



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

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

**ANÁLISIS DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA  $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$  COMO MATERIALES  
CAPTORES DE  $\text{CO}_2$**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. DAVID CARRILLO JUÁREZ

DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

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

ANÁLISIS DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA  $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$  COMO MATERIALES  
CAPTORES DE  $\text{CO}_2$

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. DAVID CARRILLO JUÁREZ

DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES



CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 2018

*Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS) en el edificio E del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Al CONACyT por el apoyo económico otorgado para la realización de mis estudios de maestría.

No. de becario: 598741

No. de CVU: 738842

A mis compañeros del laboratorio LaFReS, especialmente a Francisco, Arturo, Anita, Pedro, Hugo, Eli y Oscar por brindarme siempre su ayuda y por los momentos tan agradables y divertidos dentro y fuera del laboratorio. También al Dr. Heriberto por su tiempo y paciencia, por los consejos y regaños que estoy seguro me acompañarán en mi vida profesional.

Al chino, Jessy y Pepe. Hablar con ellos siempre renueva mi gusto por la ciencia.

A la M.C. Adriana Tejeda Cruz, al Dr. Omar Novelo Peralta y al Dr. Raul Escamilla Guerrero por su ayuda en distintas técnicas de caracterización para el presente trabajo.

Al jurado revisor de este trabajo por sus observaciones y su tiempo.

# 1. INTRODUCCIÓN

## Cambio climático

El cambio climático es la variación del clima por largos periodos ya sea por causas naturales o por la actividad humana. Es uno de los más grandes problemas de nuestros tiempos y tiene grandes afectaciones tanto para la sociedad como para el medio ambiente. Los efectos del cambio climático son de nivel global, por lo que es necesario tomar medidas lo más pronto posible, de lo contrario será más difícil combatirlo y adaptarse a estos cambios.<sup>1</sup>

Algunas de las consecuencias del cambio climático son: el derretimiento de los casquetes polares, aumento del nivel de mar, fenómenos meteorológicos más extremos, olas de calor y sequías.

El hombre ha influenciado fuertemente el clima y la temperatura de la Tierra mediante actividades como la deforestación, el uso de fertilizantes nitrogenados, la ganadería y la quema de combustibles fósiles. Esto aumenta considerablemente la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera incrementando el efecto invernadero y el calentamiento global.<sup>2</sup>

### Efecto invernadero y gases de efecto invernadero

De la luz solar que recibe la Tierra, aproximadamente el 30% es reflejada al espacio debido a las nubes o al hielo. Del 70% restante, una gran parte es absorbida por la tierra y el océano y una pequeña parte por la atmósfera. Al calentarse la tierra, el aire y los mares irradian energía en forma de radiación infrarroja de vuelta al espacio. Esta energía, en su trayecto a través de la atmósfera, es absorbida por vapor de agua y gases de efecto invernadero como el metano y el dióxido de carbono. Estos compuestos irradian la energía obtenida tanto del sol como de la superficie de la Tierra en todas direcciones, lo cual incrementa la radiación que recibe la superficie directamente del sol. Este proceso es conocido como el *Efecto Invernadero* (figura 1.1) y es benéfico para la vida en la Tierra ya que, de lo contrario, la temperatura promedio de la superficie de la Tierra sería de  $-18^{\circ}\text{C}$ .<sup>3 4</sup>

Los gases de efecto invernadero que se producen de manera natural son: vapor de agua, dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), y ozono ( $\text{O}_3$ ).<sup>5</sup>

En los últimos siglos, la concentración de gases como el  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  y el  $\text{CO}_2$  ha aumentado radicalmente y es atribuido en gran medida a la actividad humana desde la revolución industrial (siglo XVIII)<sup>6</sup>:

- ❖  $\text{CO}_2$  mediante la quema de combustibles fósiles, la deforestación, degradación de suelos, etc.
- ❖  $\text{CH}_4$  mediante actividades como la agricultura, manejo de desechos, quema de biomasa, etc.
- ❖  $\text{N}_2\text{O}$  debido al uso de fertilizantes y a la quema de combustibles fósiles.

El  $\text{CO}_2$  es el más abundante de los gases de efecto invernadero con más del 70% en volumen, por lo que es necesario tomar medidas para reducir su presencia en la atmósfera.<sup>7</sup>

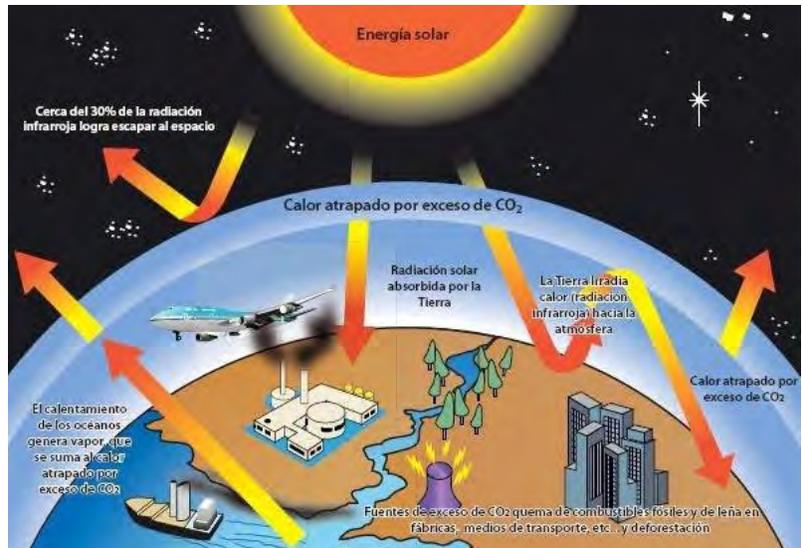


Figura 1.1. Representación esquemática del efecto invernadero.<sup>4</sup>

Uno de los métodos para la reducción de CO<sub>2</sub> en la atmósfera es la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>. Esta medida provee una solución a mediano plazo para mitigar el impacto ambiental, pero permite continuar con el uso de combustibles fósiles mientras las tecnologías de obtención de energía renovable maduran.<sup>8</sup>

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

La captura de CO<sub>2</sub> consiste en atrapar este gas durante su emisión sin liberarlo a la atmósfera. Parte del concepto de captura de CO<sub>2</sub> incluye su almacenamiento, para ello, el gas es comprimido y transportado mediante tuberías u otros medios a un almacén seguro, el cual puede ser un almacén subterráneo o un sedimento oceánico. Algunas de las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> son: materiales basados en membranas, destilación criogénica, adsorbentes húmedos y adsorbentes secos, entre otros. Los adsorbentes secos implican una interacción entre el CO<sub>2</sub> en fase gas y el material captor que es un sólido.<sup>9</sup>

Materiales sólidos captadores de CO<sub>2</sub>.

Existe una gran variedad de materiales sólidos para la captura de CO<sub>2</sub> y se pueden clasificar de acuerdo con la temperatura a la cual ocurre la sorción: de baja temperatura (< 200°C), de temperatura media (200 – 400°C) y de alta temperatura (> 400°C).<sup>10</sup> Aunque existen otros factores que también son importantes al evaluar estos compuestos como la capacidad de sorción, la cinética, el costo, etc.<sup>9,11</sup>

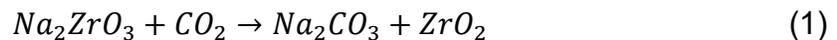
Algunos tipos de sólidos captadores de CO<sub>2</sub> son: sólidos basados en aminas, zeolitas, estructuras metal-orgánicas (Metal-Organic Frameworks o MOFs), carbones activados, cerámicos alcalinos, entre otros.<sup>11</sup>

Los cerámicos alcalinos son compuestos basados en algún metal alcalino como litio (Li), sodio (Na) y potasio (K). Estos cerámicos son de interés puesto que son económicamente accesibles, son atractivos para la captura de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas ya que no hay necesidad de enfriar previamente los gases.<sup>9</sup> Algunos de los materiales de este tipo que más han sido estudiados son: silicato de litio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>), aluminato de litio (Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>), silicato de sodio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), zirconato de litio (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) y zirconato de sodio (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>), entre otros.<sup>12</sup>

### Zirconato de sodio

Como ya se mencionó, se han estudiado distintos cerámicos alcalinos como lo son el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. La capacidad captora del Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> fue reportada por Nakagawa y Ohashi en 1998<sup>13</sup>, reportaron que este material reacciona con el CO<sub>2</sub> entre los 450 y 550°C y que la reacción es reversible por encima de los 650°C. Tiempo después, López Ortiz y colaboradores encontraron que el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> captura CO<sub>2</sub> a altas temperaturas, que su captura es mayor que la del Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y que, además, puede alcanzar rendimientos de hasta el 100%.<sup>14</sup> El Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> no solo captura CO<sub>2</sub> a altas temperaturas, sino que lo hace en un amplio intervalo que va desde temperatura ambiente hasta los 850°C.<sup>15</sup>

Para el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, la captura máxima teórica de CO<sub>2</sub> es de 23.7% en masa, que corresponde a un mol de CO<sub>2</sub> quimisorbido por un mol de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y ocurre mediante la reacción 1:



El mecanismo mediante el cual ocurre la captura de CO<sub>2</sub> en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> ha sido previamente reportado (figura 1.2) y ocurre de la siguiente manera: la superficie del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> quimisorbe al CO<sub>2</sub> (proceso superficial) formando una capa externa de carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y óxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>). Esta capa externa tiene una textura mesoporosa si la reacción es producida a temperaturas menores a 550°C<sup>16</sup>, por lo que la captura no se detiene ya que el CO<sub>2</sub> se difunde a través de estos poros hasta llegar a encontrar más Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. En caso de que se incremente la temperatura, la capa externa de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub> se sinteriza evitando la formación de los mesoporos. A pesar de esto, la quimisorción es reactivada mediante la difusión intracristalina de átomos de sodio hacia la superficie (proceso volumétrico) para que puedan ser capaces de reaccionar con el CO<sub>2</sub>.<sup>17 18</sup>

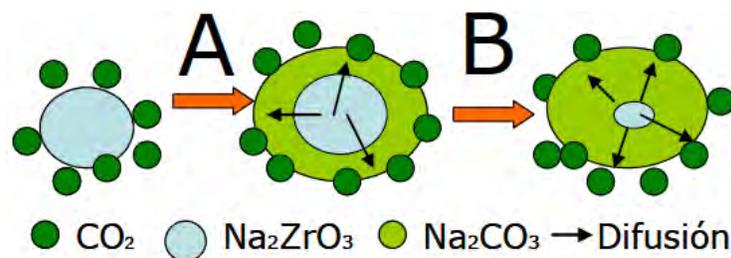
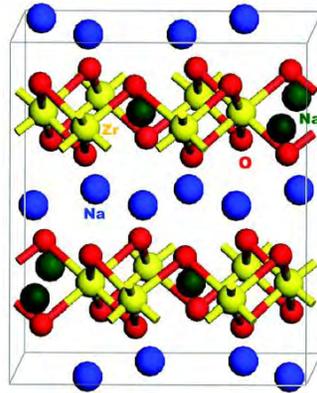


Figura 1.2. Mecanismo de captura de CO<sub>2</sub> del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.<sup>19</sup>

