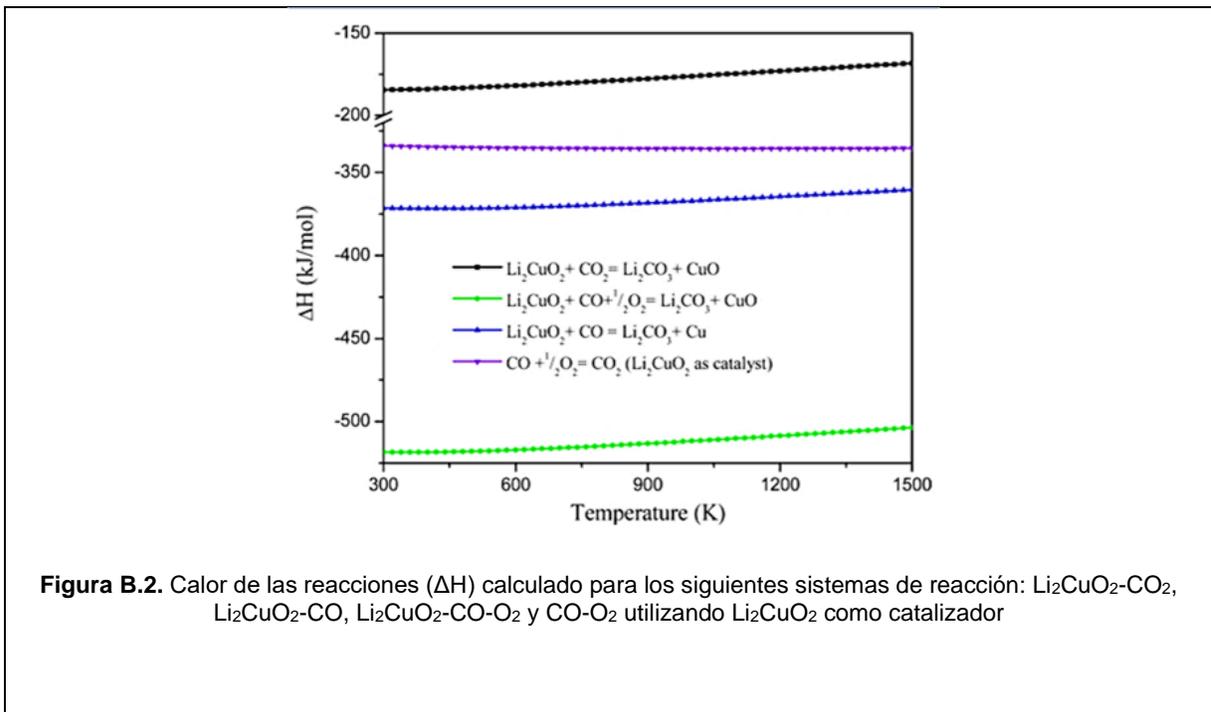
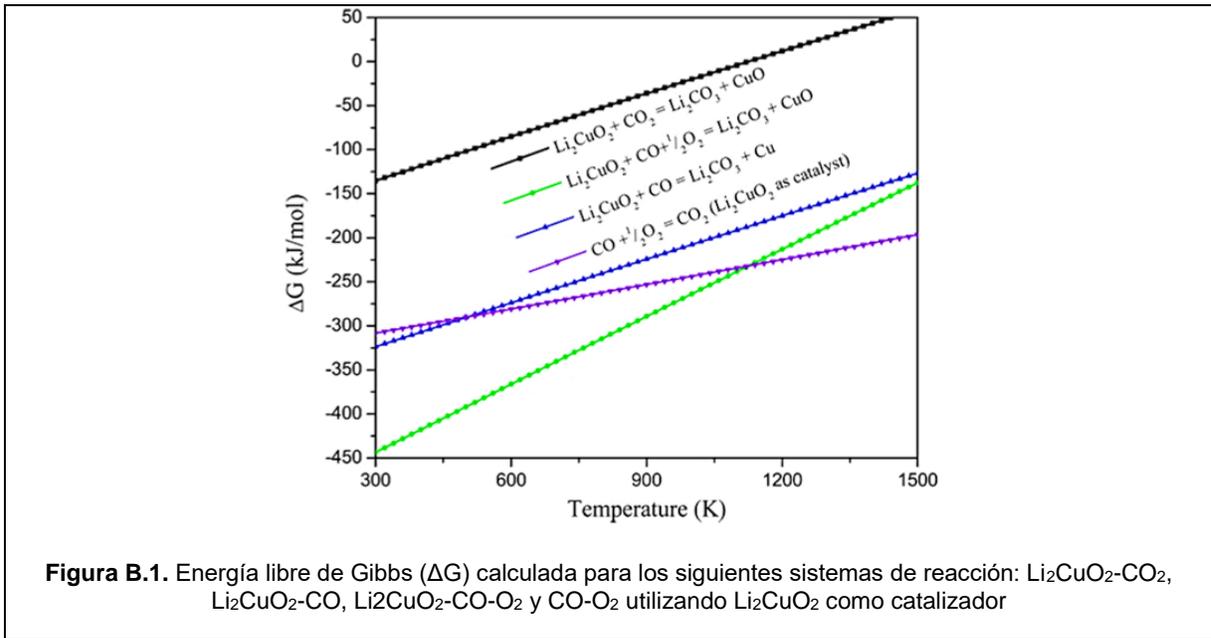
## ANEXO A



**Figura A.1.** Difractogramas de rayos X donde se compara las síntesis realizadas utilizando el método de estado sólido con prensado y sin prensado previo a la calcinación.

