



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**Facultad de Química**

**Análisis de la captura de CO<sub>2</sub> en zirconato de litio  
(Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) impregnado con hierro**

**Tesis**

**Que para obtener el título de**

**Química**

**Presenta**

**Nayeli Gómez Garduño**



**Ciudad de México, 2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesora: María de Lourdes Chávez García

**VOCAL:** Profesor: Gustavo Tavizón Alvarado

**SECRETARIO:** Profesor: Heriberto Pfeiffer Perea

**1er. SUPLENTE:** Profesor: Paulino Guillermo Zeron Espinosa

**2° SUPLENTE:** Profesora: Tania Ariadna García Mejía

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO DE FISICOQUÍMICA Y REACTIVIDAD DE SUPERFICIES. EDIFICIO E. INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM.**

## **ASESOR DEL TEMA:**

---

**Heriberto Pfeiffer Perea**

## **SUSTENTANTE:**

---

**Nayeli Gómez Garduño**

## *Agradecimientos*

El presente proyecto de tesis se realizó en el Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS), del Instituto de Investigaciones de Materiales de la UNAM, bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea. El trabajo fue financiado mediante los proyectos SENER-CONACYT (251801) y PAPIIT-UNAM (IN-101916). Además, se contó con el apoyo técnico de la Mtra. Adriana Tejeda, la Mtra. Francisca García y el Dr. Omar Novelo.

# ÍNDICE

---

RESUMEN .....	1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....	3
1.1 El efecto invernadero .....	3
1.1.1 Gases de efecto invernadero.....	4
1.2 Cambio climático y calentamiento global .....	7
1.3 Captura de dióxido de carbono.....	10
1.3.1 Fisisorción y quimisorción .....	12
1.3.2 Captura de CO <sub>2</sub> en materiales sólidos .....	12
1.4 Captura de CO <sub>2</sub> en cerámicos alcalinos .....	14
1.5 Zirconato de litio (Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> ) .....	17
1.5.1 Estructura cristalina del Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> .....	18
1.6 Mecanismo de captura del Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> .....	19
1.7 Modificaciones fisicoquímicas del Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> para mejorar la captura CO <sub>2</sub> .....	20
1.7.1 Impregnación por humedad incipiente .....	21
1.7.2 Materiales cerámicos con hierro para la captura de CO <sub>2</sub> .....	22
1.8 Planteamiento del trabajo de tesis .....	25
1.9 Hipótesis.....	25
1. 10 Objetivos .....	25
1.10.1 Objetivo general.....	25
1.10.2 Objetivos particulares .....	26
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA .....	27
2.1 Síntesis por estado sólido .....	27
2.1.1 Síntesis del Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> .....	27
2.2 Impregnación por humedad incipiente .....	28
2.2.1 Impregnación por humedad incipiente del Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> con una disolución de hierro.....	28
2.3 Técnicas de caracterización.....	29
2.3.1 Difracción de rayos X.....	29
2.3.1.1 Ley de Bragg.....	30
2.3.1.2 Difracción de rayos X por el método de polvos .....	31
2.3.2 Fluorescencia de rayos X.....	32
2.3.3 Determinación del área superficial mediante adsorción de nitrógeno.....	34

2.3.3.1 Determinación del área superficial mediante el método BET .....	37
2.3.4 Microscopía electrónica de barrido .....	40
2.3.5 Desorción a temperatura programada .....	42
2.4.1 Análisis termogravimétrico .....	44
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	47
3.1 Síntesis y caracterización .....	47
3.1.1 Fluorescencia de rayos X.....	47
3.1.2 Difracción de rayos X.....	48
3.1.3 Determinación del área superficial.....	50
3.1.4 Microscopía electrónica de barrido .....	51
3.1.5 Desorción a temperatura programada .....	53
3.2 Captura de CO <sub>2</sub> .....	55
3.2.1 Análisis termogravimétrico dinámico .....	56
3.2.2 Análisis termogravimétricos isotérmicos .....	57
3.2.3 Caracterización de los productos de los análisis isotérmicos.....	60
3.2.3.1 Difracción de rayos X.....	60
3.2.3.2 Microscopía electrónica de barrido.....	61
3.2.4 Análisis cinético de las isothermas de captura de CO <sub>2</sub> .....	62
3.2.5 Ciclabilidad .....	65
3.2.6 Efecto del oxígeno en la captura del CO <sub>2</sub> .....	66
3.2.6.1 Análisis termogravimétricos dinámicos.....	67
3.2.6.2 Análisis termogravimétricos isotérmicos.....	68
3.2.6.3 Análisis cinético de las isothermas de captura de CO <sub>2</sub> .....	70
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES .....	74
BIBLIOGRAFÍA.....	76

## RESUMEN

---

Debido al crecimiento económico y demográfico, las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero (GEI) han aumentado y se han acumulado en la atmósfera desde la era preindustrial, intensificando gradualmente el efecto invernadero natural y dando lugar al calentamiento global. Por este motivo diversos gobiernos se han unido para crear acuerdos como el Protocolo de Kioto y el Acuerdo de París, cuya finalidad es reducir las emisiones de GEI mediante medidas de adaptación y mitigación. Gran parte de estas propuestas se enfocan en reducir las emisiones antropogénicas de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), ya que es el principal GEI emitido por las actividades humanas.

Dentro de las diferentes opciones existentes para reducir la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera se encuentra el uso de materiales sólidos para su captura. Algunos cerámicos alcalinos han atraído la atención debido a que presentan una buena estabilidad química y capacidades favorables para la captura de  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas. Uno de los cerámicos alcalinos más estudiados en esta área es el zirconato de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ). Diversos estudios han demostrado que al modificar las propiedades fisicoquímicas del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  es posible mejorar significativamente la cinética, la eficiencia, así como el intervalo de temperaturas de captura de  $\text{CO}_2$ .

El propósito de este trabajo consistió en realizar la síntesis mediante una reacción en estado sólido del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y su impregnación con una disolución de hierro. Posteriormente, caracterizar las muestras sintetizadas ( $x\text{Fe-Li}_2\text{ZrO}_3$ ) y evaluar sus propiedades de captura de  $\text{CO}_2$ . Las muestras se caracterizaron mediante fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), adsorción y desorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido (MEB) y desorción a temperatura programada (DTP).

Para evaluar la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  de las muestras se realizaron análisis termogravimétricos dinámicos e isotérmicos. En el intervalo de temperaturas de 400 a 700 °C, en una atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$  y también en presencia de oxígeno,  $\text{O}_2$  ( $P_{\text{CO}_2}=0.95$  y  $P_{\text{O}_2}=0.05$ ). Adicionalmente se realizaron experimentos de ciclabilidad, en

una atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$ , en los cuales las muestras con hierro presentaron un aumento en la capacidad de captura en cada ciclo.

Los resultados mostraron que el hierro en las muestras, así como la presencia de  $\text{O}_2$  en el flujo de gas, mejoran la captura de  $\text{CO}_2$  y modifican el intervalo de temperaturas en que sucede este proceso. Los mejores resultados se obtuvieron a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Los productos de las isothermas realizadas a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  se caracterizaron mediante DRX y MEB para analizar los cambios químicos y microestructurales posteriores al proceso de captura. Posteriormente, se realizó un análisis cinético de primer orden con los datos obtenidos en los experimentos isotérmicos para determinar las constantes de velocidad. En este análisis se observó que en las muestras con hierro y la presencia de oxígeno incrementan la velocidad de reacción durante el primer minuto del proceso de captura.

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 El efecto invernadero

Uno de los factores naturales más importantes que controlan la temperatura de la Tierra es el *efecto invernadero* (figura 1.1). En este proceso el Sol irradia energía en longitudes de onda corta, predominantemente en la parte visible y ultravioleta del espectro, hacia el planeta. Una tercera parte de esta energía alcanza la atmósfera terrestre y se refleja de nuevo al espacio. La energía restante es absorbida por la superficie y la atmósfera de la Tierra, provocando su calentamiento. Para equilibrar la energía absorbida, la Tierra irradia la misma cantidad de energía en longitudes de onda más largas, en la parte infrarroja del espectro, hacia el espacio (1).

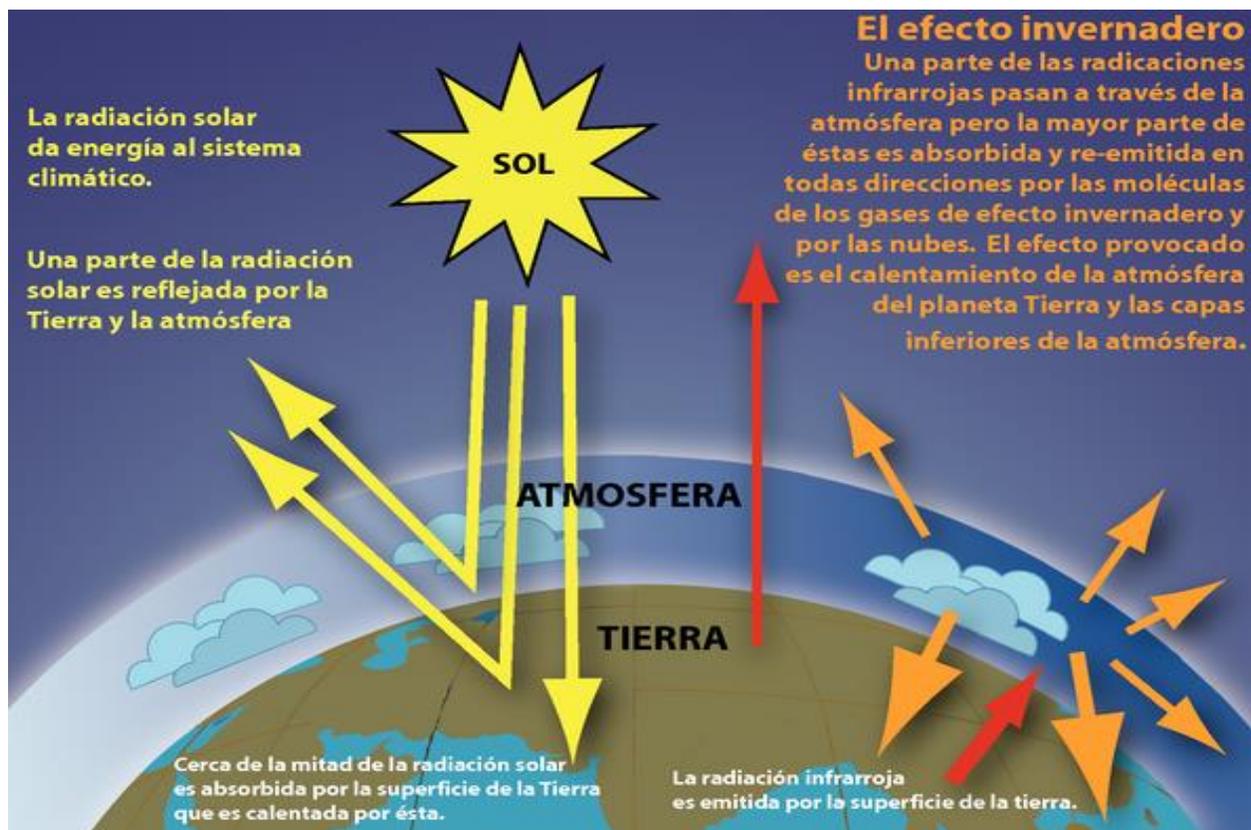


Figura 1.1. Esquema ilustrativo de los diferentes procesos que dan lugar al efecto invernadero (1).

Algunos gases presentes en la atmósfera, denominados como gases de efecto invernadero (GEI), y las nubes absorben gran parte de esta radiación térmica emitida por los suelos y el océano y la vuelven a irradiar a la superficie terrestre. Este fenómeno natural permite conservar la temperatura media de la superficie terrestre alrededor de 15 °C, sin él la temperatura promedio se encontraría debajo de los 0 °C; de modo que el efecto invernadero natural hace posible la vida como la conocemos (1,2).

### *1.1.1 Gases de efecto invernadero*

La cantidad de radiación retenida en la atmósfera depende esencialmente de su composición gaseosa y de las propiedades electromagnéticas de los gases presentes. Los principales gases de efecto invernadero en la atmósfera son: el vapor de agua (H<sub>2</sub>O), el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), el metano (CH<sub>4</sub>) y el óxido nitroso (N<sub>2</sub>O). También se considera al ozono troposférico (O<sub>3</sub>) como uno de estos gases; los cuales pueden ser de origen natural o antropogénico. Además, existe cierta cantidad de gases de efecto invernadero que provienen de fuentes enteramente humanas, como los halocarbonos u otras sustancias con contenido de cloro y bromo. Dependiendo de la región del planeta, el vapor de agua representa del 0% al 4% de la composición atmosférica y el 0.1% corresponde a los gases de efecto invernadero restantes (2–4).

Estos gases son capaces de absorber la radiación infrarroja emitida por la superficie terrestre debido a que los fotones absorbidos aumentan la energía de vibración de las moléculas. Mediante colisiones moleculares, el exceso de energía es transferido a otras moléculas en forma de calor, aumentando la temperatura del aire. Para que las vibraciones moleculares absorban la radiación infrarroja debe haber un cambio en el momento dipolar de la molécula, lo que implica la separación de las cargas eléctricas en sus enlaces polares. Todas las moléculas con tres o más átomos cumplen este criterio. Sin embargo, la atmósfera se compone predominantemente de nitrógeno (78%) y oxígeno (21%), los cuales no poseen propiedades de absorción en longitudes de onda infrarroja, dado que, al estar formadas por dos átomos iguales, carecen de momento

dipolar y no contribuyen al efecto invernadero (5,6) . A continuación, se presentan las características principales de los gases de efecto invernadero:

- Vapor de agua (H<sub>2</sub>O). El vapor de agua es el gas de efecto invernadero más abundante en la atmósfera y el mayor contribuyente a este fenómeno, representa alrededor del 60% del calentamiento. La concentración de este gas está controlada principalmente por las temperaturas locales del planeta, al incrementar la temperatura aumenta la concentración, así que las emisiones humanas de vapor de agua poseen una influencia directa mínima sobre su concentración atmosférica (5,7).
- Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). El dióxido de carbono se encuentra presente en la atmósfera de forma natural como parte del ciclo del carbono y en concentraciones mucho menores respecto a la concentración del vapor de agua. Es esencial para la vida y de gran importancia en la regulación de la temperatura de la Tierra. Algunas de las emisiones naturales de este gas provienen de sedimentos geológicos o actividad volcánica, de la evaporación de los océanos, así como de diversos procesos de metabolismo bacteriano. La vida media del CO<sub>2</sub> en la atmósfera varía de 5 a 200 años, no es posible definir un periodo de tiempo con exactitud debido a que depende de diferentes procesos de remoción mediante los cuales el dióxido de carbono es eliminado de la atmósfera y almacenado de forma temporal en depósitos naturales como los océanos, bosques o praderas. Sin embargo, cierta cantidad de este CO<sub>2</sub> es liberado nuevamente a la atmósfera como parte del ciclo del carbono (1,7,8).

Sin embargo, el CO<sub>2</sub> es el principal gas de efecto invernadero emitido por las actividades humanas. La combustión de combustibles fósiles y la fabricación mundial de cemento son responsables de más del 75% de dichas emisiones. La deforestación, las prácticas agrícolas cambiantes y otros usos de la tierra son responsables del resto. Debido a las emisiones antropogénicas de este gas su concentración atmosférica ha aumentado de forma considerable desde la revolución industrial (5,9).

- Metano ( $\text{CH}_4$ ). El metano es la forma más reducida de carbono en el aire, también es el hidrocarburo más simple y abundante. A pesar de que la vida media de este gas de efecto invernadero es más corta y su concentración en la atmósfera es mucho menor que la del dióxido de carbono, el metano absorbe la radiación térmica veinticinco veces más eficientemente que el  $\text{CO}_2$ . La descomposición del metano en la atmósfera tarda de 8 a 12 años, lo que lo convierte en un importante agente en la generación de ozono troposférico. Los humedales son la fuente natural más grande de  $\text{CH}_4$ , a partir de bacterias que descomponen los materiales orgánicos en ausencia de oxígeno. Otras fuentes naturales más pequeñas incluyen termitas, océanos, volcanes e incendios forestales. Sin embargo, más del 60% de las emisiones totales de  $\text{CH}_4$  provienen de actividades humanas, tales como fugas en sistemas de gas natural y la cría de ganado (7,9).
- Óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ). El óxido nitroso se encuentra presente de forma natural en la atmósfera como parte del ciclo del nitrógeno. Las emisiones naturales de  $\text{N}_2\text{O}$  provienen principalmente de bacterias que descomponen el nitrógeno en los suelos y los océanos. Las moléculas de este gas permanecen en la atmósfera durante un promedio de 114 años, posteriormente es eliminado al ser absorbido por ciertos tipos de bacterias o destruido mediante reacciones químicas. Las actividades humanas como la agricultura, la combustión de combustibles fósiles, la gestión de las aguas residuales y los procesos industriales están aumentando la cantidad de  $\text{N}_2\text{O}$  en la atmósfera. Alrededor del 40% de las emisiones totales de  $\text{N}_2\text{O}$  provienen de actividades humanas. Cabe mencionar que el impacto del óxido nitroso en el calentamiento de la atmósfera es casi 300 veces mayor que el generado por el dióxido de carbono (5,9).
- Ozono troposférico ( $\text{O}_3$ ). El ozono estratosférico, se produce naturalmente en la atmósfera superior, en donde forma una capa que nos protege de los rayos ultravioleta del Sol. Esta capa de ozono ha sido parcialmente destruida por los productos químicos artificiales, causando el llamado "*agujero en la capa de ozono*". Sin embargo, el ozono troposférico que se genera a nivel del suelo no se emite directamente en el aire; los

óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y algunos compuestos volátiles, como  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ , reaccionan en presencia de la luz solar para formar  $\text{O}_3$  en la troposfera. Si bien compuestos como el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y el  $\text{N}_2\text{O}$  se encuentran de forma natural en el ambiente, muchos otros contaminantes que pueden generar ozono son emitidos por el sector del transporte y diferentes industrias. A pesar de que el  $\text{O}_3$  sólo dura algunos días o semanas en la atmósfera y sus distribuciones son variables, es un contaminante del aire, dañino debido a sus efectos negativos sobre la salud las personas y el medio ambiente. El  $\text{O}_3$  troposférico es el compuesto principal en el smog, se estima que los niveles de este gas han aumentado alrededor del 38% desde tiempos preindustriales y este aumento se debe a la química atmosférica que involucra contaminantes de corta duración emitidos por fuentes humanas (5,9).

- Halocarbonos. Existen cuatro categorías principales de halocarbonos: hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC), hexafluoruro de azufre ( $\text{SF}_6$ ) y trifluoruro de nitrógeno ( $\text{NF}_3$ ). Estos gases no existían en la atmósfera antes de la era industrial y su presencia en la atmósfera se debe solamente a actividades antropogénicas. Los halocarbonos pueden durar de cientos a miles de años en el ambiente y su contribución al calentamiento de la atmósfera es mucho más alto en comparación con los gases de efecto invernadero mencionados anteriormente, por lo que las pequeñas concentraciones atmosféricas de estos gases pueden tener grandes efectos sobre las temperaturas globales del planeta (5,9).

## 1.2 Cambio climático y calentamiento global

Existe una importante diferencia entre los conceptos de *cambio climático* y *calentamiento global* que se debe considerar. De acuerdo con el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, IPCC por sus siglas en inglés, el cambio climático es atribuido a factores naturales o antropogénicos; por el contrario, el calentamiento global se refiere al aumento gradual, observado o proyectado, de la temperatura global en superficie del planeta provocado por acciones humanas. Debido al crecimiento económico y

demográfico, las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero han aumentado y se han acumulado en la atmósfera desde la era preindustrial. Actividades como la quema de combustibles fósiles y la deforestación, han intensificado gradualmente el efecto invernadero natural, dando lugar al calentamiento global.

Las concentraciones atmosféricas de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O han aumentado sin precedentes desde 1750, en 40%, 150% y 20% respectivamente. Como se muestra en la figura 1.2, las emisiones antropogénicas de estos gases aumentaron 1.3% al año (0.4 gigatoneladas de CO<sub>2</sub> equivalentes al año, GtCO<sub>2</sub>-eq) de 1970 a 2000, frente a 2.2% (1.0 GtCO<sub>2</sub>-eq) de 2000 a 2010, que fueron las más elevadas registradas hasta ese momento y alcanzaron 49 (±4,5) GtCO<sub>2</sub>-eq/año en 2010 (1,10).

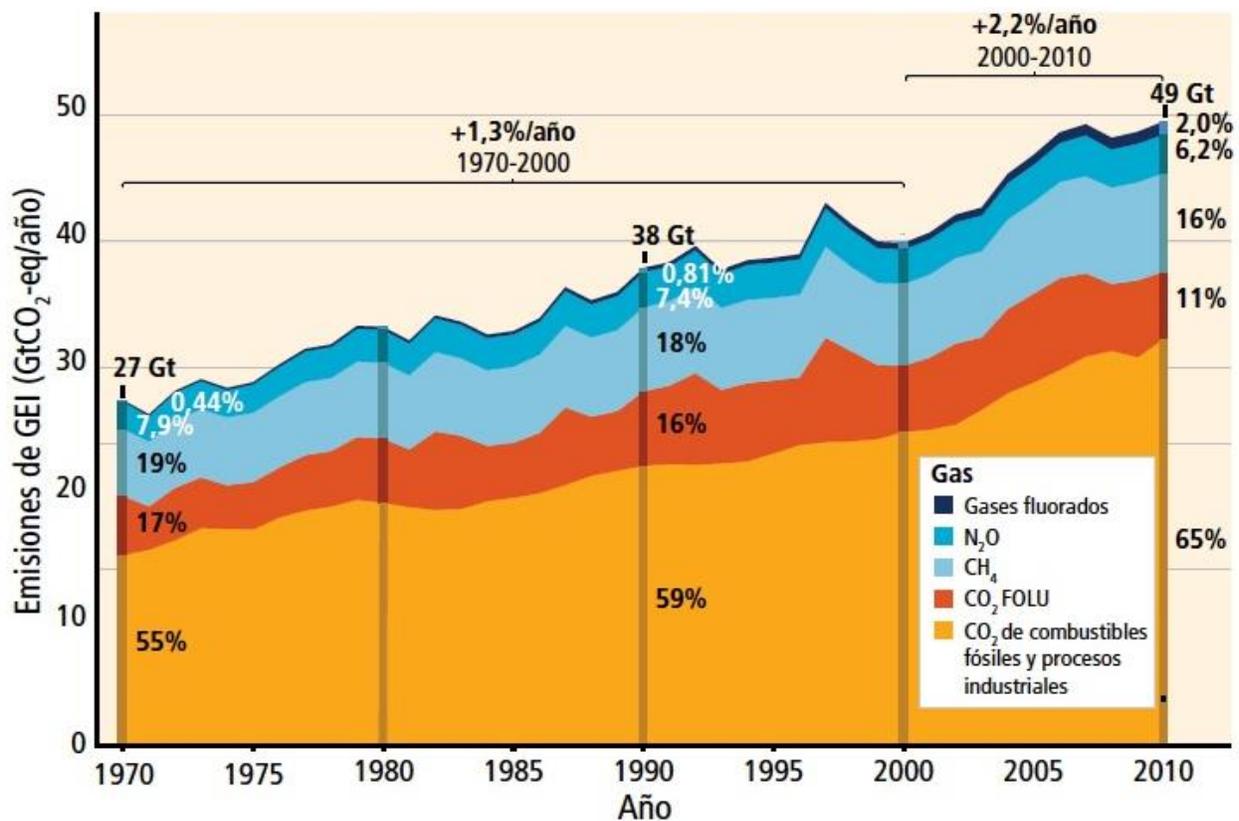


Figura 1.2. Emisiones antropogénicas anuales totales de GEI de 1970 a 2010 (10).

De acuerdo con las emisiones totales de gases de efecto invernadero medidas hasta el 2010, el 76% corresponde al CO<sub>2</sub>, el 16% al CH<sub>4</sub>, el 6% del N<sub>2</sub>O y el 2% de gases fluorados. Aproximadamente, el 47% de los incrementos en las emisiones de gases de efecto invernadero se atribuyen al sector energético, 30% a la industria, 11% al transporte y 3% a los edificios comerciales y residenciales (10).

Del año 2015 al 2016, los incrementos en las concentraciones atmosféricas anuales de CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O fueron consistentes con las tendencias de los decenios anteriores, pero el aumento de  $3.5 \pm 0.1$  ppm ( $0.88\% \pm 0.03\%$ ) del CO<sub>2</sub> mundial fue el aumento anual más grande en 58 años de medición, llegando a una concentración de 406.75 ppm en diciembre del 2017, de acuerdo con el observatorio de Mauna Loa, Hawái (11–13).