El  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  tiene una estructura cristalina monoclinica cuyos parámetros de red son:  $a= 5.623$ ,  $b= 9.749$ ,  $c= 11.127 \text{ \AA}$ ,  $\beta= 99.98^\circ$  y un volumen de celda  $V= 600.74 \text{ \AA}^3$ .<sup>20</sup> En la figura 1.3 se muestra la estructura del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , se puede observar que existen átomos de sodio que se encuentran justo en medio de dos capas o láminas de  $(\text{ZrO}_3)^{2-}$ , lo que favorece su difusión.<sup>21</sup>



**Figura 1.3.** Estructura cristalina de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . Las esferas rojas representan átomos de O; las amarillas, átomos de Zr; las azules, átomos Na que se encuentran en medio de las láminas; las verdes, átomos de Na que se encuentran en las láminas.<sup>20</sup>

## Soluciones sólidas

Las soluciones sólidas son fases cristalinas que pueden tener composición variable. Una solución sólida simple puede ser: sustitucional, cuando un átomo o ion es introducido en la estructura original y reemplaza un átomo o ion con la misma carga; intersticial, si una especie química ocupa un sitio originalmente vacío sin que ningún átomo o ion sea removido. A partir de estos tipos básicos de soluciones sólidas se pueden formar soluciones sólidas más complejas en las cuales se pueden tener ambos tipos (sustitucional e intersticial), introducir iones con carga distinta al ion reemplazado o crear vacancias.<sup>22</sup>

Se ha reportado que soluciones sólidas de cerámicos alcalinos captadores de  $\text{CO}_2$  como el  $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ <sup>23</sup> y  $\text{Li}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ <sup>24</sup>, entre otros, han visto mejoradas sus propiedades captoras de  $\text{CO}_2$  como la cinética de captura, el intervalo de temperatura a la cual capturan y su selectividad.<sup>21</sup> Soluciones sólidas de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  también han mostrado mejoras en la captura de  $\text{CO}_2$  sustituyendo átomos en sitios de sodio, como el  $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ <sup>25</sup>, y también en sitios de zirconio como en el caso del  $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_{3-x/2}$ <sup>16</sup>.

## Hipótesis

Las propiedades captoras de  $\text{CO}_2$  del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  se verán mejoradas al adicionar hierro (Fe) en su estructura cristalina puesto que este elemento posee un menor radio iónico y mayor electronegatividad que el  $\text{Zr}$ <sup>26</sup>, lo que debilitará la interacción entre las capas de  $(\text{ZrO}_3)^{2-}$  y los iones sodio mejorando su difusión.

## Objetivo general y particulares

El objetivo general de este trabajo es estudiar el efecto en las propiedades captoras de CO<sub>2</sub> al introducir hierro dentro de la estructura cristalina del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

Los objetivos particulares son:

- Sintetizar mediante el método de reacción en estado sólido 2 series de compuestos con fórmulas nominales Na<sub>2</sub>Zr<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-x/2</sub> y Na<sub>2+x</sub>Zr<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>.
- Caracterizar la estructura cristalina de las muestras mediante la técnica de difracción de rayos X y mediante un refinamiento de los patrones de difracción con el método de Rietveld.
- Caracterizar la superficie de las muestras mediante las técnicas de adsorción de N<sub>2</sub> y de Desorción a Temperatura Programada y su morfología mediante la Microscopia Electrónica de Barrido.
- Determinar la capacidad captora de CO<sub>2</sub> de las muestras mediante distintos análisis termogravimétricos con una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub>.
- Realizar un análisis cinético y energético mediante modelos matemáticos.

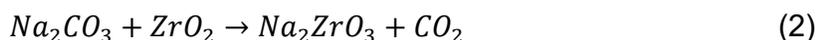
## 2. METODOLOGÍA

### Síntesis del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y de las soluciones sólidas con Fe

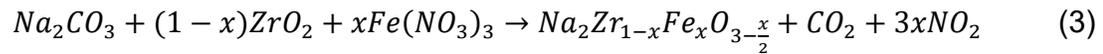
La síntesis del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> se llevó a cabo mediante el método de reacción en estado sólido. Se emplearon cantidades estequiométricas de carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, J.T. Baker con 99.7% de pureza) y óxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>, Aldrich con 99% de pureza) como reactivos. Se agregó un exceso de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> del 20% para compensar el efecto de la sublimación del sodio.<sup>15,27</sup> Los reactivos fueron molidos, mezclados y depositados en crisoles de cerámica para ser introducidos en una mufla. El tratamiento térmico consistió en incrementar la temperatura a una velocidad de 10°C/min hasta alcanzar los 900°C y se mantuvo esta temperatura durante 9 horas. El enfriamiento de los productos no se programó, por lo que se enfriaron a la velocidad a la que la mufla tarda en enfriarse. El Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> se sintetizó para ser utilizado como referencia para los compuestos que se describen a continuación.

Se sintetizaron dos series de soluciones sólidas con sustitución parcial de zirconio por hierro con fórmulas nominales Na<sub>2</sub>Zr<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-x/2</sub> y Na<sub>2+x</sub>Zr<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. En la primera serie, se espera que el hierro III se introduzca en sitios de zirconio IV, por lo que la falta de carga positiva será neutralizada mediante deficiencias de oxígeno; estas muestras serán denominadas *serie deficiente de oxígeno*. En la segunda serie, la carga positiva faltante será compensada mediante un exceso de iones sodio, por lo que estas muestras serán llamadas *serie con exceso de sodio*. Ambas series fueron sintetizadas bajo las mismas condiciones que el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> utilizando nitrato de hierro III (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O, Meyer con 98% de pureza) como fuente de hierro.

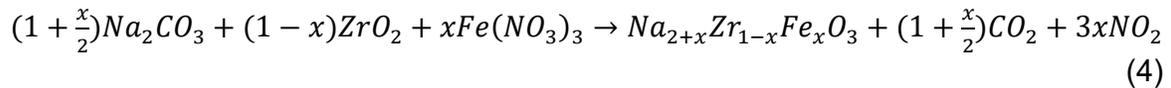
La síntesis del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> ocurre mediante la siguiente reacción 2:



La síntesis de la solución sólida con deficiencia de oxígeno ocurre mediante la reacción 3:



La síntesis de la solución sólida con exceso de sodio ocurre mediante la reacción 4:



Debido a que la composición de cada compuesto es distinta, las capturas máximas teóricas también son distintas. Como ya se mencionó anteriormente, la captura máxima del  $Na_2ZrO_3$  es de 23.7% en masa, que equivale a 5.4 mmol/g<sub>cerámico</sub><sup>28</sup>. Las capturas máximas teóricas de las soluciones sólidas son: 24.33% o 5.53 mmol/g<sub>cerámico</sub> para  $Na_2Zr_{0.9}Fe_{0.1}O_{2.95}$ , 24.93% o 5.67 mmol/g<sub>cerámico</sub> para  $Na_2Zr_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.9}$ , 25.56% o 5.81 mmol/g<sub>cerámico</sub> para  $Na_2Zr_{0.7}Fe_{0.3}O_{2.85}$ , 26.31% o 5.98 mmol/g<sub>cerámico</sub> para  $Na_{2.1}Zr_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ , 28.93% o 6.57 mmol/g<sub>cerámico</sub> para  $Na_{2.2}Zr_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ , 31.52% o 7.16 mmol/g<sub>cerámico</sub> para  $Na_{2.3}Zr_{0.7}Fe_{0.3}O_3$ .

## Técnicas de caracterización

### Difracción de rayos X (DRX)

Para la caracterización estructural de las muestras, se obtuvieron los patrones de difracción con un difractómetro Bruker D8 con un tubo de rayos X con ánodo de Cu ( $k_\alpha=1.5418 \text{ \AA}$ ) sin monocromador. Las mediciones se realizaron en el intervalo de 10 a 60° con pasos de 0.02° con un tiempo de 3.5 segundos por paso y una rotación del portamuestras de 60 revoluciones por minuto. Para la identificación de fases se utilizó el software *Match!* y se hizo una comparación con la base de datos del JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Adicionalmente, se llevó a cabo un refinamiento por el método de Rietveld de los patrones de difracción mediante el software *Material Analysis Using Diffraction* (MAUD). Se empleó la función de ajuste de perfil *Pseudo-Voigt* y la secuencia de parámetros utilizada para la realización de los refinamientos presentados fue: parámetros de fondo y escala, de fase, de microestructura, de estructura cristalina, de textura y de posiciones atómicas.

### Adsorción de N<sub>2</sub>

Para la caracterización textural de las muestras, se realizaron isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a 77 K mediante un equipo Bel Japan Minisorp II y se utilizó el modelo BET para la determinación de áreas superficiales. Antes de realizar las isotermas, las muestras fueron degasificadas al vacío a temperatura ambiente durante 24 horas.

### Desorción a Temperatura Programada

Se llevó a cabo la Desorción a Temperatura Programada (TPD por sus siglas en inglés) de CO<sub>2</sub> en un equipo Bel Japan Belcat para estudiar más la superficie de los compuestos. En este equipo, se dio a las muestras un pretratamiento para eliminar

impurezas de la superficie a 850 °C seguido de un enfriamiento hasta 40 °C, ambos procesos bajo flujo de helio. Una vez que la temperatura disminuyó hasta 40°C, se cambió el flujo de helio por un flujo de CO<sub>2</sub> y se mantuvo a esa temperatura durante 60 minutos. Finalmente, las muestras se sometieron a un calentamiento con una rampa de 5°C/min bajo flujo de He hasta 900 °C.

#### Microscopia Electrónica de Barrido

Se empleó la Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para analizar la morfología y el tamaño de grano de las muestras, así como un mapeo elemental mediante la técnica de Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva. Para la obtención de las micrografías, las muestras fueron colocadas sobre una película de grafito y se empleó un equipo Jeol JSM-7600F.

#### Análisis termogravimétrico

Para medir la captura de CO<sub>2</sub> se empleó una termobalanza TA Instruments modelo Q500HR. Se realizaron 2 tipos de experimentos: dinámicos e isotérmicos. Primero se realizaron los experimentos dinámicos bajo un flujo de CO<sub>2</sub> con una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta alcanzar los 900°C. Posteriormente, se realizaron experimentos isotérmicos a distintas temperaturas: 400, 500, 600, 700 y 800 °C, cada proceso inició con un calentamiento bajo un flujo de N<sub>2</sub> hasta alcanzar la temperatura deseada. Una vez que el equipo estabilizó la temperatura requerida, se cambió el flujo de N<sub>2</sub> por un flujo de CO<sub>2</sub> y se mantuvo en estas condiciones durante 180 minutos. Para todos los experimentos de análisis termogravimétricos se utilizó un mezclador de gases CHEMflow modelo Microtract-Bel.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

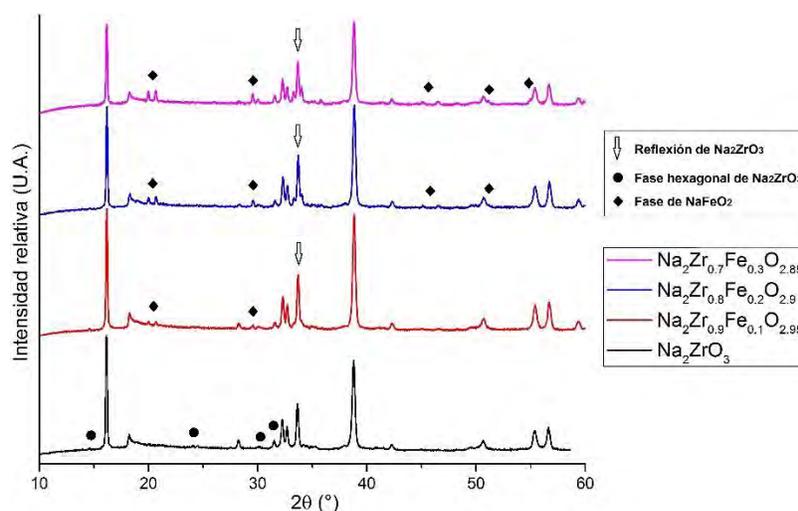
#### Difracción de rayos X

Se sintetizaron muestras con  $x = 0, 0.1, 0.2$  y  $0.3$  para ambas series de compuestos y se obtuvieron los patrones de difracción correspondientes. La figura 3.1 corresponde a los patrones de difracción del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y la serie deficiente de oxígeno, aunque no se incluyen los de la serie con exceso de sodio puesto que presentan un comportamiento muy parecido.