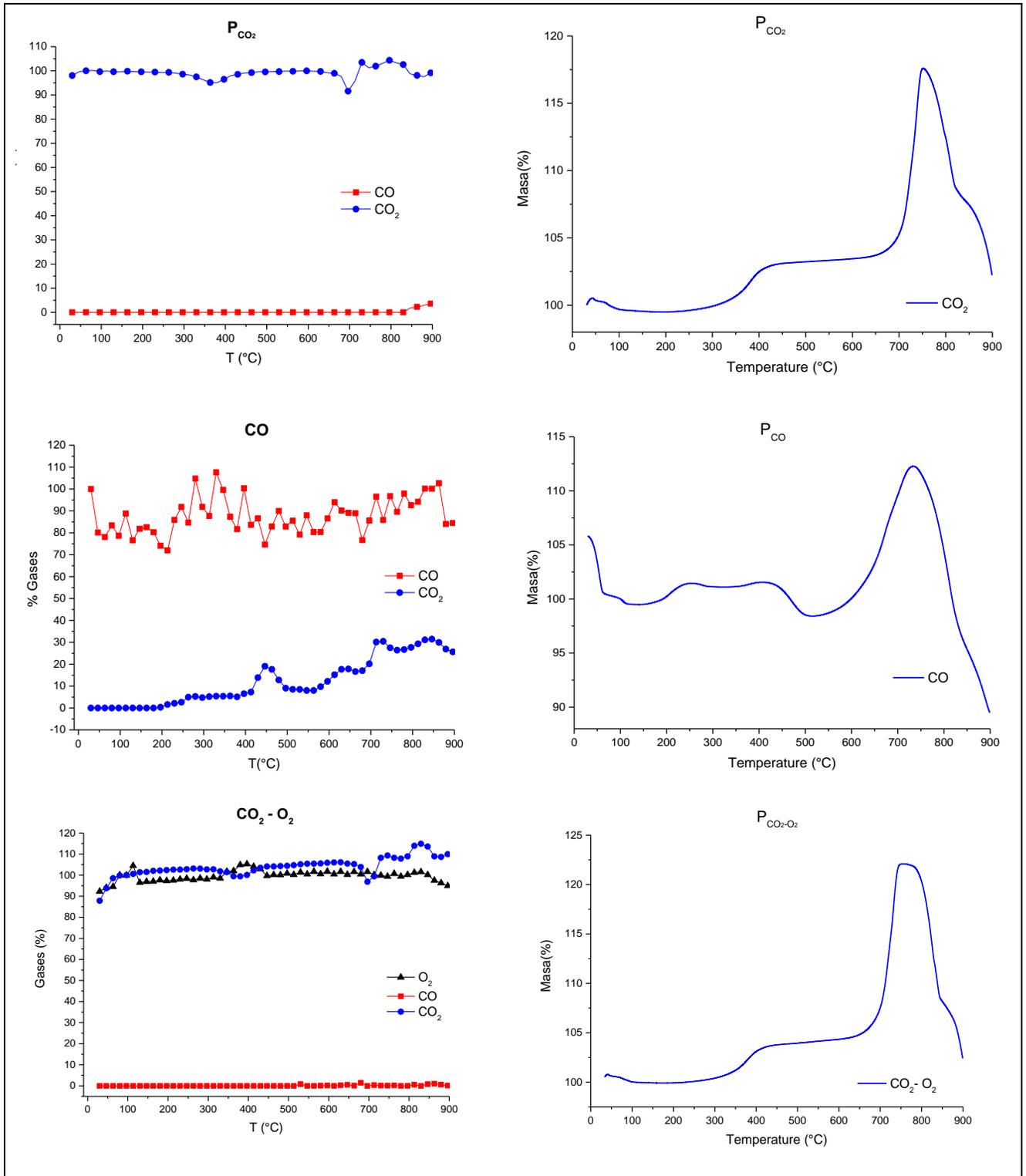
## ANEXO B

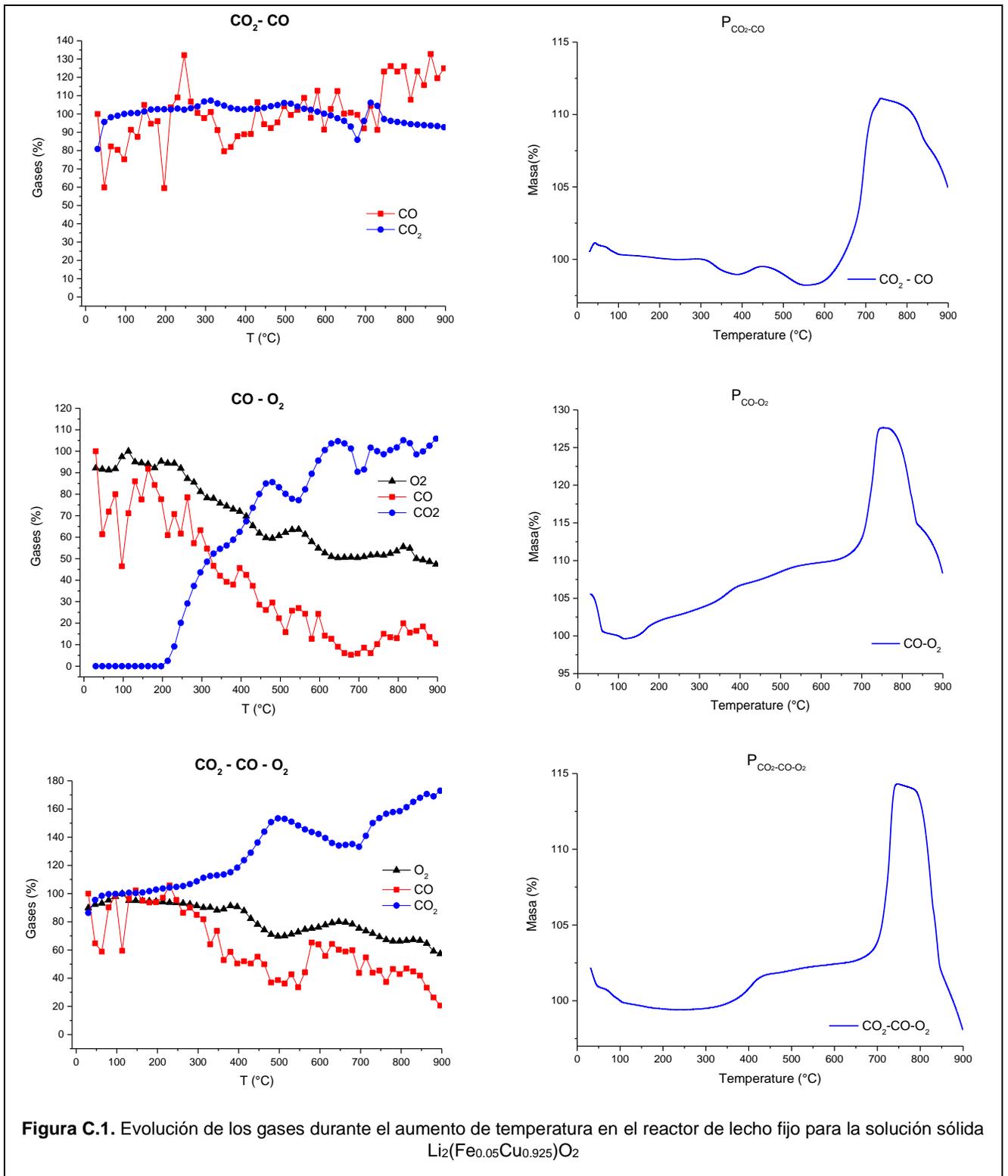
Energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) (figura A.1) y calor de reacción ( $\Delta H$ ) (figura A.2) calculados para los sistemas de reacción:  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}$ ,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO-O}_2$  y  $\text{CO-O}_2$  utilizando  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  como catalizador. Tomado de Lara-García, H., Alcántar, B., Duan, Y., & Pfeiffer, H, 2016.