Es evidente la influencia de las actividades humanas en el sistema climático. Desde 1950 muchos de los cambios observados no han tenido precedentes en los últimos decenios. La temperatura de la superficie terrestre y oceánica global en 2016 aumento en un intervalo de 0.45 °C a 0.56 °C, superior al promedio entre los años 1981 y 2010; fue también el segundo año consecutivo en que la temperatura global se encontró más de 1 °C por encima del promedio de mediados del siglo XIX. Además, desde el comienzo de la era industrial, la incorporación de CO<sub>2</sub> en el océano ha disminuido el pH del agua dando lugar a un aumento del 26% en la acidez. Como consecuencia, el IPCC estima que la influencia antropogénica ha contribuido con los siguientes fenómenos: 1) la pérdida de masa de los mantos de hielo, en un intervalo de 3.5 a 4.1% por decenio desde 1960. 2) El aumento del nivel del mar de 1901 a 2010, con un ritmo superior a años anteriores. 3) Aumento de la humedad en la atmósfera, provocando cambios a escala global en los patrones de precipitación y en la salinidad del océano (10,12).

Estos cambios en los sistemas terrestre afectan la cantidad y calidad de los recursos naturales. Diversos organismos han modificado su comportamiento en respuesta al cambio climático. También se han observado impactos negativos en el rendimiento de algunos cultivos, como el trigo, maíz, arroz y soja. Finalmente, la influencia del cambio climático en la salud humana en los últimos años se ha observado en el incremento de la

mortalidad asociada al calor; además, los cambios en la temperatura y la precipitación han influenciado la distribución de algunas enfermedades transmitidas mediante el agua y otros vectores (10).

### **1.3 Captura de dióxido de carbono**

Debido a la creciente preocupación respecto al calentamiento global, diversos gobiernos se han unido para crear tratados y organizaciones internacionales tales como La Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), que es el principal foro multilateral centrado en afrontar el cambio climático, con participación casi universal. Dentro del CMNUCC se han realizado acuerdos como el Protocolo de Kioto y el Acuerdo de París, cuya finalidad es reducir las emisiones de gases de efecto invernadero mediante la adaptación y mitigación. Gran parte de estas propuestas se enfocan en reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>, debido a que es el principal gas de efecto invernadero en las emisiones antropogénicas. Se estima que dichas regulaciones e iniciativas podrían disminuir hasta en un 50% las emisiones de CO<sub>2</sub> (4,14).

Dentro de las diferentes opciones para ayudar a mitigar el cambio climático se encuentra la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CAC), la cual consiste en capturar el CO<sub>2</sub> generado por fuentes antropogénicas puntuales para posteriormente transportarlo y depositarlo en sedimentos geológicos. Sin embargo, esta alternativa es poco rentable y el almacenamiento geológico es limitado, además existen riesgos ecológicos durante estos procesos. Recientemente otra opción denominada captura y utilización de CO<sub>2</sub> (CUC) ha generado más interés, debido a que posee un enfoque más sostenible, ya que propone utilizar el CO<sub>2</sub> capturado para la producción de sustancias químicas y combustibles (15,16).

Independientemente del destino final del CO<sub>2</sub>, los procesos de captura empleados en los dos métodos suelen ser los mismos. Las tecnologías para la captura de CO<sub>2</sub> se clasifican en precombustión, combustión de oxígeno-gas y postcombustión. La precombustión

implica la reacción de un combustible con oxígeno o aire para producir un gas de síntesis compuesto por CO e H<sub>2</sub>, posteriormente el CO se hace reaccionar con vapor en un reactor catalítico para producir CO<sub>2</sub> y más H<sub>2</sub>. Finalmente, la mezcla de gases se separa por un proceso de absorción física o química. Los sistemas de combustión de oxígeno-gas utilizan oxígeno puro en lugar de aire para llevar a cabo la combustión del combustible primario con el objetivo de producir vapor de agua. El vapor de agua es sustraído mediante enfriamiento y el CO<sub>2</sub> es capturado directamente de la fuente de emisión. Al final es necesario otro proceso para reducir la concentración de impurezas (16–18).

La tecnología de postcombustión es la más empleada para la captura de CO<sub>2</sub>, debido a su flexibilidad y facilidad de adaptación a las tecnologías de combustión existentes. Se puede utilizar para capturar CO<sub>2</sub> de las industrias de energía, cemento, combustibles, hierro, entre otras. Los métodos de captura más empleados en la postcombustión son: la separación criogénica, la separación mediante membranas, la absorción con disolventes líquidos y la adsorción en materiales sólidos (14,18).

La destilación criogénica es un método de alta eficiencia, no obstante, requiere un gran consumo energético. La separación mediante membranas emplea dispositivos simples y de fácil operación, sin embargo, es una tecnología de alto costo y poco duradera. La absorción con disolventes líquidos es utilizada en plantas químicas para el tratamiento de volúmenes grandes de CO<sub>2</sub>; posee una alta eficiencia, a pesar de esto, la regeneración de los disolventes líquidos requiere una gran cantidad de energía y pueden provocar corrosión en los equipos de procesamiento (14,16).

Considerando estas limitaciones, la sorción en sólidos presenta ventajas como: la facilidad de manejo, alta capacidad de sorción, buena selectividad, estabilidad a largo plazo, baja energía de regeneración y cinética rápida. Estos materiales pueden usarse en un intervalo de temperatura más amplio que en las opciones anteriores, desde la temperatura ambiente hasta temperaturas superiores a 700 °C. Adicionalmente, la cantidad de residuos es mínima. Propiedades como el desempeño y la eficiencia en el

tratamiento y separación de grandes volúmenes de emisión aún continúan desarrollándose para mejorar los procesos de captura (14,19).

Actualmente, existen muchas opciones de adaptación y mitigación que pueden contribuir a afrontar el cambio climático. Sin embargo, ninguna de ellas basta por sí sola. Siendo necesarias regulaciones políticas y cooperación en todas las escalas sociales para que la implementación de estas alternativas sea efectiva (10).

### *1.3.1 Fisisorción y quimisorción*

Los sorbentes sólidos funcionan a través de procesos de fisisorción o quimisorción. En la fisisorción las moléculas adsorbidas se mantienen unidas a la superficie del sólido mediante interacciones débiles, como fuerzas de Van der Waals. Es un proceso que se produce en multicapas, en el cual la molécula fisisorbida mantiene su identidad debido a que la energía entre las interacciones no es suficiente para romper los enlaces de las moléculas a pesar de que su geometría se distorsione.

La quimisorción es un proceso específico, en el que determinadas moléculas de gas se unen a la superficie de un sólido formando enlaces químicos fuertes, los cuales pueden ser iónicos o covalentes; por lo que las especies participantes no conservan la misma estructura electrónica. Debido a la formación de enlaces entre la especie sorbida y el sorbente ocurre la formación de una monocapa en la superficie y posteriormente pueden ocurrir procesos de quimisorción en bulto (20,21).

### *1.3.2 Captura de CO<sub>2</sub> en materiales sólidos*

Para que un material sea considerado como una opción factible para su uso en las tecnologías de separación y captura de CO<sub>2</sub> debe cumplir con los siguientes aspectos (22,23):

1. Alta selectividad y capacidad de sorción de CO<sub>2</sub> a temperaturas elevadas
2. Cinética adecuada de sorción y desorción de CO<sub>2</sub>

3. Ciclabilidad adecuada en los procesos de sorción y desorción
4. Propiedades hidrotermales y mecánicas estables en diversas condiciones de presión, temperatura y humedad.
5. Estabilidad química y tolerancia a las impurezas; los materiales para la captura de CO<sub>2</sub> deben ser capaces de trabajar en un entorno oxidante de gases de combustión y ser resistentes a contaminantes comunes, tales como SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> y metales pesados.

Diversos materiales sólidos que cumplen con algunos de los puntos mencionados anteriormente han sido propuestos para la captura de CO<sub>2</sub>, sorbentes físicos tales como carbones activados y zeolitas, y sorbentes químicos como hidrotalcitas, materiales orgánicos, polímeros, óxidos metálicos y cerámicos, entre otros (19,22–24).

Los carbones activados y las zeolitas son económicos, presentan buena estabilidad, exhiben capacidades competitivas de sorción de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente y muestran una buena regenerabilidad. Sin embargo, poseen una baja selectividad y su eficacia disminuye drásticamente en presencia de humedad o cuando la temperatura aumenta por encima de los 100 °C (19,24).

En contraste con los físisorbentes, las propiedades de sorción de los quimisorbentes varían ampliamente según la naturaleza de sus interacciones químicas con el CO<sub>2</sub>. Los materiales orgánicos, principalmente compuestos de aminas, poseen una selectividad alta y buenas propiedades de captura, aunque sus temperaturas de trabajo deben ser menores a 200 °C para evitar la descomposición de estos materiales (19).

Se ha demostrado que los carbonatos de metales alcalinos poseen propiedades adecuadas para la captura de CO<sub>2</sub> a temperaturas inferiores a 200 °C, pero algunos de los problemas comunes de estos materiales son su cinética de sorción y desorción lenta, además de la disminución de su reactividad en presencia de otros contaminantes.

Las hidrotalcitas, presentan captura de CO<sub>2</sub> en intervalos de temperatura de 200 °C a 400 °C y generalmente su capacidad de captura es inferior a la de otros sorbentes

químicos, no obstante, esta propiedad se ve favorecida con la presencia de agua. La descomposición térmica de las hidrotalcitas entre 300 °C y 550 °C da como resultado diversos cambios estructurales y la generación de óxidos de doble capa, los cuales también han sido considerados para la adsorción de CO<sub>2</sub> (19).

Debido a la naturaleza ácida del CO<sub>2</sub> su sorción en los sitios básicos de algunos óxidos metálicos se ve favorecida, ya que reaccionan estequiométricamente. Este grupo de materiales incluye óxidos metálicos alcalinos (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) y alcalinotérreos (CaO, MgO), los cuales presentan altas capacidades de sorción a temperaturas superiores a 400 °C y poseen una adecuada selectividad de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, el proceso de ciclabilidad no siempre es posible debido a los fuertes enlaces formados con el CO<sub>2</sub> durante la sorción. Además, la mayoría de estos materiales experimentan grandes expansiones de volumen durante la captura y son altamente reactivos e inestables. Dadas las desventajas que presentan los óxidos metálicos puros, se han desarrollado óxidos metálicos binarios, los cuales han atraído la atención debido a que presentan una buena estabilidad y capacidades favorables de captura a altas temperaturas. Los ejemplos más representativos de estos materiales son el zirconato de litio, Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, el silicato de litio, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> y el zirconato de sodio, Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (22–24).

De acuerdo con los ejemplos mencionados y como se ilustra en la figura 1.3 (19), los materiales sólidos para la captura de CO<sub>2</sub> en procesos de postcombustión pueden clasificarse de acuerdo con los procesos de sorción que presentan, físicos o químicos; o de acuerdo con los intervalos de temperatura en los que capturan CO<sub>2</sub>, temperaturas bajas (menos de 200 °C), temperaturas medias o moderadas (200-400 °C) y temperaturas altas (mayores a 400 °C).

#### **1.4 Captura de CO<sub>2</sub> en cerámicos alcalinos**

Los óxidos metálicos binarios pertenecen a una clase de cerámicos en los cuales al menos uno de los elementos metálicos es alcalino. El primer informe referente a este tipo

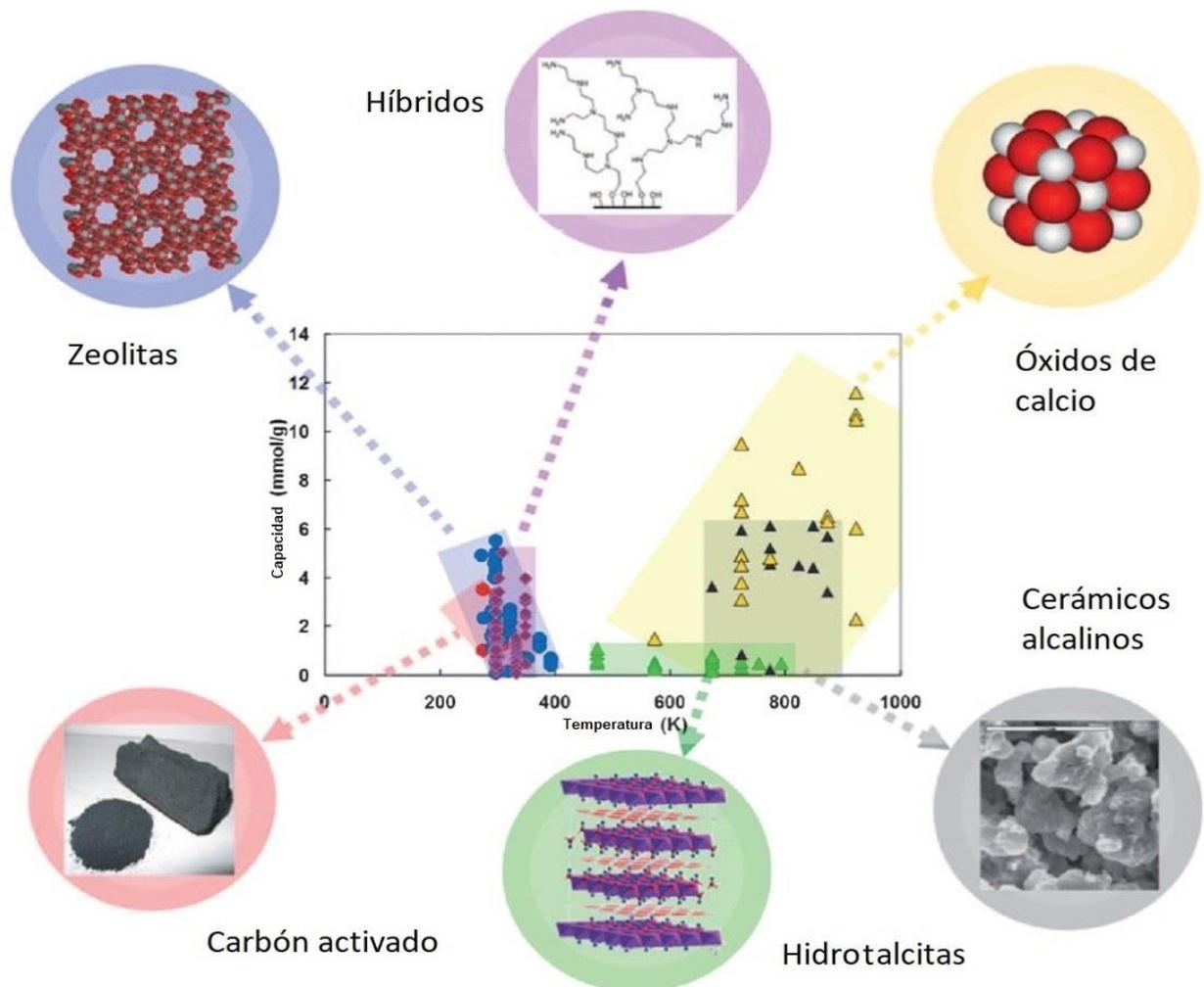


Figura 1.3. Capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de diferentes materiales sólidos (19).

de materiales capaces de capturar CO<sub>2</sub> fue publicado por K. Nakagawa y T. Ohashi en 1998, en el cual demostraban que el metazirconato de litio,  $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ , era capaz de capturar CO<sub>2</sub> a altas temperaturas (25). Posteriormente, y hasta la fecha, se han realizado una gran cantidad de investigaciones respecto a este tipo de materiales, entre los que destacan: zirconatos ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ), silicatos ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_8\text{SiO}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), aluminatos ( $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ), titanatos ( $\text{Li}_4\text{TiO}_4$ ,  $\text{NaTiO}_3$ ), cuprato de litio ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ) y ferritas ( $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ ), entre otros (25–33).

Al igual que los óxidos metálicos, los cerámicos alcalinos presentan una amplia gama de propiedades sorbentes, debido a la quimisorción del CO<sub>2</sub>, que es de carácter ácido, en los cerámicos básicos. En general, estos materiales poseen una excelente estabilidad

térmica y altas capacidades de captura de CO<sub>2</sub> a temperaturas superiores a 400 °C, como se muestra en la tabla 1.1. Además, poseen características adecuadas de regeneración. Asimismo, debe considerarse que el rendimiento de estos materiales está determinado por muchos factores, incluyendo la temperatura, presión, concentración y flujo de CO<sub>2</sub>, el tamaño de partícula del cerámico, así como la estructura cristalina y las transiciones de fase estructurales que puedan generarse durante los procesos de sorción y desorción. A pesar de su cinética de sorción lenta, estos cerámicos son considerados como prometedores y competentes quimisorbentes de CO<sub>2</sub>, principalmente para procesos de postcombustión (22,34).

Tabla 1.1. Capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de diversos cerámicos alcalinos (34)

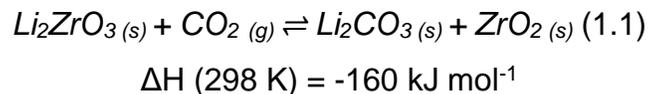
Cerámico	Intervalo de temperatura de captura (°C)	Capacidad teórica de captura (m%)
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	450-650	36.7
Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	400-600	28.7
Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>	120-690	40.2
LiFeO <sub>2</sub>	350-500	23.2
Li <sub>4</sub> TiO <sub>4</sub>	250-800	31.6-42.0*
Li <sub>8</sub> SiO <sub>6</sub>	300-700	49.0-73.5*
Li <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub>	250-800	70.0-87.5*
Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	500-700	23.8
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	30-130	36.1
Na <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	250-780	6.3-31.0*

\* Los intervalos de captura en estos materiales varían de acuerdo con las condiciones de reacción, así como en las propiedades fisicoquímicas de los mismos.

## 1.5 Zirconato de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ )

El zirconato de litio, también llamado metazirconato de litio, es un material que ha sido ampliamente estudiado en el área nuclear debido a propiedades como: alta velocidad de liberación de tritio ( $^3\text{H}$ ), buena estabilidad térmica, bajo coeficiente de expansión térmica y compatibilidad con materiales estructurales como el berilio. La elevada capacidad que posee este material para la liberación de tritio se relaciona con la alta difusividad de los átomos de litio en esta clase de materiales (35,36). Otra aplicación propuesta para el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  es su uso en placas electrolíticas para celdas de combustible (37).

La reacción química entre  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  ha sido ampliamente utilizada para la producción de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , sin embargo, hasta que K. Nakagawa y T. Ohashi (25) publicaron su trabajo en 1998 se consideró la posibilidad de la reacción inversa y la aplicación del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  para la captura de  $\text{CO}_2$ . En dicho trabajo se informó que el polvo de zirconato de litio reacciona inmediatamente con el  $\text{CO}_2$  de forma muy selectiva, en el intervalo de temperatura de 450 a 600 °C. Además, de acuerdo con el cambio en la energía libre de Gibbs, los productos retornan a zirconato de litio a temperaturas por encima de 600 °C, proceso que depende de la presión parcial del  $\text{CO}_2$ , de acuerdo con la siguiente reacción:



En este mismo trabajo, se reportó que la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  fue de 28% en masa, con un cambio de volumen mínimo de 34% durante los ciclos de sorción y desorción, valor considerablemente menor que la observada para óxidos puros. Como es evidente a partir de la reacción 1.1, 1 mol de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  reacciona con 1 mol de  $\text{CO}_2$ ; en términos volumétricos, esto significa que 1  $\text{cm}^3$  de este material puede absorber aproximadamente 534  $\text{cm}^3$  de  $\text{CO}_2$ .

Debido a la capacidad del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  de capturar  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas (400-600 °C), es considerado un buen candidato para su aplicación en la industria, ya que los gases de

combustión no necesitan ser enfriados previamente. Asimismo, el  $\text{CO}_2$  se puede extraer térmicamente, regenerando el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  (22,25).

### 1.5.1 Estructura cristalina del $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$

El zirconato de litio presenta una estructura cristalina tipo cloruro de sodio distorsionada con fase monoclinica, y una simetría que corresponde al grupo espacial  $C2/c$ . Posee 4 unidades formulares por celda unitaria ( $Z=4$ ) y sus parámetros cristalográficos son  $a=0.5222$  nm,  $b=0.9022$  nm,  $c=0.5419$  nm y  $\beta=112.709^\circ$ . En la estructura los aniones y cationes forman la red cúbica compacta distorsionada, en la que los sitios octaédricos formados por los iones de oxígeno ( $\text{O}^{2-}$ ) están ocupados por los iones de litio ( $\text{Li}^{1+}$ ) y zirconio ( $\text{Zr}^{4+}$ ) como se observa en la figura 1.4 (38–40).

La eficiencia para la captura de  $\text{CO}_2$  se encuentra estrechamente relacionada con la estructura cristalina y la morfología que presenta el material. En el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , estas características influyen en la difusión de los iones  $\text{Li}^{1+}$  a través de las cadenas de  $(\text{ZrO}_3)^{2-}$  que conforman la estructura (41).

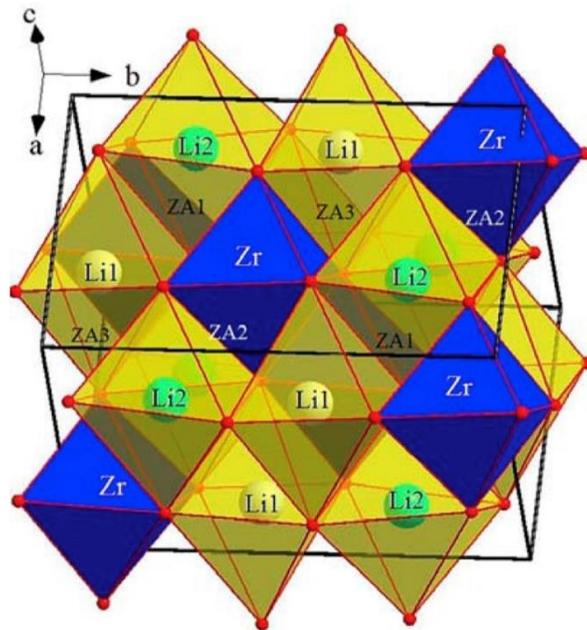


Figura 1.4. Representación poliédrica de la estructura cristalina del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . Los sitios intersticiales octaédricos de  $\text{LiO}_6$  son de color amarillo, en donde Li1 y Li2 corresponden a dos sitios no equivalentes. Los sitios intersticiales octaédricos de  $\text{ZrO}_6$  son azules. Las esferas rojas representan a los átomos de oxígeno. ZA indica una vacancia tetraédrica (40).

## 1.6 Mecanismo de captura del $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$

Para explicar el proceso de captura de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  se ha propuesto un mecanismo de doble capa. Inicialmente, a temperaturas mayores de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , las moléculas de  $\text{CO}_2$  reaccionan superficialmente con el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  formando una capa externa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  sólidos. Esta quimisorción superficial se atribuye a las propiedades ácidas y básicas de los compuestos involucrados en la reacción. De acuerdo con la teoría desarrollada por Lux y Flood (42,43) para ácidos y bases, el  $\text{CO}_2$  es una molécula ácida capaz de aceptar un ion oxígeno,  $\text{O}^{2-}$ , procedente del compuesto básico, en este caso la estructura del cerámico alcalino. Como resultado se genera  $\text{CO}_3^{2-}$ . Este proceso depende de la reactividad entre el material y el gas. El  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  sin reaccionar permanece dentro del volumen de la partícula (22). Posteriormente, algunos autores proponen la formación de fracturas sobre la superficie, debidas al cambio de volumen en la capa externa del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; de esta forma queda disponible una parte del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  sin reaccionar. No obstante, durante los ciclos de sorción y desorción el tamaño de las partículas no presentan un cambio significativo de volumen, por lo que el proceso anterior debe ocurrir en una proporción mínima y un segundo fenómeno debe tener lugar (22,44).

Las moléculas de  $\text{CO}_2$  difunden a través de la capa sólida de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y reaccionan con los iones  $\text{Li}^{1+}$  y  $\text{O}^{2-}$  en la superficie de la capa del  $\text{ZrO}_2$ . Los iones  $\text{Li}^{1+}$  y  $\text{O}^{2-}$  se generan a partir de otra reacción que se lleva a cabo en la superficie del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  que no había reaccionado. Esta reacción ocurre debido a que el  $\text{ZrO}_2$  posee un número considerable de defectos en su estructura cristalina, incluyendo vacancias de oxígeno; de esta forma, los iones  $\text{O}^{2-}$  son capaces de moverse a través de los sitios vacantes y el  $\text{Li}^{1+}$  puede difundirse intersticialmente a través de la capa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  (figura 1.5).