El patrón de difracción de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> obtenido experimentalmente concuerda con la tarjeta JCPDS 35-0770 que corresponde la fase monoclinica de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. También se identificó la presencia de la fase hexagonal de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> puesto que las reflexiones señaladas con el símbolo ● están asociadas a esta fase.

Los patrones de difracción de la serie deficiente de oxígeno presentan reflexiones en aproximadamente 21, 30, 45, 46, 51 y 55° (señaladas con el símbolo ◆), así como reflexiones a ambos lados de la reflexión a ~34° (se señala con una flecha y se atribuye originalmente al Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>). La intensidad de las reflexiones mencionadas aumenta conforme aumenta la cantidad de hierro, por lo que su presencia y su comportamiento indican que se encuentra presente una fase secundaria de hierro

que concuerda con la tarjeta JCPDS 96-100-8928, que corresponde a la fase beta de la ferrita de sodio ( $\text{NaFeO}_2$ ). También se puede observar que la intensidad de la reflexión a  $\sim 16^\circ$  es notablemente mayor que la de la reflexión a  $\sim 39^\circ$  para el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , mientras que en las soluciones sólidas la diferencia es menor e incluso en el caso de  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.9}$  la intensidad de la reflexión a  $39^\circ$  es mayor.

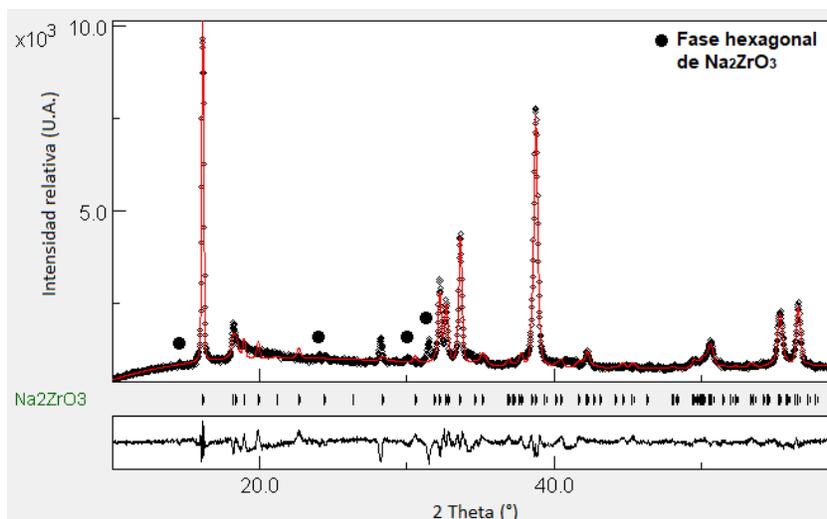


**Figura 3.1** Patrones de difracción de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y la serie deficiente de oxígeno.

### Refinamiento por el método de Rietveld

Se realizaron refinamientos por el método de Rietveld de los patrones de difracción de todas las muestras pero sólo se presentan los correspondientes a  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{2.85}$ , puesto que los demás son muy parecidos a este último. En las imágenes de los refinamientos, los puntos negros pertenecen a los difractogramas obtenidos experimentalmente, las líneas rojas a los modelados mediante los refinamientos y las líneas negras que se encuentran debajo del difractograma son la diferencia entre los datos experimentales y los calculados en el refinamiento.

En el patrón de difracción experimental de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  refinado (figura 3.2) se puede observar la presencia de reflexiones (señaladas con el símbolo ●) que no pudieron ser modeladas por el programa y que no tienen posiciones de Bragg asociadas a ellas pero, de acuerdo con la figura 3.1, se asocian a la fase hexagonal del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . La fase hexagonal no fue incluida en el refinamiento debido a que no se encontró la información cristalográfica requerida, por lo que el refinamiento fue realizado sin tomar en cuenta esta fase pero sin excluir las reflexiones asociadas a ella.



**Figura 3.2.** Refinamiento por el método de Rietveld para  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

En la tabla 1 se presentan los valores de los parámetros de red y de los factores R ( $R_b$ ,  $R_{wp}$  y  $R_{exp}$ ) y  $\chi^2$  obtenidos mediante el refinamiento. Los parámetros de red calculados no difieren en gran medida de los reportados por Duan y colaboradores<sup>20</sup> ( $a= 5.623$ ,  $b= 9.749$ ,  $c= 11.127 \text{ \AA}$ ,  $\beta= 99.98^\circ$  y  $V= 600.74 \text{ \AA}^3$ ) y los factores R y  $\chi^2$  son bajos, por lo que se puede decir que el refinamiento fue bueno.

**Tabla 1.** Datos obtenidos mediante el refinamiento por el método de Rietveld para la serie deficiente de oxígeno.

$x =$	0.0	0.1	0.2	0.3
$a(\text{\AA})$	5.6318	5.6276	5.6290	5.6336
$b(\text{\AA})$	9.7506	9.7468	9.7419	9.7410
$c(\text{\AA})$	11.1207	11.1220	11.1246	11.1286
$\beta$	99.77	99.73	99.76	99.82
$V(\text{\AA}^3)$	601.82	601.28	601.21	601.76
$R_b$ (%)	6.3	4.3	3.8	3.3
$R_{wp}$ (%)	8.5	5.8	4.9	4.3
$R_{exp}$ (%)	3.1	2.9	2.9	2.6
$\chi^2$ (%)	2.7	1.9	1.7	1.6
$\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ (%)	100	87.43	83.81	73.33
$\text{NaFeO}_2$ (%)	0	12.57	16.19	26.67

Dado a que todos los patrones de difracción experimentales han mostrado tener presente una fase secundaria de hierro, se agregó la fase  $\beta$  de ferrita de sodio ( $\text{NaFeO}_2$ ) a los refinamientos de ambas series de compuestos.

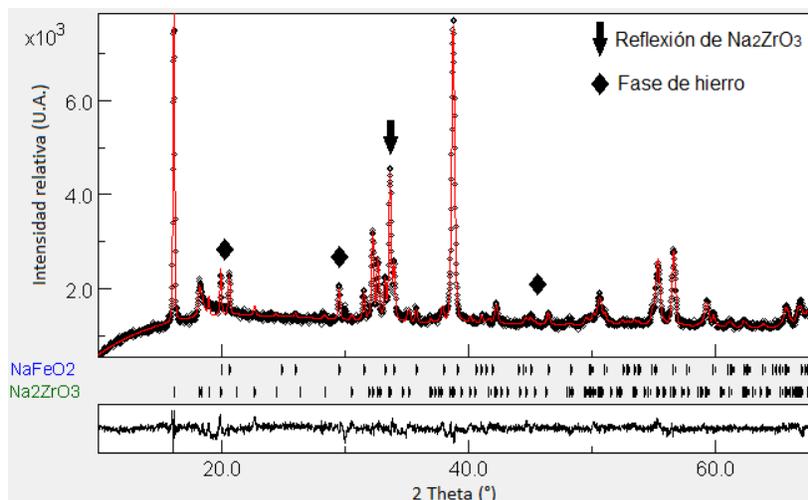
La figura 3.3 corresponde al refinamiento del patrón de difracción de  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{2.85}$ , en ella se puede observar que las reflexiones que en los patrones anteriores (figura 3.1) habían aparecido únicamente en los compuestos con hierro (señalados con el símbolo  $\blacklozenge$  y las reflexiones que aparecen a ambos lados de la reflexión señalada con una flecha) sí parecen corresponder a la fase secundaria de  $\text{NaFeO}_2$ .

La tabla 1 también muestra los resultados de los parámetros y valores obtenidos en los refinamientos para todos los compuestos de la serie deficiente de oxígeno. En

ella se observa que los parámetros  $a$  y  $\beta$  disminuyen, respecto al valor presentado por  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , cuando  $x=0.1$  y aumenta conforme aumenta la cantidad de hierro, sobrepasando el valor de  $a$  y  $\beta$  del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  cuando  $x=0.3$ . El parámetro  $b$  disminuye al aumentar la cantidad de hierro mientras que  $c$  se comporta de manera contraria, aumenta conforme aumenta la sustitución. El volumen de la celda parece comportarse como lo hicieron los parámetros  $a$  y  $\beta$ , excepto que cuando  $x=0.2$  se tiene el menor volumen. Los tres compuestos presentaron un volumen de celda menor al volumen de celda de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

También se obtuvieron los porcentajes de fase presentes en las muestras. Para  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  se considera el 100% de fase.  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  está presente en un 87.43%,  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.9}$  en un 83.81% y  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{2.85}$  en un 73.33%, siendo  $\text{NaFeO}_2$  la fase que ocupa el porcentaje restante en cada muestra. Se puede observar una clara tendencia entre el aumento de la presencia de la fase  $\text{NaFeO}_2$  con el aumento de hierro, lo cual probablemente ocurra debido a que al aumentar el hierro se favorece la formación de esta fase secundaria. También, cabe recordar que al momento de sintetizar las muestras se les agregó un 20% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , lo que también pudo favorecer la formación de esta fase.

Los factores  $R$  y  $\chi^2$  de la serie deficiente de oxígeno son buenos, incluso mejores que los obtenidos para  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , por lo que se considera que los refinamientos fueron adecuados.



**Figura 3.3.** Refinamiento por el método de Rietveld para  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{2.85}$ .

En la tabla 2 se presentan los valores obtenidos en los refinamientos de la serie con exceso de sodio. Se observa que el parámetro  $a$  disminuye (respecto al valor que presenta  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) cuando  $x=0.1$ , se obtiene un valor parecido en  $x=0.2$  y aumenta en  $x=0.3$ , pero, al contrario que en la serie deficiente de oxígeno, nunca se sobrepasa en valor de  $a$  de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . El resto de los parámetros sí presentan el mismo comportamiento que la serie deficiente de oxígeno: el parámetro  $\beta$  disminuye

cuando  $x=0.1$  y aumenta conforme se agrega hierro sobrepasando el valor obtenido para  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  cuando  $x=0.3$ . El parámetro de red  $b$  disminuye conforme aumenta la cantidad de hierro, mientras que  $c$  aumenta.

En esta serie de compuestos, el volumen de la celda tiene un valor mínimo cuando  $x=0.1$  y aumenta al incrementar la sustitución con hierro sin sobrepasar el volumen de celda de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

Ambas series de compuestos presentaron un volumen de celda menor al de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , lo que podría ser causado por la inserción de hierro (que es de menor tamaño) en la estructura cristalina del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

$\text{Na}_{2.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  se encuentra presente en un 90.06%,  $\text{Na}_{2.2}\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  en un 83.81% y  $\text{Na}_{2.3}\text{Zr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$  en un 74.25%, siendo  $\text{NaFeO}_2$  la fase que ocupa el porcentaje restante en cada muestra. También en esta serie de compuestos es clara la tendencia en el incremento de la presencia de la fase secundaria, aunque cuando  $x=0.1$  y  $0.3$ , la serie deficiente de oxígeno presenta porcentajes mayores de  $\text{NaFeO}_2$ . Cuando  $x=0.2$  ambas series presentan el mismo porcentaje de fases.