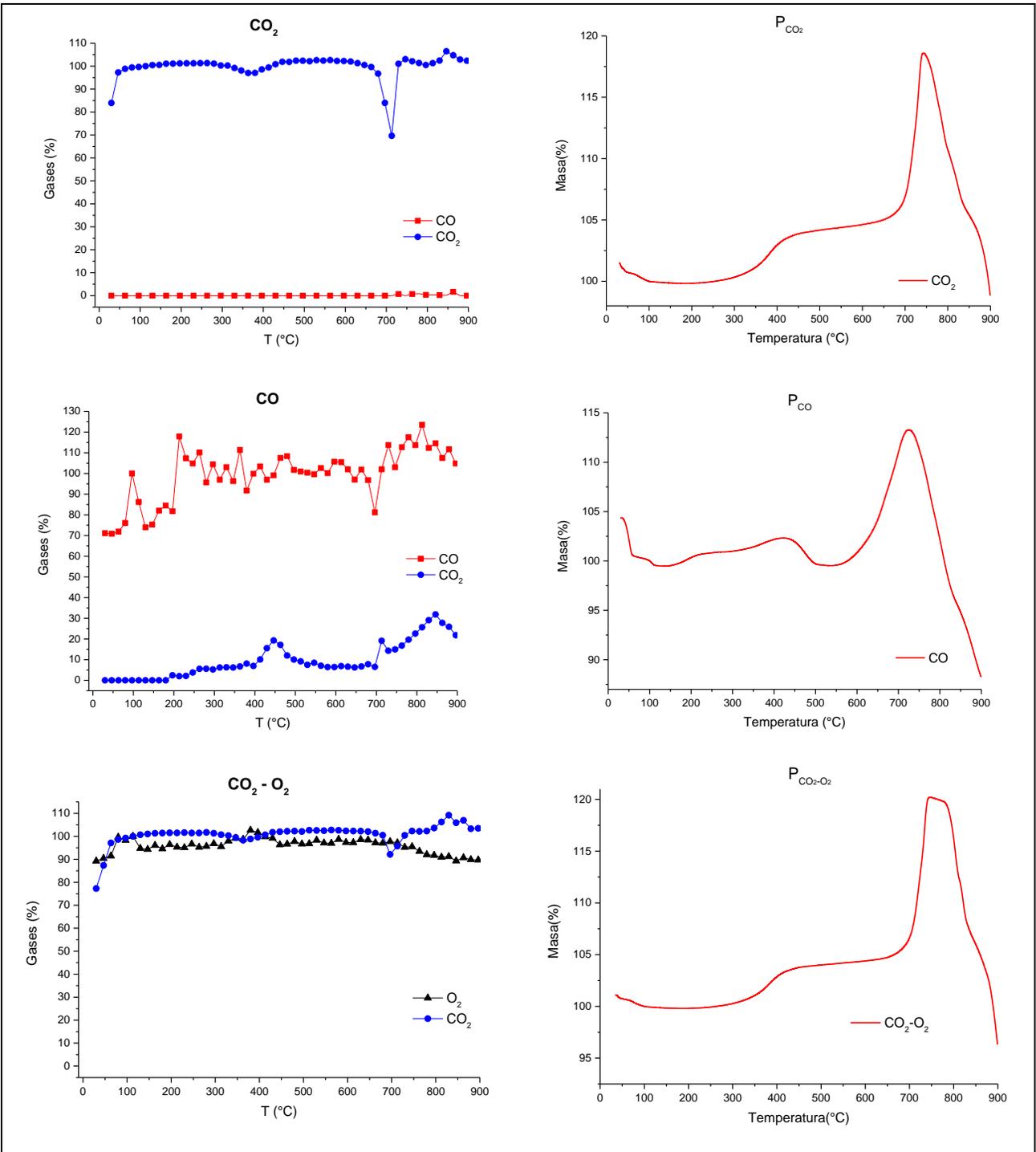


## ANEXO C

Evolución de los gases durante el aumento de temperatura en el reactor de lecho fijo para la solución sólida (figura B.1) y el compuesto (figura B.2).