Debido a que los tamaños de los iones  $\text{Li}^{1+}$  y  $\text{O}^{2-}$  son más pequeños que el de la molécula de  $\text{CO}_2$ , se espera que la difusión de  $\text{CO}_2$  en la capa sólida superficial, compuesta por  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ , sea mucho más lenta que la difusión de los iones  $\text{Li}^{1+}$  y  $\text{O}^{2-}$ . Por lo tanto,

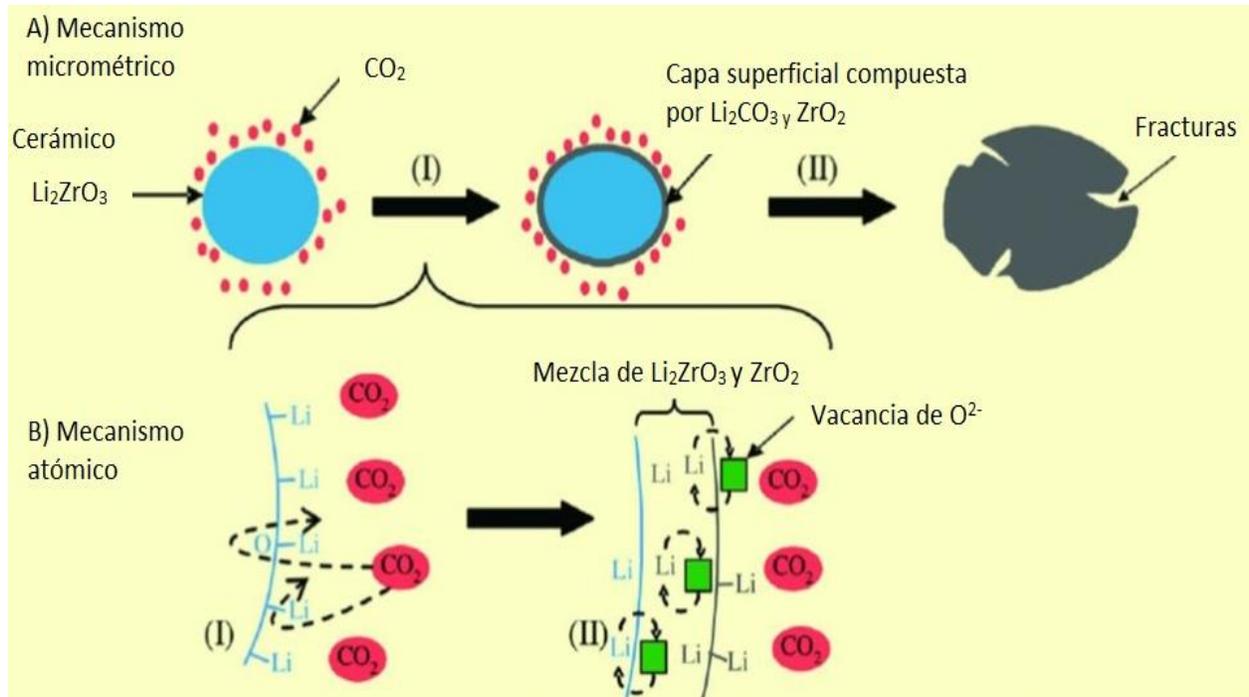


Figura 1.5. Representación del mecanismo de captura de  $\text{CO}_2$  del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  (22).

la difusión de  $\text{CO}_2$  debe ser el paso limitante en la velocidad de este proceso. Este mecanismo de reacción es respaldado por datos teóricos en los cuales se muestra que el coeficiente de auto difusión del litio aumenta considerablemente a las mismas temperaturas en las que se producen los procesos de la quimisorción del  $\text{CO}_2$  (31,44).

### 1.7 Modificaciones fisicoquímicas del $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ para mejorar la captura $\text{CO}_2$

Se han realizado diversas investigaciones para mejorar la captura de  $\text{CO}_2$  en los cerámicos alcalinos, las cuales involucran modificaciones en las propiedades físicas o químicas de estos materiales, así como cambios en el método de síntesis o en las condiciones de captura (45–51)

Una de las características más estudiadas es el tamaño de partícula. Para el caso específico del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , se ha demostrado que la captura de  $\text{CO}_2$  aumenta al disminuir el tamaño de partícula, debido a que se incrementa el área superficial (45). Otra propiedad

de interés es la estructura cristalina. Diversos estudios comprueban que los polvos de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  en fase tetragonal presentan una mejor sorción de  $\text{CO}_2$  que los polvos en fase monoclinica. Sin embargo, tanto la disminución del tamaño de partícula como los polvos de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  en fase tetragonal producen una menor estabilidad térmica del material (46).

Otras opciones incluyen la síntesis de materiales porosos y la producción de materiales compuestos, ya que presentan una adecuada área superficial y buena estabilidad térmica (22,47).

La síntesis de cerámicos dopados o soluciones sólidas es una de las modificaciones químicas más estudiadas y ha demostrado mejorar las propiedades de absorción de  $\text{CO}_2$  en los cerámicos alcalinos. El  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  ha sido dopado principalmente con potasio y sodio, mostrando mejoras significativas en la cinética de captura de  $\text{CO}_2$  (41,48).

Una alternativa más reciente es la impregnación superficial del material con una disolución que contenga la cantidad requerida de los precursores para generar una fase activa (49–51).

### *1.7.1 Impregnación por humedad incipiente*

Existen diversos métodos para realizar la impregnación de una superficie sólida, uno de los más comunes es la impregnación por humedad incipiente. Este método es atractivo debido a su simplicidad técnica, bajos costos y cantidad limitada de residuos (52,53).

Durante la impregnación del material tienen lugar distintos tipos de interacciones fisicoquímicas, en proporciones o tasas de velocidad diferentes. El proceso más común es la sorción selectiva de especies, la cual se debe principalmente a fuerzas de Van der Waals y en algunos casos a la formación de puentes de hidrógeno. Adicionalmente, pueden tener lugar fenómenos de intercambio iónico entre la superficie del sólido y las especies de la disolución; así como la polimerización y despolimerización de las

moléculas adheridas a la superficie. En ocasiones es posible la disolución parcial del sólido (53).

Las características finales del producto impregnado dependen principalmente de la naturaleza de la disolución empleada, pH y concentración de las sustancias de interés; de las propiedades fisicoquímicas del sólido, textura y naturaleza de las especies presentes en la superficie; así como de las condiciones de reacción (52,53).

El método de impregnación es uno de los más empleados para la preparación de catalizadores heterogéneos (52). Sin embargo, últimamente se ha empleado esta técnica para la elaboración de materiales cerámicos capaces de capturar CO<sub>2</sub> (49–51).

En trabajos recientes Durán-Guevara et al. (49) y Cruz-Hernández et al. (51) informaron que la impregnación del material cerámico en estudio da lugar a la formación de compositos, mejorando significativamente la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en estos materiales, comparándolos con el cerámico original o con el composito obtenido mediante mezcla mecánica. En algunos casos la impregnación del sólido sólo modifica el proceso de quimisorción (50).

### *1.7.2 Materiales cerámicos con hierro para la captura de CO<sub>2</sub>*

En la búsqueda de nuevos materiales capaces de capturar CO<sub>2</sub> se han estudiado óxidos de hierro (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (54), aluminato de litio ( $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>) y cuprato de litio (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>); a estos dos últimos materiales se les ha adicionado hierro para formar soluciones sólidas y compositos con la finalidad de analizar el efecto del hierro en las propiedades de captura de CO<sub>2</sub> (55–57).

Hakim et al. (54) analizaron las propiedades de adsorción y desorción de CO<sub>2</sub> en los óxidos de hierro, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, a presión y temperatura ambiente, empleando concentraciones de 5 y 99.9% de CO<sub>2</sub>. De acuerdo con este trabajo, el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó la mejor capacidad de captura con 3.95 mg/g; esta captura aumenta hasta 62.8%

conforme se incrementa la concentración de CO<sub>2</sub>. El Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> también mostró propiedades de captura significativas, sin embargo, posee una baja estabilidad a concentraciones de CO<sub>2</sub> mayores a 5%, oxidándose a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Adicionalmente, se realizaron ciclos de adsorción y desorción con el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; los resultados mostraron que después de cuatro ciclos la capacidad de adsorción total del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 21.86 g/g. La quimisorción del CO<sub>2</sub> en estos materiales fue identificada mediante espectroscopia infrarroja, en donde se identificó la formación de bicarbonato, carbonato monodentado y carbonato bidentado en la superficie de los óxidos (54).

El aluminato de pentalitio ( $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>) y las soluciones sólidas con hierro (Li<sub>5</sub>(Al<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>4</sub>, con x = 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4.) fueron sintetizados mediante reacción por estado sólido y evaluados como materiales captadores de CO<sub>2</sub> por Olavarría et al. (55). La caracterización estructural probó que el hierro se incorporó a la estructura cristalina del  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, sustituyendo hasta 30% de los átomos de aluminio. La adición de hierro a este cerámico también modificó la morfología del aluminato aumentando el área superficial. En los análisis termogravimétricos se observó que las muestras Li<sub>5</sub>(Al<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> mostraron una captura de CO<sub>2</sub> superior al  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> en el intervalo de temperaturas de 200 a 700 °C. Los análisis cinéticos de estos resultados corroboraron que el hierro mejora la cinética de captura, siendo la eficiencia de captura a 700 °C del 57% para el Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> y 93.7% para el Li<sub>5</sub>(Al<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>)O<sub>4</sub>. En este trabajo también se demostró que emplear oxígeno en el flujo de gas mejora la quimisorción de CO<sub>2</sub>, debido a la capacidad del hierro de disociar moléculas de oxígeno y a los diferentes estados de oxidación en que puede encontrarse, lo que favorece la liberación de oxígeno (55,56).

Yañez (57) realizó la síntesis por estado sólido del cuprato de litio (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>), la solución sólida con hierro (Li<sub>2</sub>(Fe<sub>0.005</sub>Cu<sub>0.925</sub>)O<sub>2</sub>) y un composito (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>) en donde la cantidad de Fe<sup>3+</sup> es menor a 0.05. Al evaluar la capacidad de captura del CO<sub>2</sub> a temperaturas entre 350 y 750 °C, se observó que la captura de CO<sub>2</sub> mejora en función de la temperatura, alcanzando una eficiencia superior a 80% a 750 °C. Las capacidades de captura fueron de 33.7% para el cuprato de litio, 34.1% para la solución sólida y 35.8% para el composito. Además, se estudió el efecto de las presiones parciales con diferentes

mezclas de gases utilizando  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{O}_2$ . Se encontró que la presencia de oxígeno en el flujo de gas incrementa la captura de  $\text{CO}_2$ .

## **1.8 Planteamiento del trabajo de tesis**

Las elevadas emisiones de GEI debidas a las actividades humanas han dado lugar a uno de los problemas ambientales más importantes de la actualidad: el calentamiento global. Por este motivo, se han propuesto diversas opciones para reducir y mitigar las concentraciones de estos gases en la atmosfera; dentro de las cuales se encuentra el uso de cerámicos alcalinos para la captura de CO<sub>2</sub>. El Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> es uno de los materiales más estudiados en este aspecto, presenta una buena eficiencia de captura y las modificaciones fisicoquímicas realizadas en este material han mostrado mejoras significativas en el proceso de quimisorción de CO<sub>2</sub>. Por esta razón se propone la síntesis del zirconato de litio (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) y su posterior impregnación con una disolución de hierro, con la finalidad de caracterizar el producto final y evaluar sus propiedades de captura de CO<sub>2</sub>.

## **1.9 Hipótesis**

La adición de hierro mediante el método de impregnación incipiente al zirconato de litio, Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, mejorará la quimisorción del dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>; debido a que trabajos previos han mostrado que la adición de heteroátomos mejora los procesos de captura de CO<sub>2</sub> mediante diferentes mecanismos de sorción.

## **1. 10 Objetivos**

### *1.10.1 Objetivo general*

Estudiar los efectos debidos a la adición de hierro en las propiedades de captura de dióxido de carbono del zirconato de litio.

### 1.10.2 *Objetivos particulares*

- Realizar la síntesis del zirconato de litio mediante una reacción en estado sólido.
- Realizar la síntesis de las muestras de zirconato de litio con hierro mediante impregnación incipiente.
- Caracterizar las muestras mediante: difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), adsorción y desorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido (MEB) y desorción a temperatura programada (DTP).
- Evaluar la captura de dióxido de carbono en los materiales sintetizados empleando análisis termogravimétricos (ATG) dinámicos e isotérmicos, así como experimentos de ciclabilidad.
- Evaluar el efecto del oxígeno en la captura de dióxido de carbono.

## CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

---

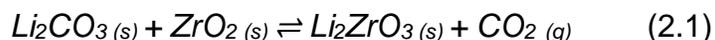
### 2.1 Síntesis por estado sólido

La síntesis mediante reacción en estado sólido, también conocida como método cerámico, es uno de los procedimientos más simples y utilizados para sintetizar sólidos inorgánicos. La metodología consiste en mezclar de forma mecánica cantidades estequiometrias de dos o más reactivos sólidos no volátiles. Posteriormente, se realiza un tratamiento térmico a altas temperaturas generalmente por periodos de tiempo prolongados, para obtener el producto deseado (58).

Las reacciones en estado sólido tienen lugar en la interfase entre los reactivos. Una vez que la capa superficial ha reaccionado, la reacción continúa a medida que los reactivos difunden desde el volumen de las partículas a la interfase. Aumentar la temperatura permite que la reacción en la interfase y la difusión a través del sólido sean más rápidas que a temperatura ambiente. Generalmente, la difusión es el paso limitante de la reacción, por lo que es importante que los reactivos sean molidos adecuadamente con la finalidad de reducir el tamaño de partícula, de esta forma maximizar el área de contacto y minimizar las distancias de difusión (58,59).

#### 2.1.1 Síntesis del $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$

El  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  fue sintetizado mediante una reacción en estado sólido. Se mezclaron y molieron cantidades estequiométricas de carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , Aldrich, 99%) y óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ , Aldrich, 99%); adicionalmente se agregó un exceso de 10% en masa de litio, debido a que sublima a temperaturas superiores a 600 °C (22,47). Finalmente, la mezcla de reacción fue sometida a un tratamiento térmico de 12 horas a 850 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C por minuto. La reacción de síntesis es la siguiente:



## 2.2 Impregnación por humedad incipiente

En la metodología para la impregnación por humedad incipiente un soporte sólido se humedece con una disolución que contiene el precursor deseado. La distribución del soluto sobre la superficie del material está gobernada por dos fenómenos: la difusión del soluto y la adsorción del mismo sobre el soporte, lo cual depende principalmente de la capacidad de adsorción de la superficie del material (52).

La muestra se deja secar a temperatura ambiente con la finalidad de proporcionar una distribución uniforme del precursor. Posteriormente, el producto seco se somete a un tratamiento térmico para eliminar el disolvente y realizar la activación del material deseado. La muestra impregnada se calienta en un horno en un flujo de gas, que puede ser aire, oxígeno o nitrógeno. La eliminación del disolvente conduce al aumento de la concentración del precursor deseado. Además de la temperatura, la velocidad de calentamiento también afecta las características del producto final (52,53).

### 2.2.1 Impregnación por humedad incipiente del $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ con una disolución de hierro

Para realizar la impregnación del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , primero se preparó una disolución 0.5 M de nitrato de hierro (III) ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Meyer, 98.0%). Después, se pesaron muestras de 0.5 g de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , a las cuales se les agregó la disolución de hierro en las siguientes cantidades: 0.25, 0.50, 0.75, 1.25 y 1.50 mililitros. Las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente por 24 horas y posteriormente, se sometieron a un tratamiento térmico de 5 horas a 500 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. En este trabajo se presentan solamente los resultados de los materiales impregnados con 1.25 y 1.50 mL, debido a que exhibieron los mejores resultados.

## 2.3 Técnicas de caracterización

La caracterización estructural y microestructural de los materiales se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos x (FRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) e isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno, N<sub>2</sub>. Asimismo, se realizaron experimentos de desorción a temperatura programada (DTP).

### 2.3.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una de las técnicas de caracterización más importantes dentro de la química del estado sólido, durante más de un siglo se ha utilizado principalmente para la identificación de materiales cristalinos y para la determinación de su estructura.

Los rayos X son radiación electromagnética, cuya longitud de onda ( $\lambda$ ) se encuentra entre 0.01 nm y 10 nm. Estos se producen cuando electrones cargados con alta energía colisionan con la materia, comúnmente un metal. También se producen por las transiciones de los electrones que están en los orbitales internos de los átomos (59).

Los espectros de rayos X se componen de radiación blanca y radiación monocromática. La radiación blanca surge cuando los electrones colisionan con la materia y parte de la energía perdida en este proceso se convierte en radiación electromagnética, por lo general, se obtiene un espectro continuo. Esta radiación se caracteriza por un límite inferior de longitud de onda corta bien definido ( $\lambda_0$ ), el cual corresponde a los rayos X de alta energía y depende del voltaje de la aceleración (V), es independiente del material que constituye el blanco. Sin embargo, en los experimentos de difracción comunes en los laboratorios se generan rayos X monocromáticos, los cuales se producen cuando un haz de electrones es acelerado mediante una diferencia de potencial (entre 20-50 kV) y alcanza un blanco de metal, comúnmente de Cu o Co. El haz incidente posee la energía necesaria para ionizar algunos de los electrones en el orbital 1s, e inmediatamente un electrón en un orbital 2p o 3p desciende para ocupar el nivel 1s que se encuentra vacante y la energía liberada en la transición aparece como radiación X. Estas energías de

transición tienen valores fijos, por lo que se obtiene un espectro de rayos X característico (59,60).

### 2.3.1.1 Ley de Bragg

En 1912, W. L. Bragg estudió la difracción de rayos X de cristales, cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción del haz que no es dispersada penetra en la siguiente capa de átomos, en la que sucede nuevamente el fenómeno anterior. El efecto acumulativo de esta dispersión produce la difracción del haz de rayos X. Para que esto ocurra es necesario que la separación entre los átomos sea semejante a la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera periódica y muy regular (60).

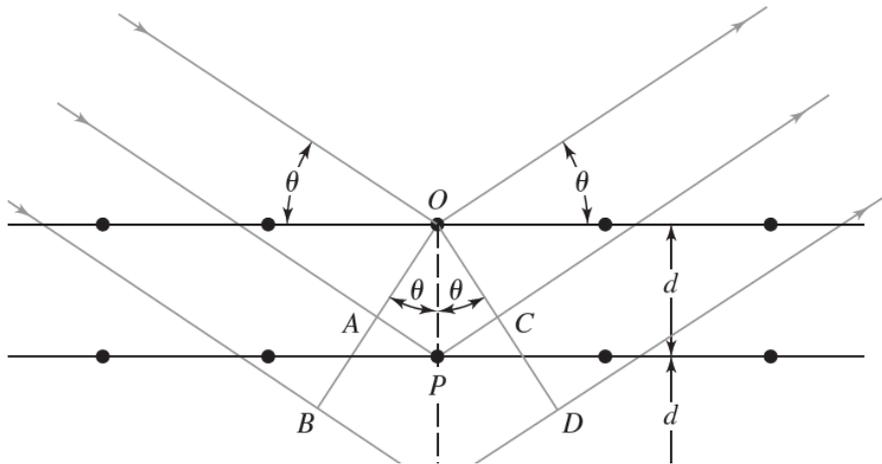


Figura 2.1 Esquema representativo del fenómeno de difracción de rayos X producida por un cristal (60).

Como se observa en la figura 2.1, un haz de radiación incide contra la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ ; la dispersión es consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos en O, P y R. Si se considera la distancia:

$$AP + PC = n\lambda \quad (2.2)$$

En donde  $n$  es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X. No obstante, tomando en cuenta que  $d$  es la distancia interplanar del cristal:

$$AP = PC = d \operatorname{sen} \theta \quad (2.3)$$

De esta forma, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo  $\theta$  son:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (2.4)$$

La ecuación 2.4 es la ecuación de Bragg y es fundamental en el estudio de la difracción de rayos X. Hay que señalar que los rayos X parecen ser reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia cumple con la condición anterior, en donde:  $\operatorname{sen} \theta = n\lambda/2d$ , ya que en todos los demás ángulos se producen interferencias destructivas (60).

### 2.3.1.2 Difracción de rayos X por el método de polvos

La difracción de rayos X de polvos es uno de los métodos más empleados en la identificación cualitativa de fases o compuestos cristalinos. En esta técnica un haz monocromático de rayos X incide sobre una muestra finamente pulverizada, la cual está compuesta por pequeños cristales orientados aleatoriamente, al igual que los diversos planos cristalográficos. Por lo tanto, algunos conjuntos de planos deben cumplir con el ángulo de Bragg ( $\theta$ ) respecto al haz incidente, de forma que ocurra la difracción (61).

Para determinar los ángulos en los que ocurre la difracción se emplea un difractómetro (figura 2.2). Se coloca una muestra S, en forma de placa plana, de forma que pueda rotar alrededor del eje O, el cual es perpendicular al plano de la placa. El haz de rayos X monocromáticos se genera en el punto T y las intensidades de los haces difractados son detectados en un detector C. La muestra, la fuente de rayos X y el detector son

coplanares. La muestra y el detector se acoplan mecánicamente de forma que la rotación de la muestra sea  $\theta$  y la del detector  $2\theta$ , esto mantiene los ángulos de incidencia y reflexión iguales (59,61).

Para determinar la estructura cristalina y las fases presentes en las muestras se empleó la técnica de difracción de rayos X por el método de polvos. Se utilizó un difractómetro Bruker AXS D8 Advance con un tubo de rayos X de ánodo de cobre ( $K\alpha=1.541 \text{ \AA}$ ). Las muestras se analizaron en un intervalo de  $2\theta$  de  $15^\circ$  a  $60^\circ$  con un ángulo de paso de  $0.020^\circ$ . Las fases cristalinas fueron identificadas empleando la base de datos Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

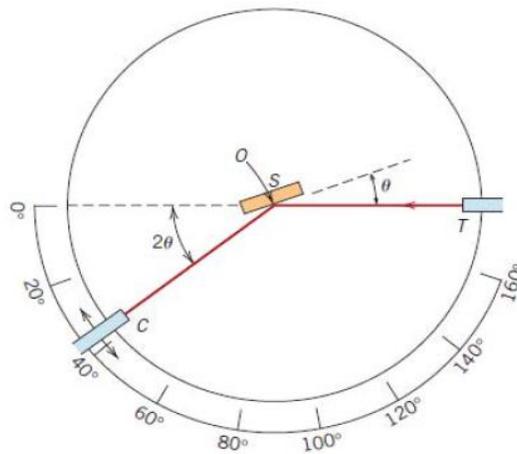


Figura 2.2. Diagrama general de un difractómetro de rayos X (61).

### 2.3.2 Fluorescencia de rayos X

A diferencia de la difracción de rayos X en la que se generan picos de difracción de un cristal debido a los compuestos químicos presentes en la muestra, la fluorescencia de rayos x (FRX) mide la intensidad de los rayos X emitidos por los elementos individuales en una muestra, independientemente de los diferentes compuestos presentes.

La FRX es una técnica espectroscópica en la cual se detecta la emisión secundaria o fluorescente de la radiación X, generada al irradiar una muestra con radiación X. Al irradiar una muestra con rayos X, el haz incidente o radiación primaria, expulsa electrones de las capas interiores del átomo. Para mantener la estabilidad del átomo los electrones de las capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición electrónica se disipa en forma de fotones, es decir, la radiación X fluorescente o secundaria (figura 2.3). Esta radiación posee una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y su intensidad se encuentra directamente relacionada con la concentración del elemento presente en la muestra (62,63).

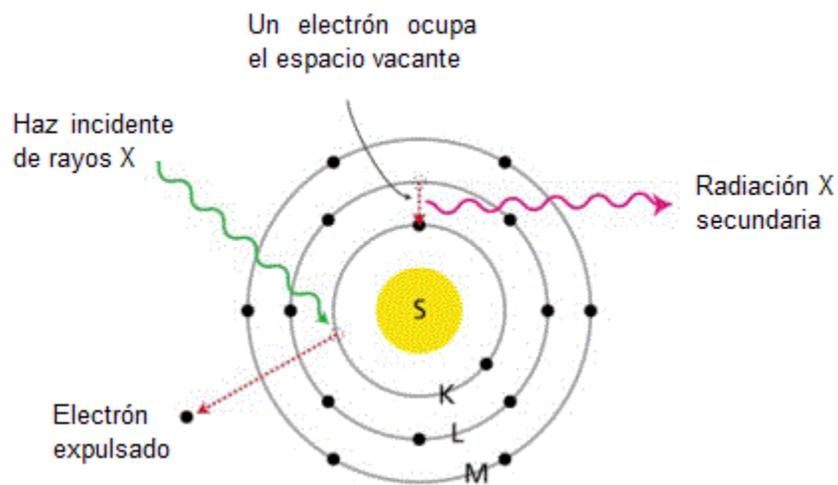


Figura 2.3. Esquema representativo del fenómeno de fluorescencia de rayos X.

Con esta técnica es posible determinar la composición química de una gran variedad de materiales, que pueden ser líquidos, piezas sólidas y polvos, entre otros. Con FRX también es posible determinar el espesor y la composición de materiales con capas o revestimientos. Es un método rápido, preciso y no destructivo; además, la preparación de la muestra es sencilla y requiere de una cantidad mínima del material. Dentro de las aplicaciones más comunes de esta técnica se encuentra el análisis de materiales metálicos, cementos, aceites, polímeros y plásticos (63).