Los valores obtenidos de los factores  $R$  y  $\chi^2$  para esta serie de compuestos fueron más bajos que los obtenidos para el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . No fueron tan bajos como los obtenidos para la serie deficiente de oxígeno pero, a pesar de eso, se considera que los refinamientos fueron adecuados.

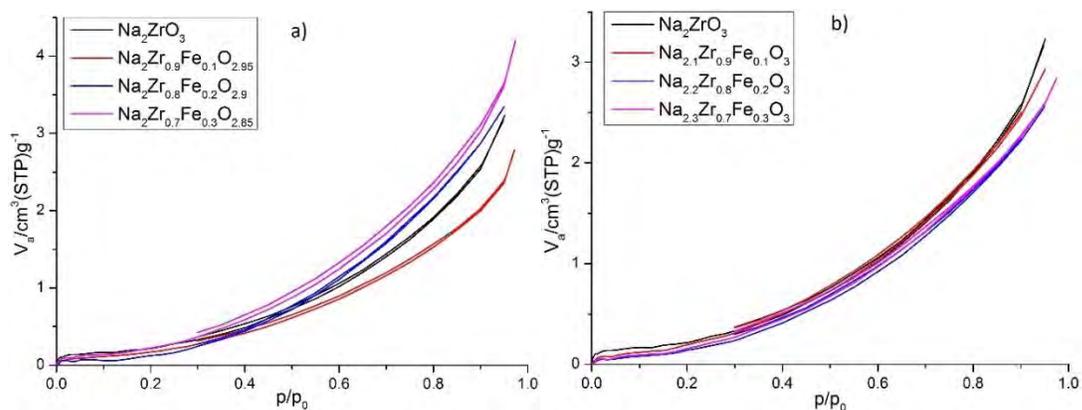
**Tabla 2.** Datos obtenidos mediante el refinamiento por el método de Rietveld para la serie con exceso de sodio.

$x =$	0.0	0.1	0.2	0.3
$a(\text{Å})$	5.6318	5.6274	5.6273	5.6309
$b(\text{Å})$	9.7506	9.7472	9.7461	9.7406
$c(\text{Å})$	11.1207	11.1208	11.1242	11.1299
$\beta$	99.77	99.72	99.74	99.79
$V(\text{Å}^3)$	601.82	601.23	601.30	601.57
$R_b$ (%)	6.3	5.7	4.7	3.6
$R_{wp}$ (%)	8.5	7.4	6.1	4.7
$R_{exp}$ (%)	3.1	3.1	3.0	2.9
$\chi^2$ (%)	2.7	2.4	2.0	1.6
$\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ (%)	100	90.06	83.81	74.25
$\text{NaFeO}_2$ (%)	0	9.94	16.19	25.75

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante el refinamiento, el hierro utilizado en la síntesis sólo entra parcialmente en la red del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , el resto forma la fase secundaria de  $\text{NaFeO}_2$ .

### Adsorción de $\text{N}_2$

Se observa en la figura 3.4 que todas las muestras presentan una curva tipo II de acuerdo con la clasificación de la IUPAC<sup>29</sup> y no presentan histéresis, por lo que las muestras son no porosas.



**Figura 3.4.** Curvas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para: a) serie deficiente de oxígeno, b) serie con exceso de sodio.

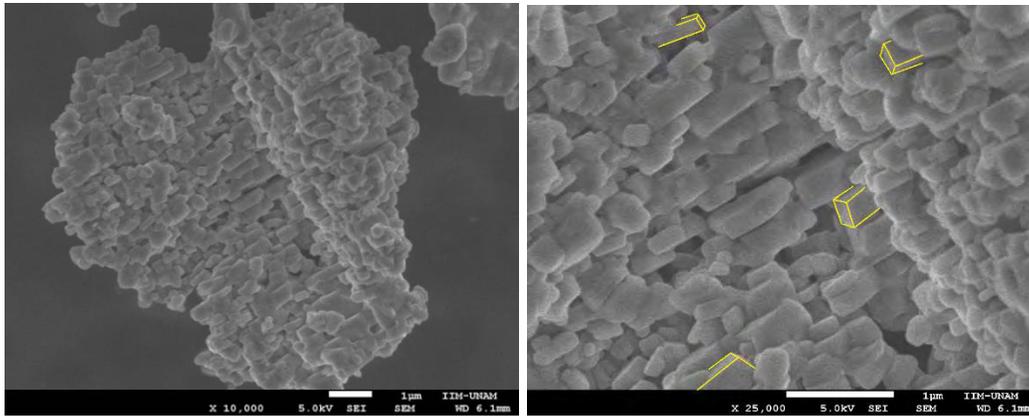
La tabla 3 muestra las áreas superficiales de los compuestos, las cuales fueron obtenidas mediante el modelo BET. El Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> presenta un área superficial de 0.7 m<sup>2</sup>/g, mismo valor reportado previamente por Alcántar y colaboradores.<sup>16</sup> Se observa que las áreas superficiales de las muestras no difieren de manera significativa entre sí, pero en todas las muestras sustituidas con hierro esta parece disminuir sin presentar una tendencia respecto al aumento en la concentración de hierro. Esta disminución en el área superficial podría ser causada por la aglomeración de los granos de las soluciones sólidas observados en las micrografías que se presentan más adelante.

**Tabla 3.** Áreas superficiales calculadas mediante el modelo de BET.

	$a_{s,BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	R <sup>2</sup>
Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	0.7	0.9989
Serie deficiente de oxígeno		
Na <sub>2</sub> Zr <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> O <sub>2.95</sub>	0.5	0.9963
Na <sub>2</sub> Zr <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>2.9</sub>	0.2	0.9981
Na <sub>2</sub> Zr <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> O <sub>2.85</sub>	0.6	0.9961
Serie con exceso de sodio		
Na <sub>2.1</sub> Zr <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	0.6	0.9907
Na <sub>2.2</sub> Zr <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.9986
Na <sub>2.3</sub> Zr <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.9971

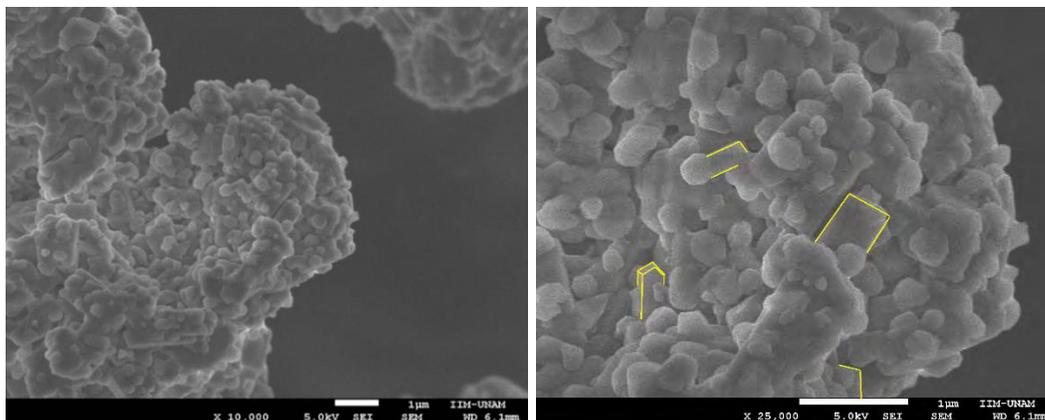
### Microscopia electrónica de barrido

Las muestras Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>Zr<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub> y Na<sub>2.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> fueron analizadas mediante microscopia electrónica de barrido (MEB). Las micrografías del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (figura 3.5) muestran la formación de aglomerados de aproximadamente 10 μm conformados por poliedros de diversos tamaños que no sobrepasan 1 μm en su lado más largo. Los poliedros presentan formas bien definidas (se marcan con amarillo las aristas visibles de algunos poliedros) e incluso una orientación preferida.



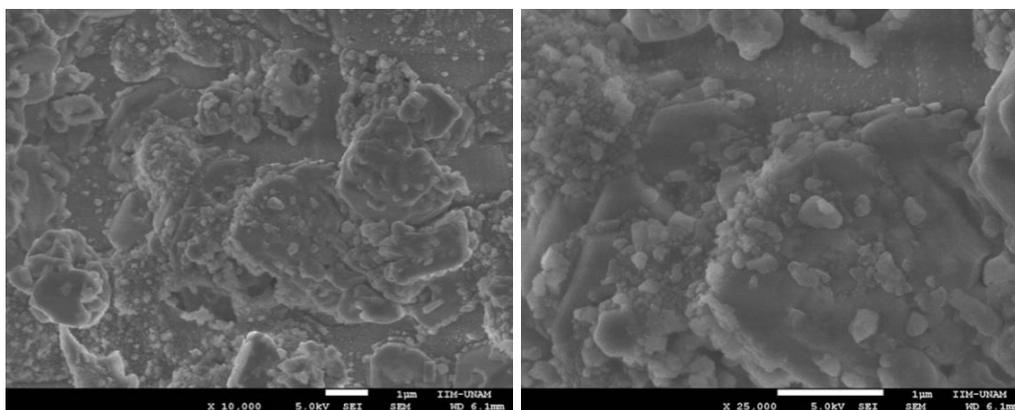
**Figura 3.5.** Micrografías MEB de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . Se marcan con amarillo las aristas visibles de algunos poliedros.

En las micrografías de  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.9}$  (figura 3.6) se presentan cambios muy notorios respecto al  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . Se observan aglomerados de más de  $10\ \mu\text{m}$  y su morfología también cambia, aún logran observarse poliedros (se marcan con amarillo las aristas visibles de algunos poliedros) pero no tan bien definidos como en la muestra anterior. Encima de estos granos se presentan granos más pequeños, de menos de  $0.5\ \mu\text{m}$ , sin una microestructura definida. También parece haberse perdido la orientación preferida que presentaron los granos de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .



**Figura 3.6.** Micrografías MEB de  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ . Se marcan con amarillo las aristas visibles de algunos poliedros.

En el caso del  $\text{Na}_{2.2}\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  (figura 3.7), no parecen formarse poliedros como en las muestras anteriores, sólo se observan aglomerados más grandes que los que presentan los otros compuestos. Estos aglomerados están formados por granos (sin microestructura definida) de más de  $1\ \mu\text{m}$  con otros granos que tampoco presentan microestructura definida, pero más pequeños (no más de  $0.5\ \mu\text{m}$ ) encima de ellos.



**Figura 3.7.** Micrografías MEB de  $\text{Na}_{2.2}\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ .

Como se mencionó anteriormente, las muestras sustituidas con hierro presentan aglomerados de mayor tamaño que los presentes en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , esta puede ser la causa por la cual presentan menor área superficial. También, es posible que los pequeños granos sin microestructura definida estén compuestos por alguna fase con hierro puesto que no se presentan en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . La aparición de una fase secundaria presente únicamente en los compuestos sustituidos con hierro concuerda con la fase secundaria detectada en los patrones de difracción de las soluciones sólidas, por lo que, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante los refinamientos por el método de Rietveld, es muy probable que la composición de los pequeños granos sin microestructura definida sea  $\text{NaFeO}_2$ .