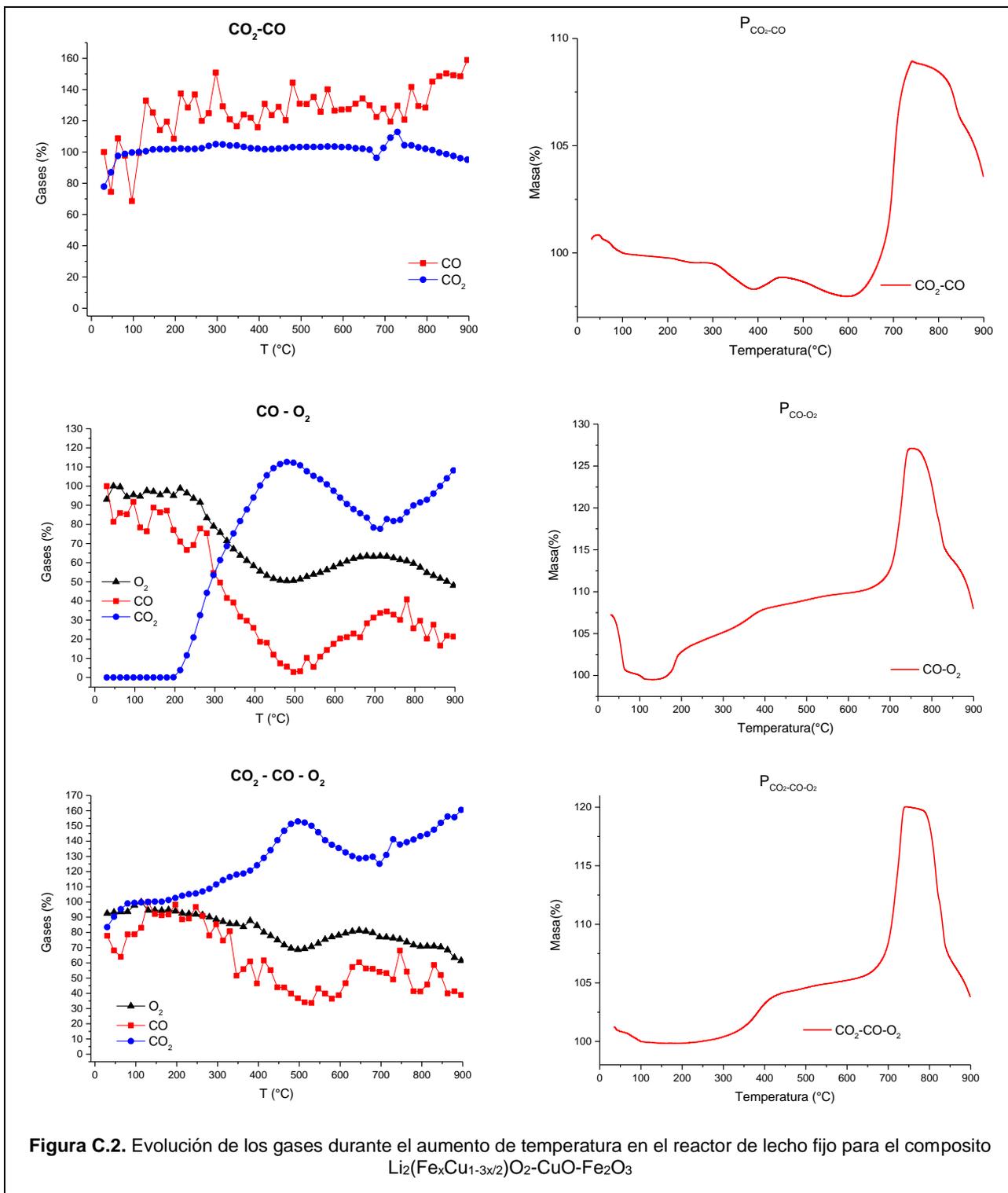


Figura C.2. Evolución de los gases durante el aumento de temperatura en el reactor de lecho fijo para el compuesto  $\text{Li}_2(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-3x/2})\text{O}_2\text{-CuO-Fe}_2\text{O}_3$