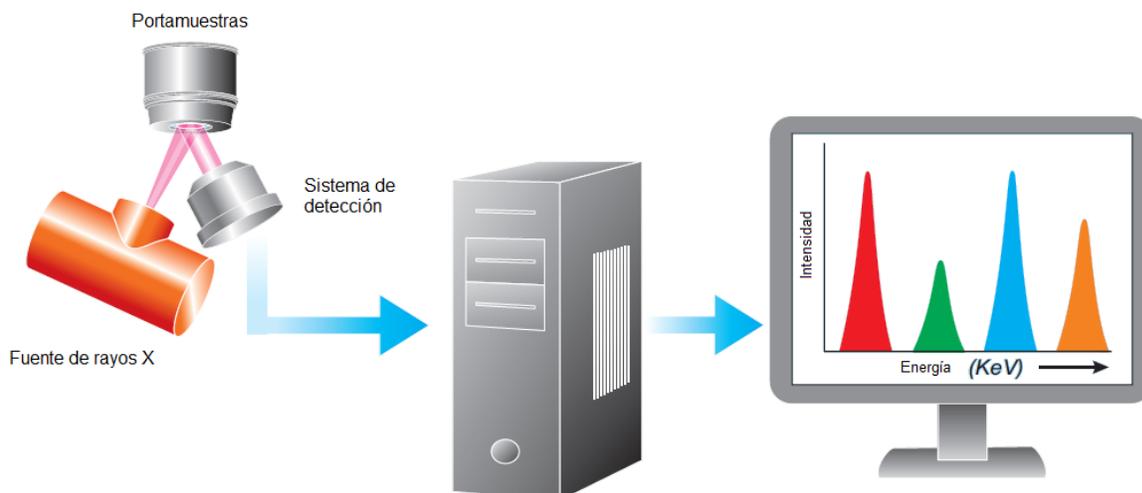


Figura 2.4. Diagrama general de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (63).

Un espectrómetro de fluorescencia de rayos X se compone esencialmente de una fuente de rayos X, el portamuestras y un sistema de detección (figura 2.4). En la mayoría de los casos la fuente de radiación es un tubo de rayos X. Los equipos pueden dividirse en dos grupos principales, sistemas de energía dispersiva o sistemas dispersivos de longitud de onda, cuya diferencia es la forma en que se detecta la energía en el sistema de detección (63).

El contenido de hierro y zirconio en las muestras de interés se determinó en un equipo de fluorescencia de rayos X, modelo NEX QC, marca Rigaku. Se realizaron curvas de calibración para cuantificar cada elemento. Para dicho procedimiento se emplearon mezclas de los óxidos correspondientes,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Meyer, 97.0-100.5%) y  $\text{ZrO}_2$  (Aldrich, 99%).

### 2.3.3 Determinación del área superficial mediante adsorción de nitrógeno

El área superficial es una propiedad física importante que afecta las propiedades fisicoquímicas de los materiales debido a que se encuentra asociada a la microestructura de los mismos.

La técnica más utilizada para determinar el área superficial consiste en realizar isotermas de adsorción y desorción, en las cuales se mide la cantidad de un gas (adsorbato) requerido para formar una monocapa de moléculas sobre una superficie sólida (adsorbente). Esta medición se realiza a una temperatura cercana al punto de ebullición del gas, el cual usualmente es nitrógeno ( $N_2$ ).

Existen dos métodos principales para obtener isotermas de adsorción, el volumétrico y el gravimétrico. En el método gravimétrico se realiza una medición directa del aumento de la masa del adsorbente. En el método volumétrico se cuantifica la cantidad de gas adsorbido mediante una diferencia de volumen. Las isotermas de adsorción realizadas con nitrógeno (a 77 K) se determinan generalmente por el método volumétrico.

Para determinar el área superficial mediante el método volumétrico primero se realiza la activación de la muestra. Es necesario eliminar cualquier sustancia que pueda haberse adsorbido en la superficie en condiciones ambientales. Posteriormente, para obtener las isotermas de adsorción se dispensa una cantidad conocida de gas puro dentro de una celda de volumen conocido, dentro de la cual se encuentra la muestra adsorbente a temperatura constante. A medida que se lleva a cabo la adsorción, la presión dentro de la celda desciende hasta alcanzar el equilibrio. La cantidad de gas adsorbido a la presión de equilibrio se determina como la diferencia entre la cantidad de gas admitido (volumen de la celda sin muestra) y la cantidad de gas requerido para llenar el espacio alrededor del adsorbente. Es decir, el volumen de gas dentro de la celda con la muestra en condiciones de equilibrio. Finalmente, cuando se alcanza la presión requerida para condensar el gas de análisis da inicio el proceso de desorción y la presión disminuye gradualmente (64,65).

La isoterma de adsorción corresponde a la relación, a temperatura constante, entre la presión de equilibrio del gas (presión relativa  $p/p^\circ$ , en donde  $p$  es la presión de equilibrio y  $p^\circ$  es la presión de vapor en la saturación) y la cantidad de gas adsorbido (64,65).

De acuerdo con las recomendaciones de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, por sus siglas en inglés) (66), las isothermas de adsorción (fisorción) pueden clasificarse en seis tipos (figura 2.5).

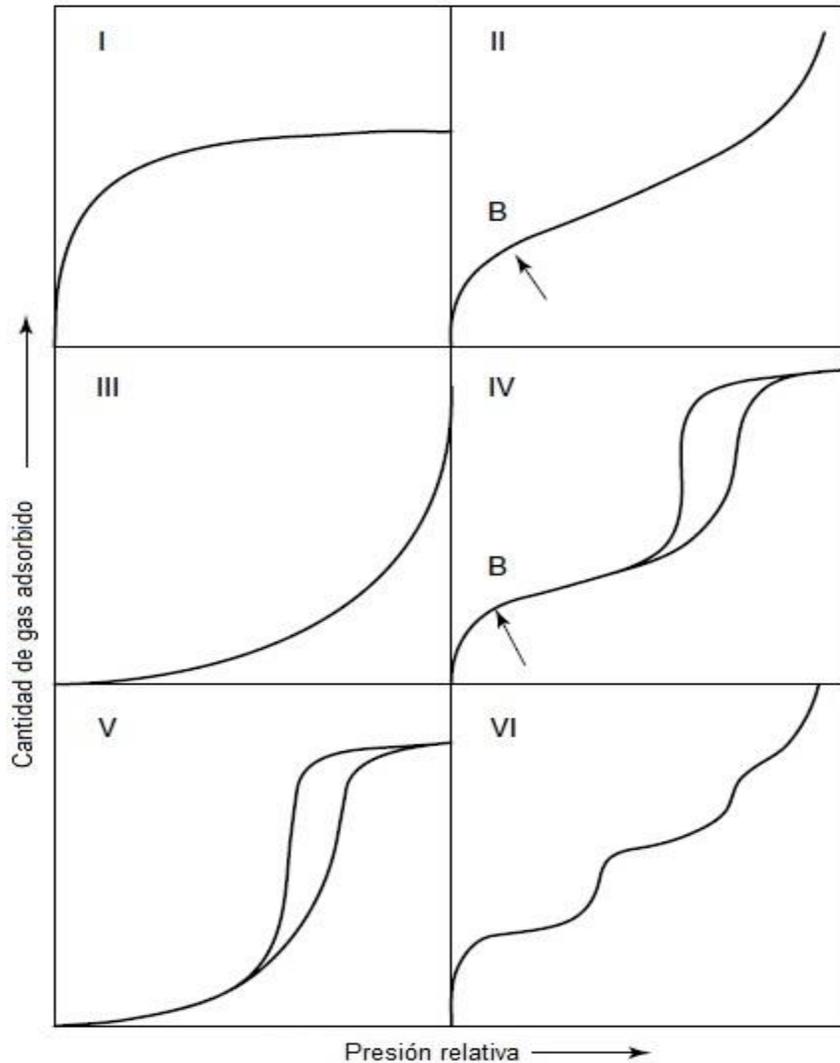


Figura 2.5. Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC (66).

Las isothermas reversibles tipo I son características de sólidos microporoso, los cuales poseen superficies externas pequeñas. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Cuando el volumen de los microporos es llenado la isoterma permanece en un valor casi constante en un amplio intervalo de presiones (66).

La forma de las isothermas tipo II es el resultado de la adsorción de una monocapa cuyo espesor incrementa progresivamente a medida que aumenta la presión. La curva en el punto B (figura 2.5, II) de la isoterma indica que se ha completado la formación de la capa monomolecular y comienza la formación de las capas multimoleculares. La ordenada en el punto B es una estimación de la cantidad de adsorbato requerida para cubrir por unidad de masa la superficie del sólido. Estas isothermas son características de materiales no porosos o macroporosos; presentan reversibilidad de adsorción y desorción total, por lo cual no exhiben histéresis (66).

Las isothermas tipo III son convexas respecto al eje de la presión relativa ( $p/p^\circ$ ) en todo el intervalo de presiones, lo que indica una baja energía de adsorción. Son isothermas poco comunes y generalmente corresponden a materiales no porosos o macroporosos.

Las isothermas tipo IV, a bajas presiones, presentan un comportamiento similar al de las isothermas tipo II. No obstante, se caracterizan por presentar histéresis debido al proceso de llenado de poros, el cual es regido por el fenómeno de condensación capilar. Este comportamiento es característico de materiales mesoporosos.

Cuando las interacciones entre adsorbato y adsorbente son débiles se obtienen isothermas de tipo V, en donde la histéresis se debe al mecanismo de llenado de poros. Estas isothermas son poco comunes y se asocian a materiales mesoporosos.

Por último, las isothermas tipo VI son las menos comunes de todas. Se atribuyen principalmente a la adsorción capa por capa sobre superficies altamente homogéneas. La formación escalonada depende principalmente de la temperatura (64,66).

#### *2.3.3.1 Determinación del área superficial mediante el método BET*

El método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) es el más común para determinar el área superficial de materiales finamente pulverizados y porosos. Este método se basa en el

fenómeno de la adsorción física de gases en las superficies externas e internas de un material poroso (65).

Esta teoría parte de las suposiciones para la isoterma de Langmuir, las cuales establecen lo siguiente:

- La superficie del material es homogénea y consiste en una gran cantidad de sitios de adsorción equivalentes, por lo cual el calor de adsorción es constante con el recubrimiento.
- Hay una molécula adsorbida por cada centro.
- No hay interacciones laterales entre las moléculas de sitios diferentes.

A estas suposiciones se añaden las del modelo BET, para considerar la formación de multicapas:

- Varias moléculas se adsorben en el mismo sitio a determinada presión de vapor, dando lugar a la formación de capas.
- Hay adsorción en capas superiores sin haberse completado las inferiores
- El calor de adsorción y la constante de condensación son iguales a partir de la segunda capa.
- En condiciones de saturación (cuando la presión relativa vale 1) el número de capas tiende a infinito.
- Una molécula cubierta por otra no puede evaporarse.

De acuerdo con los supuestos anteriores, el modelo establece la ecuación 2.5 (65):

$$\frac{p}{V_a(p_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad (2.5)$$

En donde:

$V_a$  es el volumen de gas adsorbido a la presión  $p$

$V_m$  es la cantidad de gas adsorbido cuando toda la superficie está cubierta por una capa monomolecular del gas

$p_0$  es la presión de vapor de saturación del gas

$C$  es la constante BET que se relaciona con la energía molar total de adsorción en la primera capa y las capas posteriores, de acuerdo con la ecuación 2.6:

$$C = ke^{\frac{E_1 - E_L}{RT}} \quad (2.6)$$

En donde  $E_1$  corresponde al calor medio de adsorción en la primera capa y  $E_L$  es el calor de licuefacción del adsorbato.

Considerando la ecuación 2.5, a partir de la pendiente y la ordenada al origen se calcula el valor de  $V_m$ , con el cual se determina el área superficial a través de la ecuación 2.7:

$$A_s = V_m N_A \sigma_m \quad (2.7)$$

$A_s$  es el área superficial

$V_m$  es la cantidad de gas adsorbido en la monocapa

$N_A$  es el número de Avogadro

$\sigma_m$  es la superficie que ocupa cada molécula de adsorbato

En este trabajo el área superficial de las muestras se determinó mediante experimentos de adsorción y desorción de  $N_2$  (Praxair, grado 4.8) en un equipo BELSORP-mini II (BEL Japan). Las isotermas se realizaron a 77 K. Previamente las muestras se desgasificaron durante 24 horas en una línea de vacío de un equipo BELPREP VacII. Finalmente, el área superficial se calculó mediante el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET).

#### *2.3.4 Microscopía electrónica de barrido*

La microscopía electrónica se ha convertido en una herramienta muy importante en la caracterización estructural de materiales sólidos. Esta técnica proporciona información acerca de la morfología y estructura de la superficie, así como de los elementos y fases presentes en las muestras en un amplio intervalo de magnificación (59).

La microscopía electrónica de barrido (MEB) utiliza los electrones reflejados de la superficie de un material para formar la imagen, por lo que el grosor de la muestra no es importante. La cantidad de material necesario para realizar estos experimentos es mínima, por lo cual es posible analizar polvos, piezas sólidas y mono cristales.

Para obtener imágenes mediante MEB se emplean electrones monocromáticos de alta energía, el haz formado se enfoca cuidadosamente en la muestra y se realiza un barrido sobre la superficie de la misma (58,59) .

Como se muestra en la figura 2.6, los electrones son generados a un potencial de 1 a 30 kV en el cañón del microscopio y son enfocados mediante una lente condensadora. Los electrones de alto ángulo son excluidos por una apertura, mientras que el haz principal pasa a través de una segunda lente. A continuación, un conjunto de bobinas barre el haz de electrones sobre la superficie de la muestra y finalmente un lente objetivo enfoca el haz sobre el material (58,59).

Los electrones impactan en los átomos de la muestra más cercanos a la superficie y las señales generadas por estos átomos incluyen electrones retrodispersados, electrones secundarios y como consecuencia se generan rayos X (figura 2.7).

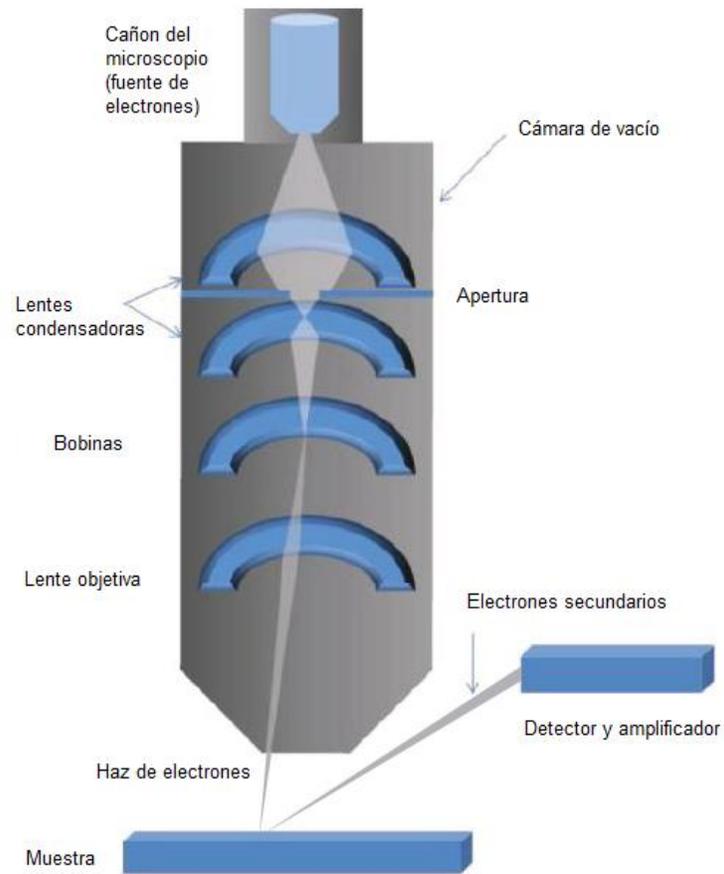


Figura 2.6. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido (58).

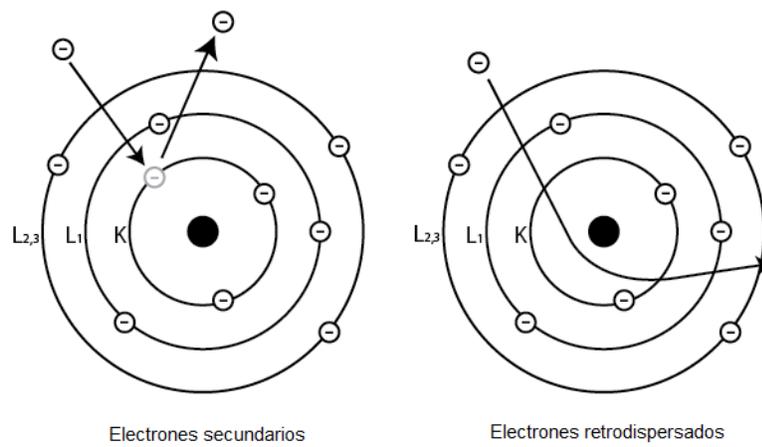


Figura 2.7. Modos de emisión debidos a los electrones incidentes (67).

Las imágenes estructurales obtenidas mediante MEB se deben principalmente a los electrones secundarios de baja energía, los cuales se generan a partir de colisiones inelásticas con los electrones en el orbital k de los átomos de la muestra. Posteriormente estos electrones son acelerados hacia un detector de centelleo y amplificados en un fotomultiplicador; la cantidad de electrones determina el brillo de la imagen (58,67).

Los electrones retrodispersados poseen mayor energía que los secundarios y son generados a partir de colisiones elásticas con los electrones de la muestra. Este efecto de dispersión depende del número atómico, Z; cuanto mayor sea el número atómico, habrá más electrones retrodispersados y el contraste de la imagen será más claro en comparación con los átomos que poseen un número atómico menor. Los electrones retrodispersados, al escapar de la superficie de la muestra no se desvían hacia el detector de imágenes. Sin embargo, también pueden ser detectados, y junto con los rayos X característicos emitidos por la dispersión inelástica, proveen información cualitativa y cuantitativa de la superficie del material (58,67).

En el presente trabajo la caracterización microestructural de las muestras se complementó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con un equipo Jeol JSM-7600F. Para llevar a cabo el análisis las muestras se colocaron sobre una película de grafito y se utilizó una diferencia de potencial de 10kV. Se obtuvieron imágenes de electrones secundarios y retrodispersados.

### *2.3.5 Desorción a temperatura programada*

En la desorción a temperatura programada (DTP) se controla un fenómeno que tiene lugar en la superficie de un material sólido, mientras que la temperatura del sistema es modificada. De forma general, en esta técnica se lleva a cabo la medición de la tasa de desorción de las moléculas adsorbidas en función de la temperatura. Mediante DTP es posible realizar la identificación y caracterización de sitios activos en procesos de adsorción y reacciones catalíticas. También se emplea para el estudio de energías de enlace, concentración superficial y cinética de adsorción y desorción (68).

Sin importar los diversos equipos y configuraciones utilizados en los análisis de DTP existen dos pasos principales: la admisión del gas de interés para su interacción con la muestra y el calentamiento programado del sistema. Los experimentos de temperatura programada se pueden realizar en alto vacío o en flujo de gas, independientemente de eso, son necesarias tres partes principales del equipo para realizar este tipo de investigaciones (68):

- El sistema para la admisión controlada de diferentes gases. La adsorción comúnmente se realiza como un proceso isotérmico, los equipos actuales permiten controlar la cantidad deseada de adsorbato que entra al sistema. Dentro de los gases más utilizados se encuentran moléculas polares como el  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Recientemente se han realizado estudios con moléculas grandes como hidrocarburos o moléculas no polares como  $\text{Ar}_2$  y  $\text{N}_2$ .
- Reactor o portamuestras, el cual se encuentra dentro de un horno en donde se controla la temperatura. En caso de utilizar alto vacío la muestra se deposita en un portamuestras como monocristal o en monocapa, y se conecta con un sistema de control de temperatura. En los sistemas diseñados con flujo de gas la muestra se coloca en un reactor, que generalmente es un tubo de cuarzo dentro del horno. Posteriormente, el método más común consiste en aumentar la temperatura de la muestra linealmente con el tiempo a tasas constantes ( $\beta = dT/dt = \text{constante}$ ).
- Un sistema para la detección de los gases generados. El calentamiento de la muestra provoca la transformación de las especies que se encuentran en la superficie del sólido a la fase gaseosa. Los detectores más utilizados para la determinación y posible cuantificación de estos gases son: detector de conductividad térmica, detector de ionización de flama, detector de titulación conductométrica y espectrómetro de masas.

En este trabajo se estudió el comportamiento químico superficial de las muestras mediante desorción a temperatura programada en un flujo de  $\text{CO}_2$  (Praxair, grado 3.0) y posteriormente con un flujo de  $\text{O}_2$  (Praxair, grado 2.4) seguido de  $\text{CO}_2$ . Estos

experimentos se llevaron a cabo en un analizador de quimisorción (Belcat, Bel Japón) con una celda de cuarzo. Se realizó un pretratamiento para cada muestra calentando hasta 650 °C en un flujo de helio (He, Praxair, grado 4.5) de 30 mL/min y una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Después, la temperatura se bajó hasta 150 °C. A esta temperatura, en el primer análisis las muestras se sometieron a un flujo saturado de CO<sub>2</sub> (60 mL/min) durante 60 minutos. En el segundo caso se utilizó primero un flujo de O<sub>2</sub> de 60 mL/min y después, un flujo de CO<sub>2</sub> de 60 mL/min, cada etapa con una duración de 60 minutos. Finalmente, los experimentos de DTP se realizaron aumentando la temperatura hasta 800 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min en un flujo de He (30 mL/min).

## **2.4 Captura de CO<sub>2</sub>**

### *2.4.1 Análisis termogravimétrico*

En esta técnica se mide de forma continua el cambio de masa de una muestra en función de la temperatura o del tiempo. Estos análisis se realizan en una atmósfera controlada y la representación gráfica obtenida de los mismos se llama termograma. Las aplicaciones de los análisis termogravimétricos (ATG) en la ciencia de estado sólido incluyen el estudio de reacciones en estado sólido, procesos de adsorción y desorción de gases, descomposiciones térmicas, transiciones de fase, determinación de diagramas de fase, entre otras. Los equipos empleados en termogravimetría se componen de una microbalanza sensible, denominada termobalanza, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte o reactiva y un sistema computarizado con el cual se controla el instrumento y se lleva a cabo la adquisición y el procesamiento de los datos (59,60).

Para realizar los experimentos la muestra se coloca en un crisol hecho de algún material inerte, los más comunes son de alúmina o platino, el cual se encuentra suspendido de una balanza de alta precisión. El sistema anterior se localiza dentro de un horno; cuyo intervalo de temperatura generalmente va desde la temperatura ambiente hasta

temperaturas superiores a 1000 °C. Dentro del horno las temperaturas registradas se miden con un termopar ubicado lo más cerca posible del recipiente de la muestra, sin que cause interferencias con las mediciones de la masa (figura 2.8) (60,69).

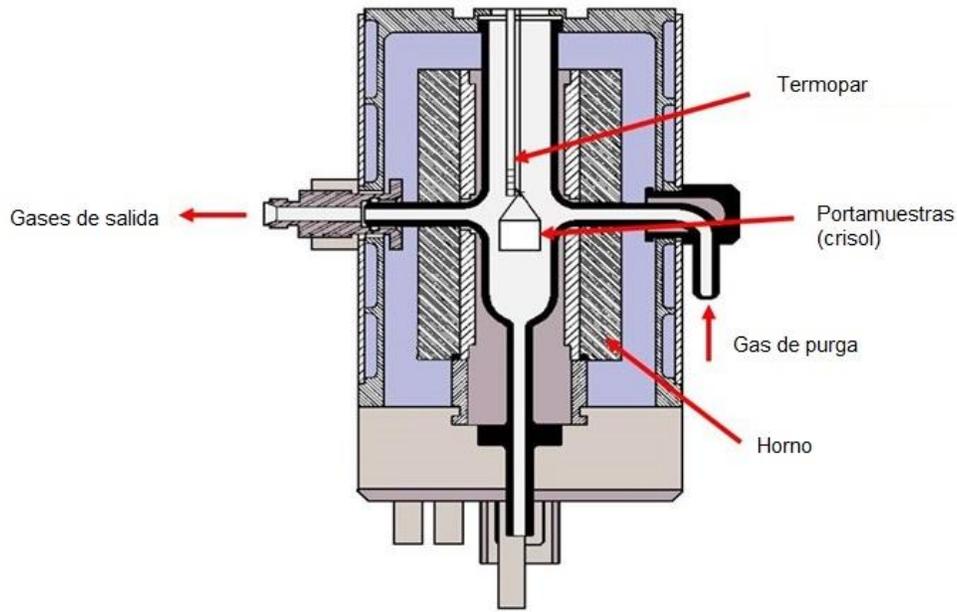


Figura 2.8. Esquema interior de una termobalanza (69).