### **Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva**

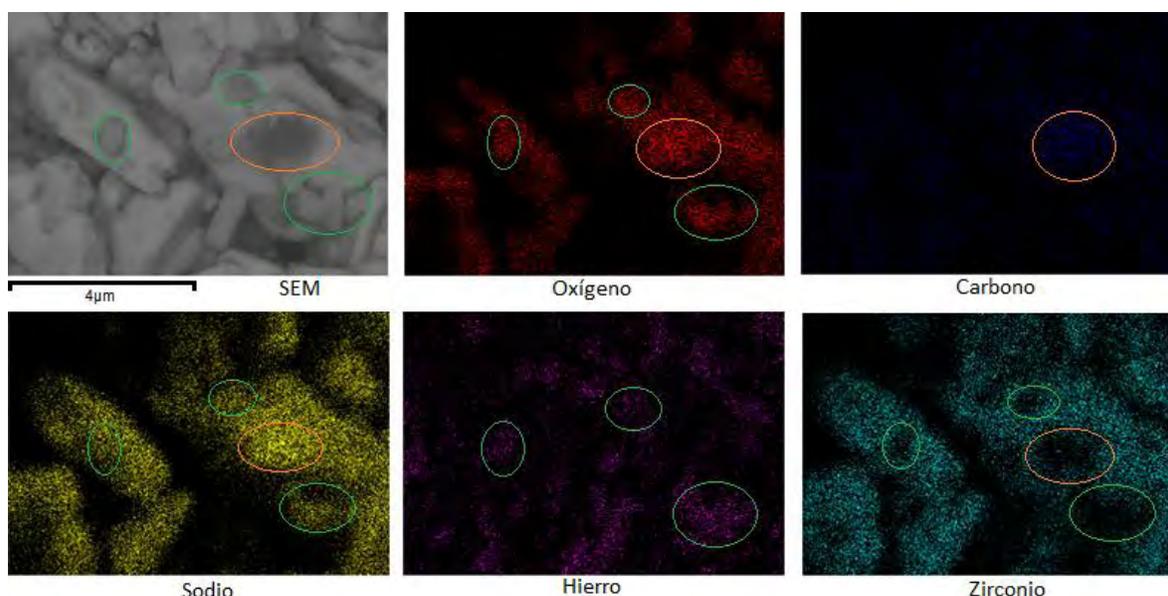
Se realizaron mapeos elementales mediante la técnica de Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) de las muestras  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.9}$  y  $\text{Na}_{2.2}\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ , aunque solo se presentan los mapeos de  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.9}$  (figura 3.8) puesto que ambas muestras presentaron un comportamiento similar. En esta figura, se muestra una micrografía MEB y mapeos correspondientes a cada elemento que conforma la muestra.

La micrografía MEB fue adquirida en una región distinta a la mostrada en la figura 3.6. De igual manera se observan poliedros, aunque predominan granos (sin microestructura definida) más grandes que estos. También están presentes los pequeños granos sin microestructura definida que aparecen en las figuras 3.6 y 3.7.

En el mapeo del  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.9}$  se señalan varias regiones. En la micrografía MEB, el círculo naranja muestra una región más oscura que forma parte de uno de los granos más grandes presentes. Esta región brilla con intensidad en los mapeos de Na, O y C, mientras que en el mapeo de Zr esta área no muestra mucho brillo, lo que indica que esta región carece de Zr por lo que se puede confirmar la presencia de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en la muestra, este carbonato es producto de la carbonatación que ocurre incluso a temperatura ambiente.<sup>30</sup>

En el mapeo de C, además de la región señalada con el óvalo naranja, se muestra que hay una distribución uniforme de carbono, en forma de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , en la superficie de la muestra. Por otro lado, el mapeo de hierro muestra que se encuentra distribuido por toda la superficie, lo que podría implicar la inserción de hierro dentro de la red de zirconato de sodio.

Los óvalos verdes en la micrografía MEB señalan pequeños granos sin microestructura definida parecidos a los presentes en las figuras 3.6 y 3.7. En los mapeos de Na, Fe y O se observan señales debidas a estos pequeños granos, pero no en el mapeo del zirconato. Esto podría confirmar la propuesta de que los pequeños granos sin microestructura definida están compuestos por una fase de  $\text{NaFeO}_2$ .



**Figura 3.8.** Mapeo mediante la técnica de EDS de  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ .

### Desorción a temperatura programada

Para estudiar la reactividad de la superficie de las muestras, se realizaron experimentos de desorción a temperatura programada (TPD). La figura 3.9 corresponde al  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y a la serie con exceso de sodio, no se incluyen la serie deficiente de oxígeno puesto que presenta un comportamiento parecido.

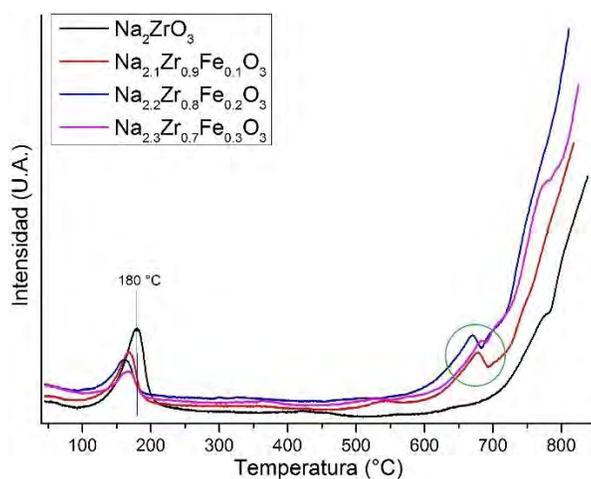
El  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  muestra un pico de desorción en  $180^\circ\text{C}$ , a esta temperatura la desorción es debida a  $\text{CO}_2$  fisisorbido en la superficie del material. También se observa que a partir de  $\sim 700^\circ\text{C}$ , comienza una desorción continua que se atribuye a la desorción de  $\text{CO}_2$  debido a la descomposición del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a altas temperaturas.

Los máximos de los picos de desorción correspondientes a la serie con exceso de sodio se encuentran en:  $167^\circ\text{C}$  para  $\text{Na}_{2.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ ,  $160^\circ\text{C}$  para  $\text{Na}_{2.2}\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  y  $167^\circ\text{C}$  para  $\text{Na}_{2.3}\text{Zr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ . Todos estos picos se encuentran por debajo de los  $180^\circ\text{C}$ , que es donde se ubica el pico correspondiente a  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . El hecho de que

los picos de las soluciones sólidas se encuentren a temperaturas menores respecto al  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  implica que estos materiales tienen una interacción más débil con el  $\text{CO}_2$  puesto que se requiere de menor energía para romper esta interacción.

La intensidad de los picos de desorción de las soluciones sólidas es menor comparada con la intensidad del pico de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , esto quiere decir que estos materiales cuentan con una cantidad menor de sitios básicos que pueden ser ocupados por  $\text{CO}_2$  en comparación con el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

En  $\sim 680^\circ\text{C}$ , las soluciones sólidas presentan un pico (señalado con el círculo verde) que no se observa en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , por lo que esta desorción podría estar relacionada con la fase de  $\text{NaFeO}_2$ . A partir de este pico, las soluciones sólidas comienzan a desorber el  $\text{CO}_2$  de igual manera que el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  a altas temperaturas.



**Figura 3.9.** Experimentos de TPD del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y la serie con exceso de sodio.

## Termogravimetría

### Análisis termogravimétrico dinámico

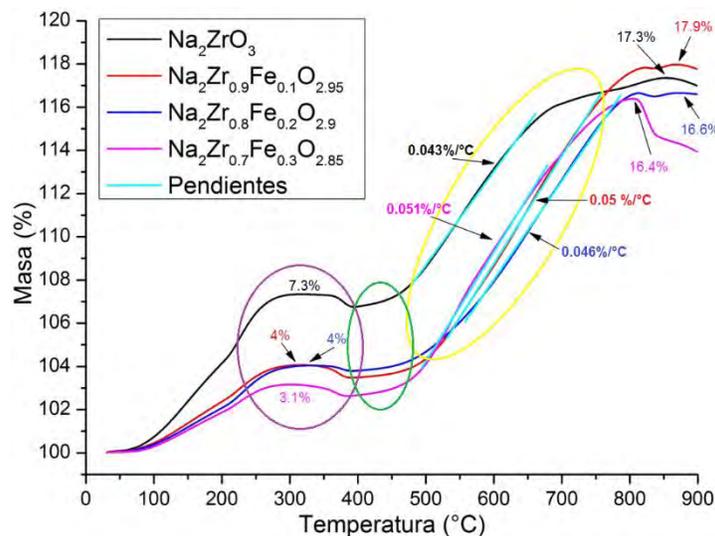
Para estudiar la capacidad captora de  $\text{CO}_2$  de los compuestos sintetizados, se realizaron análisis termogravimétricos (TGA por sus siglas en inglés) de todas las muestras, tanto isotérmicos como a temperatura variable, es decir, dinámicos.

Las figuras 3.10 y 3.11 muestran los análisis dinámicos del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y las soluciones sólidas, estos análisis se llevaron a cabo desde  $30^\circ$  hasta  $900^\circ\text{C}$  bajo una atmósfera saturada de  $\text{CO}_2$ .

En la figura 3.10 se observa que el proceso superficial del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  inicia cerca de los  $80^\circ\text{C}$ , y a  $\sim 280^\circ\text{C}$  alcanza una captura máxima del 7.3% que se mantiene hasta  $\sim 360^\circ\text{C}$  (óvalo morado). Posteriormente, se observa una ligera disminución atribuida a un proceso de equilibrio de sorción-desorción superficial de  $\text{CO}_2$  (óvalo verde) el cual va seguido del proceso volumétrico de captura (óvalo amarillo) en el

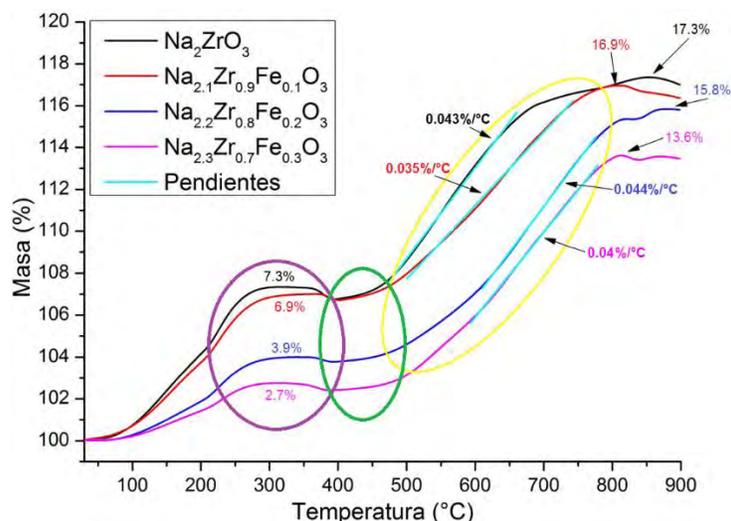
que se alcanza un máximo de 17.3% a 850°C. Después de haber alcanzado este máximo, al seguir aumentando la temperatura, se logra observar una disminución de la masa que se puede atribuir a la desorción de CO<sub>2</sub>.

En la figura 3.10 también se muestran las curvas pertenecientes a la serie deficiente de oxígeno. Estas muestras presentan un parecido en las temperaturas a las cuales se llevan a cabo los procesos superficiales, el equilibrio de sorción-desorción y el proceso volumétrico respecto al Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. En el proceso superficial, Na<sub>2</sub>Zr<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> y Na<sub>2</sub>Zr<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub> presentan el mismo máximo de captura, que es de 4%, mientras que Na<sub>2</sub>Zr<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>2.85</sub> alcanza un máximo del 3.1%. En cuanto a los máximos de captura durante el proceso volumétrico, Na<sub>2</sub>Zr<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> captura un 17.9%, valor que sobrepasa en 0.6% al máximo presentado por Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Na<sub>2</sub>Zr<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub> y Na<sub>2</sub>Zr<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>2.85</sub> capturaron 16.6% y 16.4%, respectivamente. Parece ser que la captura de CO<sub>2</sub> disminuye conforme aumenta a cantidad de hierro. El Na<sub>2</sub>Zr<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>2.85</sub> comienza a desorber CO<sub>2</sub> a ~800°C y su velocidad de desorción es mayor respecto a todos los demás compuestos.



**Figura 3.10.** Experimentos dinámicos de TGA para Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y la serie deficiente de oxígeno.

La figura 3.11 corresponde a los análisis dinámicos de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y la serie con exceso de sodio. Esta serie de compuestos también muestra un parecido con el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> respecto a las temperaturas a las cuales ocurren el proceso superficial (óvalo morado), el equilibrio de sorción-desorción (óvalo verde) y el proceso volumétrico (óvalo amarillo). Se observa que Na<sub>2.1</sub>Zr<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> muestra un comportamiento parecido al Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, pero con un máximo de captura superficial de 6.9%, de 16.9% en el proceso volumétrico y, además, comienza a desorber a ~800°C. Na<sub>2.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> captura sólo un 3.9% y 15.8% en el proceso superficial y volumétrico, respectivamente. Su proceso de desorción parece comenzar cerca de los 900°C. En cuanto al Na<sub>2.3</sub>Zr<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>, sus máximos de captura son 2.7% y 13.6% y su desorción comienza a una temperatura cercana que el Na<sub>2.1</sub>Zr<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 3.11.** Experimentos dinámicos de TGA para  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y la serie con exceso de sodio.

En ambas series de experimentos, la solución sólida con  $x=0.1$  tiene un comportamiento distinto respecto a las demás soluciones sólidas. Como ya se mencionó, en la figura 3.10 se observa que la captura máxima que presenta  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  sobrepasa a la de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , mientras que el  $\text{Na}_{2.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  (figura 3.11) presenta un comportamiento parecido al del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , pero sus capturas máximas nunca lo sobrepasan. La desorción de  $\text{CO}_2$  para  $\text{Na}_{2.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  ocurre a  $\sim 800^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  menos que la temperatura a la cual comienza este mismo proceso en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

A pesar de que todas las soluciones sólidas (excepto  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ ) presentan capturas más bajas de  $\text{CO}_2$ , la velocidad de los procesos volumétricos es ligeramente mayor para la serie deficiente de oxígeno. Esto se aprecia mediante las pendientes de las rectas de dicho proceso.  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  presenta una pendiente de  $0.043\%/^\circ\text{C}$ , mientras que las de la serie deficiente de oxígeno presentan valores de 0.05, 0.046 y  $0.051\%/^\circ\text{C}$  cuando  $x=0.1$ , 0.2 y 0.3, respectivamente. En el caso de la serie con exceso de sodio, la pendiente cuando  $x=0.2$  presenta un valor de  $0.044\%/^\circ\text{C}$ , que es muy parecido al de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . Los compuestos de esta serie con  $x=0.1$  y 0.3 presentan pendientes de  $0.035\%$  y  $0.04\%/^\circ\text{C}$ , respectivamente. En la serie deficiente de oxígeno, la adición de hierro favorece la velocidad del proceso volumétrico aunque no necesariamente mejora su captura máxima, mientras que la serie con exceso de sodio no ve mejorada la velocidad del proceso volumétrico ni su captura máxima al adicionar hierro.

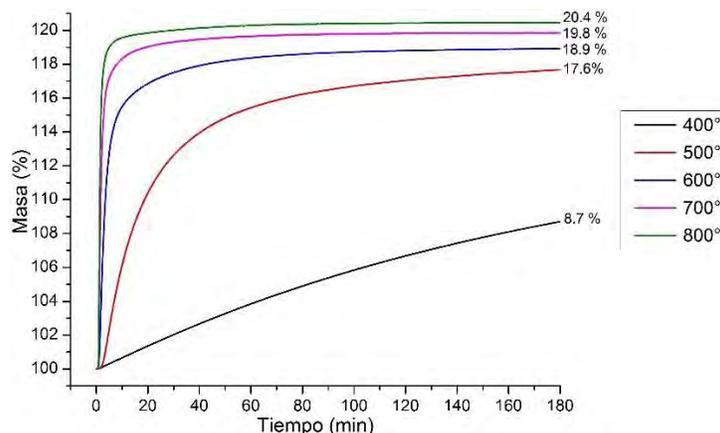
También se observa que, cuando la concentración de hierro es mayor,  $x=0.3$ , los valores máximos de captura de  $\text{CO}_2$ , tanto en el proceso superficial como en el volumétrico, son mínimos.

El hecho de que los compuestos con menor cantidad de hierro hayan presentado capturas mayores respecto a las demás soluciones sólidas parece indicar que la presencia de hierro inhibe la captura de  $\text{CO}_2$ .

### Análisis termogravimétrico isotérmico

Como se mencionó anteriormente, las isotermas fueron realizadas bajo una atmósfera saturada de CO<sub>2</sub> a 400, 500, 600, 700 y 800°C durante 3 horas. Se seleccionó 400°C por ser la temperatura aproximada a la cual comienzan los procesos volumétricos. Se fijó el máximo de 800°C ya que cerca de esta temperatura se presentan los máximos de porcentajes de captura de CO<sub>2</sub> y a temperaturas mayores ya comienza la desorción.

Las isotermas pertenecientes al Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (figura 3.12) muestran que a 400 y 500°C no se alcanza el equilibrio después de las 3 horas que duraron los experimentos y con ganancias en masa del 8.7 y 17.6%, respectivamente. La diferencia tan marcada entre estas ganancias puede deberse a que a 500°C la difusión se ve más favorecida que a 400°C. A 600, 700 y 800°C sí se alcanza el equilibrio durante el tiempo establecido y se observa que conforme la temperatura aumenta el máximo de captura también aumenta, estos máximos de captura son del 18.9, 19.8 y 20.4%, respectivamente. Por otro lado, los máximos de captura en las isotermas a partir de 500°C son mayores que el máximo registrado en el dinámico, que es de 17.3% (figura 3.10). También se puede observar que la cinética a 400°C es bastante lenta y aumenta considerablemente a partir de 500°C. Se aprecia un aumento en la cinética acorde al aumento en la temperatura tal que a 700 y 800°C se alcanzan los máximos de captura y el equilibrio dentro de los primeros minutos de los experimentos.



**Figura 3.12.** Isotermas de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> a distintas temperaturas bajo atmósfera de CO<sub>2</sub>.

Las isotermas de ambas series de compuestos presentan un comportamiento parecido a la isoterma de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> en cuanto a la forma de las curvas, por lo que no se muestran, pero a continuación se hablará de la cinética y de los rendimientos máximos de captura. Los rendimientos se calculan considerando como el 100% a las capturas máximas teóricas en masa para cada fórmula nominal en particular presentadas en la página 6.

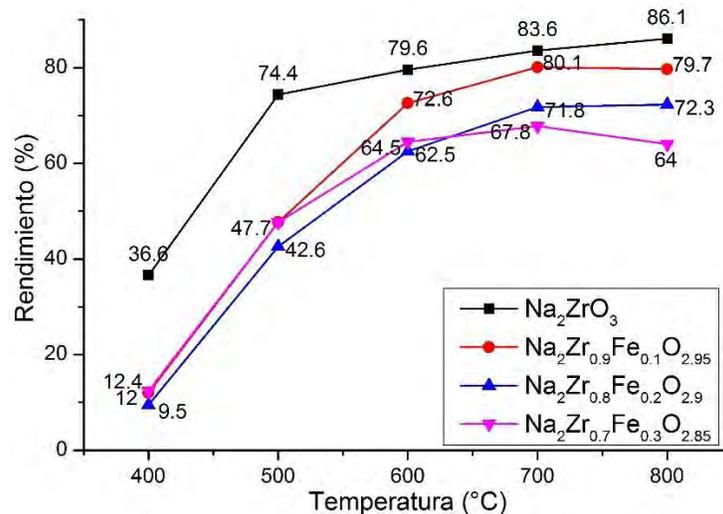
La figura 3.13 muestra los rendimientos máximos de captura de las isotermas del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y de la serie deficiente de oxígeno. El Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> presentó rendimientos de

36.6, 74.4, 79.6, 83.6 y de 86.1% a 400, 500, 600, 700 y 800°C, respectivamente. Estos valores son siempre mayores respecto a los que presentan ambas series de compuestos.

Los rendimientos máximos del  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  son: 12% a 400°C, 47.7% a 500°C, 72.6% a 600°C y de 80.1% a 700°C y 79.7% a 800°C. Únicamente se alcanza el equilibrio a 700 y 800°C, aunque a 800°C este se alcanza más pronto que a 700°. Los rendimientos de estas isoterma son siempre menores a los obtenidos en las isoterma del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , a 400 y 500 °C la diferencia es >20% mientras que a temperaturas más altas es <7%. Esto podría implicar que la presencia de hierro inhibe la difusión de átomos a bajas temperaturas más que a altas temperaturas.

El  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.9}$  presentó rendimientos de 9.5% a 400°C, 42.6% a 500°C, 62.5% a 600°C, 71.8% a 700°C y 72.3% a 800°C. Únicamente se alcanza el equilibrio a 800° durante el tiempo del experimento, ya que a 700°C la captura aún va ligeramente en aumento. Los rendimientos de captura son menores hasta en un 10% que los que muestra  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ .

En la isoterma de  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{2.85}$  los rendimientos son: 12.4% a 400°C, 47.7% a 500°C, 64.5% a 600°C, 67.8% a 700°C y 64% a 800°C. En este caso ocurre algo distinto, sólo a 800°C se alcanza el equilibrio, pero su captura resulta ser menor que a 700 y 600°C. Esto podría estar relacionado con la desorción de  $\text{CO}_2$  puesto que observando el estudio dinámico correspondiente (figura 3.10) se observa que a ~800°C comienza el proceso de desorción. El rendimiento es ligeramente mayor que el de  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  a 400°C. A 500°C presentan el mismo rendimiento y a partir de 600°C su rendimiento es menor. Respecto a  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ , su rendimiento es mayor hasta los 600°C, a partir de 700°C es menor.