Para evaluar la captura de CO<sub>2</sub> se realizaron análisis termogravimétricos dinámicos e isotérmicos en una termobalanza TGA 550 (TA Instruments). En el análisis dinámico se realizó un calentamiento de 5 °C/min de 30 hasta 850 °C en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> (60mL/min) (Praxair, grado 3.0).

Los análisis isotérmicos se realizaron a temperaturas entre 400 y 600 °C durante 180 y 300 minutos, las muestras se mantuvieron en un flujo de N<sub>2</sub> (Praxair, grado 2.4) de 60mL/min hasta alcanzar la temperatura de trabajo, posteriormente el flujo se cambió a CO<sub>2</sub> (60mL/min). Los productos de los análisis isotérmicos, realizados a 500 °C por 300 minutos, se caracterizaron mediante DRX y MEB, utilizando las mismas condiciones que en las muestras iniciales.

Adicionalmente, se hicieron experimentos de ciclabilidad con las muestras  $x\text{Fe-Li}_2\text{ZrO}_3$ . La etapa de sorción se llevó a cabo a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas en flujo de  $\text{CO}_2$  (60 mL/min); la desorción se realizó a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 50 minutos con  $\text{N}_2$  (60 mL/min).

Por último, para analizar el efecto del  $\text{O}_2$  (Praxair, grado 2.4) se utilizó el mismo procedimiento que en los experimentos dinámicos e isotérmicos con  $\text{CO}_2$ , y la relación de gases fue de 57 mL/min de  $\text{CO}_2$  y 3 mL/min de  $\text{O}_2$  ( $P_{\text{CO}_2}=0.95$  y  $P_{\text{O}_2}=0.05$ ).

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 3.1 Síntesis y caracterización

Se sintetizó el zirconato de litio mediante una reacción en estado sólido. Posteriormente, se realizó la impregnación húmeda incipiente con hierro a cinco muestras, de acuerdo con la metodología descrita en el capítulo 2. En este trabajo sólo se presentan los resultados de las muestras impregnadas con 1.25 y 1.50 mL de la disolución 0.5 M de nitrato de hierro (III), debido a que presentaron los mejores resultados.

#### 3.1.1 Fluorescencia de rayos X

La cantidad de zirconio y hierro en los dos materiales de interés se determinó mediante fluorescencia de rayos X. Las muestras que se impregnaron con 1.25 y 1.50 mL de la disolución de hierro presentaron un contenido de 6.05 y 7.65% en masa de hierro respectivamente (tabla 3.1). De acuerdo con estos resultados las muestras se nombraron como: 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

Tabla 3.1. Determinación del contenido de Fe y Zr mediante FRX

<i>Muestra</i>	mL agregados de la disolución 0.5 M de nitrato de hierro (III)	Contenido de Fe (%m)	Contenido de Zr (%m)
1	1.25	6.05% ± 0.133	83.26% ± 0.033
2	1.50	7.65% ± 0.015	80.97% ± 0.076

### 3.1.2 Difracción de rayos X

En la figura 3.1 se presentan los difractogramas obtenidos para el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y las dos muestras con hierro. En el caso del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  se observa la obtención de la fase monoclinica, la cual fue identificada con la ficha 33-0843 de la base de datos JCPDS (por sus siglas en inglés, Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

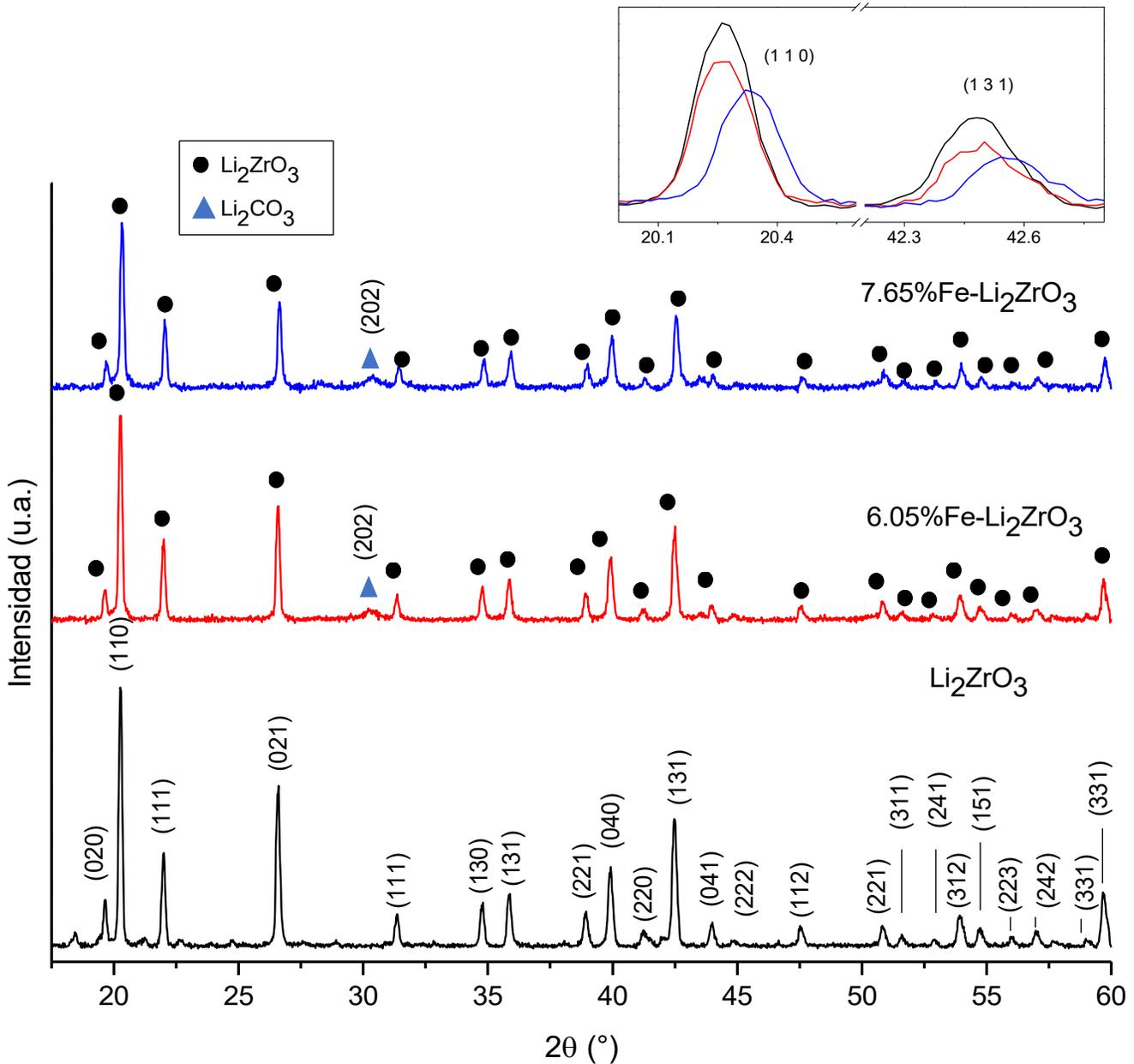


Figura 3.1. Difractogramas de rayos X obtenidos para el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , 6.05%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y 7.65%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$

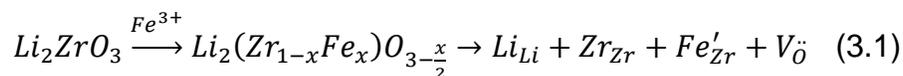
La muestra 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> conserva la misma fase cristalina que el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, en este caso la cantidad de hierro añadida no afecta la estructura cristalina del Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, al menos dentro del límite de detección de la técnica (3-5 %).

El patrón de difracción para la muestra 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> también presenta la fase del Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Sin embargo, hay un desplazamiento en el patrón de difracción hacia la derecha, como se observa en el recuadro superior de la figura 3.1. Considerando como ejemplo la señal de mayor intensidad, que corresponde al plano 110, y para confirmar el desplazamiento hacia la parte final del difractograma el plano 131. En el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> las reflexiones de los planos 110 y 131 se encuentran en los valores de 20.26° y 42.48°, mientras que para la muestra 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> estos valores se desplazan a 20.32° y 42.54°, respectivamente. Estos desplazamientos indican cambios en las dimensiones de la celda cristalina del Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, por lo cual se calcularon los parámetros de red de los tres materiales sintetizados utilizando el programa UnitCell (70,71) (tabla 3.2).

Tabla 3.2. Parámetros de red de los compuestos sintetizados

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V <sub>celda</sub> (Å <sup>3</sup> )
Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	5.36175	9.04426	4.36158	193.4130
6.05%Fe-Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	5.35838	9.04079	4.36106	193.2563
7.65%Fe-Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	5.35256	9.03199	4.35748	192.6278

Los resultados anteriores muestran una contracción de la celda cristalina, ya que los parámetros de red y el volumen disminuyen en función del contenido de hierro. Esta contracción se atribuye a la sustitución parcial de cationes zirconio (Zr<sup>4+</sup>) por hierro (Fe<sup>3+</sup>) en la estructura cristalina, considerando la diferencia de tamaños de los iones Fe<sup>3+</sup> (69pm) y Zr<sup>4+</sup> (73pm) (72). Además, para compensar la carga en la red debe haber pérdida de iones O<sup>2-</sup>. La reacción 3.1 describe los defectos puntuales de la red de acuerdo con la notación de Kröger–Vink:



Además, ambas muestras mostraron la formación de carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) identificado con la ficha 01-087-0728 (JCPDS), producto de la carbonatación de los materiales con el  $\text{CO}_2$  presente en el ambiente; lo cual demuestra la reactividad de ambos cerámicos en condiciones a temperatura ambiente.

### 3.1.3 Determinación del área superficial

El área superficial de los materiales se determinó mediante experimentos de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$ . En la figura 3.2 se observa que las tres muestras presentan curvas tipo II conforme a la clasificación de la IUPAC (66), asociada a materiales no porosos. Cabe mencionar que no se observan fenómenos de histéresis.

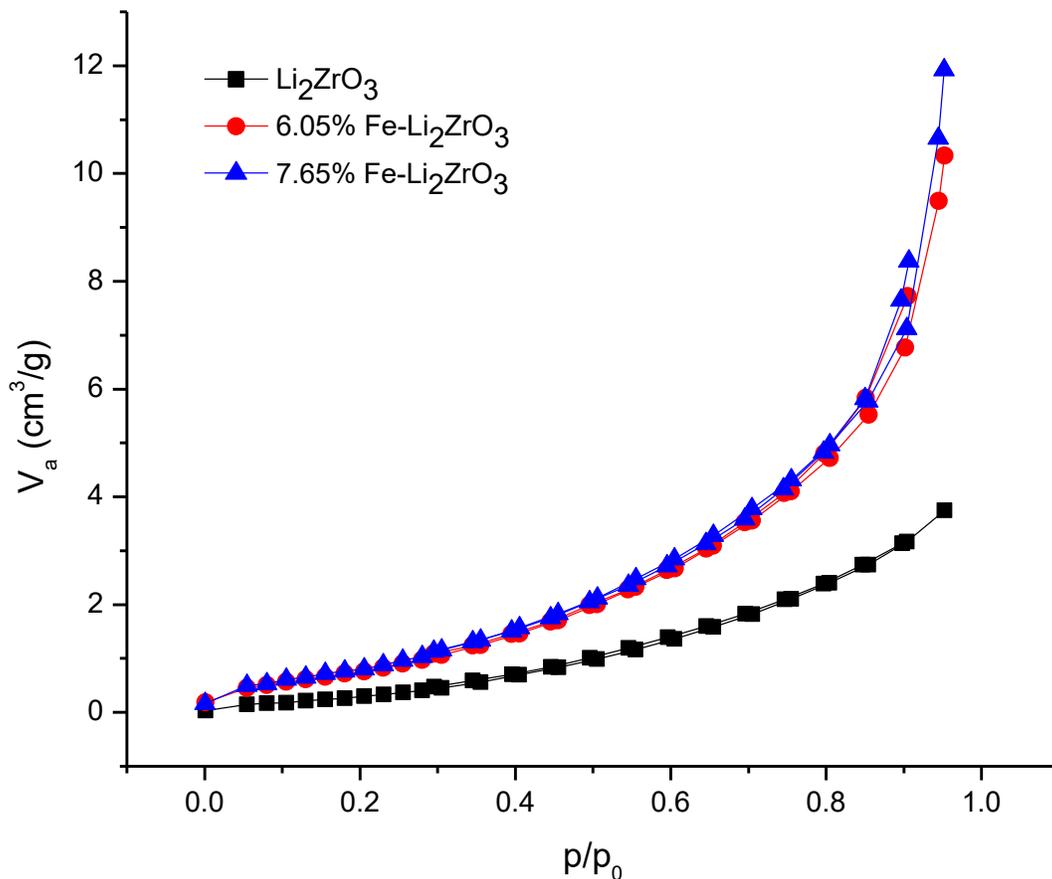


Figura 3.2. Isotermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  de las muestras  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , 6.05%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y 7.65%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$

Con los datos experimentales obtenidos de las isothermas y utilizando el modelo BET se calculó el área superficial específica ( $A_s$ ). Los resultados se presentan en la tabla 3.2, junto con la cantidad de gas adsorbido para formar la monocapa ( $V_m$ ) y la constante BET (C), que se relaciona con la energía molar total de adsorción en la primera capa y las capas posteriores (65).

Tabla 3.3. Resultados de los experimentos de adsorción y desorción de  $N_2$

Muestra	$A_s$ , BET [ $m^2 g^{-1}$ ]	$V_m$ [ $cm^3 g^{-1}$ ]	Constante BET
$Li_2ZrO_3$	2.0	0.4677	4.0603
6.05%Fe- $Li_2ZrO_3$	3.1	0.7130	20.905
7.65%Fe- $Li_2ZrO_3$	3.3	0.7637	20.657

Las tres áreas superficiales son parecidas, sin embargo, se observa que aumentan conforme incrementa el contenido de hierro. La incorporación parcial de hierro en la estructura cristalina provoca la formación de agregados cerámicos de menor tamaño, aumentando mínimamente el área superficial. Las bajas áreas superficiales obtenidas se asocian al método de síntesis por reacción en estado sólido.

### 3.1.4 Microscopía electrónica de barrido

Para analizar la morfología de los materiales se empleó microscopía electrónica de barrido utilizando electrones retrodispersados. En la figura 3.3 se presentan las micrografías de las tres muestras.

Las partículas de  $Li_2ZrO_3$  presenta una geometría con tendencia esférica, cuyo tamaño promedio es de  $1 \mu m$  (figura 3.3 a). En las figuras 3.3 b) y c) se muestran las micrografías de las muestras 6.05%Fe- $Li_2ZrO_3$  y 7.65%Fe- $Li_2ZrO_3$ , respectivamente. En ambas se

observa un cambio en la morfología de las partículas, ya que presentan formas poliédricas y un tamaño promedio mayor a 3  $\mu\text{m}$ .

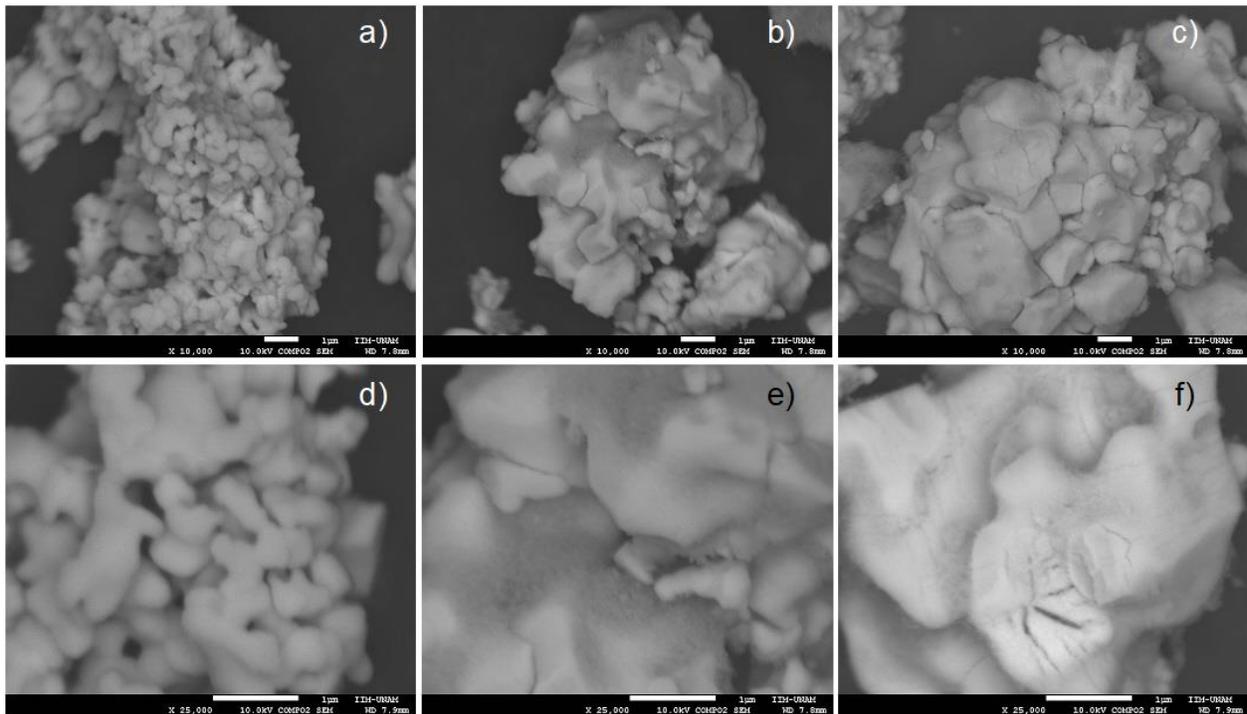


Figura 3.3. Micrografías obtenidas mediante electrones retrodispersados del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  (a, d), 6.05%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  (b, e) y 7.65%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  (c, f)

Una ampliación a cada material permite observar que las partículas de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  poseen una superficie lisa (figura 3.3 d). En cambio, en las muestras 6.05%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y 7.65%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  (figuras e y f) se distingue una textura rugosa. La formación de esta superficie rugosa se sugiere como el factor morfológico que causó el incremento del área superficial específica en las muestras con hierro.

De acuerdo con los difractogramas de la figura 3.1, las muestras con hierro presentan carbonatación, la cual es posible observar en las micrografías obtenidas mediante electrones retrodispersados, ya que esta técnica permite distinguir las diferentes fases en los materiales. En DRX se detectaron las fases de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Con el número atómico promedio ( $\bar{Z}$ ) de cada compuesto se determinó el coeficiente de electrones retrodispersados ( $\eta$ ) para cada fase, empleando la ecuación 3.1 (73):

$$\eta = -0.0254 + 0.016\bar{Z} - 1.86 \times 10^{-4}\bar{Z}^2 + 8.3 \times 10^{-7}\bar{Z}^3 \quad (3.2)$$

Para el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  el valor de  $\bar{Z}$  es de 11.67 y para el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  es de 6, por lo que al realizar la sustitución en la ecuación anterior se obtienen los coeficientes  $\eta = 0.137$  y  $\eta = 0.064$  para  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  respectivamente. La fase con el mayor coeficiente de electrones retrodispersados corresponde al  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , que en las micrográficas se distingue como la fase más clara ( $x\text{Fe-Li}_2\text{ZrO}_3$ ). La fase oscura es la que posee el menor coeficiente, en este caso corresponde al  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

### *3.1.5 Desorción a temperatura programada*

En la figura 3.4 se presentan los resultados de la desorción a temperatura programa (DTP). Con estos experimentos es posible analizar el comportamiento químico de las muestras de acuerdo con procesos de desorción, cuya intensidad depende las interacciones fisicoquímicas entre el sólido y el gas conforme aumenta la temperatura. Para eliminar las posibles sustancias sorbidas en condiciones ambientales, se realizó el pretratamiento descrito en la metodología a las tres muestras. Posteriormente, en el primer experimento a 150 °C, las muestras se sometieron a un flujo saturado de  $\text{CO}_2$  (60 mL/min) durante 60 minutos, en esta etapa tiene lugar la sorción de las moléculas de  $\text{CO}_2$  en los sitios activos de los materiales.

El procedimiento para el segundo experimento fue el mismo, sin embargo, primero se utilizó un flujo de  $\text{O}_2$  (60 mL/min) y después un flujo de  $\text{CO}_2$  (60 mL/min), ambos por 60 minutos. Finalmente, en ambos casos se aumentó la temperatura hasta 800 °C en un flujo de helio para llevar a cabo el proceso de desorción.

Los resultados del DTP realizados solamente con el flujo de  $\text{CO}_2$  se muestran en la figura 3.4 a). En el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  se distingue un proceso que inicia a una temperatura menor a 200 °C y corresponde a la desorción del  $\text{CO}_2$  adsorbido superficialmente. Posteriormente, a partir de 500 °C la señal de DTP incremente débilmente hasta 800 °C, indicando el proceso de desorción del  $\text{CO}_2$  quimisorbido en el material.

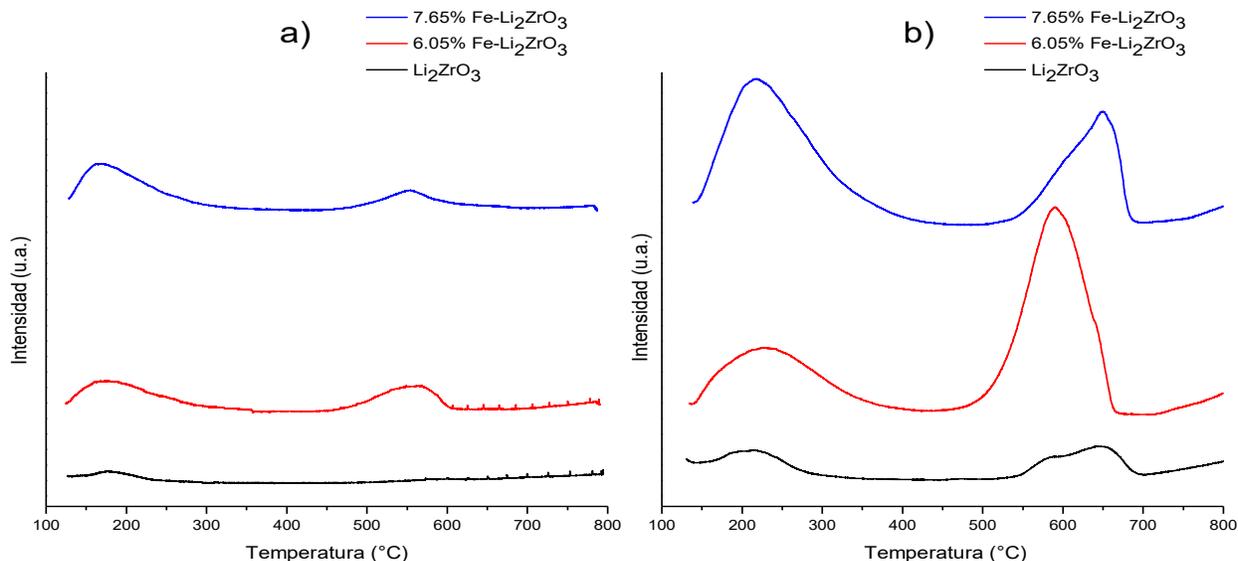


Figura 3.4. Desorción a temperatura programada: a) adsorción de CO<sub>2</sub> y b) flujo de O<sub>2</sub> previo a la adsorción de CO<sub>2</sub>

En las muestras con hierro se observan dos procesos definidos. El primero ocurre en el intervalo de temperaturas de 150 a 300 °C, y está relacionado con la desorción del CO<sub>2</sub> que fue adsorbido sobre la superficie de los materiales. La intensidad de esta señal incrementó en función del contenido de hierro, lo que indica que las interacciones fisicoquímicas superficiales entre el material y el gas son más fuertes en presencia de hierro. En el segundo proceso de desorción las señales del DTP presentan una intensidad mayor en las muestras con hierro, principalmente en el 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, las cuales indican la desorción del CO<sub>2</sub> quimisorbido. Adicionalmente, se observa que el intervalo de temperaturas en que ocurre este fenómeno se modifica, iniciando en 470 hasta 600 °C. En los tres materiales el segundo proceso de desorción se encuentra relacionado con la descomposición del Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, producto de la reacción entre los materiales y el CO<sub>2</sub>.

En el segundo experimento (figura 3.4 b), después de haber realizado una oxidación previa a la sorción de CO<sub>2</sub>, se observa que la intensidad de las señales incrementa considerablemente para los tres materiales. En el caso del Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> además del incremento en la señal del primer proceso de desorción, el intervalo de temperaturas para el segundo proceso se modifica, comienza en 550 °C y finaliza en 700 °C.