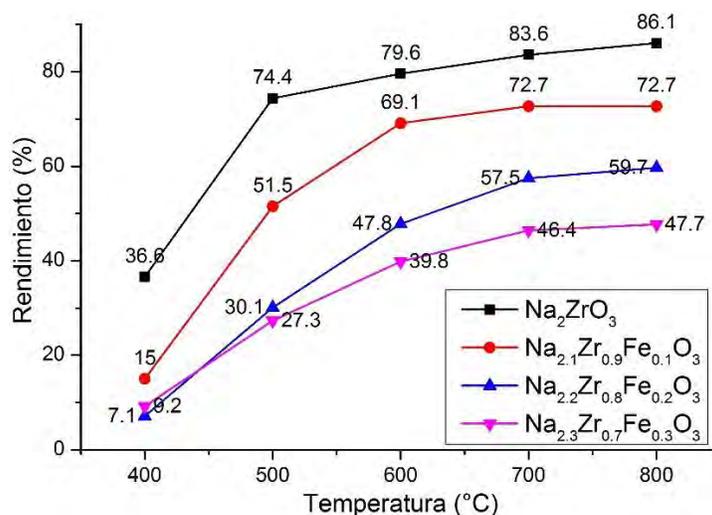
**Figura 3.13.** Rendimientos máximos de captura de  $\text{CO}_2$  de las isoterma de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y la serie deficiente de oxígeno.

La figura 3.14 muestra los rendimientos máximos de captura de las isotermas del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y de la serie con exceso de sodio.

Los rendimientos de captura del  $\text{Na}_{2.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  son: 15% a 400°C, 51.5% a 500°C, 69.1% a 700°C y 72.7% a 700 y 800°C. Sólo a 700 y 800°C se alcanza el equilibrio, aunque a 800°C lo alcanza dentro de los primeros minutos del experimento. A 400 y 500°C los rendimientos son mayores que para  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  (figura 3.13), a partir de 600°C son menores.

El  $\text{Na}_{2.2}\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  presenta rendimientos de: 7.1% a 400°C, 30.1% a 500°C, 47.8% a 600°C, 57.5% a 700°C y 59.7% a 800°C. Parece ser que sólo se alcanzó el equilibrio a 800°C ya que a 700°C parece que la masa aún incrementa levemente. Los rendimientos son menores hasta en un 21% respecto a  $\text{Na}_{2.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  y hasta un 15% respecto a  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.9}$  (figura 3.13).

En la isoterma de  $\text{Na}_{2.3}\text{Zr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$  los rendimientos son: 9.2% a 400°C, 27.3% a 500°C, 39.8% a 600°C, 46.4% a 700°C y 47.7% a 800°C. Únicamente se alcanza el equilibrio a 800°C. El rendimiento a 400°C es mayor que el de  $\text{Na}_{2.2}\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  a esta misma temperatura, pero a partir de 500°C son menores. Respecto a  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{2.85}$  (figura 3.13) sus rendimientos son siempre menores.



**Figura 3.14.** Rendimientos máximos de captura de  $\text{CO}_2$  de las isotermas de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y la serie con exceso de sodio.

Es evidente que la presencia de hierro y el aumento en su concentración disminuye la captura de  $\text{CO}_2$ . Los rendimientos de captura de  $\text{CO}_2$  de las isotermas de la serie con exceso de sodio son menores comparados con la serie deficiente de oxígeno, excepto en el caso del  $\text{Na}_{2.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  ya que a 400 y 500°C su rendimiento es mayor. Esto podría estar relacionado con el comportamiento que presentó este último compuesto durante el estudio dinámico (figura 3.11), lo que podría indicar que a bajas concentraciones de hierro, con la fórmula con exceso de sodio y a temperaturas menores a 500°C la captura de  $\text{CO}_2$  no se ve tan inhibida.

## Análisis cinético

Se llevó a cabo un análisis cinético de las isothermas empleando un modelo de doble exponencial mediante la ecuación:

$$y = Ae^{-k_1t} + Be^{-k_2t} + C$$

Donde  $y$  representa el porcentaje de CO<sub>2</sub> capturado,  $t$  es el tiempo,  $k_1$  es la constante exponencial asociada al proceso superficial,  $k_2$  es la constante exponencial asociada al proceso volumétrico,  $A$  y  $B$  son factores preexponenciales que indican el intervalo en el que cada proceso controla todo el proceso de quimisorción-desorción de CO<sub>2</sub> y la constante  $C$  está relacionada con el valor de captura máxima<sup>31</sup>.

La tabla 4 muestra los datos obtenidos mediante el modelo de doble exponencial de las constantes cinéticas  $k_1$ ,  $k_2$  y los coeficientes de correlación  $R^2$  obtenidas de las isothermas de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, mientras que la tabla 5 muestra los datos obtenidos para ambas series de compuestos.

Para el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, las constantes  $k_1$  aumentan conforme aumenta la temperatura, lo cual es de esperarse puesto que la captura de CO<sub>2</sub> se ve favorecida a mayores temperaturas. Las constantes  $k_2$  presentan el mismo comportamiento, excepto a 800°C ya que el valor de  $k_2$  es menor que los obtenidos a 600 y 700°C. Los valores de  $k_1$  son siempre mayores que los de  $k_2$ , lo que concuerda con lo reportado<sup>21</sup> e implica que el proceso difusivo es el paso limitante.<sup>32</sup>

**Tabla 4.** Constantes cinéticas  $k_1$  y  $k_2$  y coeficientes de correlación  $R^2$  para Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

Temp. (°C)	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>		
	$k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (s <sup>-1</sup> )	$R^2$
400	0.00662	0.00136	0.99997
500	0.06712	0.01272	0.99894
600	0.32513	0.03108	0.99247
700	0.58334	0.03816	0.9804
800	0.7722	0.02524	0.95848

Las constantes  $k_1$  de las soluciones sólidas (tabla 5) muestran la misma tendencia que las de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> a aumentar conforme aumenta la temperatura. A 400°C la  $k_1$  del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> es menor que la de las soluciones sólidas a la misma temperatura, pero en el resto de las temperaturas las  $k_1$  de las soluciones sólidas son siempre menores. Esto muestra que la adición de hierro no favorece la cinética del proceso superficial a temperaturas mayores de 500°C, pero sí a 400°C. En cuanto a la constante  $k_2$ , a 400°C las constantes de ambas series cuando  $x=0.2$  son menores que para el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, en el resto de los compuestos las  $k_2$  son mayores. Esto indica que el proceso volumétrico a 400°C no se ve favorecido a tal concentración de

hierro. De 500 a 700°C las  $k_2$  de las soluciones sólidas son siempre menores que las de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , mientras que a 800°C son mayores. Esto podría implicar que de 500 a 700°C el proceso volumétrico es inhibido por la presencia de hierro, pero a 800°C se ve favorecido.

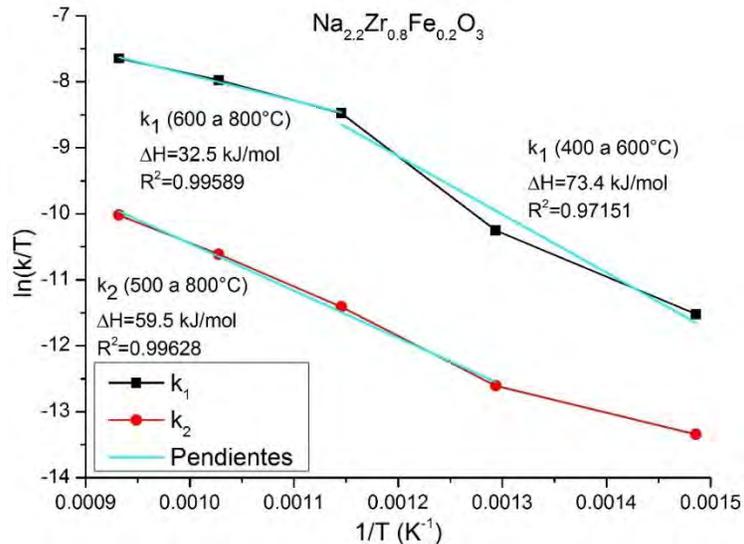
**Tabla 5.** Constantes cinéticas  $k_1$  y  $k_2$  y coeficientes de correlación  $R^2$  para ambas series de compuestos.

	$k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (s <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (s <sup>-1</sup> )	$R^2$
Temp. (°C)	$\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{2.95}$			$\text{Na}_{2.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$		
400	0.01501	0.00161	0.99988	0.0129	0.00223	0.99994
500	0.05028	0.01002	0.99978	0.04754	0.0094	0.99965
600	0.25442	0.0155	0.99797	0.20667	0.01507	0.99593
700	0.47272	0.02907	0.99492	0.47289	0.03713	0.99305
800	0.63248	0.04038	0.98247	0.66356	0.03461	0.97436
	$\text{Na}_2\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.9}$			$\text{Na}_{2.2}\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$		
400	0.00826	0.00126	0.99973	0.00667	0.00108	0.9999
500	0.03421	0.00557	0.99975	0.02731	0.00259	0.99944
600	0.18191	0.01051	0.99658	0.18178	0.00967	0.99731
700	0.41927	0.02698	0.99553	0.3357	0.02391	0.99485
800	0.57878	0.05252	0.98594	0.51305	0.04773	0.98862
	$\text{Na}_2\text{Zr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{2.85}$			$\text{Na}_{2.3}\text{Zr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$		
400	0.00925	0.00177	0.99964	0.02832	0.00197	0.99997
500	0.04264	0.00837	0.99981	0.03497	0.00317	0.99938
600	0.23367	0.01515	0.99604	0.01045	0.18733	0.99805
700	0.52064	0.02598	0.99337	0.40221	0.02642	0.99669
800	0.7018	0.04324	0.97957	0.53933	0.03839	0.99146

Con los valores obtenidos de las constantes  $k_1$  y  $k_2$  obtenidas a distintas temperaturas y mediante una representación gráfica de  $\ln(k/T)$  en función de  $1/T$ , se obtuvieron las entalpías de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ) de acuerdo con el modelo de Eyring ( $\ln k/T = -\Delta H^\ddagger/RT + \Delta S^\ddagger/R$ , donde  $R$  es la constante del gas ideal  $\Delta S^\ddagger$  es la entropía) y sólo cuando los datos se ajustaron a un modelo lineal<sup>33</sup>. La figura 3.15, que pertenece al ajuste lineal mediante el modelo de Eyring para  $\text{Na}_{2.2}\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ , ejemplifica las curvas obtenidas mediante la representación gráfica mencionada. Para la constante  $k_1$  se realizaron dos ajustes lineales puesto que los datos de este proceso presentan dos tendencias, uno a temperaturas moderadas (400 a 600°C) y otro a altas temperaturas (600 a 800°C). Para la constante  $k_2$  se realizó sólo un ajuste a partir de 500°C ya que ningún dato a 400°C se ajustó linealmente, lo que puede deberse a que a 400°C el proceso volumétrico aún no se ha activado (figuras 3.10 y 3.12).

En la figura 3.15 se puede observar que, de 400 a 600°C, el proceso superficial es más dependiente de la temperatura que en el intervalo de 600 a 800°C. El hecho de que el proceso superficial haya presentado dos tendencias podría deberse a que, a temperaturas moderadas, la textura de la capa externa puede tener una fuerte influencia sobre el proceso superficial provocando que, a este intervalo de

temperatura, sea más dependiente de la temperatura. A partir de 600°C las propiedades de la capa externa ya no tienen la misma influencia puesto que los procesos difusivos predominan, provocando que el proceso superficial sea menos dependiente de la temperatura.



**Figura 3.15.** Ajuste lineal mediante el modelo de Eyring para Na<sub>2.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> obtenidos de las constantes  $k_1$  y  $k_2$ .