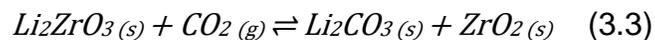
Las muestras con hierro mantienen la tendencia mostrada previamente, en la que las interacciones asociadas a la desorción superficial mejoran para la muestra 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, mientras que las relacionadas con la quimisorción son mayores para el 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Además, los intervalos de temperatura en los que ocurren estos procesos aumentan y se desplazan a temperaturas más elevadas en función del contenido de hierro. Para la primera señal este intervalo es de 150 a 400 °C. En el segundo proceso es de 500 a 670 °C para la muestra 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y de 520 a 690 °C para el 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

Estos resultados indican que la adición de hierro al Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> mejora la interacción de adsorción y química entre los materiales y el CO<sub>2</sub>. Asimismo, es evidente que la interacción del O<sub>2</sub> con las muestras modifica los procesos de sorción y desorción.

### 3.2 Captura de CO<sub>2</sub>

Después de realizar la caracterización estructural, microestructural y química superficial de las muestras Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> se evaluó su capacidad para capturar CO<sub>2</sub> mediante análisis termogravimétricos dinámicos e isotérmicos.

La reacción teórica mediante la cual se lleva a cabo la carbonatación del Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> es la siguiente:



Considerando que la estequiometría de la reacción es 1:1 y las masas molares de los reactivos, 153.1 g/mol para el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y 44.0 g/mol para el CO<sub>2</sub>, se determinó la capacidad de captura teórica máxima, la cual es de 28.7 % de CO<sub>2</sub> por gramo de Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

### 3.2.1 Análisis termogravimétrico dinámico

La figura 3.5 muestra los resultados de los experimentos termogravimétricos dinámicos en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> (60 mL/min).

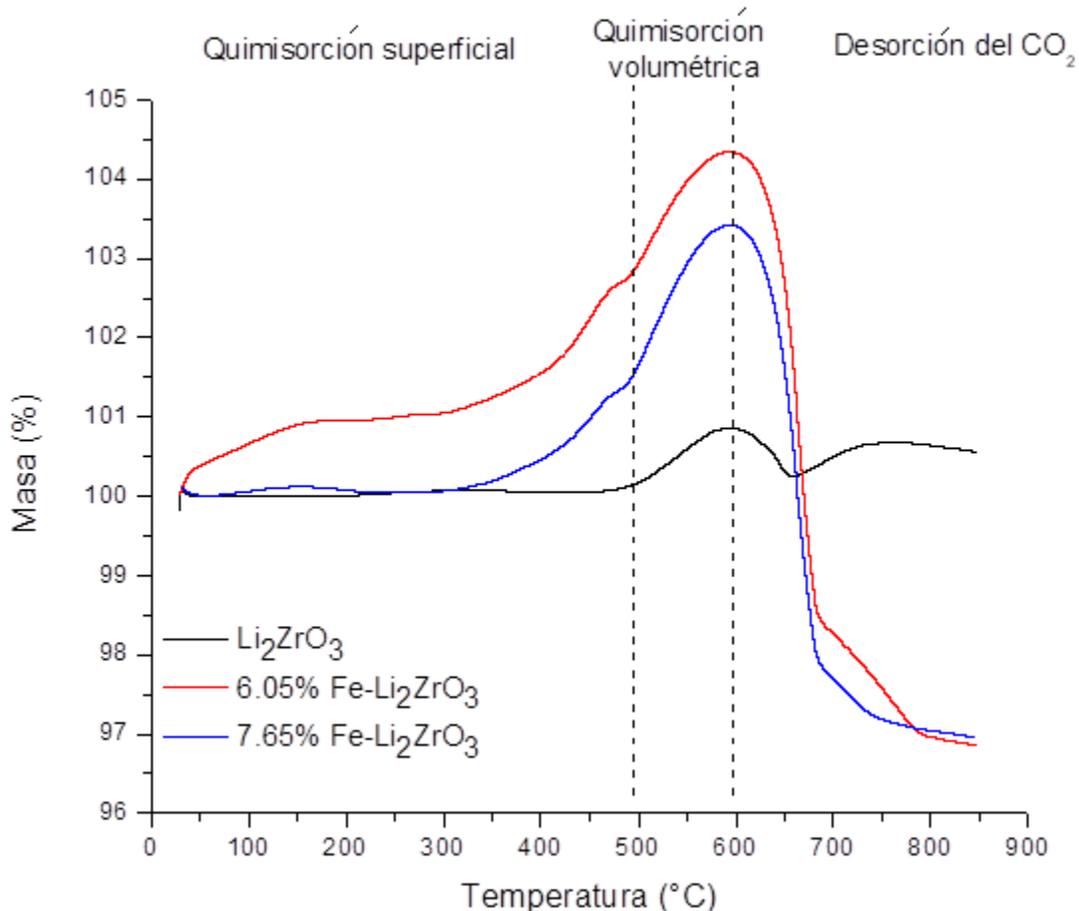


Figura 3.5. Termogramas dinámicos de las muestras Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>.

Las dos muestras con hierro presentan un comportamiento similar entre sí, en el que se observan dos procesos diferentes. Sin embargo, la muestra 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> exhibe una ganancia de masa desde el inicio del experimento a 30 °C y se aprecia que la velocidad de la reacción es mayor. Mientras que el 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> presenta cambios considerables hasta los 330 °C. Para ambos materiales, este primer proceso es atribuido a la quimisorción superficial de CO<sub>2</sub> y no es evidente en el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Posteriormente, alrededor de 480 °C comienza un segundo proceso, que corresponde a la quimisorción

volumétrica de CO<sub>2</sub>. La ganancia total en masa fue de 0.8, 4.3 y 3.4 % para el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, respectivamente.

Finalmente, antes de alcanzar los 600 °C comienza el proceso de desorción. Entre 600 y 850 °C la disminución de la masa es de 6.4 y 7.3 % para 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, respectivamente, mayor que el incremento de la misma. Esto sugiere una reactividad y captura de CO<sub>2</sub> considerable de estos materiales a temperatura ambiente, como se observó en la caracterización previa mediante DRX y MEB.

A pesar de poseer un área superficial menor, la muestra 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> presenta una mayor captura de CO<sub>2</sub>, cualitativamente, que se atribuye al hierro que se encuentra en la superficie de la muestra, favoreciendo dicho proceso.

En comparación con el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> las muestras con hierro exhiben un intervalo de temperaturas para el proceso de captura más amplio, ya que el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> presenta solo un proceso de captura de 470 a 650 °C. Cabe mencionar que el proceso que se observa para el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> posterior 650 °C corresponde a la regeneración del material y no a procesos de sorción y desorción distintos.

### *3.2.2 Análisis termogravimétricos isotérmicos*

Considerando los resultados de los análisis dinámicos, se realizaron análisis isotérmicos para las tres muestras (figura 3.6). El Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> se analizó de 500 a 700 °C (figura 3.6 a), mientras que las muestras 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> se analizaron de 400 a 600 °C (figuras 3.6 b y c), todos por 180 minutos en una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> (60 mL/min).

A 500°C el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> presenta su mayor ganancia porcentual en masa, que es de 3.40 %, lo cual equivale a una eficiencia de reacción ( $\epsilon$ ) de 11.8 %. En este caso, el aumento de masa es casi lineal sin llegar a un punto de equilibrio después de 180 minutos. Cuando la temperatura aumenta, en las isothermas de 550 a 700 °C, la captura final es menor a 1

% en los cuatro casos. No obstante, en los primeros 20 minutos del experimento, la velocidad de reacción es mayor conforme incrementa la temperatura, de 500 a 700 °C. Después de este periodo de tiempo la disminución en la captura se atribuye a la sinterización del material, debida al aumento de temperatura.

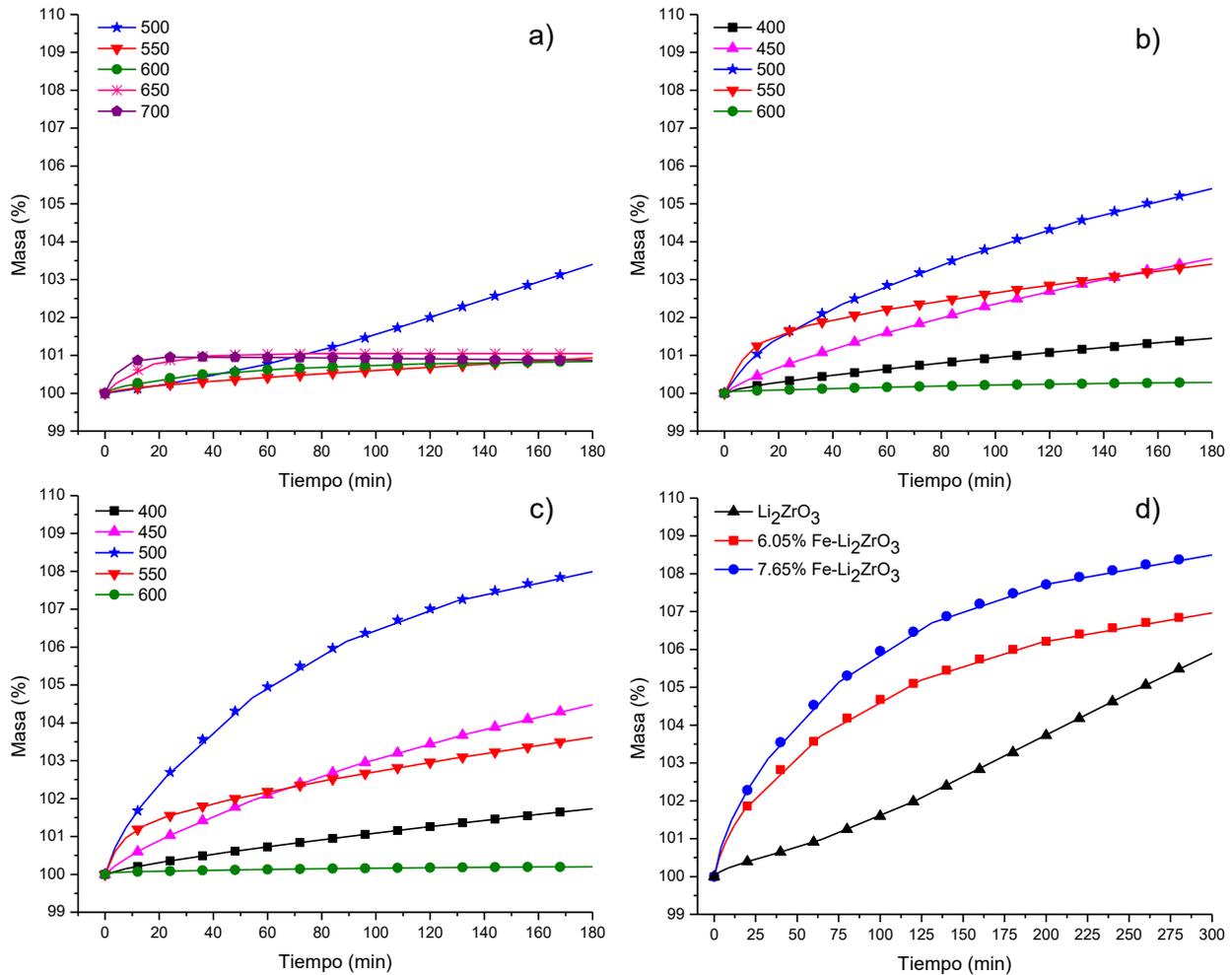


Figura 3.6. Termogramas isotérmicos de las muestras a)  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , b) 6.05%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , c) 7.65%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y d) comparación de las tres muestras a 500 °C y 300 minutos, realizados en una atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$  (60 mL/min)

En las muestras 6.05%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y 7.65%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  se observa el siguiente comportamiento de captura similar. De 400 a 500 °C la captura incrementa, alcanzando la máxima captura en 500 °C, en ambos casos. En este intervalo de temperaturas, el incremento en la captura se atribuye a la formación de poros debido a la presencia de partículas muy pequeñas ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sobre la superficie del material (74). Estas partículas son el producto de la reacción entre la muestra y el  $\text{CO}_2$ . Esta porosidad

permite que la difusión del CO<sub>2</sub> continúe y siga reaccionando con las muestras hasta 500 °C, temperatura a la cual comienza la quimisorción volumétrica y se observa la mayor captura. Después, a 550 °C la captura disminuye. Sin embargo, durante los primeros minutos del experimento la cinética de captura es similar e incluso mayor, en el caso del 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, que a 500 °C. Esta disminución se debe a la sinterización de la capa externa (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) del material y en consecuencia a la pérdida de la porosidad, dificultando la difusión del CO<sub>2</sub>. A esta temperatura la quimisorción debe estar controlada por los procesos difusivos a través de la estructura cristalina de las muestras. Finalmente, 600 °C la captura de CO<sub>2</sub> es prácticamente nula, ya que es la temperatura a la que comienza el fenómeno de desorción.

Para el 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> los valores en la captura final aumentan de 1.45 a 3.56 y 5.40 % para las temperaturas de 400, 450 y 500 °C ( $\epsilon = 18.8 \%$ ), respectivamente. A 550 °C la captura disminuye a 3.41 % y en 600 °C hasta 0.28 %. En el caso de la muestra 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, la tendencia es la misma. A 400, 450 y 500 °C las capturas finales son de 1.73, 4.48 y 7.99 % ( $\epsilon = 27.8 \%$ ) respectivamente. A 550 °C disminuye a 3.62 % y a 600 °C hasta 0.20 %.

Estos resultados son consistentes con los observados en los análisis dinámicos. En ambos experimentos es posible distinguir que entre 400 y 500 °C se lleva a cabo la captura superficial del CO<sub>2</sub> en las muestras 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Aproximadamente a 500 °C comienza la quimisorción volumétrica, la cual disminuye después de los 550 °C.

Adicionalmente, se realizó un análisis isotérmico a 500 °C y por 300 minutos para los tres materiales tratando de alcanzar un punto de equilibrio (figura 3.6 d). A pesar de que no se alcanza un equilibrio, se observa que las tres muestras siguen capturando CO<sub>2</sub>, aunque a una velocidad más lenta. La ganancia porcentual de masa aumentó a 5.90 ( $\epsilon = 20.5 \%$ ), 6.96 ( $\epsilon = 24.2 \%$ ) y 8.50 % ( $\epsilon = 29.6 \%$ ) para el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, respectivamente. Estos resultados indican que la presencia de hierro (Fe<sup>3+</sup>)

dentro de la estructura del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , así como en la superficie ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) mejoran considerablemente los procesos de captura superficial y volumétrica de  $\text{CO}_2$ .

### 3.2.3 Caracterización de los productos de los análisis isotérmicos

Para confirmar y analizar los procesos de captura en las tres muestras, se realizó DRX y MEB a los productos de los experimentos isotérmicos realizados a  $500^\circ\text{C}$  y 300 minutos.

#### 3.2.3.1 Difracción de rayos X

En los tres difractogramas de la figura 3.7 se observan las reflexiones de la fase monoclinica del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  (JCPDS 00-033-0843), lo cual indica un proceso incompleto de carbonatación.

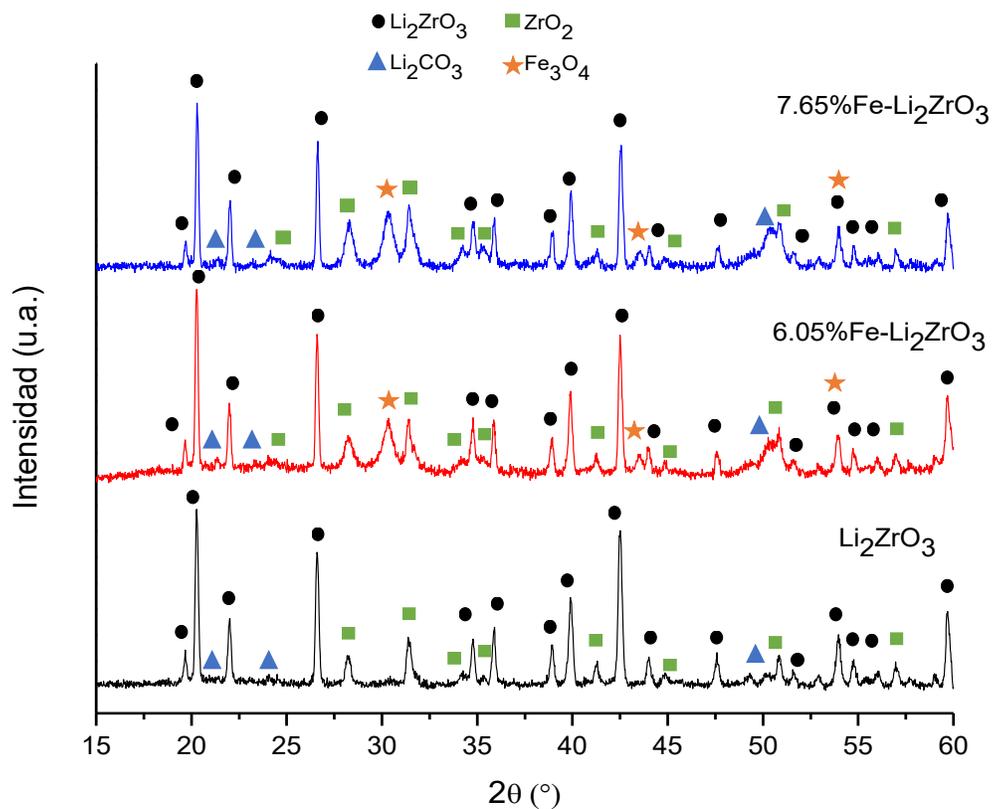


Figura 3.7. Difractogramas de rayos X de los productos obtenidos en los análisis isotérmicos realizados a  $500^\circ\text{C}$  durante 300 minutos para las muestras  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , 6.05%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y 7.65%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

Asimismo, se encuentran las fases del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (JCPDS 01-087-0728) y  $\text{ZrO}_2$  (JCPDS 01-078-1807), productos de la reacción de carbonatación, ver reacción 3.2. En las muestras 6.05%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y 7.65%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  se distingue una fase adicional que corresponde al óxido de hierro (II, III),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS 00-050-1089). La presencia de esta fase se discute más adelante.

### 3.2.3.2 Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías se obtuvieron utilizando electrones retrodispersados. En la figura 3.8 se presentan las micrografías de las muestras 6.05%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y 7.65%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  después de realizar el análisis isotérmico.

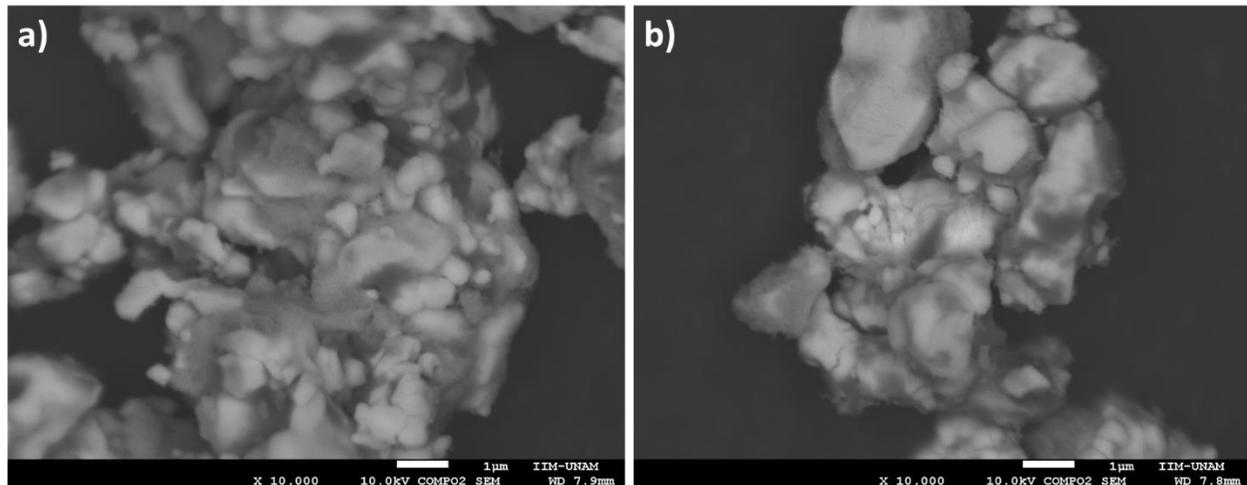


Figura 3.8. Micrografías de los productos obtenidos en los análisis isotérmicos realizados a 500 °C durante 300 minutos para las muestras: a) 6.05%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y b) 7.65%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

En las micrografías se observa la formación de partículas más pequeñas ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ) con formas esféricas, aglomeradas sobre las partículas de mayor tamaño. Asimismo, la superficie de ambas muestras presenta una textura más rugosa. Es evidente la presencia de distintas fases, como consecuencia de la reacción de carbonatación; por lo cual se calcularon los coeficientes de electrones retrodispersados para las fases observadas en los difractogramas (ecuación 3.2). Los coeficientes de electrones retrodispersados obtenidos son de 0.064 para el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , de 0.214, 0.183 y 0.137 para  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y

$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , respectivamente. Esto indica que la fase oscura corresponde al  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y la fase más clara a la fase compuesta por  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

#### 3.2.4 Análisis cinético de las isotermas de captura de $\text{CO}_2$

Los análisis isotérmicos de las muestras  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , 6.05%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y 7.65%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , se complementaron con un estudio cinético de primer orden empleando los datos obtenidos en las isotermas realizadas en una atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$ , con la finalidad de calcular las constantes de velocidad.

Para realizar el ajuste matemático se consideraron los primeros 60 segundos de reacción, dado que durante este periodo de tiempo es posible asumir que la reacción que se lleva a cabo es de primer orden, en donde se considera solamente la reacción entre el  $\text{CO}_2$  y la muestra. Además, la atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$  representa un exceso respecto a la concentración de xFe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , por lo que se considera que la reacción solo dependerá de la concentración de la muestra. Para realizar los cálculos se considera la ganancia de masa en términos de la concentración de xFe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

Considerando la reacción general:



La velocidad de esta reacción está dada por:

$$r = k[\text{CO}_2]^\alpha [\text{Li}_2\text{ZrO}_3]^\beta \quad (3.5)$$

En donde  $\alpha$  y  $\beta$  son los órdenes de reacción, dado que  $\alpha = 0$ , la expresión anterior se simplifica a:

$$r = k(1)[\text{Li}_2\text{ZrO}_3]^\beta \quad (3.6)$$

Por último, para realizar el cálculo de las constantes de velocidad se utilizó el modelo de primer orden:

$$\ln[Li_2ZrO_3] = -kt \quad (3.7)$$

Los resultados obtenidos del análisis cinético se presentan en la tabla 3.4 y las gráficas correspondientes en la figura 3.9. Las constantes de velocidad se obtuvieron mediante una regresión lineal al ajuste cinético de primer orden.

Tabla 3.4. Constantes cinéticas de los análisis isotérmicos de la captura de CO<sub>2</sub>

Temperatura	Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>		6.05%Fe-Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>		7.65%Fe-Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	
	k [s <sup>-1</sup> ]	R	k [s <sup>-1</sup> ]	R	k [s <sup>-1</sup> ]	R
400			5.0767x10 <sup>-6</sup>	0.9989	3.9292x10 <sup>-6</sup>	0.9998
450			9.3661x10 <sup>-6</sup>	0.9993	1.1354x10 <sup>-5</sup>	0.9999
500	1.2943x10 <sup>-6</sup>	0.9911	1.6943x10 <sup>-5</sup>	0.9999	3.5080x10 <sup>-5</sup>	0.9999
550	2.4872x10 <sup>-6</sup>	0.9901	2.3069x10 <sup>-5</sup>	0.9999	2.9221x10 <sup>-5</sup>	0.9998
600	7.2354x10 <sup>-6</sup>	0.9998	3.7926x10 <sup>-6</sup>	0.9952	3.7081x10 <sup>-6</sup>	0.9983
650	1.0210x10 <sup>-5</sup>	0.9996				
700	2.6668x10 <sup>-5</sup>	0.9999				

Durante los primeros 60 segundos el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> presenta la cinética de captura más rápida a 700 °C. No obstante, al finalizar el experimento la mayor captura de CO<sub>2</sub> se lleva a cabo a 500 °C, temperatura en la que se observa la menor constante de velocidad. En el caso de la muestra 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, la constante de velocidad es mayor a 550 °C. Para la muestra 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> la cinética más rápida se presenta a 500 °C, temperatura a la cual se realiza la mayor captura de CO<sub>2</sub>, comparando los tres materiales.

Los valores de estas constantes cinéticas concuerdan con los resultados observados en los análisis isotérmicos (figura 3.6), puesto que durante tiempos cortos de reacción presentan la misma tendencia. Adicionalmente, estos resultados demuestran que la adición de hierro al Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> modifica la cinética de captura, mejorándola significativamente entre 500 y 550 °C.

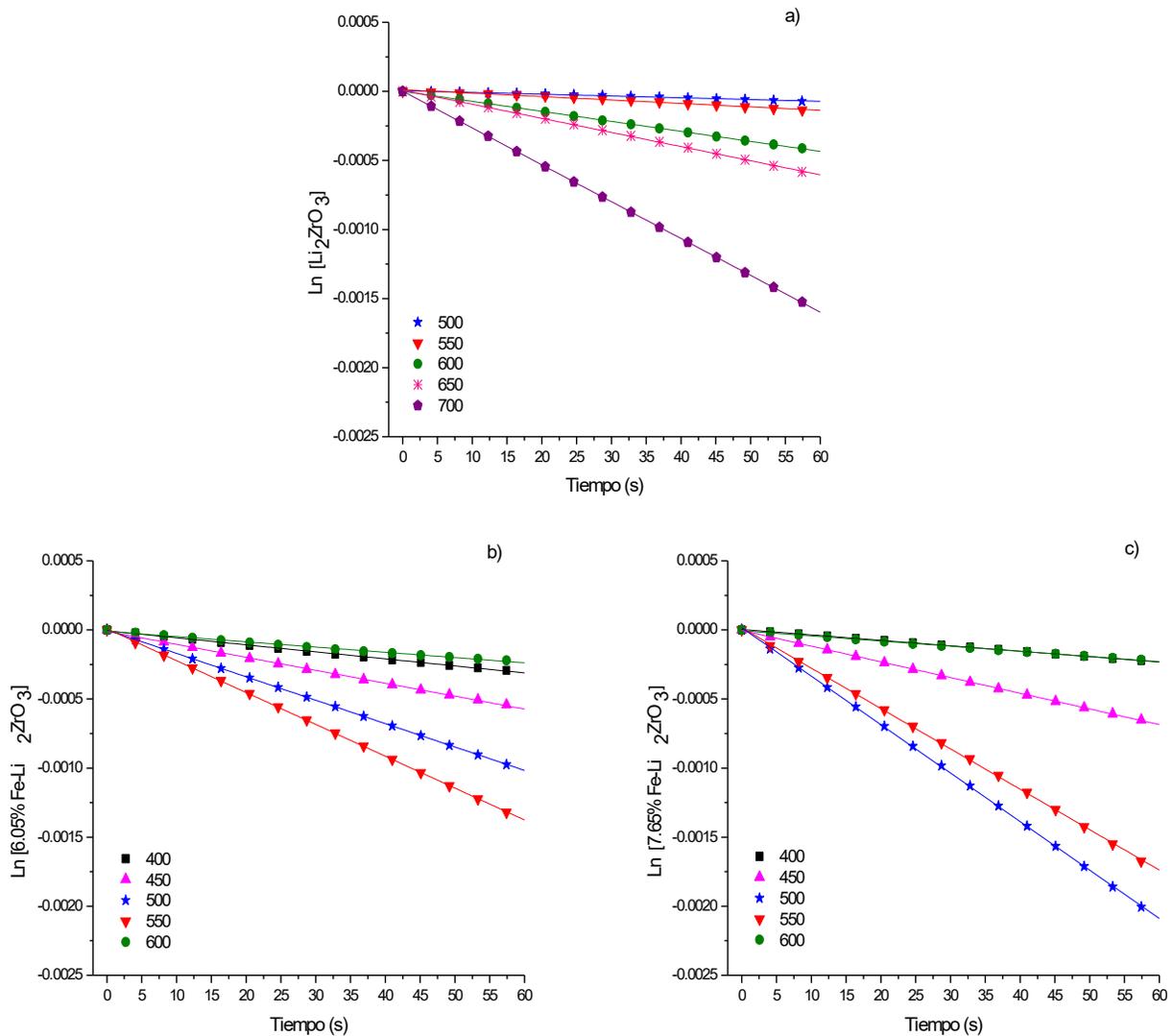
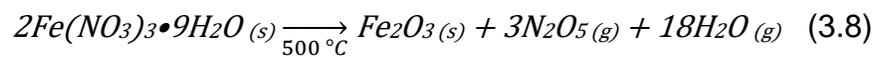


Figura 3.9. Ajuste lineal del modelo cinético de primer orden para las isotermas de las muestras: a)  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , b) 6.05%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y c) 7.65%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

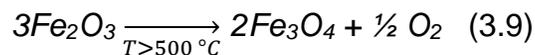
Considerando el método de síntesis empleado y los resultados obtenidos en la caracterización estructural y microestructural, se propone la descomposición térmica del  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  para dar lugar a la formación de óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) superficial en las dos muestras de estudio, de acuerdo con la siguiente reacción (75):



Además, de acuerdo con los resultados de DRX una pequeña cantidad de hierro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) se incorpora a la estructura del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

Los resultados de los análisis termogravimétricos dinámicos e isotérmicos muestran dos etapas distintas en el proceso de captura de  $\text{CO}_2$ . La primera etapa corresponde a la quimisorción superficial del  $\text{CO}_2$ . Este proceso es explicado en base a la teoría ácido-base de Lux y Flood. El  $\text{CO}_2$ , debido a su naturaleza ácida, es capaz de aceptar un anión  $\text{O}^{2-}$  generando carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ . El  $\text{O}^{2-}$  proviene del cerámico alcalino, en este caso de la estructura del  $x\text{Fe-Li}_2\text{ZrO}_3$  (42).

La presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en las muestras mejora la captura superficial de  $\text{CO}_2$ . Esto se debe a que los óxidos de hierro actúan como donadores de  $\text{O}^{2-}$ , debido a la interacción entre los oxígenos superficiales unidos al átomo de Fe y el  $\text{CO}_2$ . Como consecuencia de la liberación de oxígeno por parte del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , el hierro se reduce parcialmente (54,76):



La segunda etapa del proceso de captura, que corresponde a la quimisorción volumétrica, también se ve mejorada por la presencia de hierro en los materiales. Debido a que el hierro incrementa la movilidad de iones  $\text{O}^{2-}$ , lo que reduce la dependencia del proceso de quimisorción de la difusión de oxígeno a través de la estructura del  $x\text{Fe-Li}_2\text{ZrO}_3$ . A su vez, el aumento en la movilidad de iones  $\text{O}^{2-}$  facilita la difusión de los cationes  $\text{Li}^{1+}$ , incrementando la velocidad de reacción (55,77).

### 3.2.5 Ciclabilidad

En la figura 3.10 se presentan las pruebas de ciclabilidad realizadas en los materiales con hierro. En ambos experimentos se observa que la captura incrementa en cada ciclo. La muestra  $6.05\%\text{Fe-Li}_2\text{ZrO}_3$  (figura 3.10 a) capturó 6.7 % en masa ( $\epsilon = 23.3\%$ ) durante el primer ciclo. En el décimo ciclo la captura aumentó a 11.3 % en masa, con una eficiencia de reacción de 39.3 %. En la muestra  $7.65\%\text{Fe-Li}_2\text{ZrO}_3$  (figura 3.10 b) se

observa un comportamiento similar. Sin embargo, el incremento en la captura no presenta un incremento tan alto. Durante el primer ciclo la captura es de 6.1 % en masa ( $\epsilon = 21.2\%$ ) y después de diez ciclos incrementa a 8.9 %, con una eficiencia del 31.0 %.

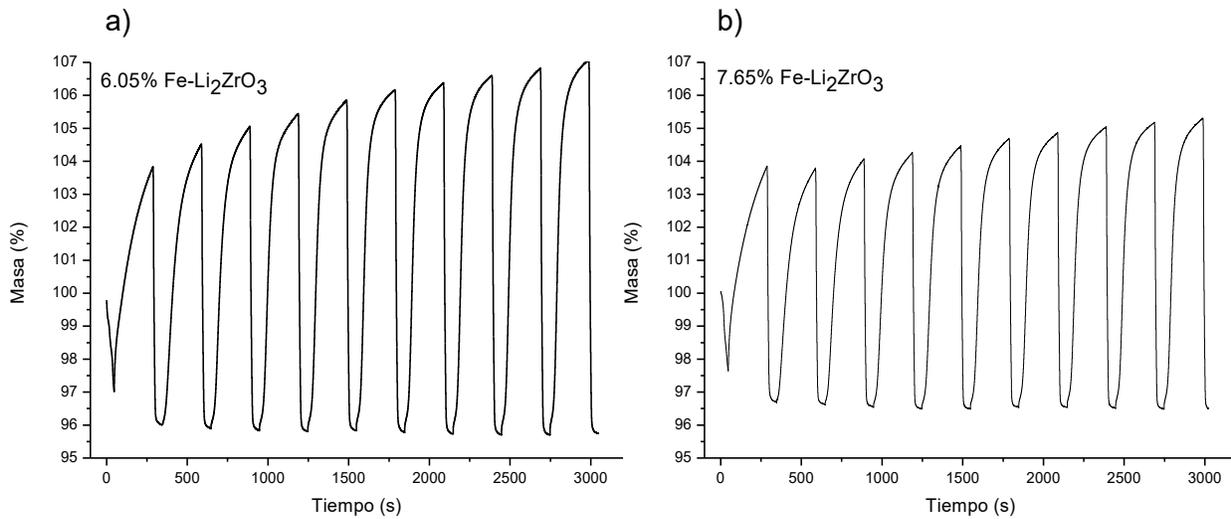


Figura 3.10. Pruebas de ciclabilidad de las muestras: a) 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y b) 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

El incremento en la captura de CO<sub>2</sub> durante cada ciclo puede atribuirse a la generación de fracturas en las partículas de los materiales, las cuales aumentan con cada ciclo. Sin embargo, con mayores cantidades de hierro este proceso de fragmentación podría disminuir, como se observa en los resultados obtenidos, dado que el material con mayor contenido de hierro presentó la menor captura después de diez ciclos.

### 3.2.6 Efecto del oxígeno en la captura del CO<sub>2</sub>

Considerando los resultados anteriores y la importancia de la difusión de los átomos de oxígeno en los procesos de carbonatación, así como la posible influencia de este fenómeno en la reducción del hierro (observada en DRX, figura 3.7), se realizaron análisis isotérmicos de 400 a 600 °C con una presión parcial de O<sub>2</sub> de 5 % ( $P_{O_2} = 0.05$ ), con la finalidad de evaluar el efecto de la presencia de oxígeno en la captura de CO<sub>2</sub>. En algunas investigaciones se ha demostrado que la presencia de oxígeno, en pequeñas cantidades,

incrementa la cinética de quimisorción de algunos cerámicos alcalinos y en algunos casos aumenta la captura de CO<sub>2</sub> (55,77,78).

### 3.2.6.1 Análisis termogravimétricos dinámicos

En la figura 3.11 se presentan los análisis dinámicos en presencia de oxígeno (P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.05) y los análisis realizados solamente con CO<sub>2</sub>, con fines comparativos.

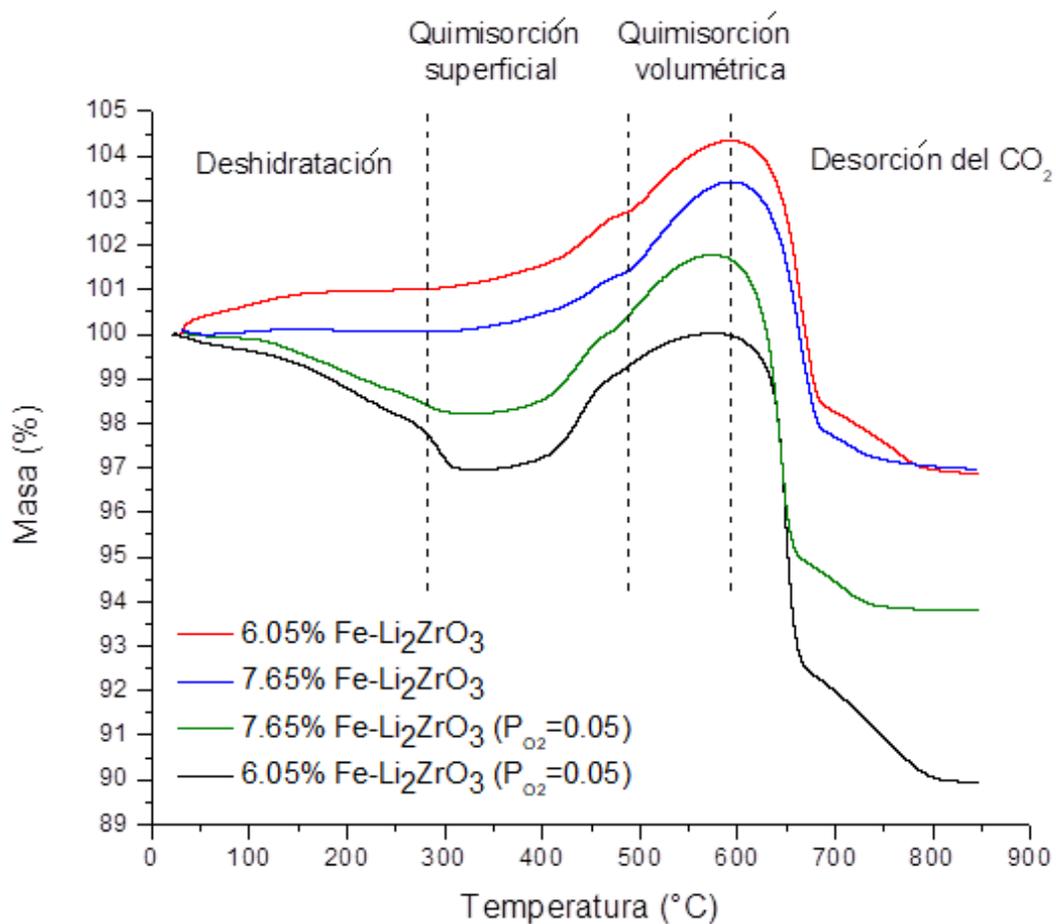


Figura 3.11. Termogramas dinámicos de las muestras Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> en presencia de O<sub>2</sub>

En los cuatro termogramas se observa un comportamiento en la captura parecido. Sin embargo, los que se realizaron en presencia de oxígeno presentan un proceso de

deshidratación desde el inicio del experimento, a 30 °C, hasta 330 °C. A partir 330 °C y de forma lenta comienza la captura superficial de CO<sub>2</sub>. Al igual que en los análisis dinámicos realizados sin O<sub>2</sub>, se distingue el proceso de quimisorción volumétrica, que en este caso comienza a temperaturas menores, alrededor de 460 °C. De la misma forma, la desorción final se ve modificada por la adición de O<sub>2</sub> al flujo de gas, ya que comienza a 580 °C.

Los resultados anteriores no muestran una mejora significativa en la captura de CO<sub>2</sub>. Las capturas totales de las muestras 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> fueron de 3.1 y 3.6 % en masa, respectivamente. Además, la desorción de CO<sub>2</sub> es mayor en presencia de O<sub>2</sub>. La desorción para el 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> fue de 10.1 % y para el 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> de 8.0% en masa. De acuerdo con estos resultados el oxígeno influye significativamente en los procesos de desorción.

### *3.2.6.2 Análisis termogravimétricos isotérmicos*

A pesar de que en los experimentos dinámicos la captura de CO<sub>2</sub> parece no mejorar en presencia de O<sub>2</sub>, los experimentos isotérmicos demuestran que a una temperatura determinada y periodos de tiempo largos la captura mejora significativamente. Las figuras 3.12 y 3.13 muestran las isotermas de las muestras 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, en presencia de oxígeno (P<sub>O<sub>2</sub></sub>= 0.05, P<sub>CO<sub>2</sub></sub>=0.95).

La muestra 6.05 %Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> fue la que presentó los mayores incrementos en la captura de 400 a 550 °C. En presencia de oxígeno la captura final a 400 °C aumentó de 1.45 a 5.25 % comparándola con el experimento en ausencia de oxígeno. A 450 °C se presenta la mayor diferencia entre las capturas de CO<sub>2</sub> de ambos experimentos, sin oxígeno la captura fue de 3.56 % y con oxígeno de 8.34 %. Sin embargo, la mayor captura en ambos experimentos fue a 500 °C, aumentando de 5.40 a 9.20 % ( $\epsilon$ = 32.0 %). A 550 °C y en presencia de oxígeno la captura fue de 7.21 % contra 3.41 % en ausencia de este gas. Finalmente, a 600 °C se observa una ligera disminución en la captura, la cual fue de 0.04 %.

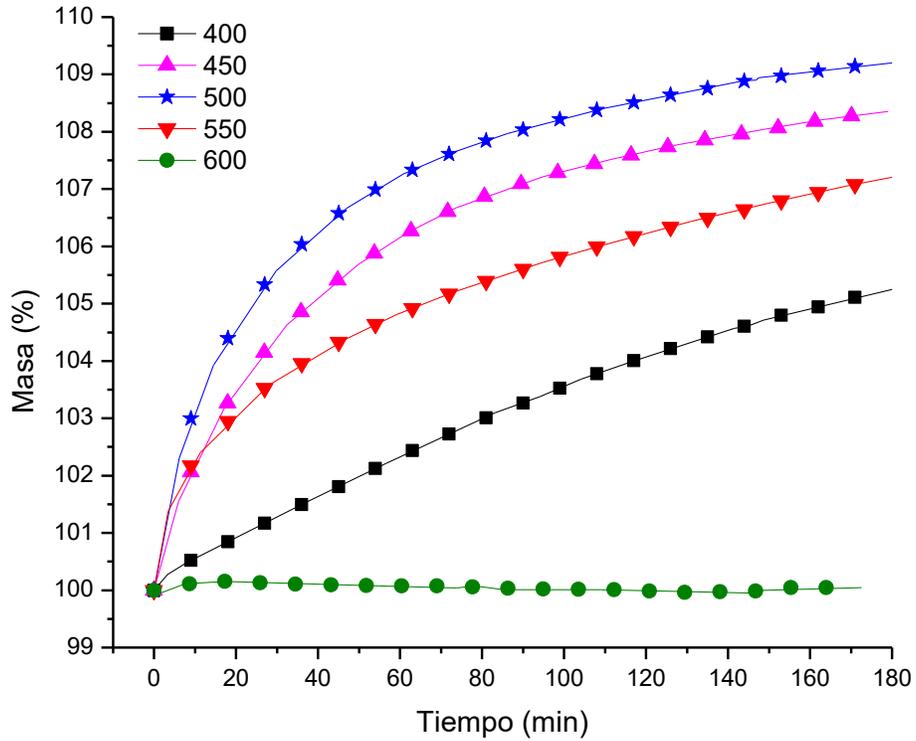


Figura 3.12. Termogramas isotérmicos de la muestra 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> en presencia de O<sub>2</sub> (P<sub>O<sub>2</sub></sub>= 0.05, P<sub>CO<sub>2</sub></sub>=0.95).

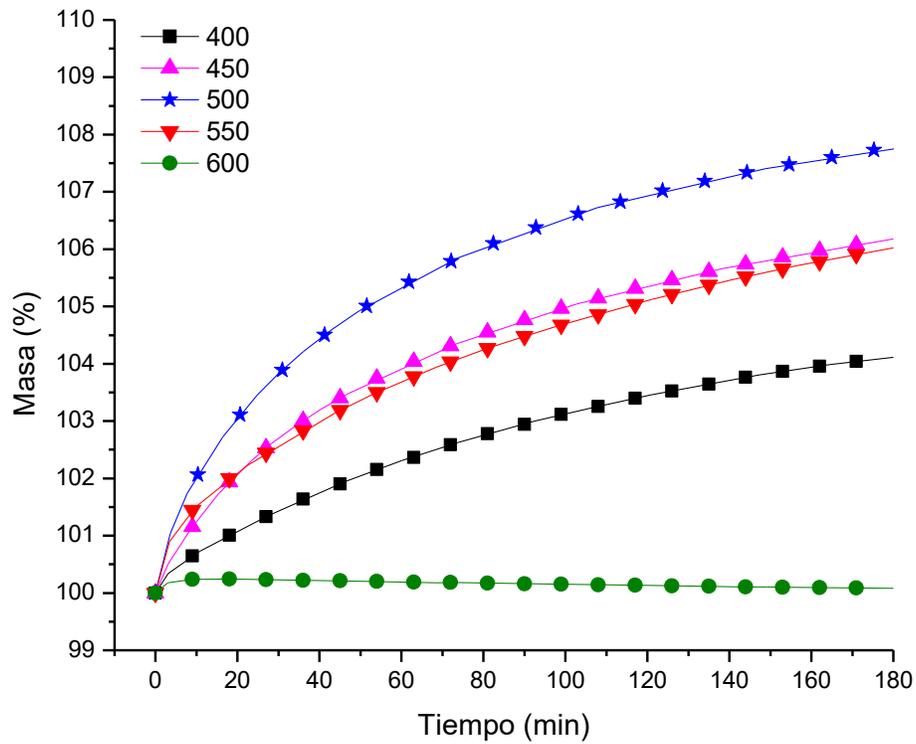


Figura 3.13. Termogramas isotérmicos de la muestra 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> en presencia de O<sub>2</sub> (P<sub>O<sub>2</sub></sub>= 0.05, P<sub>CO<sub>2</sub></sub>=0.95).

La muestra 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, a 400 °C aumenta de 1.73 a 4.11 % y a 450 °C de 4.48 a 6.17 %. A pesar de que en estas condiciones la isoterma realizada a 500 °C sigue siendo la de mayor captura, de 7.77 % ( $\epsilon = 27.0$  %), comparándola con la realizada sin oxígeno no presenta mejoras, al contrario, se observa una ligera disminución de 0.22 % en la captura final. A 550 °C la captura mejora de 3.62 % a 6.00 %. Finalmente, a 600 °C la captura disminuye de 0.20 % a 0.08 %.

Comparando todos los resultados, cuando se añade oxígeno al flujo de gas la mejor captura se observa en la muestra 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> a 500 °C. Asimismo, se observa que con o sin oxígeno en el flujo del gas las isotermas de los dos experimentos (figuras 3.6, 3.12 y 3.13) presentan la misma tendencia. La captura aumenta de 400 a 500 °C y disminuye en 550 °C hasta alcanzar el proceso de desorción a 600 °C.

Estos resultados indican que la presencia de oxígeno mejora los dos procesos de quimisorción observados en los experimentos dinámicos; la captura superficial a partir de 400°C y antes los 450 °C, así como la quimisorción volumétrica que comienza entre los 450 y 500 °C.

### *3.2.6.3 Análisis cinético de las isotermas de captura de CO<sub>2</sub>*

Se realizó un análisis cinético de primer orden con los datos obtenidos de las isotermas realizadas en presencia de oxígeno ( $P_{O_2} = 0.05$ ,  $P_{CO_2} = 0.95$ ), de acuerdo con las ecuaciones 3.5 a 3.7. Este análisis se realizó sabiendo que la adición de oxígeno al flujo de gas mantuvo un comportamiento lineal (durante 60 s), y el exceso de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> respecto a la concentración de las muestras xFe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

Las constantes de velocidad se obtuvieron mediante una regresión lineal al ajuste cinético de primer orden, los resultados se muestran en la tabla 3.5 y las gráficas correspondientes en la figura 3.14.

Tabla 3.5. Constantes cinéticas de los análisis isotérmicos de la captura de CO<sub>2</sub> en presencia de O<sub>2</sub> (P<sub>O<sub>2</sub></sub>= 0.05, P<sub>CO<sub>2</sub></sub>=0.95).

Temperatura	6.05%Fe-Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>		7.65%Fe-Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	
	k [s <sup>-1</sup> ]	R	k [s <sup>-1</sup> ]	R
400	1.8317x10 <sup>-5</sup>	0.9978	2.2109x10 <sup>-5</sup>	0.9950
450	7.4090x10 <sup>-5</sup>	0.9867	3.2728x10 <sup>-5</sup>	0.9986
500	8.7345x10 <sup>-5</sup>	0.9998	5.8221x10 <sup>-5</sup>	0.9956
550	7.7767x10 <sup>-5</sup>	0.9955	5.7629x10 <sup>-5</sup>	0.9999
600	Estos datos no se ajustaron al modelo cinético de primer orden		1.5049x10 <sup>-5</sup>	0.9956

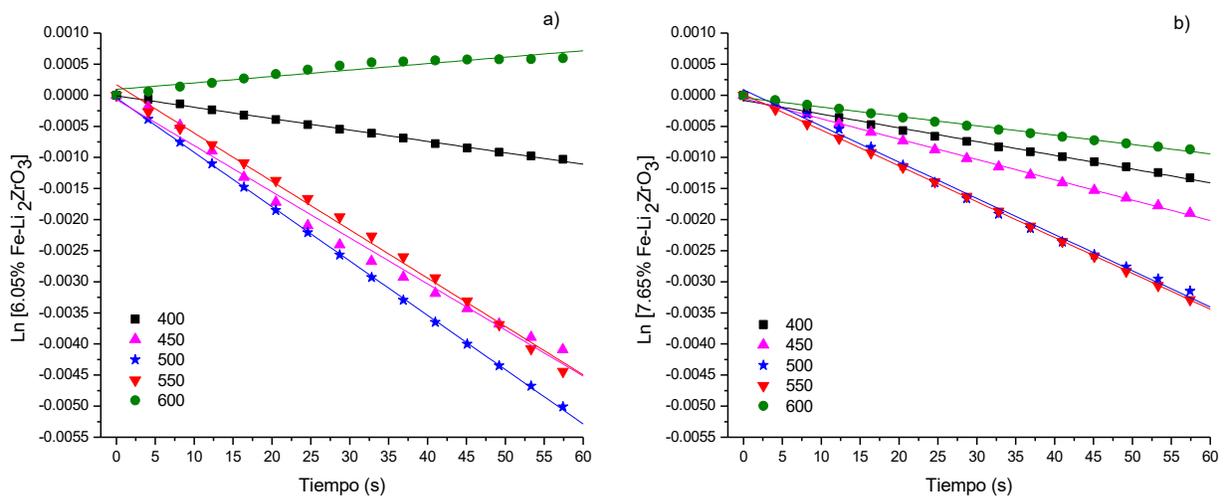


Figura 3.14. Ajuste lineal del modelo cinético de primer orden para las isotermas de las muestras: a) 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y b) 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, en presencia de O<sub>2</sub> (P<sub>O<sub>2</sub></sub>= 0.05, P<sub>CO<sub>2</sub></sub>=0.95).