La tabla 6 muestra las entalpías de activación obtenidas mediante el modelo de Eyring para todas las muestras. Los datos para el proceso superficial de 600 a 800°C para Na<sub>2.3</sub>Zr<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>, los del proceso volumétrico del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Na<sub>2.1</sub>Zr<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> no se ajustaron al modelo lineal. El ajuste lineal de las constantes  $k_1$  para Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> presentó entalpías de activación de 89 kJ/mol y de 26 kJ/mol en los intervalos de 400 a 600°C y de 600 a 800°C, respectivamente. A temperaturas moderadas, la  $\Delta H^\ddagger$  obtenida es mayor a la reportada para el proceso superficial (33.8 kJ/mol)<sup>12</sup>, lo cual, como se mencionó anteriormente, puede deberse a diferencias en las propiedades de la capa externa. A altas temperaturas, el valor experimental es menor pero más cercano al valor reportado, lo que podría confirmar que a partir de 600°C el proceso superficial ya no depende de la textura de la capa externa. Las constantes  $k_2$  de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> no presentaron una tendencia lineal.

Las  $\Delta H^\ddagger$  obtenidas para ambas series de compuestos en el intervalo de 400 a 600°C son mayores que el valor reportado, por lo que es probable que la capa externa de estas muestras tenga propiedades parecidas a las de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Cabe mencionar que estos valores resultan ser menores que el valor presentado por Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, lo cual podría deberse a las variaciones en los datos puesto que los factores de correlación  $R^2$  de las soluciones sólidas no son tan buenas como la del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Únicamente la entalpía de activación de Na<sub>2.3</sub>Zr<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> se asemeja al valor reportado. En cuanto a las entalpías obtenidas a temperaturas mayores para el proceso superficial, los valores obtenidos para las soluciones sólidas son mayores que para

el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , pero cercanos al reportado. No se presentan tendencias respecto a la cantidad de hierro, lo cual podría indicar que la presencia de hierro no influye en los requerimientos energéticos para la captura superficial.

Las entalpías de activación obtenidas para el proceso volumétrico de los compuestos  $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ ,  $\text{Na}_{2.2}\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  y  $\text{Na}_{2.3}\text{Zr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$  son consistentes entre sí y no distan mucho del valor reportado (48 kJ/mol)<sup>12</sup>, lo que podría indicar que la presencia de hierro provoca que el proceso volumétrico sea un poco más dependiente de la temperatura que para el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

**Tabla 6.** Energías de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ) obtenidas de acuerdo con el modelo de Eyring para todas las muestras.

Muestra	$k_1$ (400-600°C)		$k_1$ (600-800°C)		$k_2$ (T>500°C)	
	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$R^2$	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$R^2$	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$R^2$
$\text{Na}_2\text{ZrO}_3$	89.0	0.99843	26.0	0.96341	-	-
Serie deficiente de oxígeno						
$\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{2.95}$	62.0	0.97114	27.8	0.96226	25.6	0.97856
$\text{Na}_2\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.9}$	68.5	0.98348	37.6	0.9451	54.8	0.99752
$\text{Na}_2\text{Zr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{2.85}$	71.9	0.98763	35.3	0.9395	30.0	0.99559
Serie con exceso de sodio						
$\text{Na}_{2.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	60.9	0.98652	37.9	0.95204	-	-
$\text{Na}_{2.2}\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	73.4	0.97151	32.5	0.99589	59.5	0.99628
$\text{Na}_{2.3}\text{Zr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$	33.6	0.94198	-	-	59.1	0.99988

## CONCLUSIONES

- Se obtuvo la fase monoclinica de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , aunque hay evidencia que indica la presencia de la fase hexagonal de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y de una fase secundaria de hierro de  $\text{NaFeO}_2$ .
- La caracterización superficial indica que las muestras son no porosas, que la adición de hierro modifica la microestructura del zirconato de sodio y también la reactividad de su superficie.
- La presencia de hierro disminuye tanto la cinética como la capacidad captora de  $\text{CO}_2$ , provoca que se requiera de mayor energía para la captura superficial a temperaturas menores de 600°C y también para el proceso volumétrico. La energía requerida para el proceso superficial a temperaturas mayores de 600°C no parece verse afectada.

## REFERENCIAS

1. Carrascosa Alís, J. Cambio climático. Disponible en:

<http://www.un.org/es/sections/issues-depth/climate-change/index.html>.  
(Acceso: Enero 2018)

2. Intergovernmental Panel of Climate Change. Causes of climate change. *Global Warming myth or reality* 1 (2004). (Acceso: Enero 2018)
3. Weisel, G., Black, B. Global Warming. 206 (2010). Disponible en: <https://earthobservatory.nasa.gov/Features/GlobalWarming/page1.php>. (Acceso: Enero 2018)
4. CCG. ¿Qué es el Efecto Invernadero? *Cambio Climatico Global* (2016). Disponible en: <http://cambioclimaticoglobal.com/efecto-invernadero>. (Acceso: Enero 2018)
5. IPCC. IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007. (2007). Disponible en: [https://www.ipcc.ch/publications\\_and\\_data/ar4/wg1/es/ts.html](https://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/es/ts.html). (Acceso: Enero 2018)
6. ACS. What are the greenhouse gas gases since the Industrial Revolution? *ACS Climate Science Toolkit | Greenhouse Gases* (2007). Disponible en: <http://www.acs.org/content/acs/en/climatescience/greenhousegases/industrialrevolution.html>. (Acceso: Enero 2018)
7. EPA. Global Greenhouse Gas Emissions Data. (2016). Disponible en: <http://www3.epa.gov/climatechange/ghgemissions/global.html>. (Acceso: Enero 2018)
8. Yang, H. , Xu, Z., Fan, M., Slimane, R. B., Bland, A. E., Wright, I. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *J. Environ. Sci.* **20**, 14–27 (2008).
9. Lee, S. Y., Park, S. J. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture. *J. Ind. Eng. Chem.* **23**, 1–11 (2015).
10. Wang, S., Yan, S., Ma, X., Gong, J. Recent advances in capture of carbon dioxide using alkali-metal-based oxides. *Energy Environ. Sci.* **4**, 3805 (2011).
11. Choi, S., Drese, J. H., Jones, C. W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem* **2**, 796–854 (2009).
12. Pfeiffer, H. Advances on alkaline ceramics as possible CO<sub>2</sub> captors. *ACS Symp. Ser.* **1056**, 233–253 (2010).
13. Nakagawa, K., Ohashi, T. A Novel Method of CO<sub>2</sub> Capture from High Temperature Gases. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1344 (1998).
14. López-Ortiz, A., Rivera, N. G. P., Rojas, A. R., Gutierrez, D. L. Novel carbon dioxide solid acceptors using sodium containing oxides. *Sep. Sci. Technol.* **39**, 3559–3572 (2004).
15. 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* **116**, 9675–9680 (2012).
16. Alcántar-Vázquez, B., Gómez-García, J. F., Tavizón, G., Ibarra, I. A., Díaz, C., Lima, E., Pfeiffer, H. Structural and Ionic Conduction Analyses of the  $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_{3-x/2}$  Solid Solution, During the  $\text{CO}_2$  Chemisorption Process. *J. Phys. Chem. C* **2**, 26212–26218 (2014).
  17. Alcerreca-Corte, I., Fregoso-Israel, E., Pfeiffer, H.  $\text{CO}_2$  absorption on  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ : A kinetic analysis of the chemisorption and diffusion processes. *J. Phys. Chem. C* **112**, 6520–6525 (2008).
  18. Sánchez-Camacho, P., Romero-Ibarra, I. C., Duan, Y., Pfeiffer, H. Thermodynamic and kinetic analyses of the  $\text{CO}_2$  chemisorption mechanism on  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ : Experimental and theoretical evidences. *J. Phys. Chem. C* **118**, 19822–19832 (2014).
  19. Alcérreca Corte, B. I. Estudio cinético de la captura de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en el zirconato de sodio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ). (UNAM, 2007).
  20. Duan, Y., Lekse, J., Wang, X., Li, B., Alcántar-Vázquez, B., Pfeiffer, H., Halley, J. W. Electronic Structure, Phonon Dynamical Properties, and  $\text{CO}_2$  Capture Capability of  $\text{Na}_{2-x}\text{M}_x\text{ZrO}_3$  (M=Li,K): Density-Functional Calculations and Experimental Validations. *Phys. Rev. Appl.* **3**, 1–15 (2015).
  21. Alcántar-Vázquez, B., Díaz, C., Romero-Ibarra, I. C., Lima, E., Pfeiffer, H. Structural and  $\text{CO}_2$  Chemisorption Analyses on  $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$  Solid Solutions. *J. Phys. Chem. C* **2**, 16483–16491 (2013).
  22. West, A. R. *Solid State Chemistry And Its Applications*. (John Wiley & Sons, 2014).
  23. Ortiz-Landeros, J., Gómez-Yáñez, C., Palacios-Romero, L. M., Lima, E., Pfeiffer, H. Structural and thermochemical chemisorption of  $\text{CO}_2$  on  $\text{Li}_{(4+x)}(\text{Si}_{(1-x)}\text{Al}_{(x)})\text{O}_4$  and  $\text{Li}_{(4-x)}(\text{Si}_{(1-x)}\text{V}_{(x)})\text{O}_4$  solid solutions. *J. Phys. Chem. A* **116**, 3163–71 (2012).
  24. Veliz-Enriquez, M. Y., Gonzalez, G., Pfeiffer, H. Synthesis and  $\text{CO}_2$  capture evaluation of  $\text{Li}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$  solid solutions and crystal structure of a new lithium-potassium zirconate phase. *J. Solid State Chem.* **180**, 2485–2492 (2007).
  25. Sandoval-Diaz, A., Pfeiffer, H. Effects of potassium doping on the composition, structure and carbon dioxide chemisorption of  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . *Rev. Mex. Fis.* **54**, 65–68 (2008).
  26. Royal Society of chemistry. Periodic Table. 2017. Disponible en: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/1/hydrogen>. (Acceso: Noviembre 2017)
  27. Martínez De La Cruz, L. Análisis estructural y microestructural de la captura de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en el zirconato de sodio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) bajo diferentes condiciones fisicoquímicas. (UNAM, 2014).

28. Ooi, K. M., Chai, S. P., Mohamed, A. R., Mohammadi, M. Effects of sodium precursors and gelling agents on CO<sub>2</sub> sorption performance of sodium zirconate. *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* **10**, 565–579 (2015).
29. Alothman, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials (Basel)*. **5**, 2874–2902 (2012).
30. Sánchez-Camacho, P., Pfeiffer, H. Análisis termodinámico y cinético del mecanismo de quimisorción de CO<sub>2</sub> sobre Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> y la solución sólida Na<sub>2</sub>Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>. (UNAM, 2015).
31. Martínez-dlCruz, L., Pfeiffer, H. Cyclic CO<sub>2</sub> chemisorption-desorption behavior of Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>: Structural, microstructural and kinetic variations produced as a function of temperature. *J. Solid State Chem.* **204**, 298–304 (2013).
32. Martínez-Dlcruz, L., Pfeiffer, H. Effect of oxygen addition on the thermokinetic properties of CO<sub>2</sub> chemisorption on Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 9038–9042 (2010).
33. Mej.a-Trejo, V. L., Fregoso-Israel, E., Pfeiffer, H. Textural, Structural, and CO<sub>2</sub> Chemisorption Effects Produced on the Lithium Orthosilicate by Its Doping with Sodium (Li<sub>4-x</sub>Na<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>). *Chem. Mater.* **20**, 7171–7176 (2008).