De acuerdo con los resultados de la tabla 3.5, la adición de oxígeno incrementa la cinética de reacción en todo el intervalo de temperaturas para ambas muestras. En comparación con las isotermas hechas en ausencia de oxígeno (tabla 3.4) la muestra 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> exhibe la cinética de captura más alta a 500 °C, con una constante de velocidad de 8.7345 x 10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup>. La muestra 7.65%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> también presenta la mayor constante de velocidad a 500 °C, que es de 5.8221 x 10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup>.

Cabe mencionar que los datos de la isoterma a 600 °C de la muestra 6.05%Fe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> no se ajustaron al modelo cinético de primer orden, como se observa en la figura 3.14 a).

La tendencia observada con y sin oxígeno es similar en ambas muestras, las constantes de velocidad aumentan de 400 a 500 °C y posteriormente disminuyen. Es evidente que la adición de oxígeno el flujo de gas no sólo mejora la captura total de CO<sub>2</sub>, sino que incrementa la cinética de reacción. La presencia de oxígeno en el flujo del gas incrementa la captura de CO<sub>2</sub>, ya que a temperaturas altas las moléculas de O<sub>2</sub> son disociadas en la superficie de las muestras debido a la presencia de hierro. Este oxígeno participa en la formación del ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, como ya se discutió previamente (77). En ausencia de oxígeno, los iones O<sup>2-</sup> que forman parte de la red cristalina del Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> son los que participan en la reacción de carbonatación; esto representa una limitante para la quimisorción del CO<sub>2</sub>. Adicionalmente, la propiedad del hierro de presentar diferentes estados de oxidación ayuda a una mayor afinidad por el oxígeno, mejorando la difusión de los iones O<sup>2-</sup> (55,77,78).

Finalmente, en la figura 3.15 se presenta un esquema general del proceso de quimisorción propuesto para las muestras xFe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

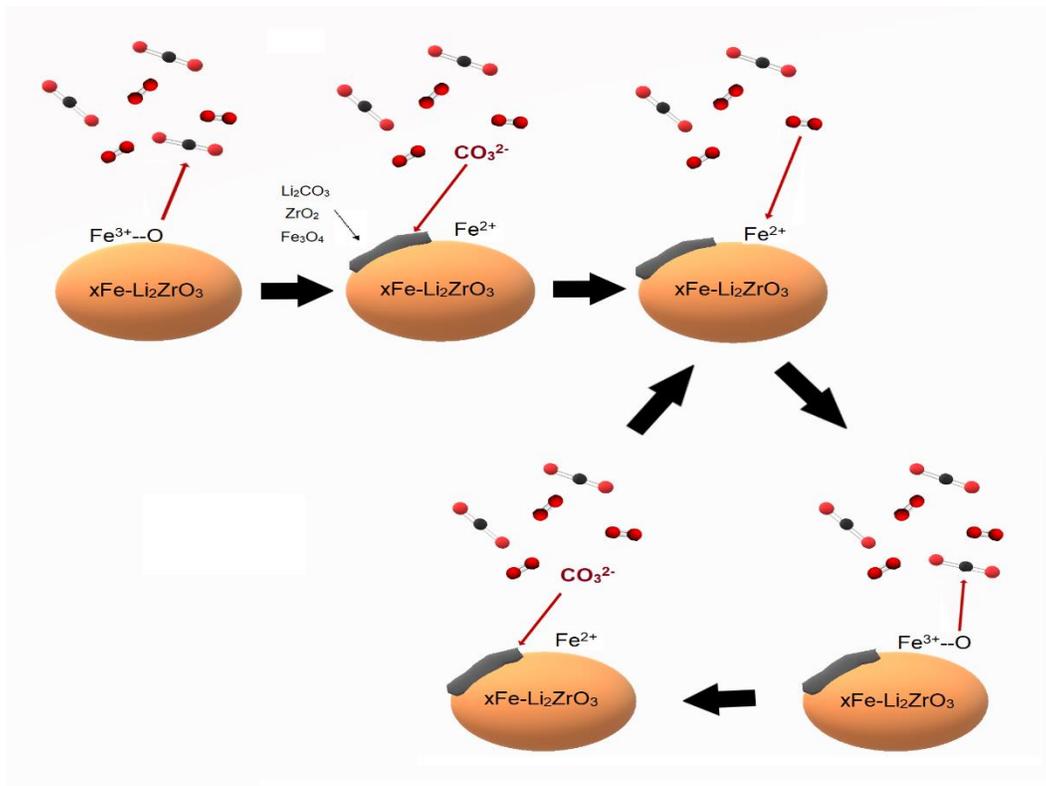


Figura 3.15. Diagrama representativo del proceso de quimisorción en las muestras xFe-Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> en presencia de oxígeno (77).

En el esquema se representa el cambio en el estado de oxidación del hierro en función de la disociación y liberación de oxígeno,  $O^{2-}$ , la cual corresponde al proceso de oxidación. Conforme avanza el proceso de quimisorción algunos átomos de hierro deben reducirse y estabilizarse dando lugar a la formación del  $Fe_3O_4$  y disminuyendo el intercambio de  $O^{2-}$ . Asimismo, en cada ciclo la capa exterior compuesta de  $Li_2CO_3$ ,  $ZrO_2$  y  $Fe_3O_4$  aumenta. De acuerdo con los resultados obtenidos y el mecanismo propuesto, el hierro funciona como especie intermedia y catalítica, actuando en tres pasos principales del proceso: 1) reducción, 2) oxigenación y 3) oxidación (77).

## CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

---

El zirconato de litio se sintetizó mediante una reacción en estado sólido. Posteriormente, se realizó la impregnación por humedad incipiente con una disolución 0.5 M de nitrato de hierro (III) ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) a cinco muestras, de las cuales solo se consideraron dos ( $x\text{Fe-Li}_2\text{ZrO}_3$ ).

Las muestras se nombraron como 6.05%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y 7.65%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , debido a los resultados obtenidos en la caracterización mediante FRX. De acuerdo con los análisis de DRX, ambas muestras conservaron la estructura cristalina del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y se observó la presencia de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Adicionalmente, con el cálculo de los parámetros de red, se encontró que la celda cristalina se contrae, debido a la sustitución parcial de cationes zirconio ( $\text{Zr}^{4+}$ ) por hierro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) en la estructura del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . Con los análisis mediante adsorción y desorción de nitrógeno se determinó que las muestras no presentan porosidad. Además, la incorporación parcial de hierro en la estructura cristalina aumenta ligeramente el área superficial. En las imágenes obtenidas mediante MEB se observó que la adición de hierro al  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  provoca cambios en la morfología de las partículas e incrementa su tamaño. Finalmente, en los experimentos de DTP las muestras  $x\text{Fe-Li}_2\text{ZrO}_3$  exhibieron interacciones más fuertes entre los materiales y el  $\text{CO}_2$ , que el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

Para evaluar la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  de las tres muestras se realizaron experimentos termogravimétricos dinámicos e isotérmicos. Los análisis dinámicos mostraron que los materiales con hierro son capaces de capturar el  $\text{CO}_2$  en un intervalo de temperaturas mucho más amplio que el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , desde la ambiente hasta 550 °C. En este proceso se distinguen dos etapas, la quimisorción superficial y la volumétrica. Posteriormente, en los análisis isotérmicos se encontró que las tres muestras presentan la mayor captura a 500 °C por 300 minutos; la cual es de 5.90 ( $\epsilon = 20.5 \%$ ), 6.96 ( $\epsilon = 24.2 \%$ ) y 8.50 % ( $\epsilon = 29.6 \%$ ) en masa para el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , 6.05%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y 7.65%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , respectivamente.

Se caracterizaron los productos de las isotermas realizadas a 500 °C por 300 minutos. En DRX se observaron las fases del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ , productos de la reacción de carbonatación. También se encontró la fase del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , lo cual indica un proceso incompleto de carbonatación. Además, se determinó la presencia de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en las muestras 6.05%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y 7.65%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , indicando la reducción parcial del hierro durante la carbonatación del material. Mediante MEB se observó una disminución en el tamaño de las partículas. De acuerdo con los resultados obtenidos, se propuso la formación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sobre la superficie de las muestras xFe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

Los análisis cinéticos de primer orden, realizados con los datos de las isotermas, mostraron que la presencia de hierro en las muestras xFe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  incrementa la velocidad de reacción, al menos durante el primer minuto del proceso, mejorándolo significativamente entre 500 y 550 °C.

Los experimentos de ciclabilidad mostraron que la captura de  $\text{CO}_2$  incrementa en cada ciclo en las muestras xFe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . Después de diez ciclos la muestra 6.05%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  presentó una captura de 11.3 % en masa, con la mayor eficiencia de reacción de 39.3%. La muestra 7.65%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  capturó 8.9 % en masa ( $\epsilon = 31.0$  %).

Finalmente, se realizaron análisis dinámicos e isotérmicos en presencia de oxígeno. La adición de este gas mejoró la eficiencia de captura de las tres muestras, así como la velocidad de reacción. Los mejores resultados se observaron en la muestra 6.05%Fe- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  a 500 °C, con una captura de 9.20% en masa ( $\epsilon = 32.0$  %).

Los resultados obtenidos muestran claramente que la adición de hierro al  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , así como la presencia de oxígeno en el flujo de gas, mejoran de forma significativa la captura de  $\text{CO}_2$ , en el intervalo de temperaturas de 400 a 550 °C. Estos resultados se atribuyen principalmente a la capacidad del hierro de disociar las moléculas de  $\text{O}_2$  en la superficie de los materiales, mejorando la difusión de los iones  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{Li}^{1+}$  para llevar a cabo la reacción de carbonatación.

## BIBLIOGRAFÍA

---

1. Intergovernmental panel on climate change. IPCC: *Preguntas Frecuentes 1.3, ¿Qué es el efecto invernadero?*. [Internet]. [Consultado el 6 Ago 2017]. Disponible en : [https://www.ipcc.ch/publications\\_and\\_data/ar4/wg1/es/faq-1-3.html](https://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/es/faq-1-3.html)
2. Tomecek S. *Science Foundation: Global Warming and Climate Change*. 1ª ed. New York: Chelsea House; 2012.
3. Zhong W., Haigh J. *The greenhouse effect and carbon dioxide*. Weather, RMetS. 2013; 68(4): 100-5.
4. Stocker T., Qin D., et al. IPCC. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis, Frequently Asked Questions*. 2013. Bern, Switzerland; 2014. Disponible en: <http://www.climatechange2013.org/>
5. American Chemical Society. ACS: *Climate Science Toolkit*. [Internet]. [Consultado 5 Sep 2017]. Disponible en: <https://www.acs.org/content/acs/en/climatescience.html>
6. Crutzen P., Graedel T. *Atmospheric change: An earth system perspective*. 1ª ed. New York: W.H. Freeman & Co. Ltd; 1993.
7. Jacobson M. *Air Pollution and Global Warming*. 2ª ed. New York: Cambridge University Press; 2012.
8. National Oceanic and Atmospheric Administration, U.S. Department of Commerce. NOAA. [Internet]. [Consultado 5 Sep 2017]. Disponible en: <http://www.noaa.gov/>
9. United States Environmental Protection Agency. EPA. [Internet]. [Consultado 4 Sep 2017]. Disponible en: <https://www.epa.gov/>
10. IPCC, 2014: *Cambio climático 2014: Informe de síntesis*. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático [Equipo principal de redacción, R.K. Pachauri y L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Ginebra, Suiza, 157 págs.
11. Le Quéré C., Andrew R., et al. *Global Carbon Budget 2016*. Earth Syst Sci Data. 2016; 8(2): 605–49.
12. Blunden J., Arndt D. *State of the Climate in 2016*. Bull Am Meteorol Soc. 2017;

98(8): Si-S277.

13. Earth's CO<sub>2</sub> Home Page. *Atmospheric CO<sub>2</sub> for December 2017*. [Internet]. [Consultado 10 Dic 2017]. Disponible en: <https://www.co2.earth/>
14. Lee SY., Park SJ. *A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture*. J Ind Eng Chem. 2015; 23: 1–11.
15. de Falco M., Iaquaniello G., Centi G. *CO<sub>2</sub>: A valuable source of carbon*. London: Springer-Verlag; 2013.
16. Azapagic A., Cuéllar-Franca R.M. *Carbon capture , storage and utilisation technologies : A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts*. J of CO<sub>2</sub> Utilization. 2015; 9: 82–102.
17. Bert M., Ogunlade D., et al. *Informe especial del IPCC: La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono*. 2005.
18. Yaumi A.L., Bakar M.Z.A., Hameed B.H. *Recent advances in functionalized composite solid materials for carbon dioxide capture*. Energy. 2017; 124: 461–80.
19. Choi S., Drese J.H., Jones C.W. *Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources*. Chem Sus Chem. 2009; 2(9): 796–854.
20. Berger A.H., Bhowan A.S. *Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO<sub>2</sub> from flue gas using temperature swing adsorption*. Energy Procedia. 2011;.4.:562–7.
21. Univèrsitat de València. Departamento de Química Física: *Apuntes Química Física Avanzada. Superficies sólidas : adsorción y catálisis heterogénea*. 2010; 3–28. [Internet]. Disponible en: [https://www.uv.es/tunon/pdf\\_doc/Superficies\\_Solidas\\_A.pdf](https://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf)
22. Pfeiffer H. *Advances on alkaline ceramics as possible CO<sub>2</sub> captors*. ACS Symp Ser. 2010; 1056: 233–53.
23. Samanta A., Zhao A., et al. *Post-combustion CO<sub>2</sub> capture using solid sorbents: A review*. Ind Eng Chem Res. 2012; 51(4): 1438–63.
24. Wang Q., Luo J., et al. *CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends*. Energy Environ Sci. 2011; 4(1): 42–55.
25. Nakagawa K., Ohashi T. *A Novel Method of CO<sub>2</sub> Capture from High Temperature Gases*. J Electrochem Soc. 1998; 145(4): 1344-6.

26. Pfeiffer, H., Bosch P. *Thermal Stability and High-Temperature Carbon Dioxide Sorption on Hexa-lithium Zirconate ( $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ )*. 2005; 17: 1704–10.
27. Kato M., Nakagawa K., et al. *Novel  $\text{CO}_2$  absorbents using lithium-containing oxide*. Int J Appl Ceram Technol. 2005; 2(6): 467–75.
28. Wang K., Yin Z., et al. *Development of metallic element-stabilized  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  sorbents for cyclic  $\text{CO}_2$  capture*. Int J Hydrogen Energy. 2016; 42(7): 4224–32.
29. 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. 2009; 113(25): 6919–23.
30. 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. 2007; 328(1): 324–8.
31. Ortiz-Landeros J., Ávalos-Rendón T., et al. *Analysis and perspectives concerning  $\text{CO}_2$  chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis*. J Therm Anal Calorim. 2012; 108(2): 647–55.
32. Yañez-Aulestia A., Gómez-García J.F., et al. *Thermocatalytic analysis of  $\text{CO}_2$ -CO selective chemisorption mechanism on lithium cuprate ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ) and oxygen addition effect*. Thermochemica Acta. 2018; 660: 144–51.
33. Lara-García H.A., Sanchez-Camacho P., et al. *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. 2017; 121(6): 3455–62.
34. Bhatta L.K.G., Subramanyam S., et al. *Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for  $\text{CO}_2$  capture: A review*. J Clean Prod. 2015; 103: 171–96.
35. Johnson C.E. *Tritium behavior in lithium ceramics*. J Nucl Mater. 1999; 270(1): 212–20.
36. Montanaro L., Negro A., Lecompte J.P. *Lithium metazirconate for nuclear application: physical and mechanical properties*. J Mater Sci. 1995; 30(17): 4335–8.
37. Wang C., Chen L., et al.  *$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  coated  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for high performance cathode material in lithium batteries*. Electrochimica Acta. 2014; 119: 236–42.
38. Baklanova Y.V.  *$^1\text{H}$  and  $^7\text{Li}$  NMR in  $\text{Li}_{2-x}\text{H}_x\text{MO}_3$  ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}$ )*. Magn Reson Solids

- Electron Jouna. 2008; 10(1): 39–45.
39. Hodeau J.L., Marezio M., et al. *Neutron profile refinement of the structures of  $Li_2SnO_3$  and  $Li_2ZrO_3$* . J Solid State Chem. 1982; 45(2): 170–9.
  40. Sherstobitova E.A., Gubkin A.F., et al. *Bottle-necked ionic transport in  $Li_2ZrO_3$ : high temperature neutron diffraction and impedance spectroscopy*. Electrochimica Acta. 2016; 209: 574–81.
  41. Pfeiffer H., Lima E., Bosch P. *Lithium–Sodium Metazirconate Solid Solutions,  $Li_{2-x}Na_xZrO_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ): A Hierarchical Architecture*. Chem Mater. 2006; 18(11): 2642–7.
  42. Flood H., Förland T. *The acidic and basic properties of oxides*. Acta Chem. Scand. 1947. 592–604.
  43. Duffy J.A. *Optical Basicity: A Practical Acid-Base Theory for Oxides and Oxyanions*. J Chem Educ. 1996; 73(12): 1138.
  44. Ida J.I., Lin Y.S. *Mechanism of high-temperature  $CO_2$  sorption on lithium zirconate*. Environ Sci Technol. 2003; 37(9): 1999–2004.
  45. Nair B.N., Yamaguchi T., et al. *Processing of Lithium Zirconate for Applications in Carbon Dioxide Separation: Structure and Properties of the Powders*. J Am Ceram Soc. 2004; 87(1): 68–74.
  46. Ochoa-Fernández E., Rønning M., et al. *Synthesis and  $CO_2$  Capture Properties of Nanocrystalline Lithium Zirconate*. Chem Mater. 2006; 18(25): 6037–46.
  47. Badillo Ramírez, Isidro; Pfeiffer H. (dir). *Zirconato de Litio ( $Li_2ZrO_3$ ): Modificaciones microestructurales y su efecto en la captura de  $CO_2$* . [Tesis de licenciatura]. Ciudad de México, Universidad Nacional Autónoma de México; 2010.
  48. Xiong R., Ida J., Lin Y.S. *Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate*. Chem Eng Sci. 2003; 58(19): 4377–85.
  49. Durán-Guevara M.B., Ortiz-Landeros J., et al. *Potassium-based sorbents using mesostructured  $\gamma$ -alumina supports for low temperature  $CO_2$  capture*. Ceram Int. 2015; 41(2): 3036–44.
  50. Cruz-Hernández A., Alcántar-Vázquez B., et al. *Structural and microstructural analysis of different  $CaO$ – $NiO$  composites and their application as  $CO_2$  or  $CO$ – $O_2$*

- captors*. *React Kinet Mech Catal*. 2016; 119(2): 445–55.
51. Cruz-Hernández A., Mendoza-Nieto J.A., Pfeiffer H. *NiO-CaO materials as promising catalysts for hydrogen production through carbon dioxide capture and subsequent dry methane reforming*. *J Energy Chem*. 2017; 1–6.
  52. NPTEL, National Programme on Technology Enhanced Learning. *Lecture 5: Solid catalysts*. *Chem Eng Catal Sci Technol*. 2014; 1–53.
  53. Haber J., Block J.H., Delmon B. *Manual of methods and procedures for catalyst characterization, Technical Report*. *Pure Appl Chem*. 1995; 67(8–9): 1257–306.
  54. Hakim A., Marliza T.S., et al. *Studies on CO<sub>2</sub> Adsorption and Desorption Properties from Various Types of Iron Oxides (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)*. *Ind Eng Chem Res*. 2016; 55(29): 7888–97.
  55. Olavarría P., Vera E., et al. *Synthesis and evaluation as CO<sub>2</sub> chemisorbent of the Li<sub>5</sub>(Al<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> solid solution materials: Effect of oxygen addition*. *J Energy Chem*. 2017; 26(5): 948–55.
  56. Olavarría Sayavedra, Paulina; Pfeiffer H. (dir). *Análisis de la solución sólida 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>*. [Tesis de licenciatura]. Ciudad de México, Universidad Nacional Autónoma de México; 2017.
  57. Yañez Aulestia, Ana del Carmen; Pfeiffer H. (dir). *Síntesis, caracterización y evaluación como materiales captadores 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 de maestría]. Ciudad de México, Universidad Nacional Autónoma de México; 2017.
  58. Smart L.E., Moore E.A. *Solid State Chemistry An Introduction*. 4<sup>a</sup> ed. London: Taylor & Francis Group; 2012.
  59. West A.R. *Solid State Chemistry and its Applications*. 2<sup>a</sup> ed. United Kingdom: Wiley; 2014.
  60. Skoog D.A., Holler F.J., Crouch S.R. *Principios de Análisis instrumental*. 6<sup>a</sup> ed. México: Cengage Learning Editores; 2008.
  61. Callister W.D. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. 5<sup>a</sup> ed. USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2005.
  62. Universidad de Alicante: *Espectroscopia de fluorescencia de rayos X*. [Internet]. [Consultado el 6 Dic 2017]. Disponible en: <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion->

cientifica/unidad-de-rayos-x/espectroscopia-de-fluorescencia-de-rayos-x.html

63. Brouwer P. *Theory of XRF*. 3<sup>a</sup> ed. Almelo: PANalytical BV; 2010.
64. Sing K.S., Everett D.H., et al. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. Pure Appl Chem. 1985; 57(4): 603–19.
65. Fagerlund G. *Determination of specific surface by the BET method*. Matériaux Constr. 1973; 6(3): 239–45.
66. Thommes M., Kaneko K., et al. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure Appl Chem. 2015; 87(9–10): 1051–69.
67. Canadian Center for Welding and Joining. CCWJ: Microscopy. [Internet]. [Consultado 5 Dic 2017]. Disponible en:  
<https://sites.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/>
68. Auroux A. *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*. Springer Series in Materials Science 154. Berlin: Springer-Verlag; 2013.
69. Prime R.B. Polymer Innovation Blog: *Thermoset Characterization Part 12: Introduction to Thermogravimetric Analysis (TGA)*. [Internet]. [Consultado 10 Ene 2018]. Disponible en: <http://polymerinnovationblog.com/thermoset-characterization-part-12-introduction-thermogravimetric-analysis-tga/>
70. Holland T.J., Redfern S. *Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics*. Mineral Mag. 1997; 61(6): 65–77.
71. University of Cambridge. Department of Earth Sciences: *UnitCell*. [Internet]. [Consultado 23 Ene 2018]. Disponible en:  
<https://www.esc.cam.ac.uk/research/research-groups/research-projects/tim-hollands-software-pages/unitcell>
72. Huheey J., Keiter E., Keiter R. *Química Inorgánica, Principios de Estructura y Reactividad*. 4<sup>a</sup> ed. México: Oxford, University Press; 2003.
73. Goldstein J., Newbury D.E., Joy D.C., et al. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 3<sup>a</sup> ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers; 2003.
74. Martínez-dlCruz L., Pfeiffer H. Microstructural *Thermal Evolution of the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Phase Produced during a Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> Chemisorption Process*. J Phys Chem C.

- 2012; 116(17): 9675–80.
75. Wieczorek-Ciurowa K., Kozak A.J. *The thermal decomposition of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$* . J Therm Anal Calorim. 1999; 58(3): 647–51.
  76. Swalin R. *Thermodynamics of Solids*. John Wiley Sons, Inc. 1972.
  77. Vera E., Gómez-García J.F., Pfeiffer H. *Enhanced  $\text{CO}_2$  chemisorption at high temperatures via oxygen addition using (Fe, Cu or Ni)-containing sodium cobaltates as solid sorbents*. J  $\text{CO}_2$  Util. 2018; 25: 147–57.
  78. Martínez-dlcruz L., Pfeiffer H. *Effect of oxygen addition on the thermokinetic properties of  $\text{CO}_2$  chemisorption on  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$* . Ind Eng Chem Res. 2010; 49(19): 9038–42.